



HAL
open science

Modélisation de spectroscopie moléculaire par paquets d'électrons attosecondes

Alex Clergerie

► **To cite this version:**

Alex Clergerie. Modélisation de spectroscopie moléculaire par paquets d'électrons attosecondes. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Bordeaux, 2019. Français. NNT : 2019BORD0243 . tel-02490356

HAL Id: tel-02490356

<https://theses.hal.science/tel-02490356>

Submitted on 25 Feb 2020

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.

Modélisation de spectroscopie moléculaire par paquets d'électrons attosecondes

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 22 novembre 2019

pour l'obtention du

Doctorat de l'université de Bordeaux

Spécialité : Lasers, Matière et Nanosciences

par

Alex Clergerie

Directeur : Bernard PONS

Co-directeur : Philippe HALVICK

Composition du jury :

Jimena GORFINKIEL	Professeure	Rapporteuse
Alain DUBOIS	Professeur des Universités	Rapporteur
Christiane KOCH	Professeure Docteure	Examinatrice
Phuong Mai DINH	Professeure des Universités	Examinatrice
Jérémy CAILLAT	Maître de Conférences	Examineur
Bernard PONS	Professeur des Universités	Directeur de thèse
Philippe HALVICK	Chargé de Recherche	Co-Directeur

Remerciements

Premièrement, je souhaite remercier les membres du jury, Jimena Gorfinkiel, Alain Dubois, Christiane Koch, Phuong Mai Dinh et Jérémie Caillat, d’avoir lu attentivement et patiemment mon manuscrit ainsi que pour toutes les discussions stimulantes lors et après la soutenance.

Je ne remercierai jamais assez Bernard pour ces superbes années, pour m’avoir donné l’opportunité de faire cette thèse, pour tous ces échanges enrichissants et sans réserve aucune, pour ces fameux “coups de casque”, pour ta bienveillance toujours sincère, pour tes remarques et corrections aiguisées parfois tranchantes, pour l’intensité que tu mets dans la vie en général. J’ai tellement appris à tes cotés et ce fut un immense privilège de traverser l’enfer Numerov avec toi.

La majorité de ce travail a été effectué au sein du CELIA, dans le groupe harmonique que je voudrais remercier pour avoir rendu le travail agréable. Je remercie particulièrement Baptiste, pour ta gentillesse et ton accessibilité lors de discussions de tout genre. Un grand merci à Yann pour avoir partagé tes idées, ton humour et ton bureau lors des mois les plus arides de la rédaction. Merci Hervé pour m’avoir accordé ta confiance lors de nos enseignements communs ainsi que pour ta bonne humeur toujours réconfortante.

Je remercie également le groupe THEO de l’ISM de m’avoir accueilli dans leur équipe, notamment Philippe pour ta confiance lors de notre travail commun. Une mention spéciale pour Filip Vuković, merci pour cette belle période en ta compagnie pendant votre séjour français.

Je remercie chaleureusement tous les thésards du groupe harmonique avec qui j’ai passé tant de bons moments : Sam, pour la découverte du Quebec, ce fut fantastique et restera gravé dans nos mémoires, je garde également de merveilleux souvenirs des sessions “tapas-bière” ainsi que de votre venue à Rozier. Comby pour ta bonne humeur et ta fougue, ainsi que pour toutes les sorties “escalade-sauna-bières-restau” qui nous ont permis d’affronter ensemble la période de rédaction. Etienne pour nous avoir insufflé (Quentin étant le précurseur) la notion de “try hard” en escalade, ainsi que pour nos

discussions infinies sur comment fabriquer un vélo électrique nouvelle génération en combinant ta trottinette cassée avec mon vélo cassé. Sylvain pour nos débats sportifs sur la base de comparaisons tennis-ping-bad ainsi que pour t'être coltiné la relecture des intégrales biélectroniques – version manuscrite et dans les programmes écrits avec indentations et commentaires proches du néant... Ce fut un réel plaisir de travailler avec toi.

Mais que serait devenu ce travail sans les “entretiens philosophiques” du midi, merci Antoine, Corentin, Quentin, Maxime et Romain pour ces super moments en votre compagnie, vous avez rendu les pauses du midi comme un spectacle quotidiennement renouvelé.

Une pensée particulière pour Ben et Jb, qui depuis toujours, m'ont accompagné dans les découvertes, les doutes, la joie et qui ont contribué de façon décisive à ce que j'ai pu accomplir.

Merci à mes parents qui ont su éveiller en moi curiosité et amour de la connaissance, m'ouvrant la porte à de multiples horizons. Merci à mon frère pour ce que nous avons traversé ensemble et pour tout ce que nous partageons.

Je souhaite remercier ma famille : Evelyne, Didier, Loïc et Clément, ainsi que Gérard, Isabelle, Philippe, Violette et Lilas pour le soutien et l'amour indéfectible que vous diffusez. Je remercie aussi mes grands parents pour avoir contribué à mon alimentation saine à base de “légumes du jardin” pendant toutes ces années.

Je remercie également l'équipe de ping de Sarliac avec qui j'ai passé tellement de merveilleux week-end, Tof, Fab et Adri vous m'avez permis de décompresser (ou pas...) dans un esprit de compétition des plus féroces.

Un grand merci à toute la famille Fournié pour m'avoir accueilli de façon si bienveillante, je me sens si bien parmi vous.

Enfin je tiens à remercier celle qui partage au plus près, tous les soucis et toutes les joies du quotidien et qui rend les jours plus radieux et les hivers plus doux, Claire ton amour rayonne et me permet d'avancer toujours davantage.

Table des matières

Introduction	i
I Développement d'un modèle semi-classique pour la génération d'harmoniques d'ordre élevé dans les molécules : molCTMC-QUEST	7
1 Interaction champ fort-molécule	9
I Régimes d'interaction	9
II Modèles généralement employés en champ fort	11
II. 1 Modèle « Simpleman »	11
II. 2 Modèle SFA (Strong Field Approximation)	13
III Difficultés inhérentes à une description quantique ab initio	17
III. 1 Résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps	17
III. 2 Alternatives quantiques et semi-classiques	23
2 Approche molCTMC	27
I Description classique CTMC de l'ionisation et de la propagation électronique dans le continu	28
I. 1 De la description quantique Bohmienne à une description classique CTMC	28
I. 2 CTMC (Classical Trajectory Monte-Carlo)	31
II Potentiel moléculaire du système non perturbé	32
II. 1 Détermination pratique du potentiel de Hartree	33
II. 2 Développement multipolaire du potentiel	34
II. 3 Prise en compte du potentiel d'échange électronique	39
III Distributions initiales	41
III. 1 Distribution microcanonique	42
III. 2 Distribution pseudo-Wigner	43
IV Illustration de molCTMC-QUEST pour la formation du paquet de retour	47

3	Recombinaison quantique – molQUEST	51
I	Fonction électronique liée	52
II	Etat stationnaire de diffusion	53
II. 1	Développement en ondes partielles	55
II. 2	Amplitude de diffusion dans l'espace réel : passage à la matrice K .	57
II. 3	Obtention des fonctions réelles du continu moléculaire : problème multi-canal	58
II. 4	Résolution numérique : Algorithme de Numerov renormalisé	61
II. 5	Problème lié aux zones classiquement interdites et sa résolution . .	65
III	Calcul du taux de photorecombinaison et illustration	74
II	Photoionisation moléculaire : fiabilité de l'approche molQUEST	79
4	Modélisation de photoionisation moléculaire	81
I	Introduction	81
II	Méthodes	83
II. 1	Formalisme général	83
II. 2	Amplitude de diffusion dans les jauges des longueurs et des vitesses	87
II. 3	Cas particuliers de polarisations linéaires et elliptiques	89
5	Confrontation avec les résultats expérimentaux	95
I	Validité de la description dans la photoionisation de H_2^+	95
II	Différentes méthodes SCF et approximations pour les potentiels biélectro- niques : photoionisation de H_2O	97
II. 1	Ionisation de l'orbitale HOMO	99
II. 2	Ionisation de l'orbitale HOMO-1	101
II. 3	Ionisation de l'orbitale HOMO-2	103
II. 4	Anisotropie d'ionisation	103
III	Extension à d'autres systèmes moléculaires	106
III. 1	Méthane : CH_4	106
III. 2	Méthanol : CH_3OH	108
III. 3	Formaldéhyde : COH_2	110
IV	Conclusion sur les méthodes à adopter	112
III	Application de molCTMC-QUEST à la HHG dans l'eau	113
6	Génération d'harmoniques à géométrie nucléaire figée	115

I	Conditions initiales classiques	118
II	molCTMC et paquet de retour	120
III	QUEST et spectres harmoniques	124
	III. 1 Calcul du taux de photorecombinaison	125
	III. 2 Spectre harmonique à géométrie fixe	127
7	Dynamique nucléaire dans la HHG moléculaire	131
I	Modes normaux et quantification de la vibration	132
	I. 1 Modes normaux de vibration	132
	I. 2 Quantification de la vibration	133
	I. 3 Détermination des surfaces de potentiel	135
	I. 4 Fonctions et énergies propres du mode de pliage rigide	138
II	Influence du pliage nucléaire sur la génération d'harmoniques	139
	II. 1 Evolution temporelle du paquet d'onde vibrationnel	141
	II. 2 Approximation de Franck-Condon pour la recombinaison	142
	II. 3 Au delà de Franck-Condon	148
	II. 4 Prise en compte de tous les modes de vibrations	149
III	Confirmation expérimentale du modèle	152
IV	Applications en spectroscopie ultra-rapide	157
8	Mesure de phase absolue lors de la photoionisation	159
9	Dynamiques chirales résolues en temps	167
I	PECD et délais de Wigner dans les molécules chirales	168
II	Vie et mort de la chiralité	173
10	Conclusions générales et perspectives	181
A	Éléments de chimie quantique	187
I	Méthodes pour les états fondamentaux	187
	I. 1 L'approximation de Hartree-Fock	187
	I. 2 DFT (<i>Density Functionnal Theory</i>)	192
	I. 3 Potentiels et énergies d'échange-corrélation	195
II	Méthodes pour les états excités	199
	II. 1 TDDFT	199
	II. 2 Interaction de configurations	201
B	Calcul des intégrales biélectroniques	205

« Nous errons auprès de margelles dont on a soustrait les puits. »

– René Char

Introduction

Voyage vers l'infiniment petit

« *C'est la vraie marque d'un philosophe que le sentiment d'étonnement* » disait Platon. Il est vrai que depuis toujours, l'être humain n'a cessé d'observer son environnement, de le rationaliser, d'analyser la dynamique (*i.e.* le mouvement) des objets le composant. Cette curiosité innée a eu un rôle important dans l'évolution, permettant à l'espèce humaine de survivre et de se développer.

Dans l'antiquité déjà, les philosophes s'intéressaient beaucoup au mouvement des astres, les amenant à développer ce qui est considéré aujourd'hui comme l'une des plus anciennes sciences, l'astronomie. Pour résoudre la dynamique d'un système, il est nécessaire de le sonder avec une résolution temporelle inférieure à son temps de variation caractéristique. Ainsi les grecs ont pu analyser les mouvements des astres avec une résolution temporelle largement compatible avec les dynamiques célestes. Avec l'avènement de nouvelles techniques comme la photographie, il a été possible de décomposer le mouvement d'objets dont la dynamique restait jusqu'alors inaccessible. En 1878, le photographe britannique E. J. Muggeridge et le physiologiste français E. J. Marey ont résolu la dynamique du cheval au galop, représentée dans la figure 1. En plaçant astucieusement plusieurs appareils, ils ont pu disséquer le mouvement du cheval au galop, affirmant que ce dernier n'a jamais les quatre fers en l'air au cours des phases d'extension ; chose communément admise dans les milieux scientifiques et artistiques de l'époque.

Pour sonder la dynamique de mouvements encore plus rapides, il a donc fallu augmenter la résolution temporelle, c'est-à-dire le nombre d'images par secondes. De nouvelles techniques telles que la stroboscopie, basée sur l'alternance de phases lumineuses et sombres, ont alors été développées. Le premier stroboscope électrique est breveté en 1917 par l'ingénieur français Étienne Cœhmichen ; il met au point peu de temps après une caméra capable de saisir 1 000 images par seconde. Harold Edgerton, un photographe américain spécialiste des photos réalisées avec un stroboscope, a alors pu résoudre des dynamiques dont l'échelle de temps caractéristique est la milliseconde. Il image notamment le mouvement de la chute d'une goutte de lait dans un cliché devenu célèbre (figure 1). On peut décliner ce type de procédés pour des objets macroscopiques, mais certains scientifiques ont commencé à s'intéresser aux phénomènes se produisant à des échelles

d'espace et de temps de plus en plus petites. Malgré l'avènement de microscopes performants, l'accès aux objets de taille inférieure à la longueur d'onde de la lumière se trouve prohibé par la limite de diffraction. Aussi, les méthodes optiques usuelles ne permettent plus de sonder la matière dans ses aspects les plus fondamentaux que sont les atomes, les molécules, les électrons, *etc...*

C'est l'étude de l'interaction de la matière avec une onde électromagnétique, appelée spectroscopie, qui va faire sauter le verrou. Les travaux sur les spectres d'émission ou d'absorption montrent des signatures caractéristiques du milieu générateur et permettent de remonter aux atomes et molécules qui le composent. Cette sonde indirecte est à l'origine des fondements de la mécanique quantique, lorsque Bohr comprend que le rayonnement absorbé ou émis par la matière correspond à des longueurs d'ondes associées à la quantification des niveaux d'énergie des atomes. Cet aspect de la spectroscopie reste néanmoins statique et, si les scientifiques ont réussi à sonder la matière à des échelles atomiques, il reste encore à observer la dynamique de telles structures. L'un des premiers exemples de cette spectroscopie résolue en temps consiste à éclairer des molécules avec une lampe flash (étape de pompe) et à analyser les spectres d'émission associés (étape de sonde). Ces expériences appelées "pompe-sonde" deviennent fréquentes et se perfectionnent avec le développement des lasers dans les années 1960 [Maiman 1960], et notamment les lasers délivrant des impulsions cohérentes et extrêmement brèves. Les dynamiques accessibles deviennent temporellement plus courtes et on s'approche des éléments fondamentaux de la matière. Dans les années 1980, les durées d'impulsions atteignent la centaine de femtosecondes (10^{-15} secondes) et leur utilisation dans les expériences de type pompe-sonde devient standard, aboutissant ainsi à une nouvelle thématique appelée "femtochimie". La femtochimie est l'étude résolue en temps du mouvement des noyaux ainsi que de la formation/rupture des liaisons chimiques lors de processus réactionnels. Elle a notamment permis une compréhension plus profonde de la matière à ces échelles. Ces découvertes, fondatrices de l'étude de dynamiques ultra-rapides, ont par ailleurs été récompensées par le prix Nobel de chimie en 1999, attribué à A. Zewail [Zewail 2000].

Néanmoins, ces impulsions ne permettent pas de résoudre les phénomènes ultra-rapides ayant trait aux mouvements électroniques, comme la déformation du nuage électronique au cours de la transformation d'un système. En effet, l'échelle de temps caractéristique des dynamiques électroniques est l'attoseconde (10^{-18} secondes). La résolution temporelle des expériences pompe-sonde est limitée par la durée des impulsions, et les développements des sources laser dans le visible, ou l'infrarouge proche, se heurtent désormais à la limite physique du cycle optique (2.6 fs à 800 nm). Dans le cas de ces dynamiques sub-femtosecondes, qui sont récurrentes lorsque l'on s'intéresse aux processus électroniques au sein de la matière, il faut alors développer des sources qui soient elles aussi sub-femtosecondes. Pour atteindre un régime attoseconde, il est nécessaire d'obtenir un rayonnement dont le spectre est large. En effet, la relation d'incertitude temps/fréquence

est donnée par $\Delta\omega \times \tau \approx 1$ où τ est la durée de l'impulsion. Pour exemple, atteindre le régime attoseconde demande d'élargir le spectre jusqu'à $\sim 10^{15}$ Hz (soit environ 7 eV).

De cette appétence pour l'infiniment petit est né, il y a quelques années, une nouvelle physique nommée attophysique. De nombreux outils tant expérimentaux que théoriques ont été mis en place afin d'accéder à ces temporalités si éloignées de la nôtre. C'est dans

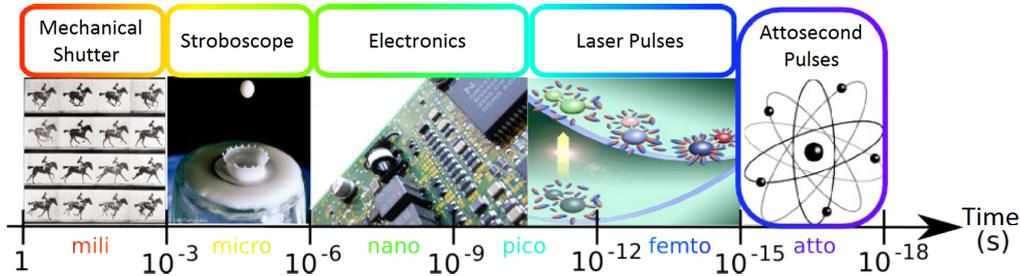


Figure 1 – Méthodes de résolution de différentes dynamiques

ce contexte que s'est développée la génération d'harmoniques d'ordre élevé, (HHG pour *High Harmonic Generation*). Elle se produit généralement lorsque l'on focalise une impulsion de quelques femtosecondes avec des éclaircissements de l'ordre de 10^{14} W/cm² dans des gaz atomiques ou moléculaires. Lors de cette interaction, extrêmement non linéaire, le rayonnement émis est constitué d'harmoniques impaires de la fréquence du laser fondamental, jusque dans la gamme spectrale de l'extrême ultra-violet (XUV) ; ce rayonnement est cohérent, faiblement divergent et se présente sous la forme de trains d'impulsions attosecondes [L'Huillier et Balcou 1993; Macklin *et al.* 1993].

Depuis l'avènement de la HHG, de nombreux outils théoriques et expérimentaux ont permis de comprendre ce rayonnement et le mécanisme de HHG plus en détail. Une nouvelle forme de spectroscopie, appelée HHS (*High Harmonic Spectroscopy*), a alors été développée, de façon analogue à la spectroscopie optique (linéaire et non-linéaire). On distingue deux grands types de spectroscopie harmonique.

Une première famille de pratiques dites « ex situ » transpose les techniques de la physique femtoseconde à l'échelle attoseconde. On peut pour exemple mettre en place un schéma de type pompe-sonde associant un train d'impulsions attosecondes à une impulsion infrarouge déphasée en temps. Cette techniques – dite RABBITT (*Reconstruction of Attosecond Beating by Interference of Two-photon Transitions*) [Paul *et al.* 2001] – donne accès à la dynamique d'atomes et de molécules à l'échelle attoseconde. Une technique alternative, dite de balayage (ou *streaking* [Itatani *et al.* 2002]) associe quant à elle une (seule) impulsion attoseconde à l'impulsion sonde infrarouge ; elle résout alors des dynamiques électroniques à la même échelle infinitésimale.

La deuxième voie empruntée est dite « in situ » en cela qu'elle utilise l'information encodée directement dans le photon émis au cours du processus de HHG. En effet, lors du

processus de génération d’harmoniques, un électron est arraché à la cible, accéléré dans le champ laser puis vient recombinaison sur le cœur ionique. Le photon XUV est émis lors de la recombinaison, et son amplitude, sa phase et sa polarisation encodent l’information sur la structure électronique et géométrique de l’ion à l’instant de la recombinaison. Un des résultats les plus fameux de la spectroscopie HHS *in situ* est certainement la reconstruction tomographique de l’orbitale de valence de N_2 , démontrant une résolution spatiale de l’ordre de l’angström (10^{-10} m) [Itatani *et al.* 2004]. Au delà de cet aspect statique, l’extrême brièveté du processus HHG a rapidement été mise à profit. Des études utilisant de façon *in situ* les harmoniques ont ainsi permis de révéler des dynamiques nucléaires rotationnelles [Jin *et al.* 2012; Levesque *et al.* 2007], vibrationnelles [Li *et al.* 2008; Wagner *et al.* 2006] et de dissociation moléculaire à l’échelle sub-femtoseconde [Haessler *et al.* 2009; Tehlar *et al.* 2013]. Des transitions électroniques non-adiabatiques se produisant au niveau d’intersections coniques, d’importance capitale en dynamique réactionnelle, ont aussi pu être imagées dans des molécules de NO_2 photoexcitées [Wörner *et al.* 2011]. Un dernier exemple concerne la caractérisation temporelle attoseconde de la migration de charge électronique induite par ionisation d’un gaz moléculaire d’iodoacétylène [Kraus *et al.* 2015].

Nous percevons donc la puissance de cet outil unique qu’est la spectroscopie HHS pour sonder les dynamiques ultra-rapides ainsi que les structures aux échelles atomiques et moléculaires. Cependant, l’interprétation des expériences passées ainsi que les capacités de celles à venir repose en partie sur notre aptitude à simuler le processus de HHG dans les cibles considérées. Des complications théoriques ont rapidement surgi dès lors qu’il s’est agi d’étendre les modèles atomiques précédemment établis aux systèmes moléculaires [Marangos 2016]. C’est donc dans ce cadre que ce projet de thèse a débuté au CELIA.

Un modèle semi-classique (CTMC-QUEST) [Higuet *et al.* 2011] de génération d’harmoniques d’ordre élevée avait en effet déjà été développé au CELIA, permettant de retrouver certaines caractéristiques spatiales telles que les minima de Cooper dans les atomes d’argon [Higuet *et al.* 2011] et de krypton [Cloux *et al.* 2015]. Le modèle est semi-classique dans le sens où il couple une description classique statistique CTMC (pour *Classical Trajectory Monte-Carlo* [Abrines et Percival 1966]) de l’ionisation et de la propagation électronique à une description quantique QUEST (pour *QUantum Electron ScaTtering* [Cloux *et al.* 2015]) de la recombinaison sur le cœur ionique. Ce modèle permet une description quantitative des observables inhérentes à l’interaction laser-atome [Shafir *et al.* 2009] et donne, au delà des simulations quantiques difficiles à mettre en œuvre et à interpréter, une image intuitive de l’interaction en termes de trajectoires électroniques. Il était donc naturel d’étendre ce modèle à l’interaction laser-molécule dont la description purement quantique reste aujourd’hui encore un challenge.

L’approche résultante molCTMC-QUEST est présentée dans la **première partie** de ce manuscrit. Après avoir introduit les modèles simplifiés généralement utilisés pour

décrire l'interaction laser-matière [Corkum 1993; Lewenstein *et al.* 1994], nous évoquons les difficultés inhérentes aux simulations quantiques dans le cas moléculaire. Cela nous conduit naturellement à l'approche classique molCTMC qui nécessite de connaître au préalable l'état initial du système ainsi que le potentiel moléculaire guidant les trajectoires électroniques. L'état initial et le potentiel sont issus de calcul de chimie quantique effectués en utilisant des codes tels que GAMESS-US [Schmidt *et al.* 1993]. molCTMC-QUEST est une approche à un électron actif dans laquelle l'échange biélectronique est approché par une forme de champ moyen statistique ; une attention particulière sera portée à l'évaluation de ce champ à partir des données issues de GAMESS-US, sachant qu'il influence la propagation des trajectoires électroniques et la probabilité de recombinaison. Dans un second temps, nous exposerons l'approche quantique molQUEST développée pour la description du continu moléculaire, qui est une composante indispensable au calcul des taux de photorecombinaison. Nous détaillerons en particulier l'algorithme numérique qui nous a permis de définir l'état stationnaire de diffusion décrivant l'électron libre avant recombinaison.

Plusieurs approches de champ moyen permettent de définir l'état initial et le potentiel ionique moléculaire associés à un système donné. De façon à définir l'approche la plus adéquate, on considère dans la **deuxième partie** de ce manuscrit le processus inverse de la photorecombinaison, à savoir la photoionisation, dont la définition implique le même état initial et le même potentiel ionique que ceux introduits dans molCTMC-QUEST. La photoionisation est un processus de premier ordre très largement étudié au cours des dernières décades. Nous utiliserons alors les données expérimentales de section efficaces différentielles de photoionisation de diverses molécules afin de discerner, au sein des diverses approximations de représentation du continu moléculaire, celle qui est la plus fiable.

L'approche molCTMC-QUEST est appliquée à la description du processus de HHG dans l'eau dans la **troisième partie** du manuscrit. Dans un premier temps, l'interaction laser-molécule est décrite en considérant que la cible reste figée à sa position d'équilibre géométrique tout au long de l'interaction. Ceci semble a priori compatible avec l'extrême brièveté temporelle du processus HHG, déjà évoquée. Toutefois, nous savons aussi que la spectroscopie HHS est sensible à la dynamique nucléaire de systèmes légers. Nous introduisons alors dans un second temps la vibration nucléaire dans la modélisation du processus de génération d'harmoniques. L'influence de la vibration dépend de l'état électronique du cation formé par ionisation primaire. Elle peut être très significative dans H_2O , et nos calculs permettent d'ailleurs de reproduire l'effet observé expérimentalement par Farrell *et al.* [Farrell *et al.* 2011].

Si dans la majeure partie du manuscrit, on s'est focalisé sur le mécanisme de génération d'harmoniques dans les systèmes moléculaires, il convient de noter que les outils développés au cours de cette thèse ont aussi servi à l'interprétation d'expériences de spec-

troscopie ultra-rapide. Ces travaux sont brièvement décrits dans la **quatrième partie** de ce travail. Une première étude sera consacrée à l'obtention des phases absolues de photoionisation dans des espèces atomiques, conjointement aux résultats d'expériences d'interférométrie optique dans le domaine XUV attoseconde menées par l'équipe de N. Dudovich (Weizmann Institute, Israel). On s'intéressera ensuite à l'ionisation de molécules chirales, qui est actuellement un des thèmes porteurs du groupe Harmoniques du CELIA. Plus particulièrement, nous verrons comment la dissymétrie spatiale de la distribution de photoélectrons, inhérente aux molécules chirales, se translate dans le domaine temporel au travers de délais différentiels d'ionisation à l'échelle attoseconde. Enfin nous proposons un schéma de type pompe-sonde afin de mesurer la mort de la chiralité. La première étape (pompe) est une excitation dissociative de la molécule en fragments achiraux qui est ensuite sondée par absorption d'un photon polarisé circulairement, permettant d'imager l'évolution temporelle de la chiralité.

Le manuscrit est conclu en rappelant les principaux résultats obtenus et en évoquant les perspectives et développements à apporter à ce travail.

Première partie

Développement d'un modèle
semi-classique pour la génération
d'harmoniques d'ordre élevé dans les
molécules : molCTMC-QUEST

Chapitre 1

Interaction champ fort-molécule

Nous nous intéressons dans cette partie à l'interaction lumière-matière et plus particulièrement à la description des phénomènes à l'œuvre lors de l'impact d'une impulsion laser avec une cible atomique ou moléculaire. Nous travaillerons dans le cadre de l'approximation à un seul électron actif, et nous focaliserons principalement notre attention sur le processus d'ionisation et les phénomènes qui lui sont directement attachés, comme la génération d'harmoniques d'ordre élevé. Après une description succincte des divers régimes d'interaction, nous passerons en revue les différents modèles généralement utilisés pour décrire l'interaction en champ fort pour finalement introduire le modèle molCTMC-QUEST qui a été développé au cours de cette thèse.

Les unités atomiques seront utilisées tout au long de ce travail, sauf indication contraire.

I Régimes d'interaction

On considère des impulsions laser brèves et intenses, dans une gamme de longueurs d'onde λ s'étendant de quelques centaines de nanomètres à quelques microns. On a alors $\lambda \gg a_0$, où a_0 est le rayon de Bohr, ce qui justifie l'emploi de l'approximation dipolaire électrique [Bransden et Joachain 2003] consistant à négliger la dépendance spatiale du laser sur l'extension $\sim a_0$ de la fonction d'onde électronique du système irradié. Le champ électrique $\mathbf{F}(t)$ d'une impulsion laser polarisée elliptiquement s'écrit alors

$$\mathbf{F}(t) = \frac{F_0}{\sqrt{1 + \epsilon^2}} f(t; \tau) [\cos(\omega t) \hat{\mathbf{z}} + \epsilon \sin(\omega t) \hat{\mathbf{x}}] \quad (1.1)$$

où ϵ est l'ellipticité, ω est la pulsation et F_0 l'amplitude maximale du champ liée à l'intensité (maximale) I de l'impulsion par $I = 3.51 \times 10^{16} \times F_0^2$ W/cm² lorsque F_0 est exprimé en unités atomiques. Le cas d'un champ polarisé linéairement suivant $\hat{\mathbf{z}}$ est obtenu simplement en posant $\epsilon = 0$ dans (1.1) tandis qu'on obtient un champ polarisé circulairement à droite ou à gauche en posant $\epsilon = -1$ et $\epsilon = +1$ dans (1.1). $f(t; \tau)$ est une

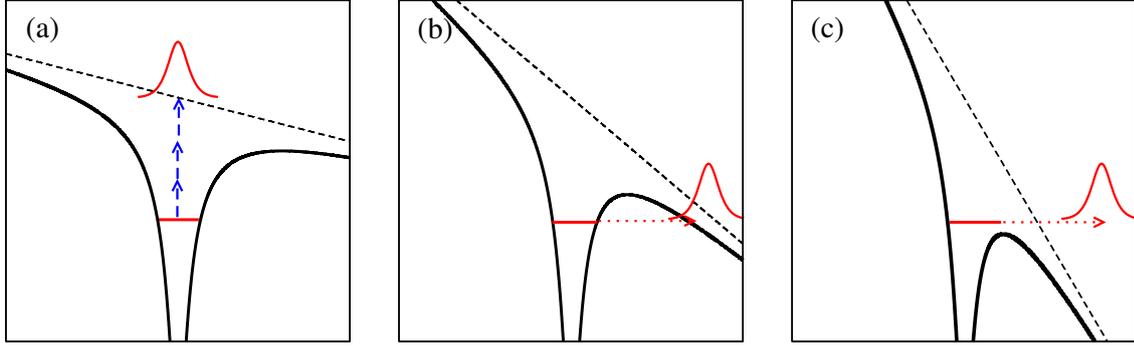


Figure 1.1 – (a) Mécanisme d’ionisation par absorption multiphotonique. (b) Mécanisme d’ionisation par effet tunnel. (c) Mécanisme d’ionisation par suppression de barrière.

fonction d’enveloppe, qui peut être choisie comme $f(t; \tau) = \sin^2(\frac{\pi t}{\tau})$, de façon à reproduire une impulsion de durée totale τ .

On peut différencier plusieurs mécanismes d’ionisation en fonction de l’intensité et de la fréquence de l’impulsion laser. Prenant le cas d’une impulsion polarisée suivant $\hat{\mathbf{z}}$, on distingue habituellement :

- **l’ionisation par suppression de barrière** : l’intensité maximale du champ est si forte que ce dernier abaisse la barrière coulombienne, par le terme d’interaction dipolaire zF , en-dessous du niveau d’énergie initial de l’atome (voir figure 1.1 (c)). L’électron peut être en conséquence directement libéré. Par la suite ce mécanisme sera généralement noté OBI (pour *Over Barrier Ionization*)
- **l’ionisation par effet tunnel** : l’intensité est moindre et la barrière n’est pas abaissée au-dessous du niveau d’énergie initial ; cependant l’abaissement est suffisant pour que l’électron puisse la traverser par effet tunnel (voir figure 1.1 (b))
- **l’ionisation multiphotonique** : l’intensité est encore plus faible et la probabilité de transition par effet tunnel est négligeable ; l’électron absorbe alors plusieurs photons pour s’extraire de l’attraction coulombienne du noyau (voir figure 1.1 (a)).

Dans un régime quasi-stationnaire où le champ oscille un grand nombre de fois pendant la durée τ de l’impulsion, la différenciation de ces trois processus d’ionisation est généralement déterminée par le paramètre de Keldysh γ [Keldysh 1965] :

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} \quad (1.2)$$

qui représente le rapport entre le temps mis par l’électron pour traverser la barrière induite par la superposition des champs coulombien et laser et la période d’oscillation de l’électron initialement lié. I_p est le potentiel d’ionisation de la cible et U_p l’énergie pondéromotrice qu’acquiert l’électron oscillant dans le champ. En régime stationnaire, $U_p = \frac{I_0}{4\omega^2}$, avec ω la pulsation et $I_0 = F_0^2$ l’intensité du champ. Lorsque $\gamma \gg 1$, on est dans le régime

multiphotonique, alors que si $\gamma < 1$, la probabilité de transition par effet tunnel est grande (voir toutefois [Reiss 2007, 2008]). Lorsque $\gamma \rightarrow 0$, on a plutôt affaire à l'ionisation par suppression de barrière.

La majorité des expériences actuellement menées dans le cadre des interactions laser-matière se situe dans le régime $\gamma \sim 1$ où l'ionisation s'opère par effet tunnel. On parle alors généralement d'ionisation *en champ fort*. Les observations expérimentales sont généralement interprétées et comprises à l'aide de modèles simplifiés, de nature classique ou semi-classique, intégrant l'effet tunnel comme déclencheur de l'interaction et négligeant les termes coulombiens dans l'évolution postérieure de la dynamique électronique.

II Modèles généralement employés en champ fort

II. 1 Modèle « Simpleman »

Notre compréhension intuitive des phénomènes microscopique reste basée sur la physique classique amenant une vision corpusculaire des dynamiques électroniques. Ainsi les particules sont représentées comme des objets classiques obéissant aux équations de Newton. Afin de décrire au mieux et de façon intuitive l'interaction lumière-matière en champ fort, P. Corkum introduit en 1993 le modèle en 3 étapes [Corkum 1993], qui a permis de retrouver de nombreuses caractéristiques typiques de l'interaction.

Ce modèle, de nature plutôt qualitative, est basé sur une description classique de la dynamique électronique. Nous allons l'exposer dans le cas d'un champ polarisé linéairement selon \hat{x} , où toute la dynamique est alors contrainte à cette seule dimension. L'effet tunnel n'est pas explicitement pris en compte dans le modèle ; on suppose seulement que l'électron est ionisé dans un premier temps t_0 en $x_0 = 0$ et avec un moment $p_0 = 0$. L'électron ainsi libéré est alors soumis dans un second temps au seul champ $F(t)$, l'interaction coulombienne étant totalement négligée. L'équation du mouvement est alors :

$$\frac{dp}{dt} = -F(t) \quad (1.3)$$

ce qui conduit à :

$$p(t) = - \int_{t_0}^t F(t') dt' = p_0 + A(t) - A(t_0) \quad (1.4)$$

où p_0 est le moment de l'électron à t_0 et $A(t)$ le potentiel vecteur dont l'expression est :

$$A(t) = - \int^t F(t') dt'. \quad (1.5)$$

La trajectoire de l'électron est alors :

$$x(t) = x_0 + p_0(t - t_0) + \int_{t_0}^t [A(t') - A(t_0)] dt'. \quad (1.6)$$

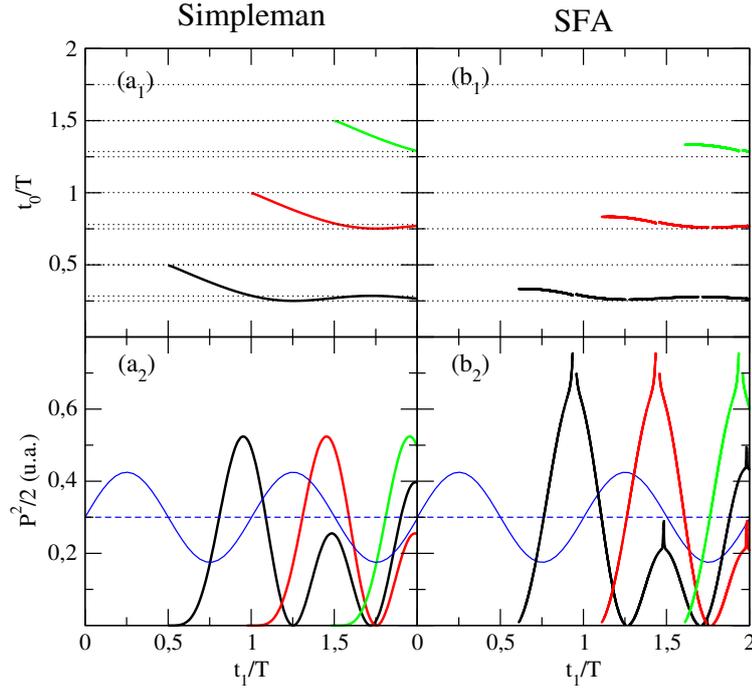


Figure 1.2 – Solutions de l'équation de retour (1.8) (fig. **a**₁-**b**₁) obtenues respectivement dans les modèles « Simpleman » et SFA dans le cas d'une impulsion sinusoïdale $F(t) = F_0 \sin(\omega t)$ d'une durée de 2 cycles, avec $\omega = 0.114$ u.a. ($\lambda = 400$ nm) et $I = 3 \times 10^{14}$ W.cm⁻². Le champ laser (—) est représenté en unités arbitraires, la ligne (- -) permet de mieux repérer les zéros du champ. Les figures **a**₂-**b**₂ présentent les énergies cinétiques lors de la recollision avec l'ion parent en fonction du temps. Les différentes couleurs (noir, rouge et vert) sont associées aux différentes branches solutions de l'équation de retour.

Suivant la valeur du temps d'ionisation t_0 , il se peut que l'électron libre, guidé par le champ laser, retourne sur le noyau (*i.e.* en $x = 0$) au temps t_1 , où il pourra alors recombiner dans l'état fondamental pour donner lieu à l'émission d'un photon d'énergie :

$$\omega_{HHG} = \frac{p^2(t_1)}{2} + I_p. \quad (1.7)$$

Ce processus *en 3 étapes* [Corkum 1993], dans lequel l'électron est arraché à la cible par effet tunnel, accéléré et renvoyé sur l'ion parent par le champ fort pour finalement recombiner dans l'état fondamental, est le processus générique du mécanisme de génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG pour *High-order Harmonic Generation*).

Les trajectoires électroniques menant à l'émission d'un photon harmonique doivent satisfaire la relation, conformément à (1.6) :

$$A(t_0)(t_1 - t_0) = \int_{t_0}^{t_1} A(t') dt' \quad (1.8)$$

qui permet d'obtenir, pour un temps d'ionisation t_0 donné, le temps de retour t_1 correspondant à l'émission du photon. Cette équation, appelée *équation de retour*, est résolue

numériquement par une méthode dichotomique où t_0 est incrémenté avec un pas constant de $t_0 = 0$ à $t_0 = \tau$. Grâce à cette méthode, nous avons accès, à partir d'une impulsion laser donnée, aux temps d'ionisation t_0 et d'émission t_1 d'une harmonique choisie, ainsi qu'aux trajectoires mises en jeu. Il faut noter que pour une énergie ω_{HHG} donnée, il existe plusieurs couples de solutions (t_0, t_1) .

Dans la figure 1.2 (**a**₁-**a**₂), relative à une impulsion laser $F(t) = F_0 \sin(\omega t)$ d'une durée de 2 cycles, avec $\omega = 0.114$ u.a. ($\lambda = 400$ nm) et $I = 3 \times 10^{14}$ W.cm⁻², on présente les couples solutions (t_0, t_1) , l'énergie cinétique $\frac{p^2(t_1)}{2}$ de l'électron lors de la recollision avec l'ion parent, ainsi que le champ laser en unités arbitraires et positionné à une ordonnée non nulle pour plus de clarté. On remarque tout d'abord que les couples solutions (t_0, t_1) peuvent être classifiés en « branches », solutions associées à chaque demi-période de l'impulsion. Ici, la périodicité du champ implique que ces branches solutions (et la génération associée) se reproduisent à l'identique toutes les demi-périodes. Considérant la branche solution associée à l'ionisation ayant lieu lors de la première demi-période optique (-), on remarque qu'un électron est à même de revenir sur l'ion parent uniquement si le temps d'ionisation satisfait $1/4 < t_0/T < 1/2$ ($T = 2\pi/\omega$ est la période). On remarque alors que plusieurs solutions t_1 peuvent être associées à un t_0 donné. Plus précisément, ce cas se produit si $1/4 < t_0/T < 0.2848$, tandis que si $0.2848 < t_0/T < 1/2$ alors il n'existe qu'un temps d'émission t_1 associé. On comprend que pour un temps d'ionisation t_0 donné tel que $1/4 < t_0/T < 0.2848$, la première solution t_1 est associée au premier retour de la trajectoire sur l'ion parent, tandis que les suivantes sont bien entendu associées aux retours supplémentaires indiquant une oscillation de l'électron autour du noyau. Sur la figure 1.2 (**a**₂), on voit clairement que la branche solution considérée est à l'origine de l'émission d'harmoniques structurée en trois arcs distincts dont l'énergie maximale est variable. On remarque que l'arc décrivant l'émission des photons les plus énergétiques est associé aux trajectoires ne décrivant pas de multiples retours sur le noyau. Cet arc a une énergie de coupure $E_{coupure} = 3.17 U_p + I_p$ où $3.17 U_p$ correspondant à l'énergie maximale qu'un électron peut acquérir de t_0 à t_1 , guidé par le champ. Considérant uniquement l'arc harmonique le plus énergétique (par souci de clarté), on note qu'un photon d'énergie $\omega_{HHG} < E_{coupure}$ est émis deux fois par des trajectoires ionisées lors d'une même demi-période. Ceci conduit à la distinction de deux familles de trajectoires dites *courtes* et *longues*. Au fur et à mesure que l'on s'approche de l'énergie de coupure $E_{coupure} = 3.17 U_p + I_p$, les temps d'ionisation et de recombinaison de deux contributions tendent vers des valeurs identiques, synonyme de la disparition progressive de la distinction entre trajectoires courtes et longues.

II. 2 Modèle SFA (Strong Field Approximation)

C'est en 1994 que Lewenstein et *al.* [Lewenstein *et al.* 1994] proposent ce modèle qui permet une analyse à la fois qualitative et quantitative [Salieres 2001] de bon nombre de

phénomènes induits par une impulsion laser intense. Ce modèle, basé sur une approche quantique, considère néanmoins plusieurs approximations :

- on se place dans l'approximation à un électron actif
- le champ laser a une fréquence suffisamment basse pour ne pas induire de transfert de population significatif du fondamental aux états excités : seul l'état fondamental est considéré
- le champ laser est suffisamment fort pour que le potentiel coulombien puisse être négligé, impliquant un continuum dont les états propres sont des ondes planes (états de Volkov)
- on considèrera des éclaircissements bien inférieurs à l'éclaircissement de saturation de telle sorte que le taux d'ionisation reste faible : la déplétion du fondamental est négligée.

Partant de l'état fondamental, la fonction d'onde du système s'écrit alors :

$$|\Psi(t)\rangle = e^{iI_p t} \left(a(t) |\psi_0\rangle + \int a_{\mathbf{k}}(t) |\psi_{\mathbf{k}}(t)\rangle d\mathbf{k} \right) \quad (1.9)$$

où $|\psi_0\rangle$ est l'état fondamental et les $|\psi_{\mathbf{k}}(t)\rangle$ sont les états du continu qui sont en fait les états de Volkov associés à l'hamiltonien $H_V = p^2/2 + xF(t)$ et que l'on réécrit comme :

$$|\psi_{\mathbf{k}}(t)\rangle = |\mathbf{k} + \mathbf{A}(t)\rangle e^{-iS_{\mathbf{k}}^V(t)}, \quad (1.10)$$

avec $S_{\mathbf{k}}^V(t) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^t (\mathbf{k} + \mathbf{A}(t'))^2 dt'$. L'amplitude de transition de l'état fondamental vers l'état du continu de moment \mathbf{k} s'écrit, pour une impulsion de durée τ :

$$M_{\mathbf{k}} = -i \int_0^{\tau} dt \langle \mathbf{k} + \mathbf{A}(t) | xF(t) | \psi_0 \rangle e^{i(I_p t + S_{\mathbf{k}}^V(t))}. \quad (1.11)$$

On notera de façon générale la phase accumulée de t à t' :

$$S_{\mathbf{k}}(t, t') = \int_t^{t'} dt'' (I_p + S_{\mathbf{k}}^V(t'')) = \int_t^{t'} dt'' \left(\frac{(\mathbf{k} + \mathbf{A}(t''))^2}{2} + I_p \right). \quad (1.12)$$

L'apparition de cette phase dans l'amplitude de transition (1.12) fait que seuls quelques chemins quantiques participent à la description d'un processus donné. Ces chemins quantiques sont ceux pour lesquels la phase $S_{\mathbf{k}}$ est *stationnaire*. De façon intéressante, l'approximation de phase stationnaire appliquée au processus de génération d'harmoniques conduit d'ailleurs essentiellement à la reproduction du modèle en 3 étapes.

Pour l'étape d'ionisation par effet tunnel, considérée comme ayant lieu à $t = t_0$, la condition d'une phase stationnaire implique la conservation de l'énergie ; en effet :

$$\nabla_{t_0} S_{\mathbf{k}}(t_0, t_1) = (\mathbf{k} + \mathbf{A}(t_0))^2/2 + I_p = 0. \quad (1.13)$$

Après l'ionisation, l'électron est en $x(t_0)$, et pour que la phase soit stationnaire sur l'échelle des impulsions (sachant que toute observable implique la sommation de l'amplitude (1.11) sur l'impulsion \mathbf{p}), il faut qu'au temps $t = t_1$:

$$\nabla_{\mathbf{p}} S_{\mathbf{k}}(t_0, t_1) = x(t_1) - x(t_0) = 0, \quad (1.14)$$

c'est-à-dire que l'électron revienne à sa position initiale; l'équation obtenue est alors l'équation de retour (1.8) :

$$\mathbf{k}(t_1 - t_0) = \int_{t_0}^{t_1} \mathbf{A}(t') dt'. \quad (1.15)$$

Enfin, pour l'étape de recombinaison vers l'état fondamental donnant lieu à l'émission d'un photon d'énergie ω_{HHG} , la condition de phase stationnaire conduit à la conservation de l'énergie :

$$\nabla_{t_1} S_{\mathbf{k}}(t_0, t_1) = \frac{(\mathbf{k} + \mathbf{A}(t_1))^2}{2} + I_p - \omega_{HHG} = 0. \quad (1.16)$$

Le système (1.13), (1.15) et (1.16), dites équations de points de selle, reproduit donc bien, au niveau quantique, les 3 étapes du modèle « Simpleman ». Pour étudier l'ionisation au-dessus du seuil (ATI), il suffit de remplacer (1.16) en considérant l'étape de rétro-diffusion élastique et d'introduire les couplages continu-continu dans l'expression de l'amplitude de transition (1.11). On peut cependant remarquer que l'état fondamental étant d'énergie $\mathcal{E}_0 = -I_p$ négative, l'équation (1.13) ne peut avoir que des solutions complexes. Les équations (1.13), (1.15) et (1.16) sont donc résolues dans le plan complexe. Parmi les solutions obtenues, certaines ne sont pas physiques et ne doivent pas être prises en compte. En effet, les solutions (\mathbf{k}, t_0, t_1) étant complexes, la phase accumulée l'est aussi. On peut alors voir que les solutions conduisant à une phase S dont la partie imaginaire est négative vont faire croître exponentiellement l'amplitude (1.11); ces solutions ne doivent pas être prises en compte.

Partant de l'équation (1.15), qui n'est rien d'autre que l'équation de retour déjà obtenue dans le modèle « Simpleman », il est possible de déterminer des trajectoires (QOM pour *Quantum Orbit Method* [Kopold *et al.* 2000; Milošević *et al.* 2005; Salieres 2001]), appelées orbites quantiques, associées aux solutions (\mathbf{k}, t_0, t_1) :

$$x(t) = k(t - t_0) + \int_{t_0}^t A(t') dt'. \quad (1.17)$$

En fait, ces trajectoires ne sont rien d'autre que les quelques chemins de Feynman qui vont contribuer le plus à l'amplitude de transition. Une fois encore, on note que le fait que les solutions (\mathbf{k}, t_0, t_1) soient complexes implique que l'orbite l'est aussi. On considère alors que l'orbite arrive dans l'espace réel en $t_{r0} = \mathbb{R}(t_0)$, et qu'elle se recombine en $t_{r1} = \mathbb{R}(t_1)$. La partie imaginaire du temps d'ionisation $\mathbb{I}(t_0)$ est interprétée comme le temps nécessaire

pour traverser la barrière par effet tunnel, tandis que l'on a généralement $\mathbb{I}(t_1) \sim 0$. La trajectoire, projetée dans l'espace réel, est définie comme :

$$x_{orb}(t) = \mathbb{R} \left[k(t - t_0) + \int_{t_0}^t A(t') dt' \right]. \quad (1.18)$$

La description SFA du processus de génération d'harmoniques est présentée sur la figure 1.2 (**b₁-b₂**). On remarque tout d'abord un bon accord global avec le modèle « Simpleman », via des arcs d'harmoniques très semblables. De plus, les arcs obtenus sont ici aussi associés à des temps d'ionisation décrivant des branches solutions (t_0, t_1) à chaque demi-période optique, avec des caractéristiques identiques : l'arc correspondant à l'émission des photons les plus énergétiques est associé à des orbites quantiques ne décrivant pas de retours multiples sur le noyau et on retrouve la notion de trajectoires courtes et longues. Néanmoins, certaines différences quantitatives apparaissent, essentiellement en ce qui concerne les temps d'ionisation et l'énergie de coupure $E_{coupure}$. Ces différences ont pour origine la prise en compte du potentiel d'ionisation, puisqu'en effet dans le cas où $I_p = 0$, les équations (1.13), (1.15) et (1.16) sont équivalentes à l'approche « Simpleman ». On note tout d'abord que les temps d'ionisation obtenus avec SFA sont plus concentrés temporellement, ce qui indique que les orbites à l'origine de la génération d'harmoniques sont ionisées lorsque le champ est plus proche de son maximum que dans le modèle « Simpleman ». Ce résultat s'explique par le fait que la prise en compte explicite de I_p dans le modèle SFA, qui permet une représentation réaliste du mécanisme d'ionisation par effet tunnel. Ensuite, on remarque que l'énergie de coupure est ici (légèrement) supérieure à celle obtenue dans le modèle classique. En fait, bien que fermée dans le plan complexe selon (1.15), l'orbite quantique SFA, ionisée par effet tunnel, apparaît dans l'espace réel à une position $x_{orb}(t_{r0})$ différente de l'origine ; soumise au champ laser, la trajectoire revient à cette position initiale où son énergie cinétique maximale est $3.17 U_p$. Toutefois, si on considère que la recombinaison de la trajectoire dans l'état fondamental de l'ion parent se produit en $x = 0$, il reste à la trajectoire à parcourir le chemin $x_{orb}(t_{r0}) \rightarrow x = 0$ au cours duquel son énergie cinétique évolue pour finalement mener à l'énergie de coupure du spectre HHG $E_{coupure} = 3.17 U_p + 1.32 I_p$.

Finalement, ce modèle permet une compréhension des mécanismes aussi profonde que le modèle « Simpleman » tout en permettant une analyse quantitative précise et rapide, de par la possibilité de calculer les amplitudes de transition en ne prenant compte que les (quelques) chemins de Feynman ayant une forte contribution. Au-delà de l'étude de la génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG), l'approche SFA, et la méthode d'orbites quantiques associée, ont permis de reproduire les principales caractéristiques des spectres d'électrons éjectés observés expérimentalement [Milošević *et al.* 2005]. Se pose toutefois la question de l'importance des effets coulombiens lorsque l'énergie considérée ne justifie plus l'approximation de champ fort, comme par exemple pour la génération d'harmoniques près du seuil d'ionisation.

III Difficultés inhérentes à une description quantique ab initio

Au-delà des approches Simpleman et SFA, la physique aux échelles du monde atomique et/ou moléculaire doit être en principe décrite par la mécanique quantique et toute dynamique est alors régie par l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Si les fondements de cette description sont bien établis indépendamment du système étudié, nous allons voir que son implémentation pratique reste néanmoins bien souvent une prouesse, et que son application à l'interaction champ fort-molécule est encore à l'heure actuelle en cours de développement.

III. 1 Résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps

Considérons de façon générale une molécule composée de M noyaux A localisés en \mathbf{R}_A et de N électrons e_i ($i = 1, \dots, N$) situés en \mathbf{r}_i . Pour une géométrie nucléaire fixée, l'hamiltonien électronique non-relativiste d'une telle molécule s'écrit

$$H_0 = \sum_i^N \left(\underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_A^M -\frac{Z_A}{r_{iA}}}_{h_i} + \underbrace{\sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{ee}} \right) \quad (1.19)$$

où le terme h_i correspond à la somme de l'énergie cinétique de l'électron i et du potentiel attractif des noyaux A sur cet électron, avec $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$. Le terme de potentiel V_{ee} représente l'interaction de l'électron e_i avec tous ses électrons e_j voisins et $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. La fonction d'onde multiélectronique fondamentale de la molécule non perturbée est notée $\Phi_0(q_1, q_2, \dots, q_N)$, où q_i est la coordonnée généralisée de l'électron e_i incluant la variable de spin; elle est solution de l'équation aux valeurs propres (ou équation de Schrödinger indépendante du temps)

$$H_0\Phi_0(q_1, q_2, \dots, q_N) = E_0\Phi_0(q_1, q_2, \dots, q_N). \quad (1.20)$$

Dès lors que la molécule interagit avec l'impulsion laser, l'état électronique est décrit par la fonction d'onde totale dépendante du temps, $\Phi(q_1, q_2, \dots, q_N, t)$, solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps (ESDT)

$$\left(H_0 + V_{int}(t) - i\frac{d}{dt} \right) \Phi(q_1, q_2, \dots, q_N, t) = 0 \quad (1.21)$$

où $V_{int}(t)$ est le terme d'interaction laser-molécule. Dans le cadre de l'approximation dipolaire, ce terme peut être exprimé de façon différente selon la jauge (*i.e.* la forme des

potentiels scalaire et vecteur) utilisée pour décrire les champs électrique $F(t)$ et magnétique $B(t)$ [Cohen-Tannoudji *et al.* 1980]. Dans la jauge dite *des vitesses*, on a

$$V_{int}(t) = -i\mathbf{A}(t) \cdot \sum_i^N \nabla_i \quad (1.22)$$

où $\mathbf{A}(t)$ est le potentiel-vecteur tel que $\mathbf{A}(t) = \int^t \mathbf{F}(t') dt'$, tandis que dans la jauge dite *des longueurs* on a

$$V_{int}(t) = \mathbf{F}(t) \cdot \sum_i^N \mathbf{r}_i. \quad (1.23)$$

Pour autant que l'on sache résoudre *ab initio* l'ESDT (1.21) dans le cas d'un système multicentrique et multiélectronique, partant de la condition initiale avant interaction $\Phi(q_1, q_2, \dots, q_N, t = 0) = \Phi_0(q_1, q_2, \dots, q_N)$, les probabilités d'ionisation peuvent alors être calculées en fin d'impulsion à partir de $\Phi(q_1, q_2, \dots, q_N, t = \tau)$. La composante $S(\omega_{HHG})$ du spectre harmonique polarisé dans la direction $\hat{\mathbf{z}}$ à la pulsation ω_{HHG} est donnée par la transformée de Fourier de l'accélération du dipôle (oscillant) dépendant du temps [Burnett *et al.* 1992] :

$$S(\omega_{HHG}) = |A(\omega_{HHG})|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\tau \ddot{d}_z(t) \exp(-i\omega_{HHG}t) \right|^2 \quad (1.24)$$

où $d_z(t) = \langle \Phi(q_1, q_2, \dots, q_N, t) | \sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \hat{\mathbf{z}} | \Phi(q_1, q_2, \dots, q_N, t) \rangle$.

Dans la pratique, cette formulation multiélectronique de l'interaction laser-matière n'a jusqu'à ce jour été mise en œuvre que pour des systèmes biélectroniques du type He ou H₂. La résolution de l'ESDT se fait alors par intégration directe en utilisant une méthode de grille spatiale et temporelle (voir *e.g.* [Parker *et al.* 2007]) ou en utilisant une méthode spectrale qui consiste à développer la fonction d'onde totale $\Phi(q_1, q_2, t)$ sur un ensemble aussi complet que possible d'états $\Phi_n(q_1, q_2)$, incluant tous les états simplement et doublement excités ou ionisés accessibles lors de l'interaction (voir *e.g.* [Laulan et Bachau 2003; Marante *et al.* 2017]). Dans le domaine VUV de longueurs d'onde où le continuum électronique est atteint par absorption d'un ou deux photons – domaine faiblement non-linéaire, non propice à la génération d'harmoniques – on peut citer les références [González-Castrillo *et al.* 2012; Malegat *et al.* 2012; Marante *et al.* 2017]. Peu d'approches *ab initio* ont toutefois été appliquées à ces mêmes systèmes dans les domaines du visible et infra-rouge [Majety *et al.* 2015; Parker *et al.* 2007]. L'extension du paquet d'onde multiélectronique y est énorme, de l'ordre de plusieurs centaines d'unités atomiques, ce qui est extrêmement difficile à décrire en incluant la corrélation électronique. La mise en œuvre d'une approche *ab initio* pour des systèmes à plus de deux électrons actifs reste à ce jour un défi, et ce d'autant plus dans le cas moléculaire avec $M > 2$. Les principales limitations sont bien entendu numériques, la dimension de l'espace d'Hilbert devient alors prohibitive et ne peut plus être significativement réduite par des considérations de symétrie comme

dans le cas de systèmes atomiques et bicentriques. En ce sens, le développement d'approches hybrides ([Majety *et al.* 2015; Majety et Scrinzi 2017; Marante *et al.* 2017] et références internes) ou de la méthode R-matrix dépendante du temps ([Lysaght *et al.* 2009] et références internes) est très prometteur. Dans les deux cas, l'espace des configurations est divisé en deux régions distinctes : une région interne, englobant les centres nucléaires et dans laquelle l'interaction électron-électron est exactement traitée, et une région externe où l'électron sortant n'est soumis qu'au champ moyen de longue portée exercé par les électrons restant liés. Ces dernières approches doivent néanmoins encore être numériquement optimisées avant de pouvoir être appliquées de façon générale à des systèmes réellement multicentriques.

Une simplification significative consiste à considérer que chaque électron du système est soumis, en plus de l'attraction nucléaire, à un champ moyen dû à tous les autres électrons. La moyenne fait que la corrélation électron-électron est moins bien représentée, mais l'approche de champ moyen permet de décrire la dynamique multiélectronique du système en termes de processus monoélectroniques associés à chaque électron. On cherche alors dans un premier temps une expression de $\Phi_0(q_1, q_2, \dots, q_N)$ par un formalisme à électrons indépendants, de type Hartree-Fock (HF) ou DFT (pour *Density Functional Theory*). Les approches HF et DFT sont décrites dans l'annexe A de la présente thèse. Brièvement, il s'agit dans les deux cas d'approches monodéterminantales où $\Phi_0(q_1, q_2, \dots, q_N)$ s'exprime comme un déterminant de Slater :

$$\Phi_0(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & \cdots & u_\nu(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) & \cdots & u_\nu(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) & \cdots & u_\nu(q_N) \end{vmatrix} \quad (1.25)$$

afin de respecter le principe de Pauli. Les fonctions $u_\gamma(q_i)$, relatives à l'électron e_i , sont dites spin-orbitales ; ce sont les produits d'une fonction spatiale (orbitale) $\varphi_\gamma(\mathbf{r}_i)$ et d'une fonction de spin $\chi_{m_{s_i}}$, où $m_{s_i} = \pm 1/2$ est le nombre quantique de spin. L'approche HF consiste à optimiser variationnellement les spin-orbitales $u_\gamma(q_i)$, et plus particulièrement leurs parties spatiales $\varphi_\gamma(\mathbf{r}_i)$, de façon à minimiser l'énergie $E_0 = \langle \Phi_0 | H_{el} | \Phi_0 \rangle$ tout en respectant la contrainte $\langle \varphi_\mu | \varphi_\lambda \rangle = \delta_{\mu\lambda}$. Cette optimisation se fait en résolvant le système d'équation couplées, dites de Hartree-Fock :

$$\left[h_i + \sum_{\mu} V_{\mu}^d(\mathbf{r}_i) - \sum_{\mu} V_{\mu}^x(\mathbf{r}_i) \right] \varphi_{\mu}(\mathbf{r}_i) = E_{\mu} \varphi_{\mu}(\mathbf{r}_i) \quad (1.26)$$

où $V_{\mu}^d(\mathbf{r}_i)$ est l'opérateur d'interaction biélectronique direct (dit de Hartree),

$$V_{\mu}^d(\mathbf{r}_i) = \int \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_{\mu}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \quad (1.27)$$

qui représente le potentiel ressenti par l'électron e_i dû à tous les autres électrons e_j dans (1.26), et $V_\mu^x(\mathbf{r}_i)$ est l'opérateur d'échange biélectronique, défini comme

$$V_\mu^x(\mathbf{r}_i)f(\mathbf{r}_i) = \left[\int \varphi_\mu^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} f(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right] \varphi_\mu(\mathbf{r}_i). \quad (1.28)$$

Lors de l'interaction avec l'impulsion laser, la fonction d'onde totale $\Phi(q_1, q_2, \dots, q_N, t)$ est décrite par un déterminant similaire à (1.25) mais dans lequel les orbitales φ_μ dépendent explicitement du temps. On obtient alors variationnellement des équations HF dépendantes du temps, usuellement appelées TDHF pour Time-Dependent Hartree-Fock,

$$i \frac{\partial \varphi_\mu(\mathbf{r}_i, t)}{\partial t} = \left[h_i + \sum_\mu V_\mu^d(\mathbf{r}_i, t) - \sum_\mu V_\mu^x(\mathbf{r}_i, t) + V_{int}(t) \right] \varphi_\mu(\mathbf{r}_i, t) \quad (1.29)$$

où $V_\mu^d(\mathbf{r}_i, t)$ est l'opérateur d'interaction biélectronique direct,

$$V_\mu^d(\mathbf{r}_i, t) = \int \varphi_\mu^*(\mathbf{r}_j, t) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_\mu(\mathbf{r}_j, t) d\mathbf{r}_j \quad (1.30)$$

et $V_\mu^x(\mathbf{r}_i, t)$ est l'opérateur d'échange biélectronique, défini comme

$$V_\mu^x(\mathbf{r}_i, t)f(\mathbf{r}_i) = \left[\int \varphi_\mu^*(\mathbf{r}_j, t) \frac{1}{r_{ij}} f(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right] \varphi_\mu(\mathbf{r}_i, t). \quad (1.31)$$

Ce système est résolu partant des conditions initiales données par la résolution de (1.29) à $t = 0$. Les observables peuvent alors être interprétées en termes de dynamiques monoélectroniques associées à chaque orbitale, soit pour exemple avec le spectre harmonique

$$S(\omega_{HHG}) = 2 \sum_{i=1}^N S_i(\omega_{HHG}) = 2 \sum_{i=1}^N \left| \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\tau \ddot{d}_z^{(i)}(t) \exp(-i\omega_{HHG}t) dt \right|^2 \quad (1.32)$$

avec $\ddot{d}_z^{(i)}(t) = \langle \varphi_i(\mathbf{r}, t) | \mathbf{r} \cdot \hat{z} | \varphi_i(\mathbf{r}, t) \rangle$. Le préfacteur 2 dans (1.32) tient compte de la double occupation de chaque orbitale pour un système à couches fermées. Cette dernière formulation (addition incohérente d'observables monoélectroniques) ne prend pas en compte les éventuelles interférences entre les diverses orbitales; on peut y pallier en calculant les observables à partir de la fonction d'onde multiélectronique, comme en (1.24). L'approche TDHF a été comparée à des approches *ab initio* dans le cas prototypique d'He [Kulander 1987; Pindzola *et al.* 1991]. Sa précision est difficile à quantifier [Hochstuhl et Bonitz 2011; Pindzola *et al.* 1991] du fait de l'impossibilité à représenter la corrélation électronique par un seul déterminant. Toutefois, dans le cas relativement simple de photoionisation d'atomes, une version linéarisée de TDHF, nommée RPAE pour *Random Phase Approximation with Exchange* [Amusia *et al.* 1971; Johnson *et al.* 1979], donne des résultats satisfaisants incluant la description de résonances biélectroniques auto-ionisantes

(voir *e.g.* [Kheifets 2013]). Dans le cas non-linéaire, une amélioration de la description de la corrélation électronique est possible en développant $\Phi(q_1, q_2, \dots, q_N, t)$ sur plusieurs configurations (déterminants); on parle alors de MCTDHF, pour *MultiConfigurational Time-Dependent Hartree-Fock* (voir *e.g.* [Caillat *et al.* 2005; Hochstuhl et Bonitz 2011]). D'autres variantes d'approches multiconfigurationnelles ont aussi été développées de façon à optimiser l'espace actif des orbitales mises en jeu lors de l'interaction [Bauch *et al.* 2014; Hochstuhl et Bonitz 2012; Sato et Ishikawa 2015] mais elles n'ont été mises en œuvre que pour des systèmes atomiques ou bicentriques en utilisant bien souvent une dimensionnalité spatiale réduite à 1 afin de limiter les ressources numériques nécessaires.

Une alternative aux approches TDHF et MCTDHF est l'utilisation de la théorie DFT et sa variante dépendante du temps TDDFT. Il s'agit là-encore d'une approche monoconfigurationnelle à champ moyen, mais la corrélation électronique est prise en compte au travers de fonctionnelles d'échange-corrélation plus ou moins élaborées lors de l'optimisation de la densité multiélectronique $\rho(q_1, q_2, \dots, q_N, t)$. Comme détaillé dans l'annexe A, l'optimisation de l'état fondamental (stationnaire) du système avant interaction conduit aux équations dites de Kohn-Sham (KS)

$$\left[h_i + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_j)}{r_{ij}} d\mathbf{r}_j + V^{xc}(\mathbf{r}_i) \right] \varphi_\mu(\mathbf{r}_i) = E_\mu \varphi_\mu(\mathbf{r}_i) \quad (1.33)$$

relativement similaires aux équations HF, mais dans lesquelles l'échange-corrélation est pris en compte au travers du potentiel V^{xc} . $\rho(\mathbf{r}_j)$ est la densité électronique relative à l'état fondamental :

$$\rho(\mathbf{r}_j) = \sum_{\mu} |\varphi_\mu(\mathbf{r}_j)|^2. \quad (1.34)$$

Dès lors que la perturbation extérieure dépendante du temps entre en jeu, ces équations se transforment en

$$i \frac{\partial \varphi_\mu(\mathbf{r}_i, t)}{\partial t} = \left[h_i + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_j, t)}{r_{ij}} d\mathbf{r}_j + V^{xc}(\mathbf{r}_i, t) + V_{int}(t) \right] \varphi_\mu(\mathbf{r}_i, t). \quad (1.35)$$

Les observables sont alors déterminées à partir de la densité électronique totale, ou alors en sommant de façon incohérente les processus inhérents à chaque orbitale KS, de façon similaire aux équations (1.32). L'approche TDDFT a été très récemment utilisée pour simuler l'interaction d'un champ fort dans le domaine IR avec des molécules de benzène [Wardlow et Dundas 2016], d'acétylène [Mulholland et Dundas 2018] et NO₂ [Monfared *et al.* 2018]. La dynamique électronique a même été couplée à une dynamique nucléaire, décrite classiquement, dans les deux premiers travaux. Il s'agit donc là d'une avancée majeure dans le domaine de l'interaction de systèmes complexes avec des champs forts. Cependant, ces calculs sont extrêmement coûteux numériquement, malgré une parallélisation massive des codes correspondants, et on ne peut envisager une application routinière de TDDFT à des

molécules complexes orientées aléatoirement par exemple. Aussi se pose la question de la précision de la fonctionnelle utilisée pour décrire l'échange et la corrélation électronique, comme usuellement dans tout calcul de type DFT.

L'effort computationnel peut être drastiquement réduit en se plaçant dans l'approximation à un seul électron actif (dont l'acronyme usuel est SAE pour *Single Active Electron*), où on considère que les orbitales associées à tous les électrons autres que celui directement impliqué dans la dynamique restent non perturbées. Il va sans dire que cette approximation n'est valide que dans les cas où les effets multiélectroniques, couplant les dynamiques orbitales ou donnant lieu à des résonances de type auto-ionisant, sont faibles et que les transitions monoélectroniques dominent largement tout autre processus d'ordre supérieur. Un espacement énergétique significatif entre orbitales non perturbées ainsi que la simulation de processus ionisants bien au-dessus du seuil d'ionisation sont donc généralement des conditions favorables à l'implémentation de simulations SAE. Les équations du modèle SAE sont similaires aux équations TDHF (1.29) ou TDDFT (1.35) mais les termes d'interaction électron-électron ne dépendent plus du temps :

$$\left[h_i + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_j)}{r_{ij}} d\mathbf{r}_j + V^x(\mathbf{r}_i) + V_{int}(\mathbf{r}_i) \right] \varphi_\mu(\mathbf{r}_i, t) = E_\mu(t) \varphi_\mu(\mathbf{r}_i, t). \quad (1.36)$$

Dans la pratique, les termes $V^d(\mathbf{r}_i) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_j)}{r_{ij}} d\mathbf{r}_j$ et $V^x(\mathbf{r}_i)$ sont généralement construits à partir de la densité électronique relative à l'état fondamental du système à cœur gelé non-perturbé. On suppose ainsi que l'écrantage électronique dû aux électrons de cœur est le même quelque soit l'état atteint par l'électron actif au cours de la dynamique. Sommant les termes directs et d'échange à la contribution électron-noyaux pour former le potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$, on a alors affaire à une équation de Schrödinger monoélectronique :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_\mu(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) + V_{int}(\mathbf{r}) \right] \varphi_\mu(\mathbf{r}, t). \quad (1.37)$$

Dans le cas d'un système atomique, V_{eff} est à symétrie radiale, et peut être décrit sous une forme paramétrique dite potentiel-modèle $V_{eff}(r) = -\frac{Z-N}{r} - \frac{A \exp(-Br) + (N-A) \exp(-Cr)}{r}$. Ici, Z est la charge du noyau, N le nombre d'électrons de cœur, et $\{A, B, C\}$ des paramètres choisis de façon à ce que la diagonalisation du hamiltonien non-perturbé $-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}$ reproduise l'état fondamental ainsi que les états simplement excités de l'atome considéré (voir *e.g.* [Bransden et Joachain 2003; Cloux *et al.* 2015; Leredde *et al.* 2012] et références internes). L'équation TDSE étant formellement similaire à celle relative à l'atome d'hydrogène, il existe des méthodes numériques, de grille [Patchkovskii et Muller 2016] ou spectrales [Cormier et Lambropoulos 1997; Pons 2003; Wiehle *et al.* 2003], aptes à la résoudre. Dans le cas moléculaire où V_{eff} est anisotrope, résoudre (1.37) dans le cas d'un champ fort reste encore un challenge. Les méthodes de grille sont difficiles à mettre en œuvre au-delà des symétries sphérique et bicentrique (voir *e.g.* [Cireasa *et al.* 2015]) et très demandeuses en termes de ressources informatiques. Les méthodes spectrales nécessitent une description complète des états liés et du continu moléculaire, qui ne peut être

obtenue qu'en utilisant des fonctions de base extrêmement flexibles. C'est d'ailleurs le cas de calculs de Decleva *et al.* qui ont résolu les équations (1.36) en utilisant une base de B-splines dans un cadre DFT où $V^{xc}(\mathbf{r})$ découle d'une fonctionnelle d'échange corrélation [Kadalbajoo *et al.* 2008; Petretti *et al.* 2010]. Dans ces calculs, relatifs aux molécules H_2 , N_2 , O_2 et CO_2 , les termes V^d et V^{xc} sont relatifs aux interactions biélectroniques dans l'état électronique fondamental à tout temps t ; leur validité est donc conditionnée par des probabilités inélastiques faibles. Des approches alternatives, mais similaires puisque visant à résoudre (1.35), sont actuellement en cours de développement. Des calculs faisant preuves de principe (car impliquant des modèles moléculaires monoélectroniques factices) ont été récemment publiés [Demekhin *et al.* 2011]. Ils consistent en un développement multipolaire des orbitales $\varphi_\mu(\mathbf{r}, t)$ sur une base d'harmoniques sphériques dont les parties radiales sont obtenues à tout temps t par une méthode de grille. Cette approche a récemment été étendue à l'étude de la dynamique de molécules complexes [Müller *et al.* 2018]. Une approche spectrale, basée sur l'utilisation de fonctions de Bessel sphériques et utilisant des recettes numériques développées au cours de cette thèse, est actuellement développée au CELIA; elle sera évoquée dans les perspectives de ce travail.

Il est donc clair que le développement d'approches quantiques aptes à décrire la dynamique de molécules en champ fort est un sujet d'actualité, qui focalise l'attention de nombreux groupes théoriques dans le monde. Des alternatives quantiques simplifiées, ainsi que des modèles semi-classiques, ont alors été développés au cours de la dernière décennie de façon à pallier au manque d'approches plus exactes.

III. 2 Alternatives quantiques et semi-classiques

Notre intuition des processus microscopiques est bien souvent classique, basée sur une interprétation des processus dynamiques en termes de trajectoires au cours desquelles position et impulsion sont toutes deux bien déterminées. Cette interprétation est toutefois interdite par la mécanique quantique du fait du principe d'incertitude d'Heisenberg. Aussi, quand bien même l'ESDT est résolue, l'interprétation des observables issues d'une simulation quantique est difficile à concilier avec une compréhension intuitive des mécanismes sous-jacents. Comme nous l'avons déjà souligné, l'approche SFA peut être utilisée pour obtenir une image intuitive de la dynamique d'ionisation en termes de trajectoires quantiques au cours desquelles s'accumulent les phases de type lagrangien propres à chaque étape du processus ionisant [Salieres 2001]. La dynamique ESDT, incluant l'effet du potentiel ionique tout au long de l'interaction avec l'impulsion laser, peut aussi être ré-interprétée en assimilant la variation du flux électronique à un écoulement hydrodynamique [Wyatt 2006]; on a alors affaire à des trajectoires quantiques, dites bohmiennes, couplées par un potentiel quantique non local dépendant du gradient de densité électronique [Jooya *et al.* 2015; Takemoto et Becker 2011]. Au-delà de cette ré-interprétation, l'approche bohmienn

est d'ailleurs en principe une alternative très prometteuse aux approches numériques standard de résolution de l'ESDT : le flux électronique suit une dynamique lagrangienne qui s'adapte instantanément à l'interaction considérée, alors que les approches eulériennes habituelles (spectrales ou de grille) considèrent un espace de configurations (de taille prohibitive) dès le début de l'interaction. Cependant, une telle approche bohmiennne auto-cohérente n'a été développée, dans le cas d'une interaction en champ fort, que pour des systèmes monoélectroniques mono-dimensionnels [Botheron et Pons 2010; Botheron 2010]. Une extension de l'approche auto-cohérente bohmiennne à des dimensionnalités supérieures est actuellement développée par B. Pons et B. Fabre au CELIA.

Autant l'approche bohmiennne que la méthode SFA confirment la nature essentiellement classique de la dynamique électronique juste après la première étape d'ionisation. Comme nous l'avons déjà évoqué au travers de la figure 1.2, cela a permis de confirmer la validité de la description classique "Simpleman", mais a aussi engendré le développement d'approches semi-classiques alternatives à l'ESDT dans le cadre SAE. Ces approches sont généralement basées sur la méthode CTMC (pour *Classical Trajectory Monte Carlo*) initialement proposée par Abrines et Percival en 1966 pour décrire la dynamique électronique non-adiabatique dans les collisions ion-atome [Abrines et Percival 1966]. Il s'agit d'une approche statistique dans laquelle \mathcal{N} trajectoires classiques, indépendantes les unes des autres, sont utilisées pour décrire la dynamique électronique conformément à la seconde loi de Newton $\ddot{\mathbf{r}} = -\nabla V_{eff}(\mathbf{r}) - \nabla V_{int}(\mathbf{r}, t)$. Nous reviendrons plus tard en détail sur le formalisme CTMC. Les modèles considérés ici sont semi-classiques dans le sens où l'ionisation tunnel est décrite quantiquement, en adoptant une description de type WKB [Dimitriou *et al.* 2004] ou ADK [Li *et al.* 2014]. Dans les deux cas, le tirage aléatoire Monte Carlo concerne la définition des conditions initiales pour les trajectoires. Dans [Dimitriou *et al.* 2004], les trajectoires sont propagées depuis l'instant initial $t = 0$ et s'ionisent éventuellement si elles viennent frapper la barrière de potentiel abaissée par le champ laser – la traversée WKB de la barrière est alors supposée instantanée au temps $t = t_0$. Dans [Li *et al.* 2014], on ne propage classiquement que les trajectoires ionisées, dont le nombre est calculé à tout t selon le taux d'ionisation quasi-statique ADK, à partir de t_0 . Ces approches semi-classiques donnent une image quantitativement correcte, et qualitativement intéressante car très intuitive, de processus issus de l'ionisation comme la génération d'harmoniques. Elles n'ont toutefois été appliquées qu'à des systèmes simples.

Usant du fait que la génération d'harmoniques, tout comme la production d'électrons énergétiques issus de la diffusion de l'électron ionisé sur l'ion parent, sont provoquées par la recollision de l'électron issu de l'ionisation primaire sur la cible, l'équipe de C. D. Lin a développé une approche quantique, certes approximative puisque simplifiée, mais bien adaptée au traitement de tels processus secondaires dans le cas moléculaire. Cette approche, notée QRS pour *Quantitative ReScattering theory*, est basée sur la factorisation du flux d'électrons revenant sur la cible avec l'énergie E dans la direction \hat{k} , $\mathcal{F}(E, \hat{k})$, par la

section efficace correspondante au processus secondaire concerné [Le *et al.* 2008; Micheau *et al.* 2009]. Il s'agit basiquement d'une approche SAE, dans laquelle, pour exemple, le spectre harmonique est donné par

$$S^{QRS}(\omega_{HHG}) = \mathcal{F}(E, \hat{k})\sigma(E, \hat{k}) \quad (1.38)$$

où $\sigma(E, \hat{k})$ est la section efficace de recombinaison, liée à la section efficace de photoionisation par microréversibilité. ω_{HHG} est relié à l'énergie de l'électron retournant sur le cœur ionique par $\omega_{HHG} = E + I_p$ où I_p est le potentiel d'ionisation de la cible. Supposant que l'on sache calculer $\sigma(E, \hat{k})$ par une des approches précédemment exposées (voir aussi la partie II), il ne reste plus dans l'approche QRS qu'à estimer le flux d'électrons de retour $\mathcal{F}(E, \hat{k})$. Comme première alternative, C. D. Lin *et al.* suggèrent d'utiliser l'approche SFA ; mais le potentiel ionique n'est alors pas pris en compte dans l'ionisation et la propagation de l'électron dans le continu. Les auteurs suggèrent alors d'améliorer la description de $\mathcal{F}(E, \hat{k})$ en supposant que sa forme est largement indépendante de la forme exacte du potentiel ionique. Quand bien même on a affaire à un système multicentrique, le flux de retour peut alors être estimé par résolution de l'ESDT relative à un système atomique monoélectronique de charge effective Z_{eff} telle que $I_p = Z_{eff}^2/2$. Cette approximation paraît valide pour des électrons énergétiques ressentant peu le potentiel moléculaire et générant des harmoniques d'ordre élevé [Le *et al.* 2008]. Elle reproduit d'ailleurs bien les données expérimentales dans cette gamme d'énergie [Le *et al.* 2008]. Cependant, l'approximation est insatisfaisante pour des électrons de faible énergie qui doivent alors ressentir fortement la nature multicentrique du potentiel ionique à courte portée. L'importance du potentiel sur la propagation des trajectoires électroniques a par ailleurs été montrée dans [Shafir *et al.* 2012] : les trajectoires longues sont particulièrement sujettes à un effet de focalisation coulombienne induit par le potentiel lors de leur trajet de retour vers le cœur ionique. C'est pourquoi a été développé à Bordeaux un modèle semi-classique visant à reproduire quantitativement et à illustrer intuitivement le processus HHG [Cloux *et al.* 2015; Higuët *et al.* 2011; Shafir *et al.* 2012]. Ce modèle, dont l'acronyme est CTMC-QUEST, utilise une description classique CTMC de l'ionisation et de la propagation de l'électron dans le continu pour définir le paquet de retour électronique. Ce paquet de retour est alors factorisé au taux de photorecombinaison décrit quantiquement, d'où naît l'acronyme QUEST pour *QU*antum *E*lectron *ScaT*tering, afin de définir le spectre HHG. CTMC-QUEST est donc dans l'esprit très similaire à QRS, puisqu'il utilise aussi le principe de factorisation des mécanismes donnant lieu à HHG, mais il tient compte du potentiel ionique inhérent à la cible réelle dans les trois étapes du processus, à l'inverse de QRS. CTMC-QUEST a été appliqué avec succès à la description des minima de Cooper apparaissant dans les spectres HHG relatifs à l'argon [Higuët *et al.* 2011] et au krypton [Cloux *et al.* 2015]. L'approche a été aussi utilisée de façon à mettre en évidence l'importance du potentiel ionique sur les aspects statique (photorecombinaison) et dynamique (propagation de l'électron dans le

continu) du processus HHG dans le cas de cibles atomiques [Shafir *et al.* 2012]. Un des buts de cette thèse a été d'étendre l'approche CTMC-QUEST au cas de cibles moléculaires, devenant alors la méthode molCTMC-QUEST décrite ci-après.

Chapitre 2

Approche molCTMC

L'idée principale de l'approche CTMC-QUEST est donc d'obtenir le spectre harmonique $S(\omega_{HHG})$ comme le produit de la densité électronique de retour $\rho(E, \hat{k})$ et du taux de photorecombinaison $\mathcal{P}_{PR}(E, \hat{k})$

$$S(\omega_{HHG}) = \rho(E, \hat{k})\mathcal{P}_{PR}(E, \hat{k}). \quad (2.1)$$

Cette expression est bien équivalente à sa contrepartie QRS sachant que densité $\rho(E, \hat{k})$ et flux $\mathcal{F}(E, \hat{k})$ sont quantiquement reliés par $\mathcal{F}(E, \hat{k}) = \rho(E, \hat{k})k$, où $E = k^2/2$ en u.a., alors que taux et section efficace de recombinaison sont reliés par $\sigma(E, \hat{k}) = \frac{\mathcal{P}_{PR}(E, \hat{k})}{k}$ où k est ici la densité de courant de probabilité associée à une onde d'amplitude unité et de vecteur d'onde \mathbf{k} . La figure 2.1 illustre la construction du paquet de retour $\rho(E, \hat{k})$. En effet, nous avons mentionné que les deux premières étapes du processus de HHG, ionisation et propagation de l'électron dans le continu, seraient décrites classiquement en termes de trajectoires électroniques indépendantes. Nous reviendrons plus avant sur la statistique des trajectoires électroniques, mais il convient de mentionner déjà qu'à l'intérieur de cette statistique, une trajectoire sera considérée comme contribuant à $\rho(E, \hat{k})$, si après avoir été ionisée (et donc vérifiant $E(t_i) > 0$ au temps d'ionisation t_i), elle revient guidée par le champ laser à l'intérieur d'une sphère centrée sur la cible, dite sphère de recombinaison. Cette notion de sphère de recombinaison est introduite sachant qu'on ne peut pas construire un paquet de retour statistiquement convergé en ne considérant exclusivement que les processus réels de recombinaison électronique classique où l'électron se remet à osciller au sein de la cible moléculaire. Il faudrait alors travailler avec une statistique totale de taille prohibitive (plusieurs dizaines de milliards de trajectoires) car la probabilité de recombinaison est extrêmement faible. On considère donc que la photorecombinaison a bien lieu dès lors que l'électron de retour rentre dans la sphère de rayon r_{max} . Il a été montré que le paquet de retour est relativement insensible à la taille r_{max} de la sphère pour autant que cette dernière soit représentative de la taille de l'orbitale fondamentale [Higuët *et al.* 2011]. Dans la pratique, on prend généralement $r_{max} = 5$ u.a.. On notera enfin

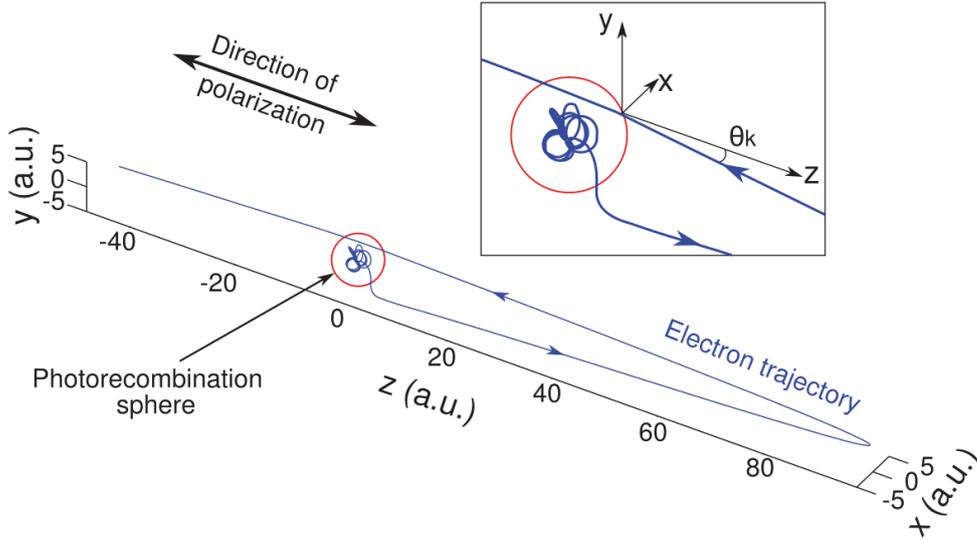


Figure 2.1 – Description du modèle semi-classique en trois étapes pour la génération d’harmoniques d’ordre élevé : ionisation lorsque l’électron quitte une sphère de 5 u.a., propagation dans le champ puis recombinaison lorsque la trajectoire revient dans la sphère. L’encart montre l’angle de recombinaison θ_k lorsque l’électron rentre dans la sphère.

qu’une même trajectoire électronique peut, après une première recombinaison, sortir de la sphère et y entrer de nouveau lors d’oscillations postérieures du champ. Ce processus correspond au phénomène de retours multiples déjà évoqué. Les caractéristiques essentielles du paquet de retour étant explicitées, il convient maintenant de définir précisément le cadre et les méthodes employées pour la description de la dynamique classique, avant de considérer le calcul quantique du taux de photorecombinaison $\mathcal{P}_{\text{PR}}(E, \hat{k})$.

I Description classique CTMC de l’ionisation et de la propagation électronique dans le continu

I. 1 De la description quantique Bohmienne à une description classique CTMC

Nous avons vu que l’ESDT relative à l’interaction champ fort-matière se résout généralement en employant des méthodes spectrales ou de grille, à priori incompatible avec la notion de trajectoires. Toutefois, Bohm [Bohm 1952] a proposé une alternative à ces résolutions de TDSE en termes d’écoulement hydrodynamique du flux électronique dans lequel la notion de trajectoires reprend tout son sens. L’avantage de la méthode de Bohm est qu’en plus d’être quantitative de par son origine quantique, elle permet une vision en termes de trajectoires couplées dont l’évolution inclut les effets quantiques. Nous montre-

rons ensuite comment, en tendant vers la limite classique, on obtient un formalisme en termes de trajectoires électroniques indépendantes.

La fonction d'onde électronique $\Psi(\mathbf{r}, t)$ est écrite sous sa forme polaire

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\rho(\mathbf{r}, t)} e^{iS(\mathbf{r}, t)} \quad (2.2)$$

où $\rho(\mathbf{r}, t)$ est la densité de probabilité et $S(\mathbf{r}, t)$ la phase. L'interprétation de la densité $\rho(\mathbf{r}, t)$ comme un fluide dont l'écoulement est décrit par le champ de vitesse $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ constitue la base du formalisme hydrodynamique quantique. En introduisant (2.2) dans l'équation de Schrödinger dépendante du temps (1.21), on obtient, après séparation des parties réelles et imaginaires, le système d'équations suivant

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla_{\mathbf{r}}[\rho(\mathbf{r}, t)\nabla_{\mathbf{r}}S(\mathbf{r}, t)] \\ \frac{\partial S(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{1}{2}[\nabla_{\mathbf{r}}S(\mathbf{r}, t)]^2 - V_{tot}(\mathbf{r}, t) - V_Q(\mathbf{r}, t) \end{cases} \quad (2.3)$$

où V_{tot} est la somme des potentiels de la cible et d'interaction tandis que V_Q est le potentiel quantique ou de Bohm qui s'écrit dans le système d'unités S.I.

$$V_Q(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar}{2} \frac{\nabla_{\mathbf{r}}^2 \sqrt{\rho(\mathbf{r}, t)}}{\sqrt{\rho(\mathbf{r}, t)}}. \quad (2.4)$$

On reconnaît dans le système (2.3) l'équation de continuité relative à la densité électronique

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla_{\mathbf{r}} j(\mathbf{r}, t) \quad (2.5)$$

où $j(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t)\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ est le courant de probabilité. On identifie alors par $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \nabla_{\mathbf{r}}S(\mathbf{r}, t)$ le champ de vitesse. On reconnaît dans la deuxième équation du système (2.3) une forme similaire à l'équation de Hamilton-Jacobi modifiée par l'ajout du potentiel quantique $V_Q(\mathbf{r}, t)$. En référence à son homologue classique, cette équation est appelée équation d'Hamilton-Jacobi quantique. A ce stade, nous sommes dans un référentiel eulérien, c'est-à-dire qu'on connaît les variations de ρ et de S en un point fixe de l'espace. En utilisant la relation entre différentielle totale et partielle

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \frac{d\mathbf{r}}{dt} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla_{\mathbf{r}} \quad (2.6)$$

on peut se placer dans une représentation hydrodynamique lagrangienne, c'est-à-dire que l'on se place dans le référentiel suivant l'écoulement du flux. En utilisant la relation (2.6) et appliquant $\nabla_{\mathbf{r}}$ à la deuxième équation du système (2.3), puis appliquant simplement

(2.6) à la variable \mathbf{r} on obtient alors le système suivant

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \\ \frac{d\mathbf{v}}{dt} = F_{tot}(\mathbf{r}, t) + F_Q(\mathbf{r}, t) \end{array} \right. \quad (2.7)$$

où $F_Q(\mathbf{r}, t) = -\nabla_{\mathbf{r}} V_Q(\mathbf{r}, t)$. Cette formulation lagrangienne est celle utilisée dans la méthode appelée QTM (*Quantum trajectory method*) [Wyatt 2006]. Dans ce système d'équations, la première équation définit la vitesse tandis que le deuxième terme n'est autre que l'équation de Newton quantique dans laquelle on a défini les forces classiques et quantiques dérivant respectivement des potentiels V_{tot} et V_Q .

L'approche hydrodynamique présente alors l'avantage de visualiser la dynamique électronique en termes de trajectoires dont l'évolution dépend du potentiel quantique V_Q . En effet, discrétisant la densité $\rho(\mathbf{r}, t)$ par un ensemble de \mathcal{N} trajectoires $\{\mathbf{r}_i(t), \mathbf{v}_i(t)\}_{i=1, \dots, \mathcal{N}}$ (où $\mathbf{v}_i(t=0) = \mathbf{0}$ sachant la densité stationnaire avant interaction), on obtient simplement les équations horaires relatives à l'évolution de ces trajectoires :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left. \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right|_i = \mathbf{v}_i(\mathbf{r}, t) \\ \left. \frac{d\mathbf{v}}{dt} \right|_i = (F_{tot}(\mathbf{r}, t) + F_Q(\mathbf{r}, t)) |_i. \end{array} \right. \quad (2.8)$$

On remarque alors que pour la trajectoire située en $\mathbf{r}_i(t)$, le potentiel V_Q (2.4) va dépendre de la courbure de $\sqrt{\rho(\mathbf{r}_i(t), t)}$. En d'autres termes, la trajectoire va ressentir la distribution des trajectoires voisines. Cette propriété de *non localité* conduit à l'interdépendance des trajectoires ainsi qu'à la reproduction de mécanismes d'origine quantique tels que l'effet tunnel ou encore des processus interférentiels. La méthode auto-cohérente QTM présente néanmoins plusieurs difficultés, d'ordre numérique et formel, rendant son application limitée aux systèmes simples, majoritairement 1D. Nous comprenons ici que cette méthode est alors inadaptée pour les systèmes moléculaires plus complexes que nous visons à étudier.

Une autre approche est alors de tendre vers la limite classique en considérant que $\hbar \rightarrow 0$ dans le potentiel quantique $V_Q(\mathbf{r}, t)$. La force non locale $F_Q(\mathbf{r}, t)$ tend alors vers zéro dans (2.8) si bien que chaque trajectoire évolue sous l'effet de $F_{tot}(\mathbf{r}, t)$ de façon indépendante par rapport aux autres. La limite classique entraîne la connaissance exacte de la position \mathbf{r} et de l'impulsion \mathbf{p} de chaque trajectoire pour tout t . La densité de présence sera donc exprimée comme un ensemble statistique (dépendant du temps) dans l'espace des phases (\mathbf{r}, \mathbf{p}) . Cette description classique de la dynamique électronique, appelée CTMC (*Classical Trajectory Monte-Carlo*), est beaucoup plus adaptée à l'étude de systèmes moléculaires complexes.

I. 2 CTMC (Classical Trajectory Monte-Carlo)

Le modèle statistique CTMC fut dans un premier temps introduit par Abrines et Percival [Abrines et Percival 1966] dans le cadre du calcul de sections efficaces dans des collisions ion-atome. Il a été appliqué avec beaucoup de succès pour mettre à jour de subtils mécanismes de l'ionisation [Shah *et al.* 2003] ne pouvant pas être clairement identifiés avec des traitements purement quantiques. Des calculs CTMC ont également été utilisés pour décrire l'interaction laser matière (voir *e.g.* [Botheron et Pons 2010] et références internes). Dans ce modèle, le mouvement électronique est décrit par une distribution électronique $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ dans l'espace des phases, dont l'évolution temporelle est régie par l'équation de Liouville :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\{\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t), H_{el}\}. \quad (2.9)$$

H_{el} est l'hamiltonien électronique du système et $\{\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t), H_{el}\}$ représente le crochet de Poisson. Cette équation n'est rien d'autre que l'équivalent classique de l'équation de Schrödinger dépendante du temps. L'approche Monte-Carlo consiste à décrire la distribution comme un ensemble statistique de \mathcal{N} trajectoires indépendantes :

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_j(t)) \quad (2.10)$$

où les couples $\{\mathbf{r}_j(t), \mathbf{p}_j(t)\}$ définissent de façon unique les trajectoires qui n'interagissent pas entre elles. Le mouvement de chaque trajectoire est guidé par les équations classiques de Hamilton que l'on obtient en insérant la distribution (2.10) dans l'équation de Liouville (2.9) :

$$\begin{cases} \frac{\partial \mathbf{r}_j(t)}{\partial t} = -\nabla_{\mathbf{p}}(H_{el})|_{\mathbf{p}_j(t)} = \mathbf{p}_j(t) \\ \frac{\partial \mathbf{p}_j(t)}{\partial t} = -\nabla_{\mathbf{r}}(H_{el})|_{\mathbf{r}_j(t)} = -\nabla_{\mathbf{r}}(V_{tot} + V_{int})|_{\mathbf{r}_j(t)}. \end{cases} \quad (2.11)$$

On obtient ainsi le même système que (2.8) en considérant le potentiel quantique $V_Q = 0$. Les deux paramètres fondamentaux de cette équation sont le potentiel $V_{tot}(\mathbf{r})$ et la distribution initiale $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t = 0)$ qui fixe les conditions initiales de propagation des équations (2.11) pour chaque trajectoire $\{\mathbf{r}_i(t), \mathbf{p}_i(t)\}$. Dans la suite de cette partie nous nous attacherons à décrire les méthodes qui ont été développées au CELIA afin de représenter au mieux le potentiel électronique et la distribution initiale. Ces techniques initialement développées dans le cadre de la physique atomique [Errea *et al.* 2004b] seront ici exportées aux systèmes moléculaires.

II Potentiel moléculaire du système non perturbé

La description précise de la dynamique électronique de notre système est régie par l'équation de Liouville (2.9) dans laquelle il est nécessaire de connaître l'hamiltonien moléculaire défini dans l'approximation de Born-Oppenheimer en (1.19). On se place ici dans un traitement à un électron actif (de cœur ou de valence), adoptant des approches à électrons indépendants, où l'interaction de cet électron actif avec les autres électrons passifs est décrite au travers d'une approche de champ moyen auto-cohérent de type Hartree-Fock ou DFT.

L'hamiltonien (monoélectronique) de champ moyen, définissant les spin-orbitales $\varphi_\mu(\mathbf{r}_i)\chi_{m_s}$ dans le cadre Hartree-Fock, est

$$H_{HF}(\mathbf{r}_i) = \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eN}(\mathbf{r}_i) + V^d(\mathbf{r}_i) - V^x(\mathbf{r}_i) \right] \quad (2.12)$$

où V_{eN} est l'interaction électron-noyaux s'exprimant simplement comme :

$$V_{eN} = \sum_j^M \sum_i^N \frac{-Z_i}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} \quad (2.13)$$

où $\{\mathbf{R}_j\}$ désigne les positions des M noyaux de la molécule, tandis que le potentiel d'interaction V^d est le terme d'interaction (de champ moyen) électron-électron direct

$$V^d(\mathbf{r}_i) = \sum_\mu V_{\mu\mu}^d(\mathbf{r}_i) = \sum_\mu \int \varphi_\mu^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_\mu(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_j)}{r_{ij}} d\mathbf{r}_j \quad (2.14)$$

avec $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, et où $\rho(\mathbf{r}_j)$ désigne la densité électronique totale du système. L'opérateur d'interaction d'échange est défini comme

$$V^x(\mathbf{r}_i)\varphi_\lambda(\mathbf{r}_i) = \sum_\mu V_{\mu\lambda}(\mathbf{r}_i)\varphi_\lambda(\mathbf{r}_i) = \sum_\mu \left[\int \varphi_\mu^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_\lambda(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right] \varphi_\mu(\mathbf{r}_i) \quad (2.15)$$

et on remarque qu'il n'y a pas de "self interaction" dans (2.12) puisque $V_{\mu\mu}(\mathbf{r}_i) = V_{\mu\mu}^x(\mathbf{r}_i)$. La somme des potentiels agissant sur l'électron i vérifie bien alors

$$V_{tot}(\mathbf{r}_i) = V_{eN}(\mathbf{r}_i) + V^d(\mathbf{r}_i) + V^x(\mathbf{r}_i) \underset{r \rightarrow \infty}{=} -\frac{1}{r}. \quad (2.16)$$

Aussi nous avons dans un premier temps tenu compte de cette compensation des termes direct et d'échange diagonaux pour restreindre la description HF à une description d'Hartree où l'échange est négligé mais où l'écrantage inhérent au terme direct est réduit aux $(N-1)$ électrons passifs du système. Supposant que l'électron fasse partie de l'orbitale φ_λ , le potentiel total $V_{tot}(\mathbf{r}_i)$ régissant le mouvement de cet électron selon les équations de Hamilton (2.11) est alors

$$V_{tot}^{(N-1)}(\mathbf{r}_i) = V_{eN}(\mathbf{r}_i) + V^{d,(N-1)}(\mathbf{r}_i) \quad (2.17)$$

où

$$V^{d,(N-1)}(\mathbf{r}_i) = \sum_{\substack{\mu=1 \\ \mu \neq \lambda}}^N V_{\mu\mu}^d(\mathbf{r}_i) = \int \frac{\rho^{(N-1)}(\mathbf{r}_j)}{r_{ij}(\mathbf{r}_j)} d\mathbf{r}_j \quad (2.18)$$

et

$$\rho^{(N-1)}(\mathbf{r}_j) = \sum_{\mu \neq \lambda} |\varphi_\mu(\mathbf{r}_j)|^2. \quad (2.19)$$

On notera cependant que les orbitales $\varphi_\mu(\mathbf{r}_j)$ définissant la densité des $(N - 1)$ électrons passifs $\rho^{(N-1)}(\mathbf{r}_j)$ restent issues du traitement HF original incluant l'échange, *i.e.* $H_{HF}\varphi_\mu(\mathbf{r}_j) = E_\mu\varphi_\mu(\mathbf{r}_j)$. De plus, $V_{tot}^{(N-1)}(\mathbf{r}_i)$ peut alternativement être issu d'un traitement DFT dans lequel l'hamiltonien de champ moyen définissant les spin-orbitales $\varphi_\mu(\mathbf{r}_i)\chi_{m_s}$ dans le cadre KS est :

$$H_{DFT}(\mathbf{r}_i) = \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eN}(\mathbf{r}_i) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_j)}{r_{ij}} d\mathbf{r}_j + V^{xc}(\mathbf{r}_i) \right] \quad (2.20)$$

où le terme $V^{xc}(\mathbf{r})$ est le terme d'échange-corrélation électronique (voir annexe A).

II. 1 Détermination pratique du potentiel de Hartree

En physique moléculaire, la résolution des équations de Hartree-Fock ne peut pas se faire de façon totalement numérique pour la recherche de fonctions propres monoélectroniques. L'approche généralement adoptée par les codes de chimie quantique est alors de type spectral. On cherche les solutions des équations d'HF ou de KS en développant la partie spatiale $\varphi_\mu(\mathbf{r}_i)$ des spin-orbitales sur une base de fonctions connues $g_\lambda(\mathbf{r}_i)$ dites fonctions primitives, selon

$$\varphi_\mu(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda=1}^N \alpha_\lambda^\mu g_\lambda(\mathbf{r}). \quad (2.21)$$

La résolution des équations SCF consiste alors à trouver les coefficients $\{\alpha_\lambda^\mu\}$ ainsi que les énergies E_μ . Dans la pratique, on utilise le logiciel de chimie quantique GAMESS-US [Schmidt *et al.* 1993]. Les fonctions primitives peuvent être de type Slater ou de type gaussien. Cependant, la plupart des logiciels de chimie quantique se basent sur l'utilisation de fonctions gaussiennes permettant une évaluation quasi analytique des intégrales biélectroniques, optimisant de fait le temps de calcul. On forme généralement à partir des gaussiennes primitives des gaussiennes dites contractées

$$G_\lambda(\mathbf{r}) = \sum_{\eta} d_\eta^\lambda g_\eta(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

qui ne sont rien d'autre que des combinaisons linéaires des gaussiennes primitives tendant à reproduire le plus fidèlement possible, tout en minimisant l'effort numérique, les orbitales

atomiques. Les orbitales moléculaires (MO) sont finalement une combinaison linéaire de $\{G_\lambda\}$, soit

$$\varphi_\mu(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda=1}^N c_\lambda^\mu G_\lambda(\mathbf{r}). \quad (2.23)$$

Injectant alors (2.22) et (2.23) dans le potentiel de Hartree $V^{d,(N-1)}$ défini en (2.18), on obtient finalement :

$$V^{d,(N-1)}(\mathbf{r}_i) = \underbrace{\sum_{\substack{\mu=1 \\ \mu \neq \lambda}}^N}_{\text{MO}} \underbrace{\sum_{\lambda} \sum_{\nu}}_{\text{contractées}} c_\lambda^\mu c_\nu^\mu \underbrace{\sum_{\eta} \sum_{\theta}}_{\text{primitives}} d_\eta^\lambda d_\theta^\nu \underbrace{\int g_\eta(\mathbf{r}_j) \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|} g_\theta(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j}_I. \quad (2.24)$$

Les coefficients $\{C_\lambda^\mu\}$ et $\{d_\eta^\lambda\}$ résultant du calcul (HF ou DFT) sont issus de GAMESS-US, il nous reste donc à évaluer l'intégrale biélectronique I . Les gaussiennes primitives utilisées sont de type cartésien

$$g_\eta(\mathbf{r}) = \mathcal{N}_\eta x^{n_\eta} y^{l_\eta} z^{n_\eta} e^{-\alpha_\eta r^2}. \quad (2.25)$$

Se basant sur les travaux de [Boys 1950], [Taketa *et al.* 1966] ont établi une procédure semi-analytique pour calculer les intégrales biélectroniques de la forme $\langle g_{\eta_1}(\mathbf{r}_1) g_{\eta_2}(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | g_{\theta_1}(\mathbf{r}_1) g_{\theta_2}(\mathbf{r}_2) \rangle_{\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2}$. Ici, l'intégrale I ne comprend que l'intégration sur une des variables électroniques. S'inspirant des travaux de [Taketa *et al.* 1966], on a alors établi une forme semi-analytique de I que l'on détaille en annexe B.

II. 2 Développement multipolaire du potentiel

Comme usuellement dans le cadre CTMC, les équations d'Hamilton (2.11) sont résolues en coordonnées cartésiennes, ce qui conduit à

$$\begin{cases} \frac{\partial r_i(t)}{\partial t} = p_i(t) \\ \frac{\partial p_i(t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial r_i} (V_{tot}(\mathbf{r}) + V_{int}(\mathbf{r}, t)) \end{cases} \quad (2.26)$$

où $r_i \equiv \{x, y, z\}$ et $p_i \equiv \{p_x, p_y, p_z\}$. Sachant que la dynamique classique est invariante par rapport à la jauge utilisée, on utilise $V_{int} = \mathbf{r} \cdot \mathbf{F}$, si bien que $\frac{\partial}{\partial r_i} V_{int} = F_i$ où $F_i \equiv \{F_x, F_y, F_z\}$. On a de plus pour le potentiel de la cible $V_{tot}(\mathbf{r}) = V_{eN}(\mathbf{r}) + V^{d,(N-1)}(\mathbf{r})$ où $V_{eN}(\mathbf{r}) = \sum_j^M \frac{-Z_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|}$; aussi, de façon immédiate : $\frac{\partial}{\partial r_i} V_{eN}(\mathbf{r}) = \frac{Z_j(\mathbf{r}_i - R_{ji})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|^3}$ où $R_{ji} =$

$\{R_{jx}, R_{jy}, R_{jz}\}$. Les équations d'Hamilton s'écrivent donc finalement

$$\begin{cases} \frac{\partial r_i(t)}{\partial t} = p_i(t) \\ \frac{\partial p_i(t)}{\partial t} = -F_i - \sum_{j=1}^M \frac{Z_j(r_i - R_{ji})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|^3} - \frac{\partial V^{d,(N-1)}(\mathbf{r})}{\partial r_i}. \end{cases} \quad (2.27)$$

Sachant que l'évaluation numérique de $V^{d,(N-1)}(\mathbf{r})$ est coûteuse en temps de calcul, on ne peut raisonnablement calculer le potentiel $V^{d,(N-1)}(\mathbf{r})$ en tout point \mathbf{r} définissant la trajectoire de tout électron élément de la statistique CTMC. Il semble donc naturel d'évaluer le potentiel d'Hartree $V^{d,(N-1)}(\mathbf{r})$ sur une grille cartésienne fixe utilisant des pas (éventuellement ajustables) Δx , Δy et Δz et d'interpoler ensuite en trois dimensions en tout point \mathbf{r} définissant la trajectoire électronique. Outre le fait que cette interpolation est aussi très coûteuse numériquement, ce choix n'est pas judicieux. En effet, quand bien même les pas Δx , Δy et Δz sont très petits, $V^{d,(N-1)}(\mathbf{r})$ peut présenter des pics centrés sur les noyaux où restent attachés des électrons passifs. L'interpolation tridimensionnelle est alors fort imprécise, ce qui peut entièrement fausser la propagation des trajectoires. On illustre ceci dans la figure 2.2 pour une trajectoire électronique inhérente à un électron de la HOMO de la molécule d'eau (H_2O) non perturbée où l'on remarque qu'apparaît un processus d'ionisation factice lorsque l'électron passe au voisinage de l'atome d'oxygène sur lequel restent attachés des électrons ($1s^2, 2s^2$) passifs, et où donc $V^{d,(N-1)}$ varie fortement.

On opte alors pour un développement multipolaire du potentiel sur les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$ qui forment une base complète et orthonormée. De fait, ce développement est entrepris uniquement pour le terme d'Hartree $V^{d,(N-1)}$, mais sera généralisé au potentiel total $V_{tot}(\mathbf{r}) = V_{eN}(\mathbf{r}) + V^{d,(N-1)}(\mathbf{r})$ par la suite. On a :

$$\begin{cases} V_{tot}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l V_{tot}^{(lm)}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \\ Y_l^m(\theta, \varphi) = C_{lm} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \end{cases} \quad (2.28)$$

où $P_l^m(\theta)$ sont les fonctions de Legendre définies pour $\theta \in [0, \pi]$ et $C_{lm} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}}$ est le facteur de normalisation des harmoniques.

On calcule alors en amont du développement multipolaire $V_{tot}(\mathbf{r})$ sur une grille sphérique définie par les pas Δr , $\Delta \theta$ et $\Delta \varphi$. Dans la pratique, $\Delta \theta = \Delta \varphi = 0.5^\circ$, ce qui est suffisamment petit pour pouvoir décrire la variation tridimensionnelle des potentiels associés à toutes les molécules considérées dans ce travail. Le pas radial Δr n'est quant à lui pas uniforme : Δr est faible au voisinage des positions nucléaires ($\Delta r = 0.01$ u.a. typiquement), et plus grand (typiquement 0.1-0.5 u.a.) lorsque l'on s'éloigne de ces derniers. $V(\mathbf{r})$

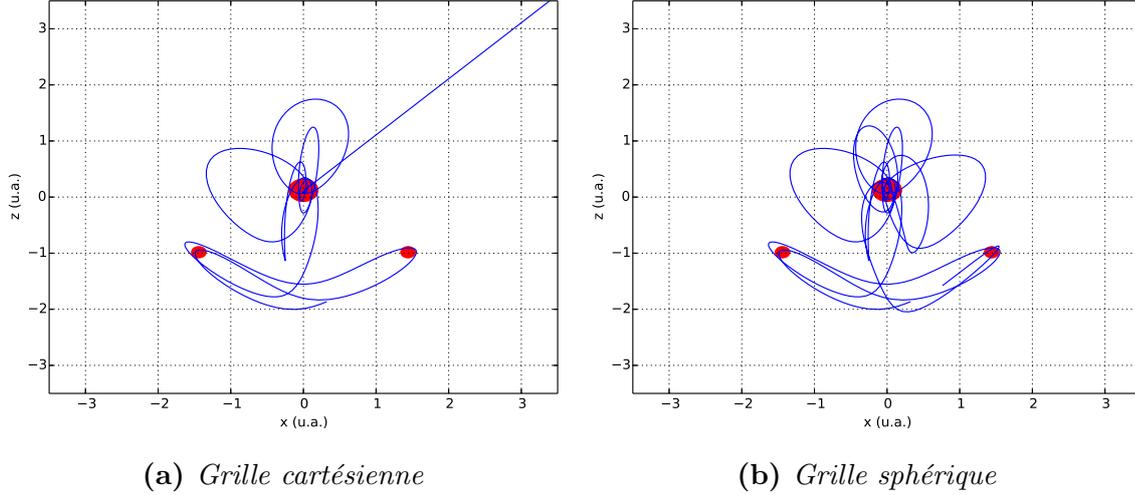


Figure 2.2 – Différence de trajectoires électroniques relatives à un électron de la HOMO de H_2O non perturbée lorsque le potentiel $V_{\text{tot}}(\mathbf{r})$ entrant dans les équations d’Hamilton est calculé dans une grille cartésienne (a) ou sphérique (b) : dans la base cartésienne, lorsque l’on se rapproche des centres atomiques, l’interpolation tridimensionnelle de $V_{\text{tot}}(\mathbf{r})$ est inexacte si bien que l’on assiste à un phénomène d’ionisation factice ; a contrario, en utilisant un développement multipolaire sphérique de $V_{\text{tot}}(\mathbf{r})$, la trajectoire reste stationnaire (son énergie est conservée tout au long de la propagation), de façon cohérente avec le fait que la molécule n’est soumise à aucune perturbation extérieure.

étant connue sur la grille sphérique, on obtient les parties radiales par simple projection

$$V_{\text{tot}}^{(lm)}(r) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi V_{\text{tot}}(\mathbf{r}) Y_l^{m*}(\theta, \varphi) \sin \theta \, d\theta d\varphi. \quad (2.29)$$

Le développement multipolaire (2.28) inclut des composantes angulaires jusqu’au moment maximal l_{max} , suffisamment grand afin que la décomposition soit convergée. De plus, le développement multipolaire est bâti sur une grille s’étendant jusqu’au rayon maximal r_{max} au-delà duquel le comportement asymptotique des parties radiales est atteint, *i.e.* $V_{\text{tot}}^{(lm)}(r \geq r_{\text{max}}) = \mathcal{C}^{(lm)}/r^{l+1}$ où $\mathcal{C}^{(lm)}$ est une constante, si bien que pour $r \geq r_{\text{max}}$, $V_{\text{tot}}^{(lm)}(r)$ est prolongé analytiquement :

$$V_{\text{tot}}^{(lm)}(r \geq r_{\text{max}}) = V_{\text{tot}}^{(lm)}(r_{\text{max}}) \left(\frac{r_{\text{max}}}{r} \right)^{l+1}. \quad (2.30)$$

On illustre le développement multipolaire de $V_{\text{tot}}(\mathbf{r})$ dans la figure 2.3 où sont présentées les parties radiales $V_{\text{tot}}^{(lm)}(r)$ dans le cas de la HOMO de H_2O . Seules sont incluses quelques composantes (l, m) avec $m = 0$ par souci de clarté. $V_{\text{tot}}^{(00)}(r)$ correspond à la partie purement isotrope du potentiel ; il a donc le bon comportement asymptotique attendu $V_{\text{tot}}^{(00)}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{=} -\frac{1}{r}$, sachant que la réduction du terme d’interaction à $V_{\text{tot}}^{d,(N-1)}(\mathbf{r})$ induit $V_{\text{tot}}(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{=} -\frac{1}{r}$. Les termes de potentiel $V_{\text{tot}}^{(lm)}(r)$ avec $l > 0$ affinent la description

du potentiel au niveau des noyaux positionnés en $r \neq 0$ et ne contribuent pas pour les grands r . Le développement multipolaire étant une somme infinie, se pose la question de la convergence lors de la description du potentiel. Plus ce dernier s'éloigne d'un aspect sphérique et isotrope, plus la somme permettant de le décrire devra être importante. On comprend alors que dans le cas de molécules, on convergera d'autant plus difficilement que celle-ci est complexe. Le tableau de droite dans la figure 2.3 récapitule les contributions α_{lm} de chaque terme en fonction de son moment l , *i.e.*

$$\alpha_{lm} = \frac{\int_0^{r_{max}} V_{tot}^{(lm)}(r) r^2 dr}{\sum_{lm} \int_0^{r_{max}} V_{tot}^{(lm)}(r) r^2 dr}, \quad (2.31)$$

restreinte au domaine $0 \leq r \leq r_{max}$ avec $r_{max} = 20$ u.a.. La majorité de la représentation du potentiel est comprise dans les premières valeurs de moments $l = 0-3$ qui contribuent à eux seuls à 90% du potentiel. On remarque qu'après le moment $l = 5$, qui correspond à une contribution de 0.93%, la convergence devient relativement lente. Le développement multipolaire du potentiel a été restreint à $l_{max} = 42$, mais on obtient $\sim 96\%$ de la description totale en le restreignant à $l_{max} = 20$.

Il nous faut maintenant réécrire les équations cartésiennes de la dynamique hamiltonienne (2.11) en utilisant le développement multipolaire du potentiel. On utilise alors la transformation des coordonnées sphériques en coordonnées cartésiennes, *e.g.*

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (2.32)$$

qui, appliquée au développement multipolaire du potentiel (2.28), nous donne

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} V_{tot}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \left\{ \sin \theta \cos \varphi P_l^m(\cos \theta) \frac{\partial V_{tot}^{(lm)}(r)}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} V_{tot}^{(lm)}(r) \frac{\partial P_l^m(\cos \theta)}{\partial \theta} \right. \\ \left. - im \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} V_{tot}^{(lm)}(r) P_l^m(\cos \theta) \right\} C_{lm} e^{im\varphi}. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Des formes similaires sont employées pour $\frac{\partial}{\partial y} V_{tot}(\mathbf{r})$ et $\frac{\partial}{\partial z} V_{tot}(\mathbf{r})$. Il est alors clair que les dérivées de $P_{lm}(\cos \theta)$ étant analytiques, il ne nous reste plus qu'à évaluer numériquement $\frac{\partial V_{tot}^{(lm)}(r)}{\partial r}$. On procède alors à une interpolation cubique des termes $V_{tot}^{(lm)}(r)$ précédemment calculés pour évaluer de façon fiable et rapide les dérivées radiales tout au long des trajectoires électroniques. On notera que dès lors que la trajectoire s'échappe au-delà de notre grille radiale restreinte à r_{max} , on utilise pour $V_{tot}^{(lm)}(r)$ la prolongation multipolaire (2.30). Aussi, la précision de l'interpolation cubique nécessite une grille radiale fine ($\Delta r \sim 0.01$ u.a.) au niveau des positions nucléaires où les composantes $V_{tot}^{(lm)}(r)$

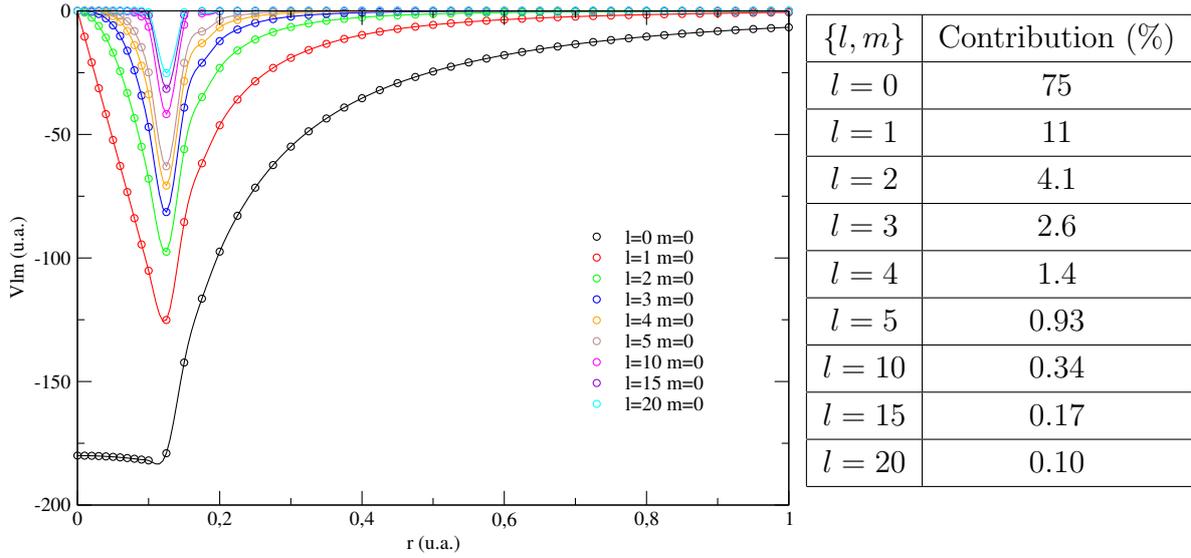


Figure 2.3 – Développement multipolaire du potentiel ressenti par un électron de la HOMO (orbitale la plus haute occupée) de H_2O pour un calcul DFT sans échange. L’origine du référentiel est placée au centre de masse de la molécule et le graphique représente les différentes composantes $V_{tot}^{(lm)}(r)$ du développement multipolaire (2.28). Alors que $V_{tot}^{(00)}(r)$ inclut le comportement (isotrope) asymptotique coulombien, les autres termes de l’expansion multipolaire $V_{tot}^{(lm)}(r)$ pour $l > 0$ représentent la variation du potentiel sur les centres atomiques. Les symboles représentent les points effectivement calculés lors de la projection multipolaire ($\Delta r = 0.01$ u.a. au niveau des centres nucléaires) alors que les lignes correspondent à l’interpolation cubique (spline) des fonctions $V_{tot}^{(lm)}(r)$. Dans le tableau de droite, on reporte la contribution α_l de chaque composante $V_{tot}^{(lm)}(r)$, définie en (2.31) en fonction de son moment orbital. La convergence du développement est atteinte pour $l_{max} = 20$ pour lequel la contribution des termes $V_{tot}^{(l>20,m)}(r)$ représente moins de 0.10%.

varient fortement. On montre dans la figure 2.3 relative à H_2O que $\Delta r = 0.01$ u.a. permet en effet d’interpoler cubiquement et de façon fiable les termes $V_{tot}^{(lm)}(r)$ au niveau des centres nucléaires.

Introduisant les fonctions $\tilde{P}_l^m(\cos \theta)$ et $\tilde{\tilde{P}}_l^m(\cos \theta)$ définies à l’aide des formules de récurrence des fonctions de Legendre [Abramowitz et Stegun 1965]

$$\begin{cases} \tilde{P}_{lm}(\cos \theta) = \frac{\partial}{\partial \theta} P_l^m(\cos \theta) = \frac{1}{2} [P_l^{m+1}(\cos \theta) - (l+m)(l-m+1)P_l^{m-1}(\cos \theta)] \\ \tilde{\tilde{P}}_{lm}(\cos \theta) = \frac{m}{\sin \theta} P_l^m(\cos \theta) = -\frac{1}{2} [P_{l-1}^{m+1} + (l+m+1)(l+m)P_{l-1}^m] \end{cases} \quad (2.34)$$

on obtient, en procédant de manière similaire à (2.32)-(2.33), les dérivées suivant x , y et z , entrant dans les équations d’Hamilton (2.11) définissant l’évolution temporelle des

trajectoires électroniques :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial V_{tot}(\mathbf{r})}{\partial x} = \sum_{lm} \left\{ \sin \theta \cos \varphi P_l^m(\cos \theta) \frac{\partial V_{tot}^{(lm)}(r)}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} V_{tot}^{(lm)}(r) \tilde{P}_l^m(\cos \theta) \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. - i \frac{\sin \varphi}{r} V_{tot}^{(lm)}(r) \tilde{\tilde{P}}_l^m(\cos \theta) \right\} C_{lm} e^{im\varphi} \\ \\ \frac{\partial V_{tot}(\mathbf{r})}{\partial y} = \sum_{lm} \left\{ \sin \theta \sin \varphi P_l^m(\cos \theta) \frac{\partial V_{tot}^{(lm)}(r)}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} V_{tot}^{(lm)}(r) \tilde{P}_l^m(\cos \theta) \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. + i \frac{\cos \varphi}{r} V_{tot}^{(lm)}(r) \tilde{\tilde{P}}_l^m(\cos \theta) \right\} C_{lm} e^{im\varphi} \\ \\ \frac{\partial V_{tot}(\mathbf{r})}{\partial z} = \sum_{lm} \left\{ \cos \theta P_l^m(\cos \theta) \frac{\partial V_{tot}^{(lm)}(r)}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} V_{tot}^{(lm)}(r) \tilde{P}_l^m(\cos \theta) \right\} C_{lm} e^{im\varphi}. \end{array} \right. \quad (2.35)$$

II. 3 Prise en compte du potentiel d'échange électronique

Jusqu'ici les trajectoires électroniques ne sont donc propagées qu'en négligeant l'interaction d'échange entre électrons. Or cette interaction est généralement importante. Aussi au-delà de l'approximation d'Hartree relative au système à $(N - 1)$ électrons, il est possible de prendre en compte l'échange au travers d'un potentiel statique, commun à toutes les orbitales électroniques. En première approximation, nous utilisons l'énergie d'échange d'un gaz homogène d'électrons. Ce modèle est construit en positionnant N électrons dans un volume \mathcal{V} , l'énergie d'échange d'un tel système est connue analytiquement :

$$E_{LDA}^x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r}. \quad (2.36)$$

Le potentiel d'échange dans le cadre de cette approximation de densité locale (LDA) s'établit alors en dérivant (2.36) par rapport à la densité ρ , pour donner :

$$V_{LDA}^x = - \left(\frac{3 \rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (2.37)$$

En 1972, [Slater et Johnson 1972] introduisent un paramètre α dans leur approche statistique de représentation de l'échange donnant lieu au potentiel dit X_α :

$$V_{X_\alpha}^x(\mathbf{r}) = -\frac{3}{2} \alpha \left(\frac{3 \rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (2.38)$$

Posant $\alpha = 2/3$, on retrouve alors la description LDA standard, alors que [Slater 1951] suggère initialement d'utiliser $\alpha = 1$. [Schwarz 1972] a par la suite tabulé des valeurs

de α optimisées pour de nombreux atomes de façon à reproduire les énergies des états fondamentaux obtenues par une approche Hartree-Fock standard. On remarque dans ces deux façons de procéder que le terme d'échange électronique est considéré comme un potentiel dépendant uniquement de la densité électronique. Cependant, ces approches sont cohérentes avec les approches quantiques de champ moyen, Hartree-Fock et DFT. Dans la majorité des cas, nous utiliserons le potentiel X_α pour approximer l'énergie d'échange électronique. Toutefois, l'échange prenant en compte explicitement les N électrons de la molécule, le terme d'Hartree (d'écrantage standard) ne peut être réduit aux $(N - 1)$ électrons inactifs. Il inclut donc maintenant le terme de "self-interaction", donnant pour le potentiel total $V_{tot}(\mathbf{r})$ contrôlant l'évolution électronique :

$$V_{tot}(\mathbf{r}) = V_{eN}(\mathbf{r}) + V^{d,(N)}(\mathbf{r}) + V_{X_\alpha}^x(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

où $V_{eN}(\mathbf{r})$ et $V_{X_\alpha}^x(\mathbf{r})$ sont respectivement définis en (2.13) et (2.38) alors que $V^{d,(N)}(\mathbf{r})$ est défini par

$$V^{d,(N)}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.40)$$

où $\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique totale, incluant les contributions des N électrons de la molécule. Le principal défaut de cette approximation réside donc dans le fait qu'en extrapolant la densité électronique asymptotique par une fonction de type Slater e^{-cr} , le comportement asymptotique du potentiel $V_{tot}(\mathbf{r})$ est exponentiellement décroissant, et non plus coulombien comme il devrait l'être. On montre ceci dans la figure 2.4 relative au terme isotrope $V_{tot}^{(00)}(r)$ issue du développement multipolaire (2.28) du potentiel $V_{tot}(\mathbf{r})$ incluant l'échange X_α avec $\alpha = 0.75$. Pour remédier à ce problème, on utilise une méthode initialement développée pour les atomes [Latter 1955] et qui consiste à forcer le comportement asymptotique coulombien. Dans la pratique, on définit alors $V_{tot}(\mathbf{r})$, avant le développement multipolaire comme :

$$\left\{ \begin{array}{ll} V_{tot}(\mathbf{r}) = -\sum_i \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} + V^{d,(N)}(\mathbf{r}) + V_{X_\alpha}^x(\mathbf{r}) & \text{si } V(\mathbf{r}) < -\frac{1}{r} \\ V_{tot}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{r} & \text{sinon} \end{array} \right. \quad (2.41)$$

selon chaque direction (θ, φ) employée dans le calcul de $V_{tot}(\mathbf{r})$, et partant de $r = r_{max}$ pour tendre vers $r = 0$. Le bon comportement asymptotique coulombien est ainsi assuré.

Cette méthode est dite correction de "*Latter tail*" puisqu'initialement proposée par [Latter 1955]. Dans le cadre de cette thèse, les orbitales $\varphi_\mu(\mathbf{r})$ définissant aussi bien le terme direct $V^{d,(N)}(\mathbf{r})$ que les termes d'échange $V_{LDA}^x(\mathbf{r})$ sont issues aussi bien de calculs DFT qu'HF. On nommera alors ces calculs HF-LDA (ou X_α) et DFT-LDA (ou X_α),

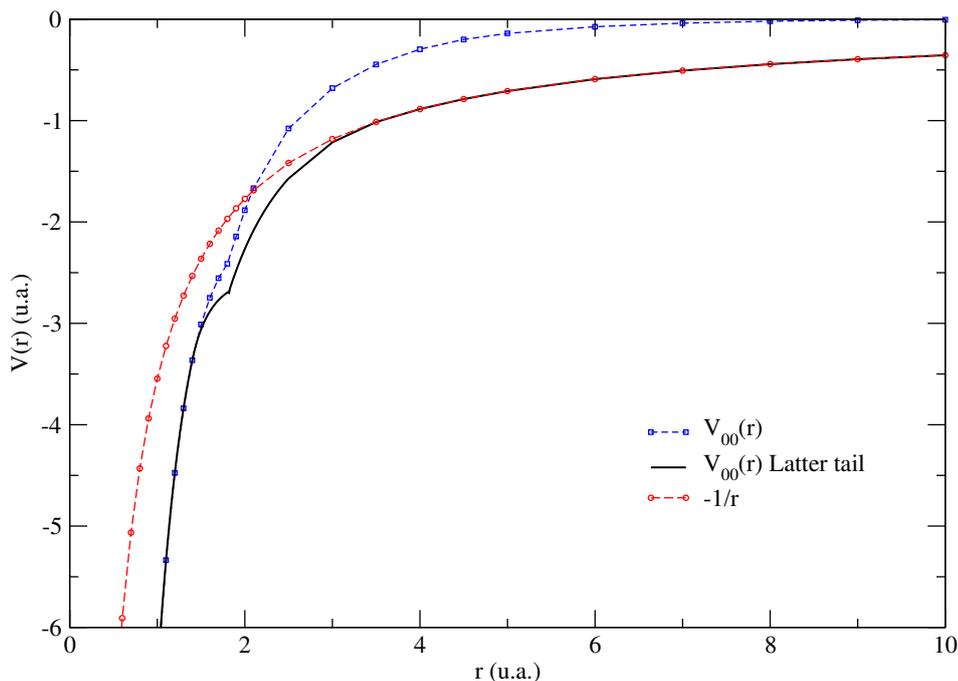


Figure 2.4 – Comportement du terme $V_{tot}^{(00)}(r)$ issu du développement multipolaire du potentiel $V_{tot}(\mathbf{r})$ incluant l'échange X_α dans le cas de la molécule de H_2O . En rouge est illustrée la fonction $-1/r$ qui présente le comportement asymptotique attendu. En bleu on trace le terme $V_{tot}^{(00)}(r)$ du potentiel calculé avec l'échange X_α ($\alpha = 0.75$). En noir, on applique finalement la correction de “Latter tail” afin de donner artificiellement au potentiel calculé un bon comportement loin des positions atomiques.

respectivement. Aussi alors que Schwarz a introduit des valeurs optimisées de α différentes pour chaque atome, nous n'employons qu'une seule valeur globale pour toute la molécule. Nous verrons plus loin que la valeur $\alpha = 0.75$ semble être optimale pour un grand nombre de molécules et d'atomes. Finalement, on notera que l'avantage des potentiels LDA et X_α est qu'ils sont communs à tous les électrons de la molécule, quelque soit l'orbitale qu'il occupe initialement. On rappelle en ce sens que le potentiel $V^{d,(N-1)}(\mathbf{r})$ dépend de chaque orbitale considérée sachant que cette dernière est exclue de la densité du système à $(N-1)$ électrons.

III Distributions initiales

Ayant défini le cadre général de l'approche CTMC ainsi que les diverses approximations de l'interaction biélectronique que nous utiliserons, se pose maintenant la question de la statistique classique de trajectoires électroniques, et en particulier de la définition de la distribution initiale $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t = 0)$ dans l'espace des phases. En mécanique classique,

l'énergie d'une trajectoire électronique stationnaire est donnée par la relation :

$$E(t) = \frac{\mathbf{p}^2(t)}{2} + V_{tot}(\mathbf{r}(t)). \quad (2.42)$$

Contrairement à une approche quantique, l'échelle des énergies classiques d'un électron lié n'est pas quantifiée; on attend cependant que $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t = 0)$ imite au mieux la condition initiale quantique, du moins en densité.

III. 1 Distribution microcanonique

Dans la majorité des calculs CTMC, on associe initialement à toutes les trajectoires électroniques i l'énergie \mathcal{E}_0 de l'orbitale quantique état quantique correspondant à la condition initiale

$$E_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, t = 0) = \mathcal{E}_0, \quad (2.43)$$

bâtissant ainsi une distribution dite microcanonique. Dans la pratique, cette distribution est construite par génération de trajectoires possédant des positions et des moments aléatoirement distribués dans l'espace des phases. On positionne aléatoirement une trajectoire en un point \mathbf{r}_i . Si $V_{tot}(\mathbf{r}_i) < \mathcal{E}_0$, la trajectoire est retenue et on définit alors le module de son impulsion \mathbf{p}_i par $p_i = \sqrt{2(\mathcal{E}_0 - V_{tot}(\mathbf{r}_i))}$. On introduit ensuite deux paramètres aléatoires supplémentaires de façon à définir les coordonnées cartésiennes de \mathbf{p}_i . Les \mathcal{N} trajectoires étant ainsi statiquement localisées dans l'espace des phases, il nous suffit alors de propager ces trajectoires sur un temps relativement long sans aucune perturbation extérieure pour que les trajectoires s'adaptent au potentiel non uniforme et forment notre condition initiale :

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t = 0) = \rho_M(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = C\delta(E(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - \mathcal{E}_0) \quad (2.44)$$

où C est une constante de normalisation permettant d'obtenir $\iint \rho_M(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r}d\mathbf{p} = 1$.

Il est bien connu dans le cas atomique que la distribution microcanonique ρ_M reproduit bien la densité dans l'espace des impulsions mais ne peut reproduire la queue de la distribution spatiale sachant que la barrière de potentiel, confinant le mouvement de l'électron lié, est infranchissable classiquement tandis qu'on a affaire à un effet de peau du côté quantique [Cohen-Tannoudji *et al.* 1980]. Ce confinement spatial limite la reproduction de processus non-adiabatiques impliquant principalement les électrons appartenant à la queue de la distribution spatiale, et donc moins liés au centre nucléaire. Ce problème est très documenté dans le cadre des collisions ion-atome où les processus non-adiabatiques sont l'échange de charge et/ou l'ionisation [Hardie et Olson 1983]. Il en va bien entendu de même pour le processus d'ionisation dans l'interaction laser-matière [Botheron et Pons 2009]. Les limites de la description microcanonique dans le cas atomique apparaissent

de façon similaire dans le cas des molécules. On illustre ceci dans la figure 2.5 relative aux distributions spatiales et de moment associées à la distribution microcanonique de H_2^+ ($1s\sigma_g$), où les protons, distants de $R = 2$ u.a., sont situés sur l'axe z . Les densités classiques de moments transverses, égales comme attendu étant donné l'alignement moléculaire, sont en bon accord avec leurs homologues quantiques. La distribution classique de moment longitudinal, selon p_z , surestime les contributions de grand moment (et sous-estime réciproquement celles de moment faible). Ceci est directement relié au fait que la densité classique spatiale longitudinale exacerbe la localisation électronique autour des centres nucléaires (où les moments longitudinaux sont grands) et ne parvient pas à reproduire exactement la délocalisation quantique entre les protons (voir figure 2.5 (b)). De façon plus importante, et comme énoncé plus haut, on note sur la même figure comment la densité classique microcanonique présente une coupure à $|z| \sim 2.2$ u.a., n'existant pas quantiquement. Cette même coupure est aussi visible sur les distributions classiques transverses de la figure 2.5, même si elle a ici moins d'importance sur les densités de moment correspondantes.

III. 2 Distribution pseudo-Wigner

Nombre de distributions ont alors été proposées pour permettre une meilleure adéquation de la distribution classique avec sa contrepartie quantique, et ainsi améliorer la description de la dynamique électronique [Errea *et al.* 2004a]. Toutes ces améliorations sont basées sur l'observation qu'au sein du nuage électronique associé à un état quantique d'énergie \mathcal{E}_n bien déterminée, l'énergie est en tout point égale à cause du potentiel quantique introduit dans la propagation Bohmienne. Ce dernier étant négligé dans l'approche classique, on a alors affaire à une distribution d'énergie s'étalant bien en deçà et au-delà de \mathcal{E}_n , de fait de $-\infty$ à ∞ formellement. Partant par exemple de la fonction d'onde φ_0 associée à un état quantique, on peut (formellement) bâtir la distribution de Wigner [Wigner 1932] dans l'espace des phases

$$f_w(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2\pi} \int \varphi_0^*(\mathbf{r} - \boldsymbol{\eta}/2) \varphi_0(\mathbf{r} + \boldsymbol{\eta}/2) e^{i\mathbf{p}\boldsymbol{\eta}} d\boldsymbol{\eta} \quad (2.45)$$

qui reproduit exactement, par intégration sur \mathbf{r} ou \mathbf{p} , les densités quantiques d'impulsion et d'espace associées à φ_0 , respectivement. Si on calcule la distribution d'énergie classique (négligeant le potentiel quantique),

$$\rho_w(E) = \iint f_w(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \delta([\mathbf{p}^2/2 + V_{tot}(\mathbf{r})] - E) d\mathbf{r}d\mathbf{p}, \quad (2.46)$$

on constate alors que cette distribution s'étale bien de $-\infty$ à ∞ [Eichenauer *et al.* 1981]. Il n'est donc pas étonnant qu'une distribution classique microcanonique, limitée à $E = \mathcal{E}_0$, ne parvienne pas à bien reproduire la distribution quantique. On pourrait alors simuler

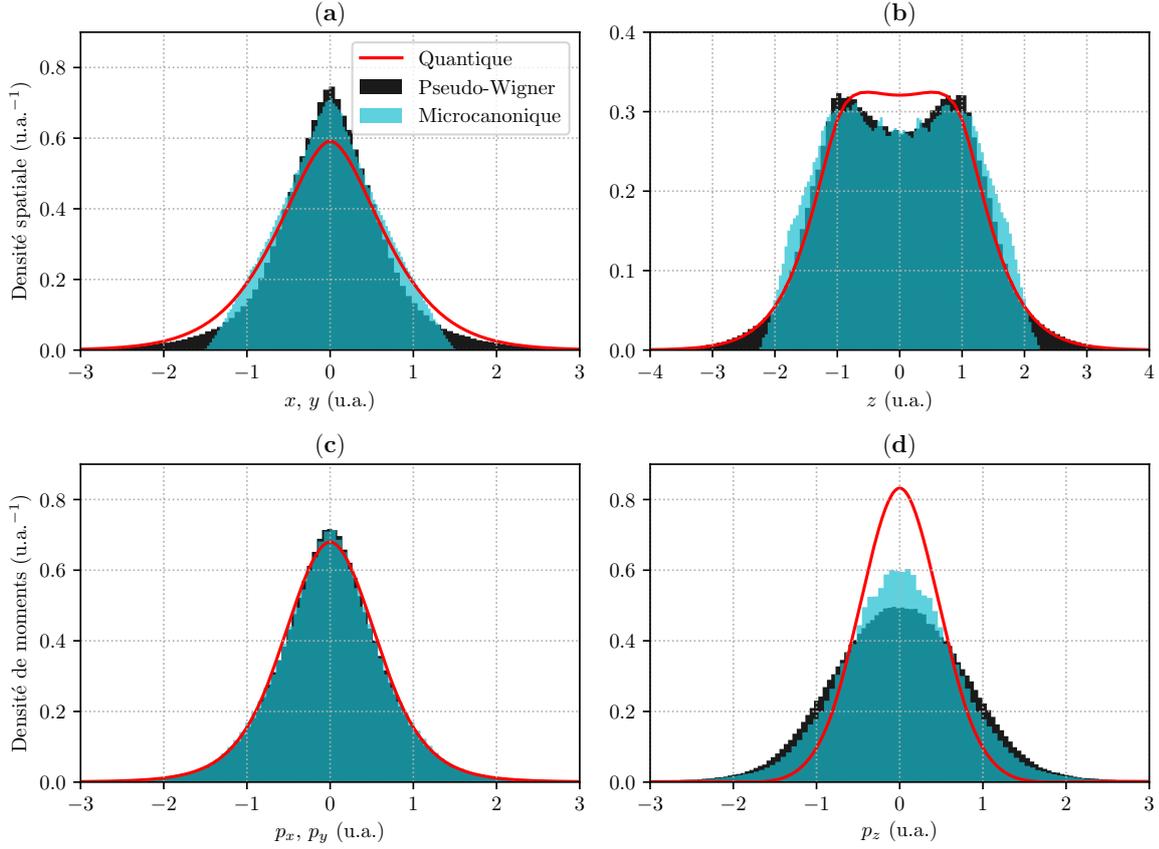


Figure 2.5 – Comparaison des densités électroniques dans les espaces des coordonnées et des impulsions cartésiennes pour H_2^+ ($1\sigma_g$) alignée selon l'axe z : distributions quantiques, classiques microcanoniques et pseudo-Wigner. Les densités transverses, selon x et y ou p_x et p_y sont présentées sur un même graphe puisqu'elles sont égales comme attendu étant donné l'alignement moléculaire. L'approche pseudo-Wigner permet de mieux reproduire l'étalement spatial de la fonction d'onde quantique.

$f_w(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ en bâtissant la distribution classique

$$\rho_w(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_w(E) \rho_M(\mathbf{r}, \mathbf{p}; E) dE \quad (2.47)$$

comme une somme infinie de microcanoniques d'énergie E et de poids $\rho_w(E)$. Mais on comprend alors qu'on ne peut procéder ainsi, sachant qu'on attribue à notre distribution initiale des composantes recouvrant même le continu, tandis que le système non perturbé devrait rester dans l'état stationnaire initial.

On remarque alors généralement qu'il faut procéder à une partition de l'espace des phases classique de façon à reproduire, ou imiter, la notion de quantification des états liés [Rakovic *et al.* 2001]. De fait, l'échelle des énergies classiques négatives est scindée en un ensemble de segments adjacents $[E_n^-, E_n^+]$ généralement centré sur l'énergie quantique \mathcal{E}_n (ou vérifiant $\int_{E_n^-}^{E_n^+} E \rho_w(E) dE = \mathcal{E}_n$), voir *e.g.* [Botheron et Pons 2009; Hardie et Olson

1983; Rakovic *et al.* 2001]. On peut alors bâtir une distribution de Wigner approchée, ou pseudo-Wigner, selon

$$\rho_{\text{pw}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \int_{E_n^-}^{E_n^+} \rho_w(E) \rho_M(\mathbf{r}, \mathbf{p}; E) dE \quad (2.48)$$

qui devrait s'approcher de la distribution quantique, sans toutefois pouvoir la reproduire exactement à cause de la restriction énergétique. Cette approche n'a à ce jour été appliquée qu'à des cas simples (systèmes monodimensionnels [Botheron et Pons 2009] ou atomiques [Eichenauer *et al.* 1981]) et ne peut être extrapolée à des cas moléculaires à cause de la complexité du calcul de $f_w(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ et $\rho_w(E)$, ainsi que de la difficulté à procéder à une partition de l'espace des phases moléculaires. Une première simplification consiste à prendre une version discrétisée de (2.48) :

$$\rho_{\text{pw}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_i \tilde{\rho}_w(E_i) \rho_M(\mathbf{r}, \mathbf{p}; E_i). \quad (2.49)$$

On retrouve alors une forme alternative à la formulation de Wigner, adoptée par bon nombre d'auteurs (voir *e.g.* [Cloux *et al.* 2015; Errea *et al.* 2004a; Hardie et Olson 1983; Higuët *et al.* 2011]). En fait, sans calculer la distribution de Wigner, les coefficients $\tilde{\rho}_w(E_i)$ sont généralement optimisés par une procédure de moindres carrés de façon à ce que les densités classiques $\rho_{\text{pw}}(\mathbf{r}) = \int \rho_{\text{pw}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p}$ et $\rho_{\text{pw}}(\mathbf{p}) = \int \rho_{\text{pw}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r}$ s'approchent au mieux de leur homologue quantique [Cloux *et al.* 2015; Errea *et al.* 2004a; Hardie et Olson 1983; Higuët *et al.* 2011]. Sans même invoquer de procédures d'optimisation, des distributions gaussiennes centrées sur \mathcal{E}_n , ou même uniformes, avec $E_n^\pm = \mathcal{E}_n \pm \Delta E_n$, ont même été proposées. Il s'est avéré que ces dernières formes, de loin les plus simples, conduisent à des densités très semblables à celles issues d'un traitement plus élaboré (de type pseudo-Wigner). Nous avons donc choisi de suivre l'approche la plus simple. Nous utilisons donc une distribution ρ_{pw} que nous continuerons de nommer *pseudo-Wigner*, qui consiste en une somme uniforme de distributions microcanoniques dont la valeur moyenne sur l'échelle des énergies donne bien \mathcal{E}_0 , l'énergie quantique de l'orbitale liée sur laquelle se trouve initialement l'électron. On notera que l'on ne procède pas à la somme discrète comme explicité dans l'équation (2.49) mais utilisons la version continue intégrale

$$\rho_{\text{pw}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \mathcal{N} \int_{E_n^-}^{E_n^+} \rho_M(\mathbf{r}, \mathbf{p}, E) dE \quad (2.50)$$

où \mathcal{N} est un facteur de normalisation tel que $\iint \rho_{\text{pw}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = 1$. E_n^- et E_n^+ sont définis comme suit : si \mathcal{E}_n est l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO), on définit alors

$$E_n^\pm = \mathcal{E}_n \pm \Delta E_n \quad \text{avec} \quad \Delta E_n = \frac{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_{n-1}}{2} \quad (2.51)$$

où \mathcal{E}_{n-1} correspond à l'énergie de l'avant dernière orbitale moléculaire occupée (HOMO-1). Ensuite, de façon à respecter la partition de l'espace des phases en segments adjacents ne se recouvrant pas, on définit alors pour les orbitales moléculaires de cœur (d'énergie quantique \mathcal{E}_{n-i} avec $i = 1, \dots, n-1$)

$$E_{n-i}^{\pm} = \mathcal{E}_{n-i} \pm \Delta E_{n-i} \quad \text{avec} \quad \Delta E_{n-i} = \mathcal{E}_{n-i} - E_{n-i+1}^{-}. \quad (2.52)$$

De manière générale, on note qu'on ne tient pas compte de la symétrie des orbitales occupées.

Reprenons pour exemple la molécule monoélectronique de H_2^+ , pour laquelle l'unique orbitale moléculaire occupée est, dans l'état fondamental, l'orbitale $1\sigma_g$ d'énergie $\mathcal{E}_n = -1.1026$ u.a.. HOMO-1 n'existant pas dans le cas monoélectronique, on considère alors que la borne supérieure E_n^+ correspond à l'énergie de dissociation de H_2^+ en $\text{H} + \text{H}^+$, $E_n^+ = -0.5$ u.a.; la borne inférieure correspondante E_n^- sera alors déterminée de façon à garantir $\int E \rho_{\text{pw}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = \mathcal{E}_n$, soit donc selon la répartition uniforme de poids microcanoniques :

$$\left| \begin{array}{l} E_n^+ = -0.5 \text{ u.a.} \\ E_n^- = -1.7052 \text{ u.a.} \end{array} \right. \quad (2.53)$$

Bien que la correspondance des distributions classiques et quantiques dans l'espace des phases ne soit pas aussi parfaite que dans le cas d'un étalement non restreint, l'utilisation de la distribution pseudo-Wigner améliore nettement la description de la densité électronique par rapport à la seule distribution microcanonique. Dans les figures 2.5 (a) et (b) représentant la densité électronique dans l'espace des configurations, on observe la surestimation classique de l'attraction nucléaire. Cependant, les électrons se trouvant sur les bords de la distribution, et donc moins soumis à l'attraction nucléaire, sont bien mieux représentés par la distribution pseudo-Wigner que par la distribution microcanonique. Or ce sont ces trajectoires qui jouent un rôle majeur dans la dynamique électronique d'ionisation. Les densités de moment relatives à la distribution pseudo-Wigner sont comparables à leurs homologues microcanoniques, restant en relatif bon accord avec les densités quantiques. Finalement, il faut mentionner que l'étalement en énergie ΔE inhérent à la distribution pseudo-Wigner a un effet important sur la représentation de la dynamique d'ionisation en champ fort qui se produit par effet tunnel (cet effet étant d'ailleurs relié à l'amélioration de la représentation des queues de distributions quantiques). En effet il a été montré dans les descriptions bohmiennes [Botheron et Pons 2010] et de Wigner quantique [Wang *et al.* 2009] que l'effet tunnel n'apparaît pas vraiment comme une traversée de barrière. Dans ces deux approches, l'énergie des trajectoires quantiques inclut un terme de potentiel quantique (introduit pour le cas bohmien) et il se trouve que les trajectoires correspondantes à l'effet tunnel passent au-dessus de la barrière à cause de l'augmentation du potentiel quantique qui se produit lorsque la trajectoire approche de

la barrière statique. La distribution d'énergie quantique présente alors une largeur ΔE au cours de la dynamique de transition (alors qu'elle était initialement piquée en \mathcal{E}_0 avant interaction). Dans un traitement purement classique, le terme quantique n'existe pas mais on comprend qu'un élargissement initial ΔE , compatible avec la distribution de Wigner, permet d'imiter la dynamique quantique en autorisant une partie des trajectoires à avoir une énergie $E > \mathcal{E}_0$ de façon à ce qu'elles puissent surmonter la barrière statique lors de la propagation, et ainsi approcher la description d'un effet tunnel quantique. L'amélioration apportée à la description de la probabilité d'ionisation par effet tunnel, propre à la distribution pseudo-Wigner, peut être observée dans [Botheron et Pons 2009].

IV Illustration de molCTMC-QUEST pour la formation du paquet de retour

Nous avons donc jusqu'ici introduit le formalisme molCTMC permettant de décrire l'ionisation et la propagation des trajectoires ionisées dans le continu, ainsi que les approches quantiques utilisées pour obtenir le potentiel ionique de la cible guidant ces trajectoires. Notre but étant, comme décrit au début du chapitre 2, d'obtenir le paquet électronique de retour $\rho(E, \hat{k})$ définissant le spectre HHG selon (2.1). Avant une mise en pratique extensive (présenté dans la partie III), on propose ici d'illustrer brièvement le fonctionnement et des résultats typiques de l'approche.

On considère la molécule de H_2O , figée dans sa géométrie d'équilibre. Le potentiel $V_{tot}(\mathbf{r})$ de la cible est de type X_α avec “*Latter tail*”, défini en (2.38) avec $\alpha = 0.75$. Les orbitales définissant les termes direct et d'échange X_α biélectroniques sont issues de calcul HF, si bien que $V_{tot}(\mathbf{r}) = V_{tot}^{HF-X_\alpha}(\mathbf{r})$. On se propose d'observer la formation du paquet de retour $\rho(E, \hat{k})$ relatif à l'ionisation primaire d'un électron élément de l'orbitale HOMO-1. On considère un champ laser polarisé linéairement, de longueur d'onde $\lambda = 1.2 \mu\text{m}$, et on restreint nos calculs à une impulsion sinusoïdale de 1.25 cycles de temps, ce qui, selon la discussion du chapitre 1, est assez long pour observer les contributions des trajectoires courtes et longues. L'intensité maximale de l'impulsion laser est $I = 3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Nous avons introduit qualitativement la formation de $\rho(E, \hat{k})$ en termes de trajectoires classiques dans la figure 2.1. Ici, la description est quantitative : la distribution initiale électronique $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t = 0)$ dans l'espace des phases est une distribution pseudo-Wigner $\rho_{pw}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$, avec $E_{n-1}^+ = -13.88 \text{ eV}$ et $E_{n-1}^- = -16.27 \text{ eV}$ conformément à (2.50)-(2.52). L'énergie des trajectoires (suivant la répartition uniforme des distributions microcanoniques entre E_{n-1}^- et E_{n-1}^+) est aléatoire et la statistique classique inclut 10^7 trajectoires alors propagées selon (2.35).

On rappelle qu'une trajectoire est considérée comme contribuant au processus HHG, si après avoir été ionisée, elle revient, guidée par le champ, entrer de nouveau dans la

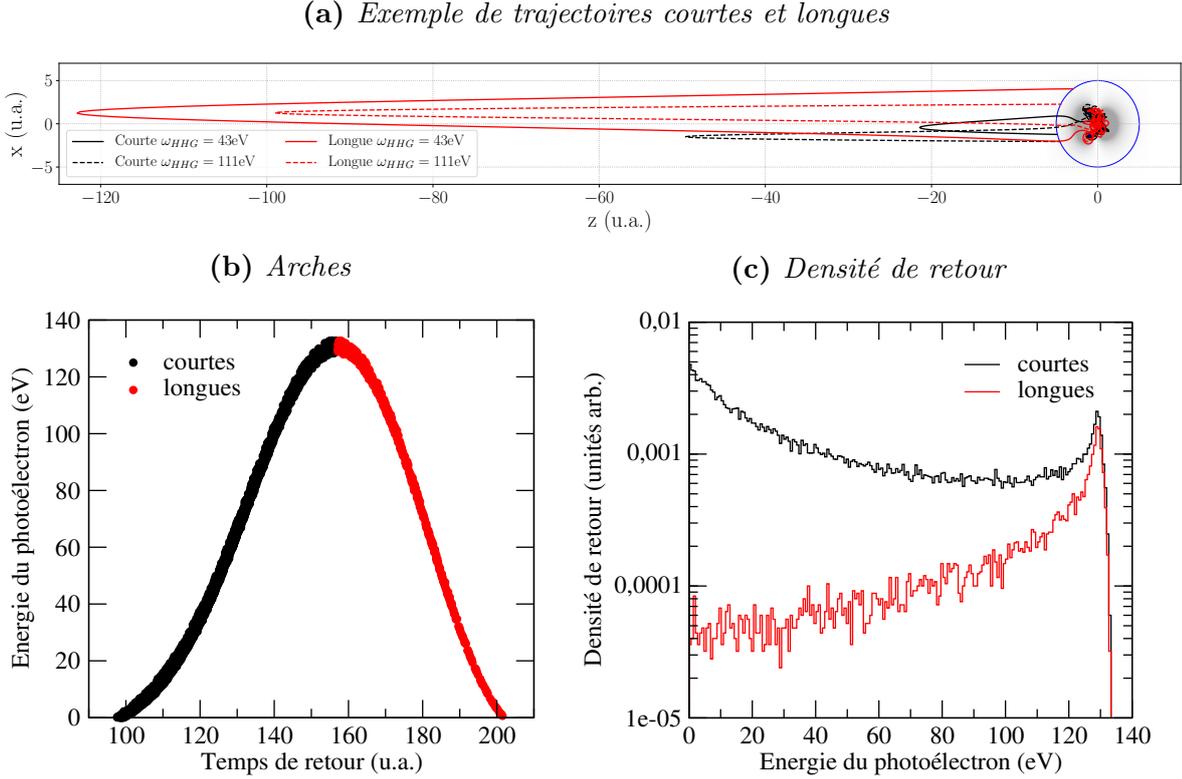


Figure 2.6 – Illustration de la partie molCTMC classique pour le processus d'ionisation puis de retour sur cible d'électrons issus de l'orbitale HOMO-1 de H_2O . L'impulsion laser est de longueur d'onde $\lambda = 1.2 \mu\text{m}$ et d'intensité $I = 3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Dans la figure (a) sont illustrées les trajectoires électroniques courtes et longues menant à la génération d'harmoniques d'énergies $\omega_{HHG} = 43 \text{ eV}$ et $\omega_{HHG} = 111 \text{ eV}$ respectivement. Dans la figure (b) on représente l'énergie des N_{ret} trajectoires électroniques recombinantes en fonction de leurs temps de retour, faisant apparaître les arches courtes et longues caractéristiques du processus HHG. Enfin dans la figure (c), on construit les paquets de retour statistiques nécessaires au calcul du spectre harmonique, différenciant les contributions courtes et longues.

sphère de photorecombinaison centrée sur la cible. Une trajectoire est ionisée au temps t_i si elle respecte simplement $E(t_i) = \mathbf{p}^2/2 + V_{tot}^{HF-X\alpha}(\mathbf{r}(t_i)) > 0$ alors que $E(t_i - \Delta t) < 0$, où Δt est le pas d'intégration temporel des équations d'Hamilton. Le rayon de la sphère de recombinaison est ici fixé à $r_{sphere} = 5 \text{ u.a.}$, englobant ainsi la densité électronique relative à l'orbitale HOMO-1. Le temps t_r de recombinaison correspond au moment où la trajectoire revient dans la sphère ; la nature classique de l'approche molCTMC permet de différencier de façon évidente les trajectoires courtes et longues à un même signal harmonique ω_{HHG} (voir figure 1.2).

On illustre dans la figure 2.6 (a) les contributions de trajectoires courtes et longues à la génération de photons de fréquence $\omega_{HHG} = 43 \text{ eV}$ en traits pleins et $\omega_{HHG} = 111 \text{ eV}$ en traits discontinus. On remarque, comme attendu par les modèles *simpleman* et SFA, que le chemin parcouru par les trajectoires courtes est d'autant plus long que ω_{HHG}

est grand. A l'inverse, le chemin parcouru par les trajectoires longues est d'autant plus court que ω_{HHG} est grand. On rappelle en ce sens (voir figure 1.2) que la distinction entre trajectoires courtes et longues n'a plus de sens à la coupure $\omega_{HHG} = 3.17 U_p + 1.3 I_p$ où U_p est l'énergie pondéromotrice de l'impulsion laser, et I_p le potentiel d'ionisation de la cible ($I_p = -\mathcal{E}_0$). Ceci est d'ailleurs évident dans la figure 2.6 (b) où, après avoir collecté toutes les trajectoires recombinantes d'énergie $E(t_r)$ au temps t_r tel que $E(t_r) + I_p = \omega_{HHG}$, on peut les placer dans le plan (t_r, ω_{HHG}) de façon à retrouver les arches caractéristiques des contributions courtes et longues. Dénombrant alors ces trajectoires au sein de la statistique totale de $\mathcal{N} = 10^7$ trajectoires, on peut finalement représenter les paquets électroniques de recombinaison $\rho_{ret}(\omega_{HHG})$, intégrés sur toutes les directions $\hat{k} \equiv \hat{p}$ de photorecombinaison, en fonction de ω_{HHG} . Les résultats sont présentés dans la figure 2.6 (c). On note que la contribution des trajectoires courtes est supérieure à celle des trajectoires longues. Ceci se comprend par le fait que plus une trajectoire est longue, plus sa dispersion latérale est grande, si bien qu'elle a une chance moindre de revenir dans la sphère de recombinaison. C'est d'ailleurs pour cela que de façon cohérente avec les trajectoires typiques de la figure 2.6 (a), $\rho_{ret}(\omega_{HHG})$ décroît lorsque ω_{HHG} croît pour les trajectoires courtes et que $\rho_{ret}(\omega_{HHG})$ augmente avec ω_{HHG} pour les trajectoires longues.

Nous reviendrons dans la partie III sur une caractérisation plus avancée des paquets de retour harmoniques. Mais avant cela, il nous faut maintenant présenter notre approche de calcul du taux de photorecombinaison associé à toute trajectoire revenant à t_r dans la sphère de photorecombinaison avec l'énergie $E(t_r) = \omega_{HHG} - I_p$ et dans la direction \hat{k} .

Chapitre 3

Recombinaison quantique moléculaire – molQUEST

Il nous reste donc maintenant à calculer le taux de recombinaison de chaque électron recombinant dans son état initial. Dans la pratique, la plupart des résultats expérimentaux et théoriques s'attachent à décrire le phénomène inverse : la photoionisation. Dans ce processus, c'est le photon qui interagit avec la cible et induit l'ionisation d'un électron qui est alors projeté dans le continu. Étant un processus de premier ordre, la règle d'or de Fermi permet de calculer le taux de photoionisation induit par un laser dont l'axe de polarisation est $\boldsymbol{\varepsilon}$ selon [Bransden et Joachain 2003]

$$\mathcal{P}_{\text{PI}}(\mathbf{k}) = \frac{\pi}{2} k |\langle \Psi_{\mathbf{k}}^- | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | \varphi_0 \rangle|^2 \quad (3.1)$$

où φ_0 est l'état initial et $\Psi_{\mathbf{k}}^-$ l'état stationnaire de forme entrante décrivant l'électron éjecté avec le vecteur d'onde \mathbf{k} . On notera que ce dernier est ici normalisé sur l'échelle des vecteurs d'onde de façon à ce que $\langle \Psi_{\mathbf{k}}^- | \Psi_{\mathbf{k}'}^- \rangle = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$. Aussi, le taux (3.1) est exprimé dans l'approximation dipolaire électrique en jauge des longueurs. Utilisant la relation entre la pulsation ω du photon incident et l'énergie du photoélectron émis $\omega = I_p + k^2/2$, on peut de façon alternative exprimer $\mathcal{P}_{\text{PI}}(\mathbf{k})$ en jauge des vitesses

$$\mathcal{P}_{\text{PI}}^{(v)}(\mathbf{k}) = \frac{\pi}{2} \frac{k}{\omega^2} |\langle \Psi_{\mathbf{k}}^- | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla | \varphi_0 \rangle|^2. \quad (3.2)$$

La section efficace différentielle est reliée au taux de transition par $\frac{d\sigma_{\text{PI}}}{d\Omega_{\mathbf{k}}}(k, \Omega_{\mathbf{k}}) = \frac{\mathcal{P}_{\text{PI}}(\mathbf{k})}{\mathcal{F}_{\text{PI}}}$ où $\mathcal{F}_{\text{PI}} = \frac{c}{8\pi\omega}$ est le flux de photons incident. On a alors :

$$\frac{d\sigma_{\text{PI}}}{d\Omega_{\mathbf{k}}}(k, \Omega_{\mathbf{k}}) = 4\pi^2 \frac{k\omega}{c} |\langle \Psi_{\mathbf{k}}^- | \mathbb{D} | \varphi_0 \rangle|^2 \quad (3.3)$$

où $\mathbb{D} = \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}$ en jauge des longueurs tandis que $\mathbb{D} = \frac{-i}{\omega} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla$ en jauge des vitesses. On peut user du principe de microréversibilité pour relier les processus de photoionisation et de photorecombinaison en reversant l'écoulement du temps ($t \rightarrow -t$). Cela conduit, comme

pour les coefficients d'Einstein, à la relation de balance détaillée “*detailed balancing*” liant les sections efficaces de photoionisation et de photorecombinaison [Bransden et Joachain 2003] :

$$\frac{d\sigma_{\text{PR}}}{d\Omega_{\mathbf{k}}}(k, \Omega_{\mathbf{k}}) = \frac{\omega^2}{k^2 c^2} \frac{d\sigma_{\text{PI}}}{d\Omega_{\mathbf{k}}}(k, \Omega_{\mathbf{k}}). \quad (3.4)$$

Connaissant alors $\frac{d\sigma_{\text{PR}}}{d\Omega_{\mathbf{k}}}$, on en déduit simplement de taux de photorecombinaison $\mathcal{P}_{\text{PR}}(\mathbf{k})$ en remarquant que le flux d'électrons incidents est $\mathcal{F}_{\text{PR}} = \frac{k}{8\pi^3}$ (puisque $\Psi_{\mathbf{k}}^-$ est normalisé sur l'échelle des vecteurs d'onde), par $\mathcal{P}_{\text{PR}}(\mathbf{k}) = \mathcal{F}_{\text{PR}} \frac{d\sigma_{\text{PR}}}{d\Omega_{\mathbf{k}}}$. Cependant, dans le cas de la recombinaison, l'état initial est l'état stationnaire de diffusion à caractère sortant tandis que l'état final est l'état lié φ_0 . On obtient alors

$$\mathcal{P}_{\text{PR}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega^3}{c^3} |\langle \varphi_0 | \mathbb{D} | \Psi_{\mathbf{k}}^+ \rangle|^2 \quad (3.5)$$

et on notera que $|\langle \varphi_0 | \mathbb{D} | \Psi_{\mathbf{k}}^+ \rangle|^2 = |\langle \Psi_{\mathbf{k}}^- | \mathbb{D} | \varphi_0 \rangle|^2$. L'évaluation du taux \mathcal{P}_{PR} requiert donc le calcul préalable de l'élément de matrice dipolaire $\langle \Psi_{\mathbf{k}}^- | \mathbb{D} | \varphi_0 \rangle$ menant à la génération d'harmoniques polarisées suivant $\boldsymbol{\varepsilon}$. Comme évoqué dans l'introduction de cette section, ce calcul est difficile à cause de la nature multicentrique de la cible considérée. Nous détaillons donc ci-après notre approche et plus particulièrement l'obtention de l'état initial φ_0 et la construction de l'état stationnaire de diffusion $\Psi_{\mathbf{k}}^-$.

I Fonction électronique liée

Travaillant dans un cadre à un électron actif, φ_0 n'est rien d'autre que la partie spatiale de la spin-orbitale u_0 de laquelle part l'électron par ionisation (où sur laquelle se recombine l'électron de retour dans le cadre molCTMC-QUEST). N'incluant pas de terme relativiste, et plus particulièrement le couplage spin-orbite, le spin se conserve dans les deux processus : $\Psi_{\mathbf{k}}^\pm$ est de même spin que u_0 . On a déjà évoqué que nous obtenons φ_0 par résolution des équations d'Hartree-Fock ou Konh-Sham en utilisant le code de chimie quantique GAMESS-US [Schmidt *et al.* 1993]. Selon (2.23) et (2.24), $\varphi_0(\mathbf{r})$ est alors une combinaison linéaire de gaussiennes $g_\eta(\mathbf{r})$ centrées sur les divers noyaux de la molécule

$$\varphi_0(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} c_{\lambda}^{\mu} G_{\lambda}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} c_{\lambda}^{\mu} \sum_{\eta} d_{\eta}^{\lambda} g_{\eta}(\mathbf{r}). \quad (3.6)$$

Dans la pratique, le calcul du dipôle $\langle \Psi_{\mathbf{k}}^- | \mathbb{D} | \varphi_0 \rangle$ se fait en coordonnées sphériques, comme usuellement en physique atomique et moléculaire. Aussi, et de façon similaire à la méthode suivie pour le potentiel moléculaire, on reconstruit l'état fondamental (3.6) à partir des données $\{c_{\lambda}^{\mu}, d_{\eta}^{\lambda}\}$ fournies par GAMESS-US sur une grille étendue de coordonnées sphé-

riques $\{r_i, \theta_i, \varphi_i\}$. On développe alors φ_0 sur la base complète des harmoniques sphériques

$$\varphi_0(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \varphi_{0lm}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (3.7)$$

où φ_{0lm} est simplement obtenue en projetant $\varphi_0(\mathbf{r})$ sur $Y_l^m(\theta, \varphi)$

$$\varphi_{0lm}(r) = \langle Y_l^m | \varphi_0 \rangle_{\theta, \varphi}. \quad (3.8)$$

La grille en r est adaptée à la géométrie nucléaire considérée, *i.e.* elle est plus dense au niveau des centres atomiques. Concernant θ et φ , on a typiquement une grille discrétisée avec $\Delta\theta = \Delta\varphi = 0.5^\circ$. De façon à illustrer la convergence typique du développement de $\varphi_0(\mathbf{r})$, on présente dans la figure 3.1 les différents termes $\varphi_{0lm}(r)$ relatifs à l'orbitale HOMO-1 de H_2O . Seuls quelques termes pour $m = 0$ sont présentés par souci de clarté, les termes avec $m \neq 0$ n'apportant pas de contribution notable en géométrie C_{2v} avec l'axe x parallèle à H-H. Sachant que les orbitales φ_0 sont normales, on peut jauger l'importance d'une contribution au travers de

$$\mathcal{C}_{lm} = \int_0^\infty r^2 |\varphi_{lm}(r)|^2 dr \quad (3.9)$$

sachant que $\sum_{lm} \mathcal{C}_{lm} = 1$. Les contributions $\sum_m \mathcal{C}_{lm}$ sont reportées dans le tableau de la figure 3.1 dans la cas de l'orbitale HOMO-1 de H_2O , avec une origine du référentiel centrée en O. On remarque qu'à la différence du potentiel, le développement (3.6) converge beaucoup plus rapidement, les contributions avec $l > 2$ sont typiquement inférieures à 1%. On comprend aussi que la contribution \mathcal{C}_{00} , relative à une distribution isotrope, soit relativement faible à cause de la molécularisation du nuage électronique s'étendant sur les centres H de la molécule. La contribution prépondérante est \mathcal{C}_{10} , et ceci serait encore accentué avec \mathcal{C}_{11} et \mathcal{C}_{1-1} dans le cas de la HOMO de H_2O qui est quasi exclusivement constituée de l'orbitale $2p_y$ de O. Comme dans le cas du potentiel, on remarque que le terme $\varphi_{00}(r)$ ne contribue qu'à la description purement isotropique à laquelle viennent s'ajouter des termes de $l > 0$ de façon à bien décrire l'orbitale au niveau des noyaux atomiques.

II Etat stationnaire de diffusion

La notion d'état de diffusion est fondamentale en théorie des collisions où un faisceau de particules considérées comme libres vient heurter une cible. Il est clair que la photorecombinaison n'est rien d'autre que la collision d'un électron sur un cœur moléculaire. On schématise dans la figure 3.2 un tel processus de diffusion, en considérant dans un premier temps que le cœur moléculaire est neutre si bien que l'interaction électron cœur décroît plus vite que $1/r$ à l'infini. On a alors dans la zone asymptotique initiale, lorsque $t \rightarrow -\infty$,

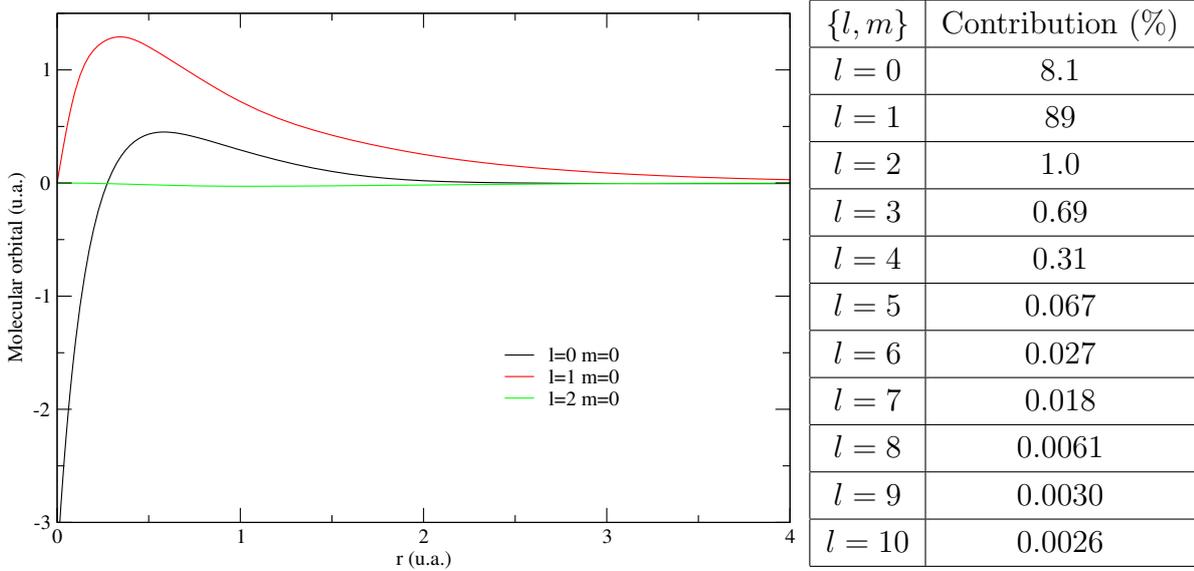


Figure 3.1 – Développement multipolaire de l'orbitale moléculaire HOMO-1 de H_2O . Les courbes de gauche représentent les différentes composantes $\varphi_{0lm}(r)$ définies en (3.8). Ici ne sont illustrés que les trois premiers termes, les autres étant de trop faible amplitude. Dans le tableau de droite on reporte les contributions (3.9) de chaque $\varphi_{0lm}(r)$ au développement. On considère l'expansion comme convergée pour $l_{max} = 5$; on remarquera une convergence beaucoup plus rapide que dans le cas du potentiel.

une onde plane se propageant dans la direction \hat{k} . Les fronts d'onde plans viennent heurter le cœur moléculaire vers $t = 0$; il s'ensuit une déformation des fronts d'onde représentés au travers d'une diffusion d'ondes sphériques dont la structure est conforme à la source de potentiel moléculaire, généralement non isotrope et non sphérique, $V_{tot}(\mathbf{r})$. Le temps s'écoulant encore, on a un état final de collision où les fronts d'onde plans initiaux semblent séparés des fronts d'ondes sphériques sortants résultants de la diffusion. Nous pourrions donc écrire, dans la limite de potentiels $V(\mathbf{r})$ tel que $rV(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{=} 0$,

$$\Psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}, t) \underset{t \rightarrow \infty}{=} \sqrt{\frac{1}{8\pi^3}} \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + f^+(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \right) \quad (3.10)$$

où on discerne la partie des fronts d'onde transmis et les ondes sphériques diffusées non isotropiquement selon l'amplitude de diffusion $f^+(\theta, \varphi)$. L'indice (+) marque le fait que les ondes diffusées sont sortantes de la zone de collision. De plus, si on décrit ce processus de collision en utilisant les fonctions propres du hamiltonien total, la notion de temps n'est plus essentielle puisque les fonctions propres, ainsi que le processus de diffusion, sont stationnaires. La condition asymptotique temporelle (3.10) devient alors une condition asymptotique spatiale

$$\Psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{=} \sqrt{\frac{1}{8\pi^3}} \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + f^+(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \right). \quad (3.11)$$

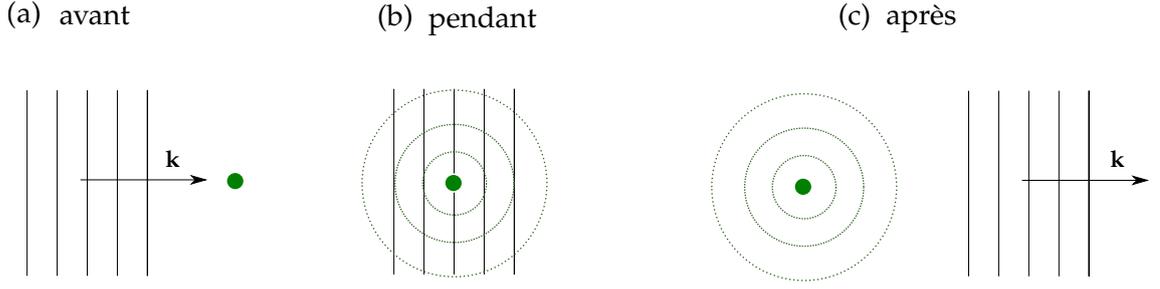


Figure 3.2 – Illustration de la diffusion dans le cas d'un cœur ionique neutre : avant la collision (a), une onde plane, de vecteur d'onde \mathbf{k} , se dirige vers la zone d'action du potentiel. Pendant la collision (b), il y a diffusion de l'onde incidente sur la cible et des ondes sphériques divergentes ou convergentes apparaissent. Après la collision (c), on se retrouve dans la partie asymptotique avec la partie de l'onde plane incidente transmise et les ondes sphériques générées lors de l'interaction avec le cœur diffusant.

On comprend donc qu'une onde incidente sur une source de potentiel est toujours sujette à un processus de diffusion indépendant du temps. L'équation (3.11) représente ainsi la condition initiale du processus de photorecombinaison décrit de façon stationnaire. Dans le cas où le cœur ionique est chargé, on modifie alors (3.11) de façon à rendre compte de la portée infinie du potentiel coulombien

$$\Psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{=} \sqrt{\frac{1}{8\pi^3}} \left(e^{i[\mathbf{k}\mathbf{r} + (Z/k)\ln(r-z)]} + f^+(\theta, \varphi) \frac{e^{i[kr - (Z/k)\ln(r+z)]}}{r} \right) \quad (3.12)$$

où Z est la charge du cœur ionique. Le cas de photoionisation étant compris comme le processus inverse de la photorecombinaison, obtenue par inversion de temps $t \rightarrow -t$, on observe alors naturellement que les ondes sphériques sortantes de (3.12) prennent un caractère entrant, si bien que

$$\Psi_{\mathbf{k}}^-(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{=} \sqrt{\frac{1}{8\pi^3}} \left(e^{i[\mathbf{k}\mathbf{r} + (Z/k)\ln(r-z)]} + f^-(\theta, \varphi) \frac{e^{-i[kr - (Z/k)\ln(r+z)]}}{r} \right). \quad (3.13)$$

II. 1 Développement en ondes partielles

Imaginons maintenant le cas où l'on connaîtrait non pas \mathbf{k} mais l'énergie E , le moment cinétique orbital l et sa projection m sur un axe de quantification \hat{z} , de l'onde incidente. Cette dernière est donc une onde sphérique coulombienne de la forme

$$\psi_{lm}^{coul}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{2ikr} e^{i(kr - \frac{l\pi}{2} + \omega_c)} Y_l^m(\boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{r}}) \quad (3.14)$$

où $\omega_c = -(Z/k) \ln(2kr) + \sigma_l$, avec $\sigma_l = \arg \Gamma[l+1 - i(Z/k)]$ le déphasage coulombien relatif à l'interaction de l'électron avec un ion moléculaire de charge Z . La diffusion sur le potentiel moléculaire sphérique engendre une distorsion de l'onde incidente. Les nombres quantiques $\{l, m\}$ n'étant plus de bons nombres quantiques dans la région interne du potentiel, la distorsion se traduit par l'apparition d'ondes sphériques de moments $\{l', m'\} \neq \{l, m\}$. Dans le cas d'une onde totale à caractère entrant, on a alors asymptotiquement

$$\psi_{klm}^-(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{=} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{2ikr} \sum_{l'm'} \left(e^{i(kr - \frac{l'\pi}{2} + \omega_c)} \delta_{ll'} \delta_{mm'} - e^{-i(kr - \frac{l'\pi}{2} + \omega_c)} S_{ll'mm'}^* \right) Y_{l'}^{m'}(\Omega_{\mathbf{r}}) \quad (3.15)$$

où \mathbf{S} est une matrice complexe unitaire assimilable à une amplitude de diffusion sphérique. Elle traduit l'interaction de chaque onde partielle $\{l, m\}$ avec le cœur ionique, induisant l'apparition d'ondes (ici entrantes) de moments $\{l', m'\}$. On notera que si le potentiel est sphérique, comme dans un cas atomique, les moments $\{l, m\}$ sont de bons nombres quantiques tout au long de l'interaction si bien que la matrice \mathbf{S} est diagonale : $S_{ll'mm'} = S_{lm} \delta_{ll'} \delta_{mm'}$. Pour k (et donc l'énergie $E = k^2/2$) fixé, les fonctions sphériques complexes (3.15) forment une base complète. L'état stationnaire $\Psi_{\mathbf{k}}^-$ peut alors être développé dans cette base pour obtenir ce que l'on appelle communément le développement en ondes partielles

$$\Psi_{\mathbf{k}}^-(\mathbf{r}) = \sum_{lm} a_{lm}^- \psi_{klm}^-(\mathbf{r}) \quad (3.16)$$

étant alors sous entendu que $\psi_{klm}^-(\mathbf{r})$ est une composante partielle, de l et m fixée asymptotiquement, de $\Psi_{\mathbf{k}}^-$. Les coefficients a_{lm}^- du développement sont obtenus en utilisant les expressions équivalentes (3.13) et (3.16) de $\Psi_{\mathbf{k}}^-$. D'une part, injectant l'expression (3.15) dans (3.16), on obtient :

$$\Psi_{\mathbf{k}}^-(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{=} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{2ikr} \sum_{lm} a_{lm}^- \sum_{l'm'} \left(e^{i(kr - \frac{l'\pi}{2} + \omega_c)} \delta_{ll'} \delta_{mm'} - e^{-i(kr - \frac{l'\pi}{2} + \omega_c)} S_{ll'mm'}^* \right) Y_{l'}^{m'}(\Omega_{\mathbf{r}}). \quad (3.17)$$

Revenant à l'expression (3.13) de $\Psi_{\mathbf{k}}^-$ et utilisant le développement en ondes partielles bien connu de l'onde stationnaire coulombienne

$$e^{i[\mathbf{k}\mathbf{r} + (Z/k) \ln(r-z)]} = \frac{1}{2ikr} \sum_{lm} i^l e^{-i\sigma_l} Y_l^{m*}(\Omega_{\mathbf{k}}) \left(e^{i(kr - \frac{l\pi}{2} + \omega_c)} - e^{-i(kr - \frac{l\pi}{2} + \omega_c)} \right) Y_l^m(\Omega_{\mathbf{r}}) \quad (3.18)$$

on a de façon identique à (3.17)

$$\begin{aligned} \Psi_{\mathbf{k}}^{-}(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{=} & \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{2ikr} \sum_{lm} i^l e^{-i\sigma_l} Y_l^{m*}(\boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{k}}) \left(e^{i(kr - \frac{l\pi}{2} + \omega_c)} - e^{-i(kr - \frac{l\pi}{2} + \omega_c)} \right) Y_l^m(\boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{r}}) \\ & + \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} f^{-}(\theta, \varphi) \frac{e^{-i[\mathbf{k}\mathbf{r} - (Z/k)\ln(r+z)]}}{r}. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Identifiant les termes en e^{ikr} dans (3.17) et (3.19), on obtient alors :

$$a_{lm}^{-} = i^l e^{-i\sigma_l} Y_l^{m*}(\boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{k}}) \quad (3.20)$$

si bien que

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{-}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} i^l e^{-i\sigma_l} \psi_{klm}^{-}(\mathbf{r}) Y_l^{m*}(\boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{k}}). \quad (3.21)$$

Si on s'intéresse à l'état stationnaire à caractère sortant $\Psi_{\mathbf{k}}^{+}$, état initial de la photo-recombinaison, un raisonnement similaire au précédent donne :

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{+}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} i^l e^{i\sigma_l} \psi_{klm}^{+}(\mathbf{r}) Y_l^{m*}(\boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{k}}). \quad (3.22)$$

II. 2 Amplitude de diffusion dans l'espace réel : passage à la matrice \mathbf{K}

Le vecteur densité de courant radial de probabilité associé aux ondes diffusées de $\Psi_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r})$ est $\mathbf{j}_{\mathbf{r}} = \pm k\hat{\mathbf{r}}$ comme attendu dans les processus de diffusion sortant et entrant, respectivement. Ces ondes sont complexes, mais on peut chercher leurs équivalents réels, bien que le courant de probabilité radial associé soit alors nul. La différenciation entre entrant et sortant n'a alors plus de sens et on définit :

$$\psi_{klm}(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{=} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{kr} \sum_{l'm'} \left(\sin \left[kr - \frac{l'\pi}{2} + \omega_c \right] \delta_{l'l} \delta_{m'm'} + \cos \left[kr - \frac{l'\pi}{2} + \omega_c \right] K_{ll'mm'} \right) Y_{l'}^{m'}(\boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{r}}) \quad (3.23)$$

où le premier terme correspond à une onde incidente régulière de moments $\{l, m\}$ bien définis asymptotiquement, alors que le deuxième correspond aux ondes irrégulières de moments $\{l', m'\} \neq \{l, m\}$ issues de la diffusion sur le potentiel non sphérique. L'amplitude de diffusion est ici encodée dans la matrice \mathbf{K} réelle et symétrique. On comprend intuitivement la symétrie de cette matrice sachant que si la diffusion engendre une onde de moments $\{l_2, m_2\}$ à partir de $\{l_1, m_1\}$, il est logique d'engendrer $\{l_1, m_1\}$ à partir de $\{l_2, m_2\}$ dans les mêmes proportions. On peut relier la matrice \mathbf{K} à la matrice \mathbf{S} précédemment introduite comme suit. Introduisant des formes vectorielles et matricielles où

Ψ est le vecteur composé des fonctions ψ_{lm} de l'équation (3.23), \mathcal{S} et \mathcal{C} sont de façon similaire les vecteurs sinus et cosinus apparaissant dans (3.23), \mathbf{I} la matrice identité, la forme vectorielle de (3.23) est :

$$\Psi = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{kr} (\mathcal{S} \cdot \mathbf{I} + \mathcal{C} \cdot \mathbf{K}). \quad (3.24)$$

Introduisant dans cette expression les formes complexes de \mathcal{S} et \mathcal{C} , on obtient facilement

$$\Psi = \frac{1}{2i} \frac{1}{kr} \frac{1}{(2\pi)^3} (\mathbf{I} + i\mathbf{K}) \left[e^{i(kr - \frac{l\pi}{2} + \omega_c)} \mathbf{I} - e^{-i(kr - \frac{l\pi}{2} + \omega_c)} \frac{\mathbf{I} - i\mathbf{K}}{\mathbf{I} + i\mathbf{K}} \right]. \quad (3.25)$$

Par identification avec l'état stationnaire entrant (3.15), on observe alors que

$$\mathbf{S} = \frac{\mathbf{I} + i\mathbf{K}}{\mathbf{I} - i\mathbf{K}}, \quad (3.26)$$

et le terme entre crochets dans (3.25), multiplié par $\frac{1}{2ikr8\pi^3}$, n'est alors rien d'autre que la forme vectorielle de Ψ^- , si bien que

$$\Psi^- = (\mathbf{I} + i\mathbf{K})^{-1} \Psi, \quad (3.27)$$

soit sous forme explicite,

$$\psi_{klm}^-(\mathbf{r}) = \sum_{l'm'} (\mathbf{I} + i\mathbf{K})_{ll'mm'}^{-1} \psi_{kl'm'}(\mathbf{r}). \quad (3.28)$$

On obtient de la même façon pour la forme sortante

$$\psi_{klm}^+(\mathbf{r}) = - \sum_{l'm'} (\mathbf{I} - i\mathbf{K})_{ll'mm'}^{-1} \psi_{kl'm'}(\mathbf{r}). \quad (3.29)$$

Il nous faut donc maintenant calculer explicitement les états réels $\psi_{klm}(\mathbf{r})$ pour tout \mathbf{r} , ainsi que la matrice \mathbf{K} dans la zone asymptotique selon (3.23), de façon à obtenir les ondes partielles $\psi_{klm}^\pm(\mathbf{r})$ selon (3.28) et (3.29), et enfin les états stationnaires de diffusion $\Psi_{\mathbf{k}}^\pm(\mathbf{r})$ selon (3.21) et (3.22) à tout \mathbf{r} .

II. 3 Obtention des fonctions réelles du continu moléculaire : problème multi-canal

Les fonctions d'onde $\psi_{klm}(\mathbf{r})$ sont solutions de l'équation aux valeurs propres

$$H\psi_{klm}(\mathbf{r}) = E\psi_{klm}(\mathbf{r}) \quad (3.30)$$

où, pour une géométrie nucléaire fixée, $H = -1/2\nabla^2 + V_{tot}(\mathbf{r})$ et $E = k^2/2$ est l'énergie électronique du système ionisé. Conformément à l'apparition d'ondes diffusées de moments

$\{l', m'\}$ différents des moments asymptotiques initiaux $\{l, m\}$, on cherche $\psi_{klm}(\mathbf{r})$ sous la forme

$$\psi_{klm}(\mathbf{r}) = \sum_{l'm'} \varphi_{ll'mm'}(r) Y_{l'}^{m'}(\Omega_{\mathbf{r}}) \quad (3.31)$$

mathématiquement justifiée par le fait que les harmoniques sphériques forment une base complète et orthonormée. De façon à simplifier les notation on écrira par la suite $\varphi_{ll'mm'}(\mathbf{r}) \equiv \varphi_{ll'mm'}(r)$. Introduisant les parties radiales réduites

$$\chi_{ll'mm'}(r) = r\varphi_{ll'mm'}(r), \quad (3.32)$$

on utilise l'expression du laplacien en coordonnées sphériques,

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{r^2}, \quad (3.33)$$

où L est l'opérateur de moment cinétique tel que $L^2 Y_m^l = l(l+1)Y_m^l$, ainsi que le développement multipolaire (2.28) de $V_{tot}(\mathbf{r})$ pour obtenir les équations radiales réduites couplées

$$\sum_{l'm'} \left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l'(l'+1)}{r^2} + k^2 \right) \chi_{ll'mm'}(r) Y_{l'}^{m'}(\Omega_{\mathbf{r}}) = 2 \sum_{l''m''} \sum_{l'm'} V_{tot}^{(l''m'')} (r) Y_{l''}^{m''}(\Omega_{\mathbf{r}}) \chi_{ll'mm'}(r) Y_{l'}^{m'}(\Omega_{\mathbf{r}}). \quad (3.34)$$

Projetant angulairement cette équation sur l'harmonique $Y_l^m(\Omega_{\mathbf{r}})$ et utilisant la propriété d'orthonormalité des harmoniques sphériques

$$\int d\Omega_{\mathbf{r}} Y_{l'}^{m'*}(\Omega_{\mathbf{r}}) Y_l^m(\Omega_{\mathbf{r}}) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (3.35)$$

on obtient alors

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 \right) \chi_{llmm}(r) = 2 \sum_{l'm'} \chi_{ll'mm'}(r) V_{tot}^{(l'mm')}(r) \quad (3.36)$$

où

$$V_{tot}^{(l'mm')}(r) = \sum_{l''m''} V_{tot}^{(l''m'')} (r) \int Y_l^{m*} Y_{l''}^{m''} Y_{l'}^{m'} d\Omega_{\mathbf{r}} \quad (3.37)$$

et l'intégrale angulaire est donnée par les symboles 3-J de Wigner [Rose 1995]

$$\int Y_l^{m*} Y_{l''}^{m''} Y_{l'}^{m'} d\Omega_{\mathbf{r}} = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l'''+1)(2l''+1)(2l'+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l & l'' & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l'' & l' \\ -m & m'' & m' \end{pmatrix}. \quad (3.38)$$

Nous devons donc résoudre le système d'équations radiales réduites couplées (3.36). Ce problème est dit problème multi-canal à cause du couplage des moments $\{l, m\}$ qui disparaît dès lors que l'on a affaire à un potentiel central (atomique) où $V_{l'm'm'}(r) = V_{lm}(r)\delta_{l'l'}\delta_{mm'}$ si bien que $\chi_{l'm'm'}(r) = \chi_{lm}(r)\delta_{l'l'}\delta_{mm'}$.

Il faut cependant noter que le développement multipolaire de $V_{tot}(\mathbf{r})$ sur les harmoniques sphériques peut de façon générale conduire à des composantes angulaires $V_{tot}^{(lm)}$ complexes, si bien que le système d'équations radiales réduites couplées (3.36) à résoudre peut être complexe. Préférant rester dans l'espace réel par souci de simplicité, on définit alors les ondes partielles $\tilde{\psi}_{klm}(\mathbf{r})$ dans l'espace réel en les décomposant sur la base des harmoniques sphériques réelles :

$$\tilde{\psi}_{klm}(\mathbf{r}) = \sum_{l'm'} \frac{\tilde{\chi}_{l'm'm'}}{r} \mathbb{Y}_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) \quad (3.39)$$

où

$$\left\{ \begin{array}{ll} \mathbb{Y}_l^m(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[Y_l^{|m|}(\theta, \varphi) + Y_l^{|m|*}(\theta, \varphi) \right] & \text{pour } m > 0 \\ \mathbb{Y}_l^0(\theta, \varphi) = Y_l^0(\theta, \varphi) & \text{pour } m = 0 \\ \mathbb{Y}_l^m(\theta, \varphi) = -\frac{i}{\sqrt{2}} \left[Y_l^{|m|}(\theta, \varphi) - Y_l^{|m|*}(\theta, \varphi) \right] & \text{pour } m < 0. \end{array} \right. \quad (3.40)$$

Introduisant la matrice T de passage des harmoniques complexes aux harmoniques réelles telles que $[\mathbb{Y}] = [T][Y]$ (et dont les éléments sont donnés par (3.40)), on construit alors la matrice de potentiel réelle liant les harmoniques réelles sur la base de la matrice de potentiel complexe définie en (3.37) comme

$$\tilde{V}_{tot}^{(l'm'm')}(r) = \sum_{m_1} \sum_{m_2} T_{mm_1}^* V_{tot}^{(l'm_1m_2)}(r) T_{m'm_2}, \quad (3.41)$$

soit sous la forme matricielle $[\tilde{V}] = [T^\dagger][V][T]$ sachant que T est unitaire. On a alors à résoudre le système d'équations radiales réduites réel :

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 \right) \tilde{\chi}_{llmm}(r) = 2 \sum_{l'm'} \tilde{\chi}_{l'm'm'}(r) \tilde{V}_{tot}^{(l'm'm')}(r). \quad (3.42)$$

Dès lors que nous voudrions repasser à la décomposition complexe en ondes partielles, il nous suffira d'appliquer la transformation inverse $T^{-1} \equiv T^\dagger$, soit :

$$\psi_{klm}(\mathbf{r}) = \sum_{m'} [T^\dagger]_{mm'} \tilde{\psi}_{klm'}(\mathbf{r}). \quad (3.43)$$

Dans tout ce qui suit, nous omettrons par souci de clarté le tilde sur toutes les fonctions inhérentes aux harmoniques sphériques réelles. Tous les calculs se feront explicitement dans cette base, sauf indication contraire.

II. 4 Résolution numérique : Algorithme de Numerov renormalisé

Il est commode d'écrire l'équation (3.36) sous la forme d'un système d'équations différentiel matriciel :

$$\left[\mathbf{I} \frac{d^2}{dr^2} + \mathbf{Q}(r) \right] \boldsymbol{\chi}(r) = 0 \quad (3.44)$$

où $\boldsymbol{\chi}(r)$ est la matrice contenant les parties radiales réduites $\chi_{ll'mm'}(r)$, les colonnes étant définies par $\{l, m\}$ et les lignes par $\{l', m'\}$. $\mathbf{Q}(r)$ est la matrice

$$\mathbf{Q}(r) = 2 \left[E\mathbf{I} - \mathcal{V}(r) \right] \quad (3.45)$$

avec $\mathcal{V}(r)$ la matrice d'éléments $\mathcal{V}_{ll'mm'}(r) = V_{tot}^{(ll'mm')}(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \delta_{ll'mm'}$.

Plusieurs méthodes existent pour résoudre les problèmes de diffusion multi-canal. Ces méthodes étant toutes numériques, une attention particulière sera portée à la difficulté de programmation nécessaire à leur mise en œuvre ainsi qu'à leur efficacité en termes de temps de calcul. Nous introduisons ici deux méthodes (des plus efficaces) développées par [Johnson 1977].

La première méthode est appelée "*Méthode de la dérivée logarithmique*" en cela qu'elle redéfinit l'équation radiale matricielle (3.44) en termes de dérivée logarithmique de la fonction d'onde [Johnson 1977]. Cette méthode, relativement facile à programmer, ne donne cependant pas directement accès à la fonction d'onde. Une autre solution développée par Johnson est l'algorithme de Numerov renormalisé [Johnson 1978]. Ce dernier semble montrer dans des cas prototypiques [Johnson 1977] un léger avantage d'un point de vue numérique et donne directement la fonction d'onde recherchée dans sa forme matricielle.

Nous utiliserons donc la méthode de Numerov renormalisée pour résoudre le système (3.44). L'échelle de coordonnées radiales r est discrétisée en un ensemble de points r_n équidistants de h , avec $n \in \{0, N\}$. Si $r_0 = 0$, $r_N = r_{max} \geq 20$ u.a. typiquement ; aussi $h \sim 0.01$ u.a.. On notera χ_n la matrice χ évaluée au point r_n , soit $\chi_n \equiv \chi(r_n)$.

L'algorithme de Numerov est basé sur le développement de Taylor de la fonction χ

$$\chi_{n+1} = \chi(r_n + h) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{h^k}{k!} \chi_n^{(k)} \quad (3.46)$$

où $\chi_n^{(k)}$ est la $k^{\text{ième}}$ dérivée de χ au point r_n . Evaluant alors

$$\frac{1}{2} \left[\chi_{n+1} + \chi_{n-1} \right] = \chi_n + \frac{1}{2} h^2 \chi_n^{(2)} + \frac{1}{4!} h^4 \chi_n^{(4)} + \frac{1}{6!} h^6 \chi_n^{(6)} + \dots \quad (3.47)$$

et, pour la double dérivée

$$\frac{1}{2} \left[\chi_{n+1}^{(2)} + \chi_{n-1}^{(2)} \right] = \chi_n^{(2)} + \frac{1}{2} h^2 \chi_n^{(4)} + \frac{1}{4!} h^4 \chi_n^{(6)} + \dots \quad (3.48)$$

on obtient par l'opération $\frac{h^2}{12} \times (3.48) - (3.47)$ et en négligeant les termes d'ordre supérieur à 4 :

$$\frac{h^2}{24} \left[\chi_{n+1}^{(2)} + \chi_{n-1}^{(2)} \right] - \frac{1}{2} [\chi_{n+1} + \chi_{n-1}] = \frac{5}{12} \chi_n^{(2)} - \chi_n. \quad (3.49)$$

Selon le système initial (3.44), $\chi_n^{(2)} = 2[\mathcal{V}_n - E]\chi_n$. Aussi, après avoir introduit

$$\mathbf{T}_n = 2[\mathcal{V}_n - E] \frac{h^2}{12} \quad (3.50)$$

on arrive à partir de (3.49) à la formule de récurrence de base de la méthode de Numerov

$$[\mathbf{I} - \mathbf{T}_{n+1}]\chi_{n+1} - [2\mathbf{I} + 10\mathbf{T}_n]\chi_n + [\mathbf{I} - \mathbf{T}_{n-1}]\chi_{n-1} = 0. \quad (3.51)$$

Définissant la matrice \mathbf{F} tel que

$$\mathbf{F}_n = [\mathbf{I} - \mathbf{T}_n]\chi_n \quad (3.52)$$

on obtient finalement la formulation compacte

$$\mathbf{F}_{n+1} - \mathbf{U}_n \mathbf{F}_n + \mathbf{F}_{n-1} = 0 \quad (3.53)$$

où $\mathbf{U}_n = (\mathbf{I} - \mathbf{T}_n)^{-1}(2\mathbf{I} + 10\mathbf{T}_n)$. Le tour de force de l'algorithme de Johnson, conduisant à la renormalisation de l'approche Numerov, consiste à introduire la matrice de rapport \mathbf{R} entre les itérations de \mathbf{F} selon :

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{F}_{n+1} \mathbf{F}_n^{-1}. \quad (3.54)$$

Un premier aspect de ce tour de force est numérique ; substituant \mathbf{R} dans l'équation (3.53), on obtient une relation de récurrence à deux termes qui constitue la formule de base de l'algorithme de Numerov renormalisé

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{U}_n - \mathbf{R}_{n-1}^{-1}. \quad (3.55)$$

De plus, les éléments de \mathbf{R} restent proches de 1 pour autant que le pas h garde une valeur raisonnable. La propagation de \mathbf{R} est alors très stable numériquement. Le deuxième aspect est d'ordre physique : χ peut diverger de façon exponentielle dans les zones classiquement interdites où le terme centrifuge $l(l+1)/r^2$ est très grand (soit l grand et r faible), ce qui rend son évaluation directe problématique numériquement. L'introduction du rapport \mathbf{R} permet de contourner ce problème efficacement.

Dans la pratique, on part de $r_0 = 0$ où $\chi_0 \equiv 0$, induisant $\mathbf{F}_0 = 0$ selon (3.52). Il s'ensuit que $\mathbf{R}_0^{-1} \equiv 0$ puisque $\chi_1 \neq 0$ et $\mathbf{F}_1 \neq 0$, si bien que $\mathbf{R}_0 \equiv \infty$ selon (3.54). On propage alors \mathbf{R} en utilisant la récurrence (3.55). \mathbf{R}_{n-1} étant connu, on en déduit la matrice \mathbf{F}_n au point r_n suivant en inversant (3.54)

$$\mathbf{F}_n = \mathbf{R}_{n-1} \cdot \mathbf{F}_{n-1}. \quad (3.56)$$

Bien entendu, cette évaluation n'est pas possible en r_1 sachant que $\mathbf{R}_0 \equiv \infty$. En ce point, on pose alors directement

$$\chi_{ll'mm'}(r_1) = r_1^{l+1} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (3.57)$$

sans introduire de constante sachant que nous normaliserons les fonctions d'ondes réduites χ au dernier point r_N (asymptotique) de la grille selon la condition attendue (3.23). Connaissant χ_1 , on évalue \mathbf{F}_1 avec (3.52) et \mathbf{F}_n peut alors être évalué en tout point ultérieur $r_{n>1}$ en utilisant (3.56). \mathbf{F}_n étant connu, on en déduit la matrice des fonctions réduites en inversant (3.52) :

$$\chi_n = (\mathbf{I} - \mathbf{T}_n)^{-1} \mathbf{F}_n. \quad (3.58)$$

Connaissant χ_n , on a immédiatement l'onde partielle radiale $\varphi_{ll'mm'}(r_n)$ composant la fonction du continu moléculaire $\psi_{klm}(\mathbf{r})$ selon (3.22) avec

$$\varphi_{ll'mm'}(r_n) = \frac{\chi_{ll'mm'}(r_n)}{r_n}. \quad (3.59)$$

Il faut cependant que $\psi_{klm}(\mathbf{r})$ respecte la condition de normalisation (3.23) dite "à la matrice \mathbf{K} ". Il nous faut alors calculer cette dernière, Johnson propose une méthode efficace basée sur la stabilité du calcul du rapport \mathbf{R} . Sous la forme matricielle, cette condition se réécrit comme

$$\boldsymbol{\psi}(r) = \mathbf{J}(r) \cdot \mathbf{I} + \mathbf{G}(r) \cdot \mathbf{K} \quad (3.60)$$

où \mathbf{J} et \mathbf{G} sont des matrices diagonales dont les éléments sont les fonctions coulombiennes régulières et irrégulières de comportement asymptotiques $\frac{1}{kr} \sin(kr - \frac{l\pi}{2} + \omega_c)$ et $\frac{1}{kr} \cos(kr - \frac{l\pi}{2} + \omega_c)$ respectivement. Définissant alors sur les deux derniers points de la grille

$$\begin{cases} \mathbf{j}(r_n) = (\mathbf{I} - \mathbf{T}_n) \mathbf{J}(r_n) \\ \mathbf{g}(r_n) = (\mathbf{I} - \mathbf{T}_n) \mathbf{G}(r_n), \end{cases} \quad (3.61)$$

la matrice \mathbf{F} est alors localement réécrite comme

$$\mathbf{F}_n = \mathbf{j}(r_n) + \mathbf{g}(r_n) \mathbf{K}. \quad (3.62)$$

Connaissant \mathbf{F}_{N-1} et \mathbf{F}_N reliées selon (3.54) par $\mathbf{R}_{N-1} = \mathbf{F}_N \mathbf{F}_{N-1}^{-1}$, on résout alors le système de deux équations pour obtenir

$$\mathbf{K} = -[\mathbf{R}_N \mathbf{g}(r_N) - \mathbf{g}(r_{N+1})]^{-1} [\mathbf{R}_N \mathbf{j}(r_N) - \mathbf{j}(r_{N+1})]. \quad (3.63)$$

En fait, les fonctions $\varphi_{l' mm'}(r)$ obtenues numériquement par l'approche Numerov renormalisée ont le comportement asymptotique

$$\varphi_{l' mm'}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{=} J_{l'}(kr) A_{l' mm'} + G_{l'}(kr) B_{l' mm'}. \quad (3.64)$$

Utilisant les limites $J_{l'}(kr) \underset{r \rightarrow \infty}{=} \frac{1}{kr} \sin(kr - \frac{l'\pi}{2} + \omega_c)$ et $G_{l'}(kr) \underset{r \rightarrow \infty}{=} \frac{1}{kr} \cos(kr - \frac{l'\pi}{2} + \omega_c)$, la limite précédente devient alors

$$\varphi_{l' mm'}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{=} \frac{1}{kr} \sqrt{A_{l' mm'}^2 + B_{l' mm'}^2} \left(\sin[kr - l'\pi/2 + \omega_c] \frac{A_{l' mm'}}{\sqrt{A_{l' mm'}^2 + B_{l' mm'}^2}} - \cos[kr - l'\pi/2 + \omega_c] \frac{B_{l' mm'}}{\sqrt{A_{l' mm'}^2 + B_{l' mm'}^2}} \right). \quad (3.65)$$

Les parties de type $A/\sqrt{A^2 + B^2}$ et $B/\sqrt{A^2 + B^2}$ peuvent être assimilées à $\sin(\delta_{l' mm'})$ et $\cos(\delta_{l' mm'})$ respectivement, si bien que

$$\varphi_{l' mm'}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{=} \frac{1}{kr} \sin(kr + l'\pi/2 + \omega_c + \delta_{l' mm'}). \quad (3.66)$$

$\delta_{l' mm'}$ est donc assimilable au déphasage induit par le potentiel moléculaire à courte portée, venant se superposer au déphasage coulombien ω_c dû à la forme coulombienne asymptotique du potentiel. La relation entre le déphasage à courte portée et la matrice \mathbf{K} est clair si on réécrit (3.65) sous sa forme matricielle

$$\varphi \underset{r \rightarrow \infty}{=} \mathbf{J}\mathbf{A} + \mathbf{G}\mathbf{B}. \quad (3.67)$$

Comparant à l'expression (3.23) attendue de $\psi_{klm}(\mathbf{r})$ normalisée à la matrice \mathbf{K} , qui revient à $\varphi \underset{r \rightarrow \infty}{=} \mathbf{J}\mathbf{I} + \mathbf{G}\mathbf{K}$ on a :

$$\mathbf{K} = \mathbf{B}\mathbf{A}^{-1}. \quad (3.68)$$

On comprend alors que \mathbf{K} est reliée au déphasage δ à courte portée par

$$K_{l' mm'} = \tan(\delta_{l' mm'}). \quad (3.69)$$

De plus, on doit donc, après calcul de la matrice φ à tout r , et définition des matrices \mathbf{A} et \mathbf{B} asymptotiques, procéder à la multiplication $\varphi \mathbf{A}^{-1}$ de façon à retrouver asymptotiquement :

$$\varphi \underset{r \rightarrow \infty}{=} \mathbf{J}\mathbf{I} + \mathbf{G}\mathbf{K}. \quad (3.70)$$

II. 5 Problème lié aux zones classiquement interdites et sa résolution

L'algorithme précédemment présenté nous permet donc de déterminer les fonctions $\varphi_{l'm'm'}(r)$ composant l'état du continu $\psi_{klm}(\mathbf{r})$ que nous normalisons à la matrice \mathbf{K} après calcul du dernier point r_N selon

$$\varphi_{l'm'm'}(r) = \sum_{l''m''} \varphi_{l''m''m'}(r) \mathbf{A}_{l''m''m'}^{-1} \quad (3.71)$$

de façon cohérente avec (3.67)-(3.70). Dans la pratique, et conformément à (3.67), \mathbf{A}^{-1} est calculé en utilisant les deux derniers points de la grille

$$A_{l'm'm'} = \frac{-\chi_{l'm'm'}(r_N)G_{l'}(kr_{N-1}) + \chi_{l'm'm'}(r_{N-1})G_{l'}(kr_N)}{-J_{l'}(kr_N)G_{l'}(kr_{N-1}) + J_{l'}(kr_{N-1})G_{l'}(kr_N)}. \quad (3.72)$$

On présente dans la figure 3.3 (a) les fonctions réduites $\chi_{l'm'm'}(r) = r\varphi_{l'm'm'}(r)$ relatives à H_2O en géométrie d'équilibre C_{2v} et dans laquelle l'électron éjecté provient de la HOMO. Le potentiel d'échange considéré dans ces calculs est de type LDA, bâti en utilisant les orbitales DFT, et l'énergie du photoélectron est $E = 7.4$ eV. Le graphe se limite aux fonctions $l = m = m' = 0$ et $l' = \{0, 1, 2, 3\}$ par souci de clarté. On observe que le comportement asymptotique de ces fonctions, dicté par (3.67), est rapidement atteint pour $r \gtrsim 20$ u.a. et que les fonctions se comportent régulièrement. Les fonctions présentées dans le graphe 3.3 (a) sont issues d'un calcul où le développement en ondes partielles est limité à $l_{max} = 3$.

Dès lors qu'on entreprend un développement plus ample, avec $l_{max} = 10$, on constate dans la figure 3.3 (b) un changement drastique de ces mêmes fonctions, mettant clairement en exergue un comportement erratique à grand r dans le cas de grands l' . Conformément à (3.71), le problème peut venir du calcul des fonctions $\varphi_{l''m''m'}(r)$ avant normalisation, ou bien de l'évaluation de la matrice \mathbf{A}^{-1} nécessaire à la normalisation. De façon à vérifier la seconde éventualité, on compare dans la table 3.1 les éléments de la matrice \mathbf{K} obtenue d'une part selon (3.68), *i.e.* après évaluation des matrices \mathbf{A} et \mathbf{B} , et d'autre part selon la méthode de Johnson (3.63) impliquant la matrice de rapport \mathbf{R} fiablement évaluée. On constate alors que dans le cas où $l = 0$ (correspondant au graphe 3.3 (b)), l'accord des deux évaluations de $K_{l'm'm'}$ est très mauvais. Pire, il apparaît que les éléments de matrice $K_{l=0,m=0,l',m'=0}$ divergent lorsque l' devient grand. Un tel comportement est inacceptable physiquement, il indiquerait une distorsion gigantesque d'une onde incidente avec $l = 0$ vers des ondes diffusées de grand l' . D'ailleurs, l'évaluation des mêmes termes par la méthode des rapports \mathbf{R} indique clairement que $K_{l'm'm'}$ décroît uniformément avec l' dans la limite des l' grands. On remarquera que le problème n'apparaît pas lorsque les moments l incidents sont grands quelque soient les moments l' diffusés.

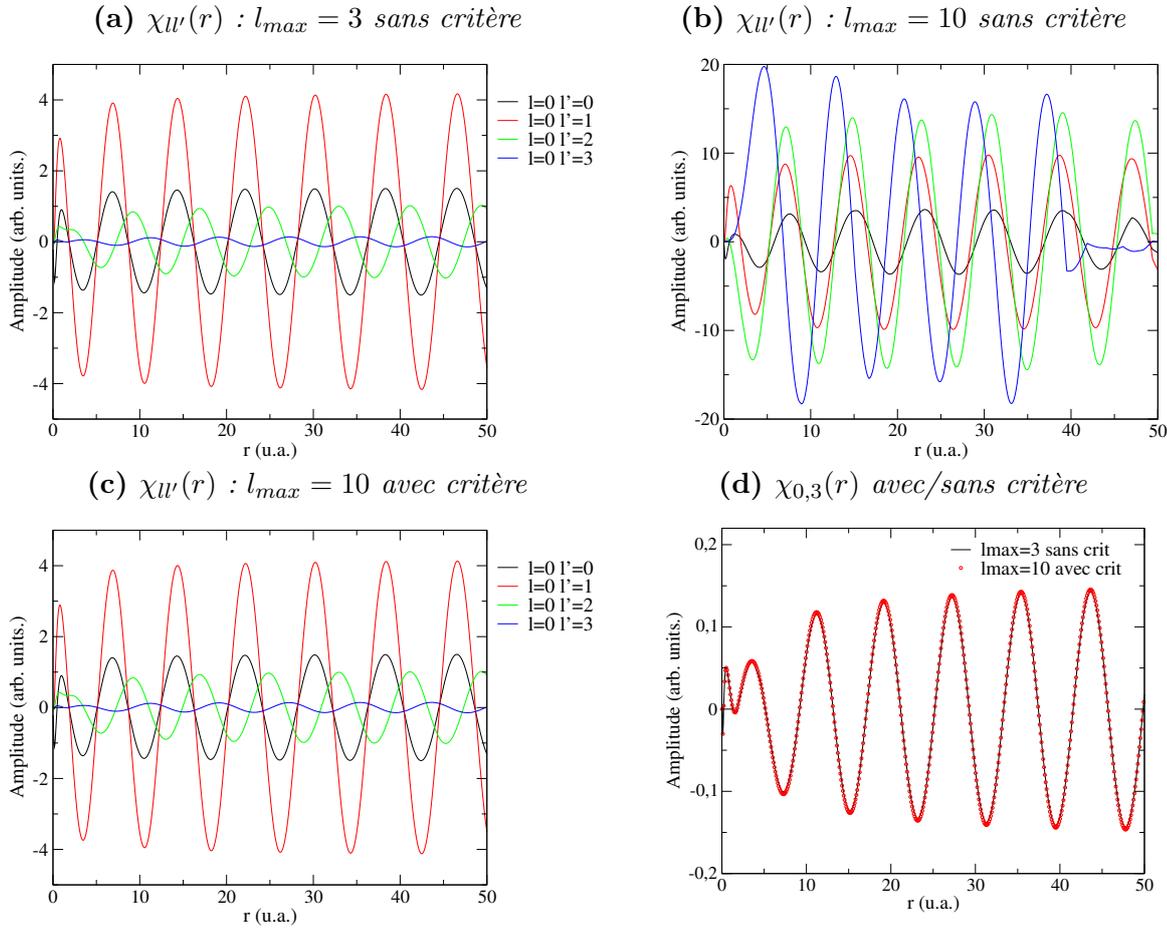


Figure 3.3 – Etude du critère permettant une bonne normalisation des fonctions du continu. Dans la figure (a) sont représentées les composantes $\chi_{0,0}(r)$ (—), $\chi_{0,1}(r)$ (—), $\chi_{0,2}(r)$ (—) et $\chi_{0,3}(r)$ (—) pour $l_{max} = 3$. Dans ce cas, la partie centrifuge ne diverge pas assez pour engendrer l’instabilité numérique de la matrice \mathbf{A}^{-1} , si bien que les composantes $\chi_{l'l'}(r)$ ont un comportement asymptotique correct. On décrit dans la figure (b) les mêmes composantes, mais issues d’un calcul avec $l_{max} = 10$; ici le terme centrifuge associé à l_{max} diverge et on voit apparaître une instabilité numérique lors du calcul de la matrice \mathbf{A}^{-1} . On remarque alors une propagation de cette erreur dans toutes les composantes $\chi_{l'l'}$ qui n’arrivent jamais à un comportement asymptotique correct (il peut même être complètement erroné, comme dans le cas de $\chi_{0,3}(r)$). On insère alors notre critère, présenté dans le texte, dans la figure (c) pour $l_{max} = 10$; on peut observer de manière qualitative une nette amélioration du comportement des fonctions radiales réduites pour lesquelles on retrouve un comportement similaire à la figure (a). On compare alors dans la figure (d) la composante $\chi_{0,3}(r)$ (—) issu du calcul $l_{max} = 3$ sans correction avec cette même composante dans le cas où $l_{max} = 10$ avec le critère (○). Les résultats confirment le bon comportement observé dans la figure (c).

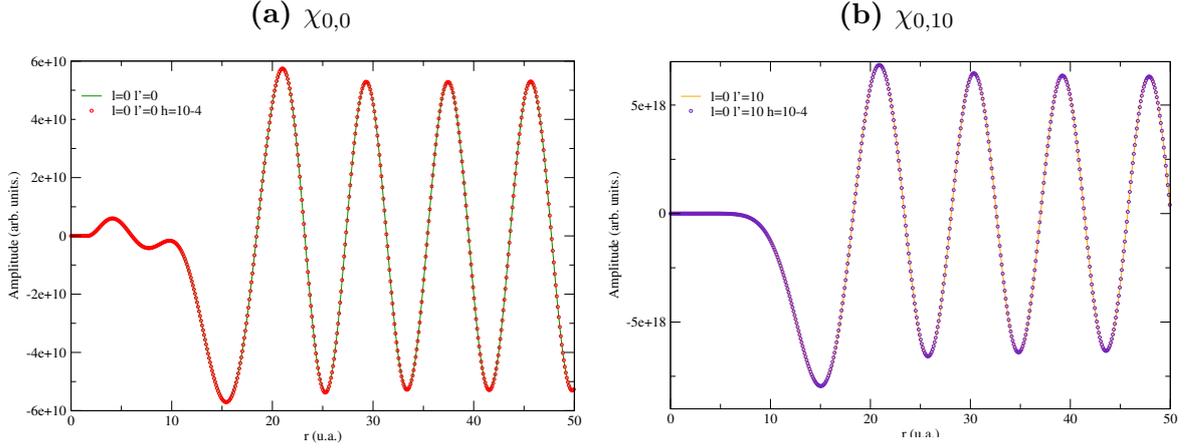


Figure 3.4 – *Fonctions d’ondes radiales réduites $\chi_{l,m}(r)$ dans le cas où $l = 0$. Dans la figure (a) est représentée la composante diagonale $\chi_{0,0}(r)$ qui oscille avec une amplitude moindre que son homologue $\chi_{0,10}(r)$ tracée dans la figure (b). Ces différences s’expliquent par l’écart entre le terme centrifuge nul dans le cas où $l = 0$ et le terme centrifuge qui diverge lorsque $l = l' = 10$, obligeant ainsi la fonction $\chi_{0,10}(r)$ à prendre de très grandes amplitudes de façon à respecter le comportement exponentiel dans la zone classiquement interdite. En points rouges (a) et bleus (b), on trace respectivement les fonctions $\chi_{0,0}(r)$ et $\chi_{0,10}(r)$ issu d’un calcul avec un pas $h = 1.10^{-4}$ u.a. (alors que les lignes continues se réfèrent à un calcul avec $h = 1.10^{-2}$ u.a.) de façon à confirmer la bonne convergence de l’algorithme. Lorsqu’on diminue h , les fonctions ont une amplitude supérieure mais sont ici normalisées afin de pouvoir être comparées à leurs homologues calculées avec un plus petit pas. On constate un très bon accord confirmant de fait la bonne convergence de l’algorithme de Numerov renormalisé.*

Pour confirmer que les fonctions d’onde $\varphi_{l',m,m'}(r)$ sont bien calculées avant normalisation à la matrice \mathbf{K} , ce qui invalide la première éventualité, on présente dans la figure 3.4 les fonctions $\varphi_{l=0,m=0,l',m'=0}$ avec $l' = 0$ et $l' = 10$, obtenues dans le cas du développement en ondes partielles avec $l_{max} = 10$. On observe dans ce cas aucune discontinuité, ni de comportement erratique comme celui observé après normalisation. De plus, on vérifie la bonne convergence de l’algorithme de Numerov en diminuant le pas h d’un facteur 100 passant ainsi de $h = 1.10^{-2}$ u.a. à $h = 1.10^{-4}$ u.a.. On notera que les fonctions d’ondes obtenues avec des pas h différents sont identiques à un facteur multiplicatif α près. Prenant en compte ce facteur, la figure 3.4 montre que les fonctions $\varphi_{l',m,m'}(r)$ sont correctement calculées avant normalisation.

Dans la figure 3.4 on observe des amplitudes très différentes de $\varphi_{l',m,m'}(r)$ au sein d’une même fonction du continu $\psi_{klm}(\mathbf{r})$. Cette différence d’amplitude se retrouve finalement dans le calcul de la matrice \mathbf{A} (3.72) et semble entraîner une instabilité lors de l’inversion de \mathbf{A} . Aucun algorithme d’inversion n’a permis d’obtenir un résultat plus fiable que celui présenté dans le tableau 3.1. Comment comprendre alors l’amplitude gigantesque des composantes $\varphi_{l',m,m'}(r)$?

On rappelle que les composantes réduites χ sont obtenues selon le système aux valeurs propres (3.44), qui développé, s'écrit

$$\begin{pmatrix} \frac{d^2}{dr^2} + Q_0 & -2V_{10} & \cdots & -2V_{L0} \\ -2V_{01} & \frac{d^2}{dr^2} + Q_1 & \cdots & -2V_{L1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -2V_{0L'} & -2V_{1L'} & \cdots & \frac{d^2}{dr^2} + Q_L \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_{00} & \chi_{10} & \cdots & \chi_{L0} \\ \chi_{01} & \chi_{11} & \cdots & \chi_{L1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_{0L'} & \chi_{1L'} & \cdots & \chi_{LL'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \end{pmatrix} \quad (3.73)$$

où on a introduit les indices $L \equiv lm$ et $L' \equiv l'm'$ pour plus de clarté. Les indices m et m' seront dans la suite omis dans la notation des composantes de φ et χ , puisqu'ils ne sont pas essentiels au raisonnement suivant. Le premier terme diagonal de la matrice $\mathbf{I} \frac{d^2}{dr^2} + \mathbf{Q}$ a un terme centrifuge nul car $l = l' = 0$ et toute la fonction d'onde $\chi_{0,0}(r)$ est alors dans une zone classiquement permise sachant que la contribution du potentiel moléculaire à \mathbf{Q} est négative. Elle oscille alors directement à partir de $r = 0$ avec une amplitude relativement faible. Dans le dernier terme diagonal de cette même matrice, en revanche, le terme centrifuge en $l(l+1)/r^2$ diverge lorsque $r \rightarrow 0$. On se trouve alors dans une zone classiquement interdite représentée dans la figure 3.5 par une zone grise et à l'intérieur de laquelle la fonction d'onde $\chi_{0,l'}$ adopte un comportement exponentiel symétrique de l'effet de peau bien connu dans une barrière classiquement infranchissable. La fonction $\chi_{0,10}(r)$ présentée dans la figure 3.4 (b) atteint alors des valeurs énormes, 10^8 fois plus grandes que celles associées à $\chi_{0,0}(r)$, dès lors que l'on sort de la zone classiquement interdite.

Le cas inverse, *i.e.* pour l grand et l' petit n'est pas problématique dans le sens où le terme centrifuge diagonal affecte la composante diagonale $\chi_{ll}(r)$, dont la croissance dans la zone classiquement interdite est limitée par la condition propre aux composantes diagonales $\chi_{ll}(r) \underset{r \rightarrow 0}{=} cte r^{l+1}$. Comme on le voit dans (3.73), les composantes extra-diagonales $\chi_{ll'}(r)$ ne sont dans ce cas pas soumises à un effet prohibitif du terme centrifuge $l'(l'+1)/r^2$ puisque l' est alors petit par rapport à l .

Ce problème n'est pas nouveau puisque Johnson l'évoque déjà dans ses travaux [Johnson 1978]. Il suggère alors d'identifier les composantes de $\chi_{ll'}(r)$ posant problème (ici χ_{ll} avec l petit et l' grand) puis de tronquer les termes diagonaux de $\mathbf{I} \frac{d^2}{dr^2} + \mathbf{Q}$ de magnitude prohibitive. En effet ces composantes χ_{ll} sont (ou devraient être) négligeables dans la région des r faibles correspondant à la zone classiquement interdite. Cette méthode visant à annuler les fonctions radiales dans la région problématique n'a pas pu être mis en œuvre dans notre cas de façon automatique et générale. Une autre solution, utilisée en physique des collisions, est de démarrer la propagation, non en $r = 0$, mais dans une zone plus éloignée de l'origine, par exemple en $r \simeq 2$ u.a.. On évite alors la partie problématique de la zone classiquement interdite, nous permettant ainsi de restreindre la divergence exponentielle. Mais sachant que l'on souhaite calculer ici des couplages dipolaires avec une fonction liée centrée sur quelques unités atomiques autour de l'origine, il est bien entendu

impossible d'oublier cette zone interne, d'importance majeure lors de phénomènes tels que la photoionisation ou encore la photorecombinaison.

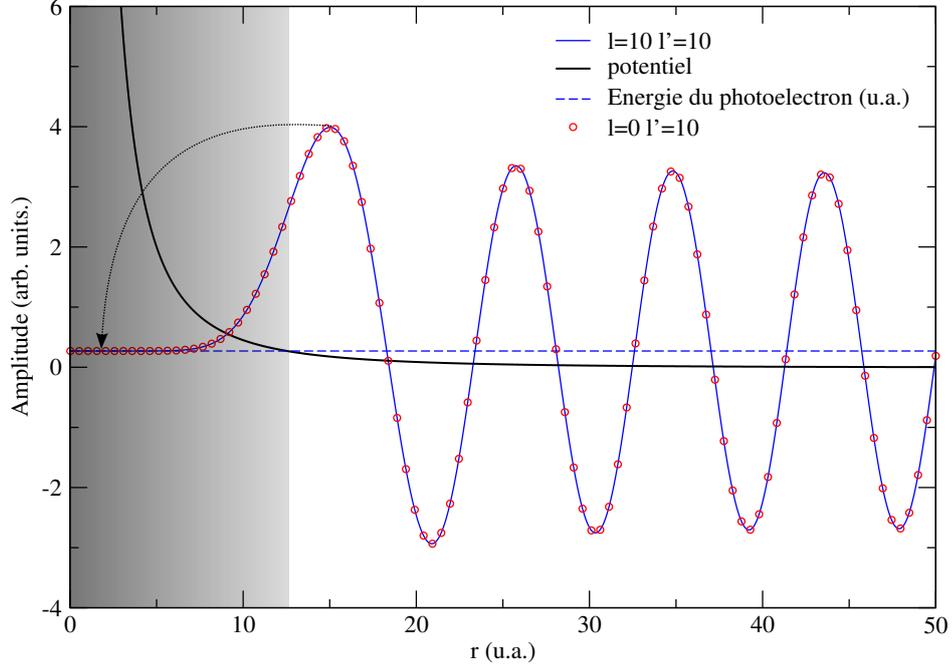


Figure 3.5 – Composante diagonale $\chi_{10,10}(r)$ (—) de la fonction d'onde du continu relatif à H_2O pour $E = 20$ eV. Cette composante, déplacée verticalement de $+E$, a une amplitude très importante (elle est ici divisée par 10^9) car l'électron se trouve dans une zone classiquement interdite (partie grisée) jusqu'à $r \sim 12$ u.a.. Il en va de même pour la composante $\chi_{0,10}(r)$ qui diverge encore plus fortement (celle-ci est divisée par 10^{18}). L'idée de notre critère est alors symbolisée par la flèche (.....→) : on s'intéresse dans un premier temps aux composantes diagonales $\chi_{ll}(r)$ calculées sans couplage entre divers moments l et on repère la distance $r_0^{(l)}$ pour laquelle $\chi_{ll}(r_0^{(l)}) = \varepsilon \chi_{ll}^{max}$ où χ_{ll}^{max} est l'amplitude du premier maximum de $\chi_{ll}(r)$. On procède alors à un nouveau calcul avec couplage dans lequel pour une distance $r < \min(r_0^{(l)}, r_0^{(l')})$, on annule les termes extra-diagonaux $V_{ll'}$ de couplage entre ondes partielles. On limite ainsi la divergence des composantes extra-diagonales $\chi_{ll'}(r)$ non restreintes au comportement en r^{l+1} lorsque $r \rightarrow 0$, et la matrice \mathbf{K} peut effectivement être calculée comme \mathbf{BA}^{-1} .

Notre idée alternative est alors basée sur le fait que les composantes diagonales $\chi_{ll}(r)$ de la fonction $\psi_{kl}(\mathbf{r})$ ont un comportement exponentiel limité par la condition à l'origine en r^{l+1} . En revanche dans cette même région, les termes extra-diagonaux vérifient $\chi_{ll'}(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0$; il n'y a alors pas de restriction (en r^{l+1}) à leur divergence pour $r < 1$ u.a.. Se basant sur un calcul sans couplage extra-diagonale, *i.e.* $V_{ll'} = 0$ si $l \neq l'$, on peut alors estimer la région $0 \leq r \leq r_0^{(l)}$ sur laquelle $\chi_{ll}(r)$ est effectivement nulle par rapport à la magnitude

de son premier maximum. Cette région est par exemple illustrée dans la figure 3.5. Dans la pratique, $r_0^{(l)}$ est déterminé par

$$\frac{\chi_{ll}(r_0^{(l)})}{\chi_{ll}^{max}} = \varepsilon \quad (3.74)$$

où ε est infinitésimal et χ_{ll}^{max} est relatif à la magnitude de χ_{ll} en son premier maximum. On impose alors dans la région $0 \leq r \leq \min(r_0^{(l)}, r_0^{(l')})$ que les termes extra-diagonaux du potentiel soient nuls, $V_{ll'}(r) = 0$. Conformément à (3.73), les composantes extra-diagonales $\chi_{ll'}(r)$, de condition initiale $\chi_{ll'}(0) = 0$, restent alors nulles jusqu'à $r = \min(r_0^{(l)}, r_0^{(l')})$. On limite ainsi la divergence de façon cohérente aussi bien avec la méthode de Johnson qu'avec la méthode utilisée en collisions, mais ici la procédure est systématique et automatique. La cohérence de notre approche a été vérifiée en faisant varier ε (entre 10^{-3} et 10^{-7}) observant la convergence des résultats de calcul de la matrice \mathbf{K} ; la valeur retenue pour ε est alors typiquement 10^{-6} .

On illustre la fiabilité de notre approche dans la figure 3.3, dans laquelle on représente les fonctions d'ondes réduites après normalisation à la matrice \mathbf{K} . On retrouve en effet, dans le cas d'un développement en ondes partielles avec $l_{max} = 10$, un comportement régulier des composantes $\chi_{0,l}(r)$ avec $l = 0-3$. Le comportement est identique à celui d'un calcul sans critère, mais restreint à $l_{max} = 3$, présenté dans la figure 3.3 (a). Une comparaison plus fine entre ces deux valeurs est par ailleurs présentée dans la figure 3.3 (d) relative à la composante $\chi_{0,3}(r)$. On remarquera qu'il n'y a plus de propagation d'erreur dans les autres composantes (l' petit). De plus, on assiste dans la région $r > 30$ u.a. à des oscillations sinusoïdales qui témoignent d'un bon comportement asymptotique des fonctions coulombiennes à longue portée. Avec toutes ces remarques, on confirme le bon calcul de la matrice \mathbf{K} et ainsi la bonne normalisation de nos fonctions du continu.

De façon à confirmer plus complètement encore la fiabilité de notre procédure, on compare dans le tableau 3.2 les éléments de la matrice $K_{ll'}$ évaluée selon $\mathbf{K} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{A}^{-1}$ dans notre approche corrigée, avec les mêmes éléments issus de la méthode de Johnson impliquant la matrice de rapport \mathbf{R} fiablement évaluée. Contrairement au tableau 3.1, les composantes calculées avec notre méthode sont très similaires à celles obtenues avec la matrice de rapport \mathbf{R} . On remarquera notamment que la composante $l = 0, l' = 10$, qui divergeait très nettement précédemment est désormais bien calculée. Une faible différence (de l'ordre de 1%) est observable pour les l et l' faibles, mais elle est incomparable aux erreurs précédant notre correction. Nous considérons alors que la normalisation est bien effectuée et que la matrice \mathbf{K} est bien calculée.

Après s'être assuré du bon calcul de la matrice \mathbf{K} , essentielle à la normalisation des fonctions d'onde du continu, nous nous intéressons désormais à un autre élément central, les déphasages de courte portée $\delta_{ll'mm'}$ définis en (3.69). Les résultats exposés dans le tableau 3.3 sont obtenus pour l'ion moléculaire H_2^+ et ont été calculés avec un pas $h = 0.01$

l	l'	\mathbf{BA}^{-1}	\mathbf{K}
0	0	-0.909637	-0.914269
0	1	3.84229	3.80330
0	2	0.898926	0.888681
0	3	0.110840	0.124231
0	4	-0.195312×10^{-2}	-0.379518×10^{-2}
0	5	-0.101318×10^1	0.133969×10^{-2}
0	6	0.562500×10^1	0.946283×10^{-5}
0	7	0.141000×10^3	-0.710864×10^{-5}
0	8	-0.248000×10^4	0.691251×10^{-6}
0	9	-0.168960×10^5	0.388390×10^{-7}
0	10	0.154400×10^6	0.109148×10^{-7}
10	0	0.108661×10^{-7}	0.109148×10^{-7}
10	1	-0.409610×10^{-7}	-0.405523×10^{-7}
10	2	-0.309319×10^{-7}	-0.308277×10^{-7}
10	3	-0.121363×10^{-7}	-0.122773×10^{-7}
10	4	0.684668×10^{-7}	0.684716×10^{-7}
10	5	0.145517×10^{-6}	0.134871×10^{-6}
10	6	-0.477047×10^{-5}	-0.471164×10^{-5}
10	7	0.709221×10^{-4}	0.724074×10^{-4}
10	8	-0.861406×10^{-3}	-0.887461×10^{-3}
10	9	-0.301781×10^{-1}	-0.303666×10^{-1}
10	10	-0.318742×10^{-2}	-0.159712×10^{-2}

Table 3.1 – Comparaison de la matrice \mathbf{K} obtenue dans le cadre de l'algorithme de Numerov renormalisé utilisant la matrice de rapport \mathbf{R} (équation (3.54)) avec le rapport \mathbf{BA}^{-1} (équation (3.68)) des coefficients pour l'orbitale HOMO de la molécule d'eau. Il y a un très mauvais accord entre les deux méthodes de calcul et même une divergence du résultat lorsque l'on utilise les matrices \mathbf{A} et \mathbf{B} . L'accord est d'autant plus mauvais que l' est grand devant l . On constate cependant que pour des grands l , le problème ne se pose plus et les deux méthodes de détermination de la matrice \mathbf{K} donnent des valeurs similaires. Les résultats sont obtenus pour $l_{max} = 10$ pour une énergie de 20 eV. Par souci de clarté, on ne considère ici que les termes $m = m' = 0$.

l	l'	BA⁻¹ + critère	K
0	0	-1.02351	-1.02351
0	1	3.90618	3.90618
0	2	0.913623	0.913623
0	3	0.129734	0.129734
0	4	-0.410622×10^{-2}	-0.410622×10^{-2}
0	5	0.138999×10^{-2}	0.138999×10^{-2}
0	6	0.107367×10^{-4}	0.107363×10^{-4}
0	7	-0.744674×10^{-5}	-0.747138×10^{-5}
0	8	0.729132×10^{-6}	0.724362×10^{-6}
0	9	0.396075×10^{-7}	0.427745×10^{-7}
0	10	0.142402×10^{-7}	0.130597×10^{-7}
10	0	-0.303666×10^{-1}	-0.303666×10^{-1}
10	0	0.130597×10^{-7}	0.130597×10^{-7}
10	1	-0.489685×10^{-7}	-0.489685×10^{-7}
10	2	-0.332659×10^{-7}	-0.332659×10^{-7}
10	3	-0.116485×10^{-7}	-0.116485×10^{-7}
10	4	0.682059×10^{-7}	0.682059×10^{-7}
10	5	0.134861×10^{-6}	0.134861×10^{-6}
10	6	-0.471161×10^{-5}	-0.471161×10^{-5}
10	7	0.724074×10^{-4}	0.724074×10^{-4}
10	8	-0.887461×10^{-3}	-0.887461×10^{-3}
10	9	-0.303666×10^{-1}	-0.303666×10^{-1}
10	10	-0.159712×10^{-2}	-0.159712×10^{-2}

Table 3.2 – Comparaison de la matrice **K** obtenue avec l'algorithme de Numerov renormalisé avec le rapport des coefficients **BA⁻¹** dans le cas de la HOMO de la molécule d'eau. Nous avons introduit ici le critère développé précédemment et qui permet de retrouver des résultats similaires entre les deux méthodes. Ce tableau vient confirmer la bonne normalisation des fonctions d'onde à la matrice **K** obtenue par produit de la matrice des parties radiales réduites χ et de la matrice de coefficients **A⁻¹**.

E (eV)	l	[Brosolo et Decleva 1992]	$\tan^{-1} \mathbf{K}$
0.2	1	0.13970	0.13648
	3	0.02892	0.02894
	5	0.00734	0.00739
0.6	1	0.10601	0.10447
	3	0.03507	0.03506
	5	0.00972	0.00972
1.0	1	0.07973	0.07831
	3	0.04084	0.04079
	5	0.01153	0.01153
1.4	1	0.05776	0.05666
	3	0.04639	0.04633
	5	0.01310	0.01311
2.0	1	0.03024	0.02962
	3	0.05441	0.05432
	5	0.01523	0.01524
4.0	1	-0.03158	-0.03186
	3	0.07637	0.07596
	5	0.02173	0.02172
6.0	1	-0.06315	-0.06322
	3	0.08627	0.08554
	5	0.02829	0.02824

Table 3.3 – Analyse des déphasages diagonaux $\delta_{ll'mm'} = \tan^{-1}(\mathbf{K}_{ll'mm'})$ en unités de π dans le cas de la molécule H_2^+ . Les résultats sont obtenus pour $m = m' = 0$, diverses énergies de photoélectrons et moments angulaires $\{l, m\}$, et sont comparés avec les résultats issus d'un calcul DFT avec B-splines [Brosolo et Decleva 1992].

u.a. avec un moment angulaire maximum du développement en ondes partielles $l_{max} = 10$. Aussi par souci de concision, nous ne présentons que les déphasages diagonaux δ_{llmm} avec $m = 0$. Ces déphasages sont présentés dans le tableau 3.3 pour différentes énergies de photoélectron et moments angulaires l . Les résultats issus de notre approche corrective pour \mathbf{K} sont comparés aux calculs de Decleva *et al* [Brosolo et Decleva 1992] qui utilisent une approche DFT basée sur l’emploi de B-splines. La comparaison est excellente, ce qui confirme encore la fiabilité de notre approche.

III Calcul du taux de photorecombinaison et illustration

Ayant maintenant établi le développement multipolaire de la fonction d’onde initiale $\varphi_0(\mathbf{r})$ de laquelle part l’électron et sur laquelle il recombine, ainsi que l’état stationnaire de diffusion $\Psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r})$ décrivant l’électron de retour, on peut procéder au calcul du taux de photorecombinaison qui selon (3.5) s’écrit

$$\mathcal{P}_{\text{PR}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega_{\text{HHG}}^3}{c^3} |\langle \varphi_0 | r \cos \theta | \Psi_{\mathbf{k}}^+ \rangle|^2 \quad (3.75)$$

si l’on choisit pour exemple d’exprimer le terme d’interaction dipolaire \mathbb{D} en jauge des longueurs ($\mathbb{D} = \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}$) et que l’on s’intéresse à la génération d’harmoniques polarisées dans la direction (de polarisation linéaire du champ laser incident) $\boldsymbol{\varepsilon} = \hat{z}$. On notera que le taux (3.75) est relatif à une molécule d’orientation fixée dans l’espace. Combinant le développement multipolaire (3.7) de $\varphi_0(\mathbf{r})$ et les définitions imbriquées (3.22), (3.28) et (3.31) de l’état stationnaire de diffusion, on a alors, sachant que $\cos \theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0(\Omega_{\mathbf{r}})$:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_0 | r \cos \theta | \Psi_{\mathbf{k}}^+ \rangle &= - \sum_{lm} i^l e^{i\sigma_l} Y_l^{m*}(\Omega_{\mathbf{k}}) \sum_{l'm'} (\mathbf{I} - i\mathbf{K})_{ll'mm'}^{-1} \sum_{l''m''} \sum_{l_0m_0} \\ &\int_0^\infty dr r^3 \varphi_{0l_0m_0}(r) \varphi_{l'l''m'm''}(r) \int Y_{l_0}^{m_0*}(\Omega_{\mathbf{r}}) Y_1^0(\Omega_{\mathbf{r}}) \mathbb{Y}_{l''}^{m''}(\Omega_{\mathbf{r}}) d\Omega_{\mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (3.76)$$

La borne supérieure de l’intégrale radiale $\mathcal{R}_{kl_0l''m_0\nu m''}$ est restreinte à r_{max} tel que $\varphi_{0l_0m_0}(r \geq r_{max}) \sim 0$. L’intégrale angulaire $\mathbb{J}_{l_0l''m_0\nu m''}$, avec $\nu = 0$, implique les harmoniques réelles $\mathbb{Y}_{l''}^{m''}(\theta, \varphi)$ inhérentes aux fonctions du continu réelles. Connaissant la transformation T (3.40) les liant aux harmoniques complexes, $\mathbb{Y}_l^m(\theta, \varphi) = \sum_{m_1} T_{mm_1} Y_l^{m_1}(\theta, \varphi)$, on a :

$$\mathbb{J}_{l_0l''m_0\nu m''} = \sum_{m_1} T_{m''m_1} J_{l_0l''m_0\nu m_1} \quad (3.77)$$

où $J_{l_0 1 l'' m_0 \nu m_1} = \int Y_{l_0}^{m_0*}(\Omega_{\mathbf{r}}) Y_1^{\nu}(\Omega_{\mathbf{r}}) Y_{l''}^{m_1}(\Omega_{\mathbf{r}}) d\Omega_{\mathbf{r}}$ est calculée avec les 3J de Wigner (3.38), ou de façon alternative avec les Clebsch-Gordan [Edmonds 1996] selon :

$$J_{l_0 1 l'' m_0 \nu m_1} = \sqrt{\frac{3(2l'' + 1)}{4\pi(2l_0 + 1)}} \langle 10, l'' 0 | l_0 0 \rangle \langle 1\nu, l'' m_1 | l_0 m_0 \rangle \delta_{l'', l_0 \pm 1} \delta_{m_1, m_0 - \nu} \quad (3.78)$$

où les règles de sélection dipolaires apparaissent clairement. Introduisant

$$a_{klm}^+ = \langle \varphi_0 | r \cos \theta | \psi_{klm}^+ \rangle = - \sum_{l'm'} (\mathbf{I} - i\mathbf{K})_{ll'mm'}^{-1} \sum_{l''m''} \sum_{l_0 m_0} \mathcal{R}_{kl_0 l'' l' m_0 m' m''} \mathbb{J}_{l_0 1 l'' m_0 0 m''}, \quad (3.79)$$

on obtient le dipôle sous la forme concaténée :

$$\langle \varphi_0 | r \cos \theta | \Psi_{\mathbf{k}}^+ \rangle = \sum_{lm} i^l e^{i\sigma_l} a_{klm}^+ Y_l^{m*}(\Omega_{\mathbf{k}}) \quad (3.80)$$

et le taux de photorecombinaison s'écrit alors

$$\mathcal{P}_{\text{PR}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2\pi^3} \frac{\omega_{\text{HHG}}^3}{c^3} \sum_{l'mm'} i^{l-l'} e^{i(\sigma_l - \sigma_{l'})} a_{klm}^+ a_{kl'm'}^{+*} Y_l^{m*}(\Omega_{\mathbf{k}}) Y_{l'}^{m'}(\Omega_{\mathbf{k}}). \quad (3.81)$$

Sachant que

$$Y_{l_1}^{m_1}(\Omega) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) = \sum_{l=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l+1)}} \langle l_1 0, l_2 0 | l 0 \rangle \langle l_1 m_1, l_2 m_2 | l m_1 + m_2 \rangle Y_l^{m_1+m_2}(\Omega), \quad (3.82)$$

on obtient finalement l'expression du taux de photorecombinaison effectivement utilisé dans nos procédures numériques :

$$\mathcal{P}_{\text{PR}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2\pi^3} \frac{\omega_{\text{HHG}}^3}{c^3} \sum_{l'mm'} (-1)^m i^{l-l'} e^{i(\sigma_l - \sigma_{l'})} a_{klm}^+ a_{kl'm'}^{+*} \sum_{l_{\text{tot}}=|l-l'|}^{l+l'} \sqrt{\frac{(2l+1)(2l'+1)}{4\pi(2l_{\text{tot}}+1)}} \langle l 0, l' 0 | l_{\text{tot}} 0 \rangle \langle l-m, l'm' | l_{\text{tot}} m + m' \rangle Y_{l_{\text{tot}}}^{m'-m}(\Omega_{\mathbf{k}}). \quad (3.83)$$

On illustre dans la figure 3.6 le taux de photorecombinaison dans le cas (simple) où l'électron vient recombiner dans la direction $\hat{k} \equiv \hat{0}$ dans l'orbitale HOMO-1 de H_2O (en géométrie C_{2v}). Les résultats sont ici obtenus pour une impulsion laser d'intensité $I = 3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ et de longueur d'onde $\lambda = 1.2 \mu\text{m}$. Le taux de photorecombinaison $\mathcal{P}_{\text{PR}}(E, \hat{0})$ est calculé dans la jauge des vitesses en fonction de l'énergie du photon émis par recombinaison, $\omega_{\text{HHG}} = E + I_p$. On constate que $\mathcal{P}_{\text{PR}}(E, \hat{0})$ décroît lorsque ω_{HHG} augmente, révélant un comportement intuitif où l'on comprend qu'il est d'autant plus difficile pour l'électron de recombiner que son énergie incidente augmente. On notera

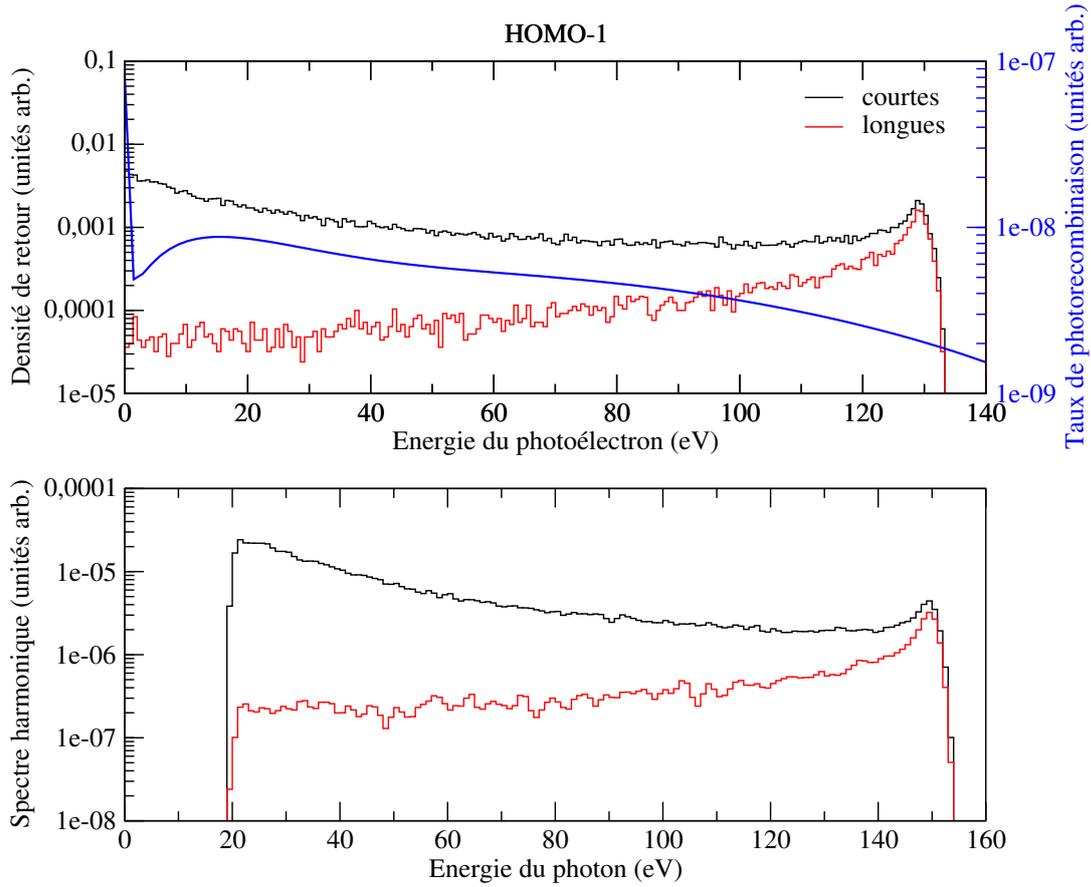


Figure 3.6 – Illustration de la combinaison du modèle classique molCTMC avec la partie quantique QUEST menant à la génération d’harmoniques après ionisation d’un électron de la HOMO-1 de H_2O pour une impulsion laser polarisée suivant \hat{z} (axe C_2 de C_{2v}). Dans la figure (a) on représente le paquet de retour ρ_{ret} intégré sur toutes les directions \hat{k} de recollision pour les trajectoires courtes et longues et on y superpose le taux de photorecombinaison à zéro degré. Dans la figure (b) les spectres harmoniques sont calculés par le produit du paquet de retour intégré par le taux de photorecombinaison.

qu’en champ fort polarisé suivant \hat{z} , on s’attend bien au sein de la statistique molCTMC à avoir $\langle \hat{k} \rangle = \hat{0}$ pour les électrons recombinant.

Toutefois, molCTMC présente bien un écart type $\Delta \hat{k}$ autour de $\hat{0}$ si bien qu’assumer $\hat{k} = \hat{0}$ pour toutes les trajectoires de retour est une hypothèse qui peut se révéler hasardeuse si $\mathcal{P}_{PR}(E, \hat{k})$ varie de manière significative avec \hat{k} , (ce qui est attendu dans le cas moléculaire). Cette approximation est même totalement inappropriée si la polarisation de l’impulsion laser incidente n’est pas linéaire. Malgré cela, on peut de prime abord estimer le spectre HHG issu de la recombinaison dans l’orbitale HOMO-1 en multipliant, selon (2.1), les paquets de retour $\rho_{ret}(E)$ de la figure 2.6 (a) et reportés dans la figure 3.6 (a), moyennés sur les incidences \hat{k} , par le taux $\mathcal{P}_{PR}(E, \hat{0})$ de la figure 3.6 (a). Le résultat est présenté dans la figure 3.6 (b). Une estimation plus stricte

sera faite dans la partie III où la direction de recombinaison \hat{k} issue de molCTMC sera effectivement prise en compte dans le taux de photorecombinaison pour chaque trajectoire.

En résumé, on a donné dans cette première partie les bases théoriques d'un modèle semi-classique de génération d'harmoniques d'ordre élevé sur cible moléculaire. Ce modèle, nommé molCTMC-QUEST, utilise le formalisme statistique classique CTMC pour décrire les étapes d'ionisation et de propagation de l'électron dans le continu tandis que le QUEST modélise quantiquement l'étape de recombinaison de l'électron sur la cible moléculaire. molCTMC-QUEST est essentiellement une méthode monocentrique, basée sur le développement en ondes partielles du potentiel moléculaire ainsi que des fonctions liées et du continu. Beaucoup d'efforts ont été dédiés à la description des fonctions du continu. Ces dernières vont d'ailleurs être utilisées dans la prochaine partie pour calculer des sections efficaces de photoionisation relatives à diverses molécules. Cela nous permettra de jauger, plus encore qu'avec les déphasages relatifs à H_2^+ , la fiabilité (*i*) des diverses descriptions du potentiel d'interaction biélectronique (influant la propagation des trajectoires électroniques et le taux de photorecombinaison) et (*ii*) de la correction que nous avons apportée à la procédure de Numerov renormalisée.

Deuxième partie

Photoionisation moléculaire :
fiabilité de l'approche molQUEST

Chapitre 4

Modélisation de photoionisation moléculaire

I Introduction

La photoionisation moléculaire a suscité beaucoup d'intérêt tant d'un point de vue expérimental que théorique. En effet, ce processus décrivant l'éjection d'un électron lié à la cible moléculaire sous l'effet d'une impulsion laser est un outil permettant de fournir des informations tant sur la dynamique de photo-émission que sur les propriétés intrinsèques des états initiaux et finaux de la cible. De nombreuses données expérimentales obtenues sur des systèmes moléculaires complexes nous donnent une base solide pour étayer les modèles théoriques.

Le calcul des sections efficaces de photoionisation à un électron dans les atomes est aujourd'hui bien connu et largement documenté dans la littérature [Bransden et Joachain 2003; Park et Zare 1996]. Comme évoqué dans la première partie (3.3), la section efficace est directement proportionnelle au module carré du dipôle de transition $\langle \Psi_{\mathbf{k}}^- | \mathbf{r} | \varphi_0 \rangle$, où φ_0 représente l'état électronique lié et $\Psi_{\mathbf{k}}^-$ l'état de diffusion entrant qui décrit l'électron ionisé avec un vecteur d'onde \mathbf{k} . L'état de diffusion est habituellement décomposé en ondes partielles $\psi_{klm}(\mathbf{r})$ solutions de l'équation de Schrödinger stationnaire

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r} \right) \psi_{klm}(\mathbf{r}) = E \psi_{klm}(\mathbf{r}) \quad (4.1)$$

avec $E = k^2/2$. Cette équation peut alors être résolue par un algorithme de Numerov classique ou par une méthode de type spectrale qui détermine les fonctions sphériques ψ_{klm} comme une combinaison linéaire de fonctions de base. Le calcul des sections efficaces de photoionisation reste assez simple dans le cas d'atomes multiélectroniques, du moins dans l'approximation de particules indépendantes [Bransden et Joachain 2003]. Les électrons sont alors considérés indépendamment et la dynamique est décrite au travers d'un processus à un électron diffusé tandis que tous les autres restent figés au cours de l'interaction.

Dans une description à un électron actif (SAE), l'interaction entre électrons est décrite par un champ moyen sphérique usuellement appelé potentiel modèle. Tant que la symétrie sphérique est préservée, le formalisme et les procédures utilisées pour la description d'atomes monoélectroniques peuvent être adaptés dans le cadre de SAE. Cependant, dès lors que la corrélation électronique devient importante, la description à un électron actif est insuffisante et la théorie d'Hartree-Fock dépendante du temps (TDHF), aussi appelée approximation de la phase aléatoire dans le cas linéarisé, est alors généralement utilisée [Amusia *et al.* 1971; Huang *et al.* 1981; Johnson *et al.* 1980].

La modélisation de la photoionisation dans les molécules est rendue considérablement plus difficile de par la nature multicentrique de la cible. Même dans l'approximation à un électron actif, la diffusion électronique sur un potentiel multicentrique transforme l'équation de Schrödinger stationnaire en un problème multi-canal beaucoup plus compliqué à résoudre que le problème analogue à un canal dans le cas atomique. Dill et Dehmer ont donné une technique [Dill et Dehmer 1974] pour résoudre ce problème multi-canal dans l'approximation de particules indépendantes. Dans cette procédure appelée CMS (*Continuum Multiple Scattering*) l'espace est partitionné en sphères adjacentes centrées sur les atomes et entouré d'une région externe dans laquelle le potentiel est sphérique. Les fonctions du continu sont calculées en utilisant le potentiel de l'état fondamental de la cible auquel est ajoutée une partie d'échange électronique par le biais de l'approximation X_α [Slater et Johnson 1972] (2.38). Le groupe de Gianturco et Lucchese a ensuite développé une approche de champ auto-cohérent (SCF) prenant en compte l'échange de façon exacte ainsi que des effets de corrélation et de polarisation [Gianturco *et al.* 1994; Gianturco et Lucchese 1998]. Ils ont ensuite regroupé les programmes et les bibliothèques afin de créer la suite ePolyScat accessible librement [Lucchese *et al.*]. Alternativement à cette solution de champ moyen, Decleva *et al.* ont développé une méthode DFT utilisant une base de B-splines permettant une représentation précise des fonctions du continu [Stener *et al.* 2007; Venuti *et al.* 1998]. Ces fonctions sont ici aussi construites à partir du potentiel de l'état fondamental et différentes formes d'échanges peuvent alors être considérées. Cette approche DFT a ensuite été étendue à une approche dépendante du temps (TDDFT) qui permet la description d'états excités. Actuellement des développements sont en cours pour introduire de la corrélation électronique et ainsi aller au-delà de SAE, dans l'esprit de la méthode R-matrix [Lysaght *et al.* 2009].

Ici, nous nous intéressons à la photoionisation moléculaire dans le contexte de la HHG moléculaire. La dernière étape de ce processus, consistant en la recombinaison de l'électron sur la cible moléculaire d'où il a été ionisé, est directement liée au processus de photoionisation par micro-réversibilité (3.4). Dans notre modèle molCTMC-QUEST que nous avons développé dans la partie I, nous avons donc besoin de définir le taux de photorecombinaison afin de décrire la dernière étape. Grâce au principe de la balance détaillée (3.4) [Bransden et Joachain 2003], les approches mentionnées ci-dessus pour

décrire la photoionisation devraient être applicables dans le cas molCTMC-QUEST (ou QRS). Cependant, les suites de programmes ne sont soit pas directement accessibles ou bien, dans le cas d'ePolyScat, ne donnent pas directement le potentiel, indispensable dans notre cas pour la propagation classique des trajectoires.

C'est pourquoi nous avons proposé dans la partie précédente une méthode simple pour reconstruire le potentiel électronique associé à l'état fondamental de n'importe quelle cible moléculaire dans le cadre SAE. Notre méthode ne nécessite pas de connaissances détaillées en chimie quantique. Il suffit de lancer un calcul de type Hartree-Fock ou DFT de l'état fondamental de la cible pour une géométrie fixée en utilisant des logiciels standards de chimie quantique tel que GAMESS-US, et le potentiel est construit par la lecture du fichier de sortie de ce calcul. Plusieurs approximations pour les termes d'échange et de corrélation peuvent alors être considérées, indépendamment du calcul SCF initial. Une fois le potentiel connu, l'algorithme de Numerov renormalisé est utilisé pour déterminer les fonctions d'onde du continu, en se plaçant dans l'approximation du cœur ionique gelé. Il reste toutefois à jauger le degré de précision de notre approche reposant principalement sur la qualité du potentiel et du calcul des fonctions du continu. Justement, cette précision des potentiels reconstruits ainsi que de la procédure de Numerov va maintenant être éprouvée dans la présente partie en calculant les sections efficaces de photoionisation pour des molécules prototypiques largement étudiées expérimentalement. Mais rappelons dans un premier temps les bases formelles du calcul de sections efficaces de photoionisation.

II Méthodes

II. 1 Formalisme général

Lorsqu'une onde électromagnétique de pulsation suffisante ($\omega > I_p$) est absorbée par un système atomique, l'état final électronique réside dans le continu conduisant à l'éjection d'un électron. Ce processus, appelé photoionisation, est un processus de premier ordre, la transition de l'état initial φ_0 vers l'état final $\Psi_{\mathbf{k}}^-$ peut donc être décrit par la règle d'or de Fermi

$$\mathcal{P}_{\text{PI}} = \frac{\pi}{2} k |\langle \Psi_{\mathbf{k}}^- | \mathbb{D} | \varphi_0 \rangle|^2 \quad (4.2)$$

où \mathbf{k} représente le vecteur d'onde de l'électron ionisé, φ_0 son orbitale moléculaire et $\Psi_{\mathbf{k}}^-$ est l'état stationnaire de diffusion de forme entrante normalisé sur l'échelle des énergies. \mathbb{D} est l'opérateur dipolaire électrique qui pourra être exprimé en jauge des vitesses ou des longueurs.

En divisant (4.2) par le flux de photons incidents $\mathcal{F}_{\text{PI}} = \frac{c}{8\pi\omega}$, on obtient la section

efficace de photoionisation pour une orientation moléculaire fixe

$$\frac{d\sigma_{\text{PI}}(\Omega_{\mathbf{k}})}{d\Omega_{\mathbf{k}}} = 4\pi^2 \frac{k\omega}{c} |\langle \Psi_{\mathbf{k}}^- | \mathbb{D} | \varphi_0 \rangle|^2. \quad (4.3)$$

Expérimentalement, les travaux relatifs à la photoionisation se font majoritairement dans des milieux dilués pour lesquels les molécules ne sont pas orientées. De façon à être cohérent avec les expériences, on intègre (4.3) suivant toutes les orientations moléculaires selon

$$\frac{d\sigma_{\text{PI}}(\Omega_{\mathbf{k}})}{d\Omega_{\mathbf{k}}} = \frac{1}{2} \frac{k\omega}{c} \int d\hat{R} |\langle \Psi_{\mathbf{k}}^- | \mathbb{D} | \varphi_0 \rangle|^2. \quad (4.4)$$

Nous nous plaçons ici dans l'approximation à un électron actif (SAE), dans laquelle la fonction d'onde φ_0 est l'orbitale moléculaire d'où l'électron est ionisé, $\Psi_{\mathbf{k}}^-$ un état monoélectronique et les orbitales de cœur sont gelées. L'élément dipolaire électrique \mathbb{D} est défini dans l'approximation dipolaire électrique qui néglige les dépendances spatiales du champ électrique \mathbf{F} et du potentiel vecteur \mathbf{A} associé. Dans le cadre de cette approximation, les éléments dipolaires électriques s'écrivent respectivement en jauge des longueurs et en jauge des vitesses comme

$$\begin{cases} \mathbb{D}_{\text{long}} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{r} \\ \mathbb{D}_{\text{vit}} = -i\mathbf{A} \cdot \nabla. \end{cases} \quad (4.5)$$

Afin d'exprimer \mathbb{D}_{vit} en fonction du champ électrique \mathbf{F} , on utilise la définition du potentiel vecteur $\mathbf{F} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$. Dans nos travaux, nous utilisons un champ électrique sinusoïdal $\|\mathbf{F}\| = F_0 e^{i\omega t}$; on écrit alors l'élément dipolaire électrique (4.5) comme

$$\begin{cases} \mathbb{D}_{\text{long}} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{r} \\ \mathbb{D}_{\text{vit}} = -\frac{1}{\omega} \mathbf{F} \cdot \nabla. \end{cases} \quad (4.6)$$

La section efficace de photoionisation (4.4) est invariante de jauge si les fonctions φ_0 et $\Psi_{\mathbf{k}}^-$ sont fonctions propres du même hamiltonien [Cohen-Tannoudji *et al.* 1980], ce qui est formellement le cas. Dans la pratique en revanche, nous verrons que notre procédure ne permet pas d'obtenir cette condition (comme bien souvent dans les autres modèles relatifs à la photoionisation [Gozem *et al.* 2015]).

Le terme d'interaction dipolaire \mathbb{D} dépend donc directement de la polarisation du laser \hat{e} tel que $\mathbf{F} = \|F\|\hat{e}$. De façon naturelle, la polarisation du laser incident est définie dans le référentiel du laboratoire, on exprime donc dans un premier temps \mathbb{D} dans ce référentiel. Utilisant la base cartésienne, le terme d'interaction dipolaire s'exprime dans

les différentes jauges

$$\begin{cases} \mathbb{D}_{long}^{(lab)} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{r} = F_x \hat{e}_x \cdot \mathbf{r} + F_y e^{i\varphi} \hat{e}_y \cdot \mathbf{r} + F_z \hat{e}_z \cdot \mathbf{r} \\ \mathbb{D}_{vit}^{(lab)} = -\frac{1}{\omega} \mathbf{F} \cdot \nabla = -\frac{1}{\omega} \left(F_x \hat{e}_x \cdot \nabla + F_y e^{i\varphi} \hat{e}_y \cdot \nabla + F_z \hat{e}_z \cdot \nabla \right). \end{cases} \quad (4.7)$$

Dans la pratique, le champ électrique est toujours défini dans le plan perpendiculaire à l'axe de propagation du laser ($\mathbf{F} \perp \mathbf{k}_{onde}$). Par généralité, on écrit le terme \mathbb{D} en fonction de tous les axes de polarisation du laser incident et on pourra choisir *a posteriori* une polarisation particulière ; par exemple, une polarisation linéaire suivant l'axe \hat{z} correspondra à ($F_x = F_y = 0$) alors qu'une polarisation elliptique sera définie comme ($F_z = 0, F_x \neq F_y$) ou ($F_z = 0, F_x = F_y$ et $\varphi \neq \pm \frac{\pi}{2}$) et deviendra circulaire si ($F_z = 0, F_x = F_y$ et $\varphi = \pm \frac{\pi}{2}$). De façon à rester cohérent avec notre approche utilisant les fonctions d'ondes φ_0 et $\Psi_{\mathbf{k}}^-$ développées en multipôles, on passe de la base unitaire cartésienne $\hat{e}_{x,y,z}$ à la base unitaire d'harmoniques sphériques $\hat{e}_{-1,0,1}$ tel que

$$\begin{cases} \hat{e}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{e}_x - i\hat{e}_y) \\ \hat{e}_0 = \hat{e}_z \\ \hat{e}_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{e}_x + i\hat{e}_y). \end{cases} \quad (4.8)$$

En effectuant le changement de base (4.8) et insérant les coefficients complexes a , b et c caractérisant la polarisation du laser incident dans la base d'harmoniques sphériques $\hat{e}_{-1,0,1}^{(lab)}$ définies dans le référentiel du laboratoire, on obtient en supposant que $\|\mathbf{F}\| = 1$:

$$\begin{cases} \mathbb{D}_{long}^{(lab)} = a \hat{e}_{-1}^{(lab)} \cdot \mathbf{r} + b \hat{e}_1^{(lab)} \cdot \mathbf{r} + c \hat{e}_0^{(lab)} \cdot \mathbf{r} \\ \mathbb{D}_{vit}^{(lab)} = -\frac{1}{\omega} \left(a \hat{e}_{-1}^{(lab)} \cdot \nabla + b \hat{e}_1^{(lab)} \cdot \nabla + c \hat{e}_0^{(lab)} \cdot \nabla \right). \end{cases} \quad (4.9)$$

On propose maintenant de développer la section efficace différentielle de photoionisation (4.26) suivant deux cas particuliers : lors d'une ionisation avec un champ polarisé linéairement suivant l'axe z et lorsque l'ionisation est issue d'un champ polarisé elliptiquement dans le plan (x, y) . Les coefficients complexes a , b et c sont alors adaptés aux polarisations voulues selon

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{F} = z : \begin{cases} a = 0 \\ b = 0 \\ c = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} F_z \end{cases} \quad \mathbf{r} \cdot \mathbf{F} = F_x x + e^{i\phi} F_y y : \begin{cases} a = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} [F_x + iF_y e^{i\phi}] \\ b = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} [-F_x + iF_y e^{i\phi}] \\ c = 0. \end{cases} \quad (4.10)$$

Ayant maintenant bien défini le terme d'interaction dipolaire \mathbb{D} dans les différentes jauges, il nous faut obtenir les fonctions d'ondes de l'état initial φ_0 , et final $\Psi_{\mathbf{k}'}^-$, essentielles au calcul de la section efficace de photoionisation (4.4). L'état de diffusion entrant $\Psi_{\mathbf{k}'}^-$ représentant l'éjection de l'électron dans le continu et sa diffusion sur le cœur ionique est développé en ondes partielles suivant (3.12)-(3.22)

$$\Psi_{\mathbf{k}'}^-(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} i^l e^{-i\sigma_l} \psi_{k'lm}^-(\mathbf{r}) Y_l^{m*}(\Omega_{\mathbf{k}'}) \quad (4.11)$$

où σ_l est le déphasage coulombien relatif à l'électron de vecteur d'onde \mathbf{k}' et de moment angulaire l . Les états $\psi_{k'lm}^\pm(\mathbf{r})$ complexes ayant les bonnes conditions aux limites (respectivement entrants ou sortants) peuvent être reliés aux ondes partielles $\varphi_{l'l''m'm''}(r)$ par la transformation

$$\psi_{k'lm}^-(\mathbf{r}) = \sum_{l'm'} (\mathbf{I} + i\mathbf{K})_{lm,l'm'}^{-1} \sum_{l''m''} \varphi_{l'l''m'm''}(r) Y_{l''}^{m''}(\Omega_{\mathbf{r}}) \quad (4.12)$$

où \mathbf{I} est la matrice unitaire et \mathbf{K} la matrice d'amplitude de réaction que l'on a déterminée dans la première partie (3.63). Les ondes partielles $\varphi_{l'l''m'm''}(r)$ et la matrice \mathbf{K} sont obtenues à l'aide de l'algorithme de Numerov renormalisé [Johnson 1978] explicité dans la partie I (3.51)-(3.56). On détermine dans un second temps l'état initial $\varphi_0(\mathbf{r})$ reconstruit à partir d'un calcul GAMESS-US de type DFT ou HF selon (2.23) que l'on développe en multipôles

$$\varphi_0(\mathbf{r}) = \sum_{l_0 m_0} \varphi_{0l_0 m_0}(r) Y_{l_0}^{m_0}(\Omega_{\mathbf{r}}). \quad (4.13)$$

On remarque ici que les fonctions d'ondes (4.11) et (4.13) sont définies dans le référentiel moléculaire tandis que le champ électrique est lui naturellement défini dans le référentiel du laboratoire. On transpose donc le terme d'interaction dipolaire dans le référentiel de la molécule

$$\begin{cases} \mathbb{D}_{long}^{(mol)} = \sum_{\nu} \left(a\mathcal{D}_{\nu-1}^{(1)} + b\mathcal{D}_{\nu 1}^{(1)} + c\mathcal{D}_{\nu 0}^{(1)} \right) \hat{e}_{\nu}^{(mol)} \cdot \mathbf{r} \\ \mathbb{D}_{vit}^{(mol)} = -\frac{i}{\omega} \sum_{\nu} \left(a\mathcal{D}_{\nu-1}^{(1)} + b\mathcal{D}_{\nu 1}^{(1)} + c\mathcal{D}_{\nu 0}^{(1)} \right) \hat{e}_{\nu}^{(mol)} \cdot \nabla \end{cases} \quad (4.14)$$

Ici, $\hat{e}_{\nu}^{(mol)}$ sont les vecteurs unitaires sphériques définis dans le référentiel moléculaire tandis que les $\hat{e}_{-1,0,1}^{(lab)}$ sont ceux définis dans le référentiel du laboratoire. $\mathcal{D}_{mn}^{(l)} \equiv \mathcal{D}_{mn}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma)$ sont les éléments des matrices de rotation de Wigner [Rose 1995] qui permettent en fonction des angles d'Euler (α, β, γ) de passer du référentiel du laboratoire au référentiel moléculaire.

Utilisant les développements multipolaires (4.13) et (4.12) de la fonction d'onde initiale $\varphi_0(\mathbf{r})$ et des états $\psi_{k'lm}^-(\mathbf{r})$, on peut définir les amplitudes de diffusion $a_{k'lm\nu}$ du dipôle

dans les jauges des longueurs et des vitesses :

$$\begin{cases} a_{k'lm\nu}^{(long)} = \langle \psi_{k'lm}^- | \hat{e}_\nu^{(mol)} \cdot \mathbf{r} | \varphi_0 \rangle \\ a_{k'lm\nu}^{(vit)} = -\frac{1}{\omega} \langle \psi_{k'lm}^- | \hat{e}_\nu^{(mol)} \cdot \nabla | \varphi_0 \rangle. \end{cases} \quad (4.15)$$

Combinant les équations (4.11), (4.13), (4.14) et (4.15), l'élément de matrice dipolaire $d_{\mathbf{k}'}^{(mol)} = \langle \Psi_{\mathbf{k}'}^- | \mathbb{D} | \varphi_0 \rangle$ intervenant dans les expressions du taux de transition (4.3) et section efficace (4.2) s'écrit simplement dans le référentiel moléculaire

$$d_{\mathbf{k}'}^{(mol)} = \sum_{lm\nu} (-i)^l e^{i\sigma_l} a_{k'lm\nu} \left(a\mathcal{D}_{\nu-1}^{(1)} + b\mathcal{D}_{\nu 1}^{(1)} + c\mathcal{D}_{\nu 0}^{(1)} \right) Y_l^m(\Omega_{\mathbf{k}'}) \quad (4.16)$$

avec $a_{k'lm\nu} \equiv a_{k'lm\nu}^{(long)}$ ou $a_{k'lm\nu} \equiv a_{k'lm\nu}^{(vit)}$ selon la jauge utilisée.

Cependant, l'éjection du photoélectron généré par le processus de photoionisation est détecté dans le référentiel du laboratoire; on effectue donc une rotation inverse sur $Y_l^m(\Omega_{\mathbf{k}'})$ de façon à passer du référentiel moléculaire au référentiel du laboratoire :

$$d_{\mathbf{k}}^{(lab)} = \sum_{lm\nu\mu} (-i)^l e^{i\sigma_l} a_{klm\nu} \left(a\mathcal{D}_{\nu-1}^{(1)} + b\mathcal{D}_{\nu 1}^{(1)} + c\mathcal{D}_{\nu 0}^{(1)} \right) \mathcal{D}_{m\mu}^{(l)*} Y_l^\mu(\Omega_{\mathbf{k}}) \quad (4.17)$$

qui peut être évalué pour toutes directions $\hat{\mathbf{k}} = (\theta, \varphi)$ de l'éjection de l'électron dans le laboratoire. Finalement, l'expression de la section efficace de photoionisation (4.4) peut être développée de façon indépendante de la jauge (intrinsèque au terme $a_{lm\nu}$) et s'écrit désormais

$$\frac{d\sigma_{PI}(\Omega_{\mathbf{k}})}{d\Omega_{\mathbf{k}}} = \frac{1}{2} \frac{k\omega}{c} \left| \sum_{lm\nu\mu} (-i)^l e^{i\sigma_l} a_{klm\nu} \left(a\mathcal{D}_{\nu-1}^{(1)} + b\mathcal{D}_{\nu 1}^{(1)} + c\mathcal{D}_{\nu 0}^{(1)} \right) \mathcal{D}_{m\mu}^{(l)*} Y_l^\mu(\Omega_{\mathbf{k}}) \right|^2. \quad (4.18)$$

II. 2 Amplitude de diffusion dans les jauges des longueurs et des vitesses

La section efficace de photoionisation maintenant développée indépendamment de la jauge (4.18), il nous faut calculer l'amplitude de diffusion $a_{klm\nu}$ contenant l'information inhérente aux états électroniques. Nous proposons ici de développer ce terme en jauge des longueurs et des vitesses.

II. 2. a Amplitude de diffusion en jauge des longueurs

Dans la pratique, on développe la partie d'interaction dipolaire dans le référentiel moléculaire selon (4.15). Dans la base unitaire d'harmoniques sphériques \hat{e}_ν , on obtient

en jauge des longueurs

$$\hat{e}_\nu^{(mol)} \cdot \mathbf{r} = Y_1^\nu r. \quad (4.19)$$

En injectant maintenant (4.19) dans la définition de l'amplitude de diffusion (4.15) et en utilisant les développements multipolaires (4.13) et (4.12) de l'orbitale moléculaire $\varphi_0(\mathbf{r})$ et des états $\psi_{klm}^-(\mathbf{r})$ entrant normalisés à la matrice \mathbf{K} , respectivement, l'élément de matrice dipolaire s'écrit :

$$a_{klm\nu}^{(long)} = \sum_{l'm'} (\mathbf{I} - i\mathbf{K})_{lm,l'm'}^{-1} \sum_{l''m''} \sum_{l_0m_0} \int_0^\infty \varphi_{l''m''m_0}(r) \varphi_{0l_0m_0}(r) r^3 dr \quad (4.20)$$

$$\int \mathbb{Y}_{l''}^{m''*}(\Omega_{\mathbf{r}}) Y_1^\nu(\Omega_{\mathbf{r}}) Y_{l_0}^{m_0}(\Omega_{\mathbf{r}}) d\Omega_{\mathbf{r}} \quad (4.21)$$

où l'intégrale radiale est restreinte à r_{max} tel que $\varphi_{0l_0m_0}(r \geq r_{max}) \sim 0$ et sa résolution est numériquement effectuée à l'aide d'une méthode de Simpson. L'intégrale angulaire $\mathbb{J}_{l''1l_0m''\nu m_0} = \int \mathbb{Y}_{l''}^{m''*}(\Omega_{\mathbf{r}}) Y_1^\nu(\Omega_{\mathbf{r}}) Y_{l_0}^{m_0}(\Omega_{\mathbf{r}}) d\Omega_{\mathbf{r}}$ implique les harmoniques réelles $\mathbb{Y}_{l''}^{m''}(\Omega_{\mathbf{r}})$ utilisées dans la définition des fonctions du continu réelles. En utilisant la transformation T (3.40) qui les lie aux harmoniques sphériques complexes, on peut finalement écrire que

$$\mathbb{J}_{l''1l_0m''\nu m_0} = \sum_{m_1} T_{m''m_1} J_{l''1l_0m_1\nu m_0} \quad (4.22)$$

où l'intégrale $J_{l''1l_0m_1\nu m_0} = \int Y_{l''}^{m''*}(\Omega_{\mathbf{r}}) Y_1^\nu(\Omega_{\mathbf{r}}) Y_{l_0}^{m_0}(\Omega_{\mathbf{r}}) d\Omega_{\mathbf{r}}$ est résolue en utilisant les symboles 3J de Wigner (3.38).

II. 2. b Amplitude de diffusion en jauge des vitesses

De façon analogue à la jauge des longueurs, on développe ici le terme d'interaction dipolaire dans la base sphérique des \hat{e}_1^ν , soit en jauge des vitesses

$$\hat{e}_\nu^{(mol)} \cdot \nabla = Y_1^\nu \sum_{l''} \left[\left(\frac{\partial}{\partial r} - \frac{l_0}{r} \right) \delta_{l'',l_0+1} + \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{l_0+1}{r} \right) \delta_{l'',l_0-1} \right]. \quad (4.23)$$

Injectant (4.23) dans la définition de l'amplitude de diffusion (4.15) et utilisant toujours les définitions de $\varphi_0(\mathbf{r})$ et de $\psi_{k'l'm}^-(\mathbf{r})$, l'amplitude de diffusion s'écrit en jauge des vitesses

$$a_{klm\nu}^{(vit)} = \sum_{l'm'} (\mathbf{I} - i\mathbf{K})_{lm,l'm'}^{-1} \sum_{l''m''} \sum_{l_0m_0} \left[\left(\mathcal{R}'_{kl_0l''m_0m'm''} - l_0 \mathcal{R}_{kl_0l''m_0m'm''} \right) \delta_{l'',l_0+1} + \right. \quad (4.24) \\ \left. \left(\mathcal{R}'_{kl_0l''m_0m'm''} + (l_0+1) \mathcal{R}_{kl_0l''m_0m'm''} \right) \delta_{l'',l_0-1} \right] \int \mathbb{Y}_{l''}^{m''*}(\Omega_{\mathbf{r}}) Y_1^\nu(\Omega_{\mathbf{r}}) Y_{l_0}^{m_0}(\Omega_{\mathbf{r}}) d\Omega_{\mathbf{r}}$$

où on a défini les intégrales radiales suivantes

$$\begin{cases} \mathcal{R}_{kl_0l''m_0m'm''} = \int_0^\infty dr r \varphi_{kl'l''m'm''}(r) \varphi_{0l_0m_0}(r) \\ \mathcal{R}'_{kl_0l''m_0m'm''} = \int_0^\infty dr r^2 \varphi_{kl'l''m'm''}(r) \frac{\partial}{\partial r} \varphi_{0l_0m_0}(r). \end{cases} \quad (4.25)$$

Ces intégrales radiales $\mathcal{R}_{kl_0l''m_0m'm''}$ et $\mathcal{R}'_{kl_0l''m_0m'm''}$ sont de nouveau limitées à r_{max} et résolues numériquement avec une méthode de Simpson tandis que l'intégrale angulaire \mathbb{J} s'exprime comme en (4.22) où $J_{l''1l_0m_1\nu m_0}$ est résolue en utilisant les symboles 3J de Wigner (3.38).

Finalement, après avoir déterminé le dipôle (4.17), il est aisé de calculer la section efficace différentielle de photoionisation quelle que soit la jauge selon

$$\frac{d\sigma_{PI}(\Omega_{\mathbf{k}})}{d\Omega_{\mathbf{k}}} = \frac{1}{2} \frac{k\omega}{c} \left| d_{\mathbf{k}}^{(lab)} \right|^2 \quad (4.26)$$

II. 3 Cas particuliers de polarisations linéaires et elliptiques

Jusqu'ici, les calculs ont été menés pour une polarisation du champ laser exciteur tout à fait générale. Dans cette partie, nous poursuivons le calcul de la section efficace de photoionisation dans deux cas particuliers afin de simplifier l'écriture de (4.18) et obtenir les expressions standard de sections efficaces de photoionisation.

II. 3. a Polarisation linéaire suivant l'axe z

On considère dans un premier temps un champ exciteur polarisé linéairement suivant z ; l'élément de matrice dipolaire (4.17) est donc défini avec $a = 0$, $b = 0$ et $c = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} F_z$. L'axe de polarisation est suivant l'axe de quantification et insérant (4.17) dans (4.26), on écrit la section différentielle de photoionisation comme

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{PI}(\Omega_{\mathbf{k}})}{d\Omega_{\mathbf{k}}} &= \frac{2\pi}{3} \frac{k\omega}{c} \sum_{lm\nu\mu} \sum_{l'm'\nu'\mu'} (-i)^{l-l'} e^{i(\sigma_l - \sigma_{l'})} a_{klm\nu} a_{l'm'\nu'}^* \\ &\times \int d\hat{R} \mathcal{D}_{\nu 0}^{(1)} \mathcal{D}_{\nu' 0}^{(1)*} \mathcal{D}_{m\mu}^{(l)*} \mathcal{D}_{m'\mu'}^{(l')} Y_l^\mu(\Omega_{\mathbf{k}}) Y_{l'}^{\mu'*}(\Omega_{\mathbf{k}}). \end{aligned} \quad (4.27)$$

De façon à simplifier cette équation, nous avons recours aux propriétés des matrices de rotation de Wigner [Rose 1995]. Le produit des quatre matrices de Wigner se simplifie en un produit de deux matrices à l'aide de la relation générale

$$\mathcal{D}_{\mu_1 m_1}^{(j_1)} \mathcal{D}_{\mu_2 m_2}^{(j_2)} = \sum_j \langle j_1 \mu_1, j_2 \mu_2 | j \mu_1 + \mu_2 \rangle \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j m_1 + m_2 \rangle \mathcal{D}_{\mu_1 + \mu_2, m_1 + m_2}^{(j)}. \quad (4.28)$$

Ce produit est ensuite intégré suivant toutes les orientations de la molécule et s'exprime en fonction de distributions δ de Dirac selon

$$\int d\hat{R} \mathcal{D}_{\mu_1 m_1}^{(j_1)*} \mathcal{D}_{\mu_2 m_2}^{(j_2)} = \frac{8\pi^2}{2j_1 + 1} \delta_{\mu_1 \mu_2} \delta_{m_1 m_2} \delta_{j_1 j_2}. \quad (4.29)$$

Le produit des harmoniques sphériques est quant à lui exprimé en fonction des coefficients de Clebsch-Gordan [Edmonds 1996] selon

$$Y_{l_1}^{m_1} Y_{l_2}^{m_2} = \sum_l \frac{\sqrt{(2l_1 + 1)(2l_2 + 2)}}{4\pi(2l + 1)} \langle l_1 m_1, l_2 m_2 | l m_1 + m_2 \rangle \langle l_1 0, l_2 0 | l 0 \rangle Y_l^{m_1 + m_2}. \quad (4.30)$$

Utilisant les propriétés (4.28)-(4.30) et les appliquant à la section efficace de photoionisation (4.27), on obtient après simplification la formule usuelle de section efficace de photoionisation avec un champ polarisé linéairement selon l'axe z :

$$\frac{d\sigma_{\text{PI}}(\Omega_{\mathbf{k}})}{d\Omega_{\mathbf{k}}} = \frac{4\pi^2 k\omega}{3 c} \sum_{j=0}^2 b_j P_j(\cos \theta) \quad (4.31)$$

où les $P_j(\cos \theta)$ sont les polynômes de Legendre d'ordre j . On a introduit les paramètres b_j tel que

$$\begin{aligned} b_j = & \sum_{lm\nu} \sum_{l'm'\nu'} (-1)^{\nu+m} i^{l-l'} e^{i(\sigma_l - \sigma_{\nu'})} \frac{\sqrt{(2l+1)(2l'+1)}}{2j+1} a_{klm\nu} a_{kl'm'\nu'}^* \\ & \langle l-m, l' m' | j m' - m \rangle \langle 1 \nu, 1 - \nu' | j \nu - \nu' \rangle \delta_{m-m', \nu-\nu'} \\ & \langle l 0, l' 0 | j 0 \rangle \langle 1 0, 1 0 | j 0 \rangle. \end{aligned} \quad (4.32)$$

On remarque que le coefficient b_1 est nul car $\langle 1 0, 1 0 | 1 0 \rangle = 0$. Factorisant par le coefficient b_0 et introduisant le paramètre d'anisotropie $\beta = b_2/b_0$, on retrouve alors la forme standard pour la section différentielle de photoionisation en polarisation linéaire :

$$\frac{d\sigma_{\text{PI}}(\Omega_{\mathbf{k}})}{d\Omega_{\mathbf{k}}} = \frac{4\pi^2 k\omega}{3 c} b_0 [1 + \beta P_2(\cos \theta)]. \quad (4.33)$$

Dans la majorité des expériences, on a accès à la section totale de photoionisation. Pour l'obtenir, on intègre (4.31) suivant $d\Omega_{\mathbf{k}}$, et remarquant que $\int P_2(\cos \theta) d\Omega_{\mathbf{k}} = 0$, on trouve finalement l'expression suivante pour la section efficace totale de photoionisation

$$\sigma_{\text{tot}} = \int \frac{d\sigma_{\text{PI}}(\Omega_{\mathbf{k}})}{d\Omega_{\mathbf{k}}} d\Omega_{\mathbf{k}} = \frac{16\pi^3 k\omega}{9 c} \sum_{lm\nu} |a_{klm\nu}|^2. \quad (4.34)$$

La formulation (4.34) est très pratique puisqu'il suffit de calculer les amplitudes $a_{klm\nu}$ pour obtenir la section efficace totale de photoionisation. On peut désormais relier les

équations (4.33) et (4.34) de façon à obtenir la relation entre la section différentielle, la section efficace totale et le paramètre d'anisotropie

$$\frac{d\sigma_{\text{PI}}(\Omega_{\mathbf{k}})}{d\Omega_{\mathbf{k}}} = \frac{\sigma_{\text{tot}}}{4\pi} \left(1 + \beta P_2(\cos \theta) \right). \quad (4.35)$$

Ces expressions sont déterminées dans l'approximation à un électron actif. De façon à rester cohérent avec les données expérimentales, il est nécessaire de multiplier ces résultats par le nombre d'électrons présents sur l'orbitale moléculaire ionisée.

II. 3. b Polarisation elliptique dans le plan (x, y)

On propose de développer maintenant le calcul de la section efficace de photoionisation (4.26) dans le cas particulier d'un champ laser se propageant suivant l'axe z et ayant une polarisation quelconque dans le plan (x, y) . L'élément de matrice dipolaire (4.17) est maintenant défini avec les coefficients a , b et c définis en (4.10). On remarquera que l'axe de quantification est alors l'axe de propagation du champ électrique. La polarisation du champ électrique est définie par les paramètres de Stokes comme

$$\begin{cases} S_0 = F_x^2 + F_y^2 \\ S_1 = F_x^2 - F_y^2 \\ S_2 = 2F_x F_y \cos \phi \\ S_3 = 2F_x F_y \sin \phi. \end{cases} \quad (4.36)$$

Suivant un raisonnement similaire au cas d'un champ polarisé linéairement en z et utilisant de nouveau les relations (4.28)-(4.30), on trouve

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{\text{PI}}(\Omega_{\mathbf{k}})}{d\Omega_{\mathbf{k}}} = \frac{4\pi^2 k\omega}{3} \frac{k\omega}{c} \left\{ \sum_{j=0}^2 b_j \left[S_0(\delta_{j,0} + \delta_{j,2}) - S_3\delta_{j,1} \right] P_j(\cos \theta) \right. \\ \left. - \frac{b_2}{2} P_2^2(\cos \theta) \left[S_1 \cos 2\varphi + S_2 \sin 2\varphi \right] \right\} \end{aligned} \quad (4.37)$$

avec

$$\begin{aligned} b_j = \sum_{lm\nu} \sum_{l'm'\nu'} (-1)^{-1+\nu+m} i^{l-l'} e^{i(\sigma_l - \sigma_{l'})} \frac{\sqrt{(2l+1)(2l'+1)}}{2j+1} a_{klm\nu} a_{kl'm'\nu'}^* \\ \langle l-m, l' m' | j m' - m \rangle \langle 1 \nu, 1 - \nu' | j \nu - \nu' \rangle \delta_{m-m', \nu-\nu'} \\ \langle l 0, l' 0 | j 0 \rangle \langle 1 - 1, 1 1 | j 0 \rangle. \end{aligned} \quad (4.38)$$

Les coefficients b_j sont très alors similaires dans les deux configurations de polarisation du champ. Dans un cadre plus général on concatène donc les expressions (4.32) et (4.38) de façon à définir les coefficients b_j comme

$$\begin{aligned}
 b_j^{\{p\}} &= \sum_{lm\nu} \sum_{l'm'\nu'} (-1)^{-|p|+\nu+m} i^{l-l'} e^{i(\sigma_l-\sigma_{\nu'})} \frac{\sqrt{(2l+1)(2l'+1)}}{2j+1} a_{klm\nu} a_{kl'm'\nu'}^* \\
 &\quad \langle l-m, l' m' | j m' - m \rangle \langle 1 \nu, 1 - \nu' | j \nu - \nu' \rangle \delta_{m-m', \nu-\nu'} \\
 &\quad \langle l 0, l' 0 | j 0 \rangle \langle 1 - |p|, 1 |p| | j 0 \rangle
 \end{aligned} \tag{4.39}$$

si bien que :

$$\begin{aligned}
 \frac{d\sigma_{\text{PI}}^{\{p\}}(\Omega_{\mathbf{k}})}{d\Omega_{\mathbf{k}}} &= \frac{4\pi^2 k\omega}{3 c} \left\{ \sum_{j=0}^2 b_j^{\{p\}} \left[S_0(\delta_{j,0} + \delta_{j,2}) - S_3\delta_{j,1} \right] P_j(\cos\theta) \right. \\
 &\quad \left. - \frac{b_2^{\{p\}}}{2} P_2^2(\cos\theta) \left[S_1 \cos 2\varphi + S_2 \sin 2\varphi \right] \delta_{|p|,1} \right\}
 \end{aligned} \tag{4.40}$$

où l'on a introduit le paramètre p tel que $p = 0$ dans le cas d'une polarisation linéaire suivant l'axe de quantification z ; on impose dans ce cas $S_0 = 1$ tandis que les autres paramètres de Stokes sont nuls. Lorsque l'on est en présence d'un champ de polarisation quelconque dans le plan (x, y) on utilise $p = \pm 1$ où le signe indique le caractère respectivement gauche ou droite de la polarisation. Les paramètres de Stokes sont ensuite ajustés en fonction de la polarisation (circulaire ou elliptique). On remarquera que les règles de sélection appliquées au coefficient de Clebch Jordan (CCG) $\langle 1 - |p|, 1 |p| | j 0 \rangle$ restreignent j entre 0 et 2, justifiant ainsi la limite de la somme sur les b_j dans les formules de section efficace de photoionisation respectivement pour des champs polarisés linéairement (4.33) et circulairement ou elliptiquement (4.37) dans l'approximation à un photon.

L'utilisation d'un champ de polarisation elliptique introduit la notion de chiralité. Un objet est dit chiral lorsqu'il n'est pas superposable à son image dans un miroir. De nombreux objets, dont certaines molécules ainsi que la lumière polarisée circulairement ou elliptiquement, remplissent justement cette condition.

Dans le cas général d'une impulsion polarisée elliptiquement, on constate alors que la distribution (4.40) des photoélectrons présente une double dissymétrie : (i) une dissymétrie longitudinale par rapport à la direction de propagation de l'impulsion, due au terme en $S_3 b_1^{\{1\}} P_1(\cos\theta)$, et (ii) une dissymétrie azimutale, due à la dépendance en φ de $\frac{d\sigma_{\text{PI}}^{\{p\}}}{d\Omega_{\mathbf{k}}}$. On remarque à ce propos que la dissymétrie azimutale disparaît dans le cas d'une polarisation circulaire où $S_1 = S_2 = 0$. La dissymétrie longitudinale, dite aussi dissymétrie avant/arrière, a été découverte par Ritchie [Ritchie 1976] et fait l'objet de nombreuses études tant expérimentales que théoriques (voir [Comby 2019] et références internes). Elle est dite dichroïsme circulaire ou elliptique de photoélectrons (PECD pour *PhotoElectron Circular Dichroism* et PEELD pour *PhotoElectron Elliptical Dichroism*), et peut être

quantifiée angulairement par (dans le cas général d'une polarisation elliptique) :

$$PEELD^{\{\pm 1\}}(\theta, \varphi) = \frac{\frac{d\sigma^{\{\pm 1\}}}{d\Omega_{\mathbf{k}}}(\theta, \varphi) - \frac{d\sigma^{\{\pm 1\}}}{d\Omega_{\mathbf{k}}}(\pi - \theta, \varphi)}{\frac{1}{2} \left(\frac{d\sigma^{\{\pm 1\}}}{d\Omega_{\mathbf{k}}}(\theta, \varphi) + \frac{d\sigma^{\{\pm 1\}}}{d\Omega_{\mathbf{k}}}(\pi - \theta, \varphi) \right)} \quad (4.41)$$

donnant

$$PEELD^{\{\pm 1\}}(\theta, \varphi) \equiv PEELD^{\{\pm 1\}}(\theta) = \frac{-2b_1^{\{1\}} S_3 P_1(\cos \theta)}{S_0 \left(b_0^{\{1\}} + b_2^{\{1\}} P_2 \cos(\theta) \right)} \quad (4.42)$$

sachant que les polynômes $P_{2m}(\cos \theta)$ sont pairs par rapport à $\theta = \frac{\pi}{2}$ alors que les polynômes $P_{2m+1}(\cos \theta)$ sont impairs. On peut alternativement définir un dichroïsme moyen comme le rapport de la différence des nombres d'électrons émis vers l'avant et vers l'arrière, normalisée à la moyenne de ces nombres sur les deux hémisphères :

$$\overline{PEELD}^{\{\pm 1\}}(\theta, \varphi) = \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\theta \frac{d\sigma^{\{\pm 1\}}}{d\Omega_{\mathbf{k}}}(\theta, \varphi) - \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\pi/2}^{\pi} d\theta \frac{d\sigma^{\{\pm 1\}}}{d\Omega_{\mathbf{k}}}(\theta, \varphi)}{\frac{1}{2} \left(\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\theta \frac{d\sigma^{\{\pm 1\}}}{d\Omega_{\mathbf{k}}}(\theta, \varphi) + \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\pi/2}^{\pi} d\theta \frac{d\sigma^{\{\pm 1\}}}{d\Omega_{\mathbf{k}}}(\theta, \varphi) \right)} \quad (4.43)$$

ce qui donne

$$\overline{PEELD} = \frac{-2S_3 b_1^{\{1\}}}{S_0 b_0^{\{1\}}} . \quad (4.44)$$

Les dichroïsmes angulaires (4.42) et moyen (4.44), qui changent de signe selon l'ellipticité du rayonnement incident ($S_3 > 0$ dans le cas d'une polarisation gauche alors que $S_3 < 0$ dans le cas droit), sont non-nuls qu'à condition que $b_1^{\{1\}} \neq 0$. On notera par ailleurs que $b_0^{\{1\}} = b_1^{\{0\}} = \sigma_{tot} \neq 0$. Il convient donc d'analyser les propriétés de $b_1^{\{1\}}$ défini en (4.39) pour $j = 1$. On utilise pour cela la relation de symétrie de CG :

$$\langle l_1 m_1, l_2 m_2 | l_3 m_3 \rangle = (-1)^{l_1 + l_2 + l_3} \langle l_1 - m_1, l_2 - m_2 | l_3 - m_3 \rangle \quad (4.45)$$

que l'on applique à $\langle 1\nu, 1\nu' | j\nu - \nu' \rangle$ avec $j = 1$ dans (4.39). Le CG est donc nécessairement nul pour $\nu = \nu' = 0$ et change de signe lors de la transformation $(\nu, \nu') \rightarrow (-\nu, -\nu')$. Aussi, lors de la sommation sur les indices ν et ν' bâtissant $b_1^{\{1\}}$, tous les termes impliquant (ν, ν') sont exactement compensés par les termes en $(-\nu, -\nu')$ pour autant que $a_{klm\nu=+1} = a_{klm\nu=-1}$. Dans ce cas là, $b_1^{\{1\}} = 0$ et la distribution de photoélectrons est symétrique avant/arrière par rapport à la direction de propagation du rayonnement, comme dans le cas de l'irradiation par un rayonnement polarisé linéairement. On comprend donc que $b_1^{\{1\}} \neq 0$, ne donne lieu à l'apparition d'un PEELD (ou PECD dans le cas circulaire), que si $a_{klm\nu=+1} \neq a_{klm\nu=-1}$. Cette condition n'est remplie que pour les molécules chirales qui n'ont ni plan ni centre de symétrie. La dissymétrie longitudinale de photoélectrons est donc restreinte à l'irradiation d'un échantillon chiral par un rayonnement de polarisation

circulaire ou elliptique. Cette dissymétrie s'inverse selon l'ellipticité du rayonnement, ou de façon équivalente, selon l'énantiométrie de l'échantillon.

Les bases théoriques de la photoionisation moléculaire étant établies, on se propose maintenant de jauger la fiabilité et la précision de notre approche molQUEST, incluant diverses approximations dans la représentation des potentiels moléculaires, en comparant les sections efficaces calculées aux observables expérimentales. Nous centrerons notre attention sur des systèmes achiraux, le cas de molécules chirale étant considéré dans la partie IV.

Chapitre 5

Confrontation de notre description de l'ionisation moléculaire avec les résultats expérimentaux

I Validité de la description dans la photoionisation de H_2^+

Dans un premier temps, on se focalise sur la molécule monoélectronique de H_2^+ pour tester notre modèle. Cette molécule présente l'avantage d'avoir été l'objet de nombreux travaux théoriques [Brosolo et Decleva 1992; Chapman et Hayes 1977; Richards et Larkins 1986] permettant une comparaison fiable des observables comme la section totale de photoionisation σ_{tot} , le paramètre d'anisotropie β ainsi que les déphasages δ liés aux fonctions du continu. Le potentiel d'échange corrélation V^{xc} est ici nul étant donné le caractère mono-électronique de H_2^+ . Le potentiel V_{tot} peut ainsi être calculé analytiquement sans approximations. Cette étape permet ainsi de vérifier, en amont du calcul du potentiel moléculaire, la fiabilité de la procédure calculant l'état stationnaire de diffusion $\Psi_{\mathbf{k}}^-$. En effet, utilisant la fonction génératrice des polynômes de Legendre [Abramowitz et Stegun 1965], le potentiel de H_2^+ se développe analytiquement en multipôles

$$\frac{1}{|\mathbf{r} \pm \mathbf{R}/2|} = \sum_{lm} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta_{\pm\mathbf{R}/2}, \varphi_{\pm\mathbf{R}/2}) \quad (5.1)$$

où $r_{<} = \min(r, R/2)$ et $r_{>} = \max(r, R/2)$. R représente la distance internucléaire et r la distance de l'électron au centre de masse. La molécule de H_2^+ est alignée suivant l'axe z . On remarque pour des raisons de symétrie azimutale que seuls les $m = 0$ contribuent au développement (5.1). De plus, par symétrie par rapport à l'origine, seuls les moments l pairs apportent une contribution non nulle. On utilise ensuite ce potentiel dans l'algorithme de Numerov renormalisé, développé dans la partie I, afin d'obtenir l'état stationnaire de

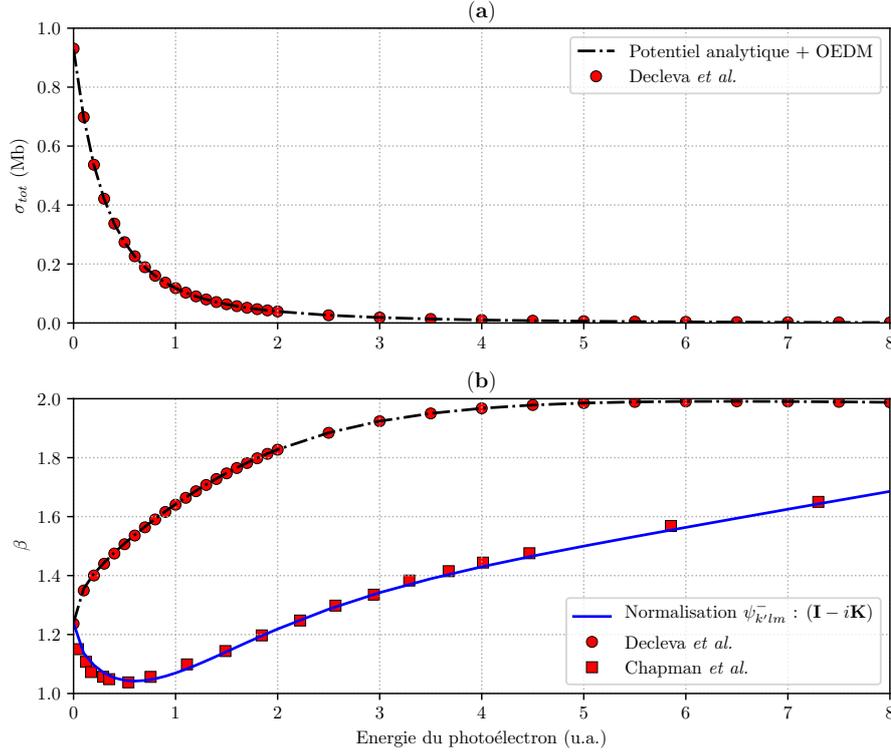


Figure 5.1 – Section efficace totale de photoionisation σ_{tot} et paramètre d’anisotropie β associé dans les jauges vitesses et longueurs dans l’ion moléculaire H_2^+ . Les résultats obtenus sont comparés aux calculs de [Brosolo et Decleva 1992]. On constate, en plus de l’invariance de jauge, un parfait accord de σ_{tot} et de β avec ces données, confirmant la validité de notre approche. On compare ensuite le paramètre d’anisotropie β avec celui calculé par [Chapman et Hayes 1977]; on retrouve les résultats des auteurs lorsque l’on normalise de façon erronée $\psi_{k'lm}^-$ selon $(\mathbf{I} - i\mathbf{K})^{-1}$ au lieu de $(\mathbf{I} + i\mathbf{K})^{-1}$.

diffusion $\Psi_{\mathbf{k}}^-$. La fonction d’onde de l’électron lié dans son état fondamental, φ_0 , est ici calculée à l’aide de la méthode OEDM (*One-Electron Diatomic Molecule*) [Harel et Salin 1980]. La qualité de la procédure numérique est ensuite éprouvée en comparant les sections efficaces de photoionisation totale σ_{tot} ainsi que le paramètre d’anisotropie β .

Dans la figure 5.1, on compare les résultats obtenus lors du calcul de la section totale de photoionisation et du paramètre d’anisotropie avec ceux obtenus par [Brosolo et Decleva 1992]. Dans leur étude, ces auteurs utilisent une méthode basée sur l’emploi de fonctions de base de B-splines, permettant d’obtenir tant les fonctions liées que les fonctions du continu moléculaire. Que l’on se place en jauge des longueurs ou en jauge des vitesses, les résultats sont confondus avec les points de référence. Dans le cas de H_2^+ , le potentiel d’interaction électronique est le même dans le calcul de la fonction liée et dans le calcul de la fonction du continu. Les hamiltoniens étant les mêmes, il n’y a pas ici de brisure d’orthogonalité, l’invariance de jauge est donc respectée. On remarque une très grande similitude des résultats, tant pour les sections que pour les paramètres d’anisotropie β

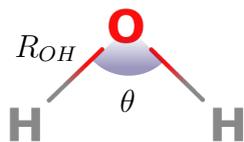
confirmant le bon calcul de l'état stationnaire de diffusion $\Psi_{\mathbf{k}}^-$ ainsi que de la validité des procédures numériques.

En 1986, Richard et Larkins [Richards et Larkins 1986] observent une grande différence entre les résultats relatifs au paramètre d'anisotropie β obtenus dans le cadre de leur étude et ceux publiés précédemment par Chapman et Hayes [Chapman et Hayes 1977]. Richard et Larkins expliquent ce mauvais accord par les différentes méthodes de calculs utilisées ; en effet les premiers utilisent un modèle multicentrique mais négligent le couplage entre les moments orbitaux (l, m) tandis que les seconds prennent en compte le couplage mais font l'approximation d'une expansion en ondes partielles monocentriques similaire à la nôtre (5.1). Richard et Larkins déduisent alors de cette différence une incapacité de l'expansion en ondes partielles à prendre en compte l'anisotropie moléculaire. Mais par la suite, Brosolo et Decleva procèdent à un calcul à un centre, utilisant l'expansion en ondes partielles ainsi que le couplage des moments (l, m) . Les résultats du paramètre β , très proches des travaux de Richard et Larkins, montrent de fait que la différence entre les calculs de Chapman et Hayes et ceux de Richards et Larkins ne peut pas être imputée à la méthode employée. Au cours de notre travail, nous avons trouvé l'origine de l'erreur de Chapman et Hayes. On illustre ceci dans la figure 5.1 où la courbe bleue représente le paramètre d'anisotropie β lorsque l'état stationnaire de diffusion est normalisé non plus selon (4.12), comme il doit l'être, mais selon $\psi_{k'lm}^-(\mathbf{r}) = \sum_{l'm'} (\mathbf{I} - i\mathbf{K})_{lm,l'm'}^{-1} \psi_{k'l'm'}(\mathbf{r})$. On en déduit donc que la différence entre les calculs des références [Brosolo et Decleva 1992; Richards et Larkins 1986] avec ceux de Chapman et Hayes [Chapman et Hayes 1977] vient de cette erreur lors de la normalisation. La section totale de photoionisation étant définie en fonction du module carré de $(\mathbf{I} + i\mathbf{K})^{-1}$, ou dans la version erronée en fonction du module carré de $(\mathbf{I} - i\mathbf{K})^{-1}$, on comprend que cette différence lors de la normalisation n'influe pas sur le résultat de σ_{tot} .

Finalement, les calculs de section totale de photoionisation et du paramètre d'anisotropie dans la molécule de H_2^+ confirment la précision de l'algorithme de Numerov renormalisé et valide ainsi le bon calcul de l'état stationnaire de diffusion. Dans la suite, nous considérons donc les différentes approximations possibles du potentiel moléculaire, afin de décrire au mieux le phénomène de photoionisation (*i.e.* photorecombinaison) dans des molécules multiélectroniques.

II Différentes méthodes SCF et approximations pour les potentiels biélectroniques : photoionisation de H_2O

Nous appliquons désormais notre modèle de photoionisation au cas de la molécule d'eau. Cette molécule, très étudiée, présente l'avantage d'avoir été l'objet de nombreuses



	HF	DFT[LDA]	DFT[B3LYP]	Expérience
θ	103.8°	104.3°	105.1°	104.5°
R_{OH}	0.966 Å	0.986 Å	0.962 Å	0.958 Å
$I_p \text{ HOMO}$	13.9 eV	11.5 eV	12.6 eV	12.6 eV
$I_p \text{ HOMO-1}$	15.9 eV	13.8 eV	15.1 eV	14.7 eV
$I_p \text{ HOMO-2}$	19.4 eV	17.4 eV	19.1 eV	18.5 eV

Table 5.1 – Tableau comparatif des paramètres de H_2O obtenues pour nos différents calculs avec les données expérimentales de [Tan et al. 1978] pour les potentiels d’ionisation et [Hoy et Bunker 1979] pour la géométrie moléculaire.

études expérimentales dans la littérature. Nous cherchons à obtenir les meilleurs résultats de section efficace de photoionisation en fonction des différents modèles de description du potentiel et du continu moléculaire présenté dans la partie I.

Dans un premier temps, il est possible de varier la méthode de calcul (HF, DFT[LDA], DFT[B3LYP]) avec laquelle GAMESS-US obtient les coefficients des gaussiennes primitives et contractées (2.21) qui définissent l’état fondamental φ_0 et les orbitales moléculaires impliquées dans le potentiel d’interaction électron-électron *direct*, V^d . Lors des calculs DFT, est généralement introduite une fonctionnelle d’échange-corrélation que l’on note entre crochets ; DFT[LDA] fait ainsi référence à un potentiel d’échange-corrélation de type X_α (2.38) avec $\alpha = 2/3$, aussi appelé LDA, tandis que DFT[B3LYP] correspond à l’ajout de la très utilisée fonctionnelle B3LYP [Becke 1993].

Dans un second temps, se pose la question de l’influence du potentiel d’échange électronique dans le calcul de l’état stationnaire de diffusion $\Psi_{\mathbf{k}}^-$. Comme mentionné dans la partie I, on utilise éventuellement les approximations d’échange statistique LDA et X_α . Dans le cas où l’échange est inclus dans la représentation du potentiel bâtissant $\Psi_{\mathbf{k}}^-$, nous l’indiquerons par un suffixe à la méthode de calcul des orbitales, donnant alors les alternatives DFT[LDA,B3LYP]-LDA et DFT[LDA,B3LYP]- X_α .

Pour finir, on s’intéressera à l’influence de la jauge dans laquelle est défini le terme d’interaction dipolaire (4.14).

Avant de procéder à la comparaison des sections efficaces relatives aux différentes approches, il vaut la peine de comparer les géométries d’équilibre et potentiels d’ionisation des différentes orbitales de H_2O issus des calculs HF, DFT[LDA] et DFT[B3LYP]. Les données sont recensées dans la table 5.1. On remarque que les trois optimisations conduisent à des résultats relativement similaires, proches des données expérimentales [Hoy et Bunker 1979; Tan *et al.* 1978]. On rappelle d’ailleurs que dans l’approche HF, le potentiel d’ionisation d’une orbitale est directement liée à son énergie en vertu du théorème

de Koopmans (voir annexe A) alors que dans l'approche DFT, le potentiel d'ionisation de la $n^{\text{ème}}$ orbitale moléculaire s'obtient par la différence d'énergie totale entre le $n^{\text{ème}}$ état excité de H_2O^+ et de l'état fondamental de H_2O . Nous verrons par la suite comment ces faibles différences de géométrie, de potentiel d'ionisation et d'orbitales moléculaires influent sur les données calculées de photoionisation.

II. 1 Ionisation de l'orbitale HOMO

On illustre dans la figure 5.2 les résultats du calcul de la section efficace totale de photoionisation σ_{tot} lorsque l'électron ionisé provient de la plus haute orbitale occupée (HOMO) de H_2O . Les résultats de notre modèle sont comparés aux travaux expérimentaux de [Banna *et al.* 1986], [Tan *et al.* 1978] et [Truesdale *et al.* 1982]. Dans les figures 5.2 (a) et 5.2 (c), respectivement en jauge des longueurs et en jauge des vitesses, on compare les calculs lorsque les orbitales moléculaires sont reconstruites à l'aide d'un calcul HF ou DFT[B3LYP] de GAMESS-US. La géométrie moléculaire d'équilibre ainsi que de l'état initial φ_0 sont systématiquement optimisés dans une base gaussienne triple- ζ aug-cc-pVTZ [Dunning 1989]. Dans ces deux calculs, le potentiel d'échange est négligé dans l'état stationnaire de diffusion si bien que $V^{d,(N-1)}$ se réfère à l'écrantage des $(N - 1)$ électrons gelés (voir (2.18)). Dans les deux jauges, la méthode DFT[B3LYP] semble plus précise. On notera que la jauge des longueurs est très précise pour les hautes énergies ($\hbar\omega > 20$ eV) tandis que la jauge des vitesses correspond mieux aux données de référence dans la zone de faible énergie ($\hbar\omega < 20$ eV).

On choisit donc dans la suite de regarder l'influence de l'échange dans la construction de $\Psi_{\mathbf{k}}^-$ à partir d'un calcul GAMESS-US DFT avec une fonctionnelle d'échange-corrélation plus ou moins élaborée. De façon importante, nous avons observé que les résultats de calculs de géométrie et d'orbitales moléculaires DFT[B3LYP]-LDA et DFT[LDA]-LDA prenant en compte le potentiel d'échange LDA lors du calcul de $\Psi_{\mathbf{k}}^-$ sont très similaires. Cela montre que les différences d'optimisation de géométrie et d'orbitales moléculaires sont minimales à l'échelle des sections efficaces pour des molécules simples comme H_2O . Aussi, on ne représente uniquement dans les figures (b) et (d) que le résultat DFT[LDA]-LDA. Pour le reste, on utilise l'optimisation DFT[B3LYP] effectuée par GAMESS-US puis on ajoute un terme d'échange de type X_α (2.38) au potentiel direct (2.39) lors du calcul de $\Psi_{\mathbf{k}}^-$. On compare alors les sections efficaces totales σ_{tot} obtenues en variant le paramètre α . On rappelle que $\alpha = 2/3$ correspond à un calcul LDA tandis que Schwarz recommande des valeurs de α proches de 0.75 pour des atomes de charge nucléaire $Z = 1 - 30$ [Schwarz 1972]. Utilisant ici une valeur globale de α quel que soit Z , on a choisi d'illustrer nos résultats pour $\alpha = 0.75$ et $\alpha = 0.85$. Une légère amélioration de la section est visible lorsque l'on utilise $\alpha = 0.75$ en jauge des longueurs, notamment dans la région des hautes énergies où les points expérimentaux convergent. En jauge des vitesses, la figure (d) montre

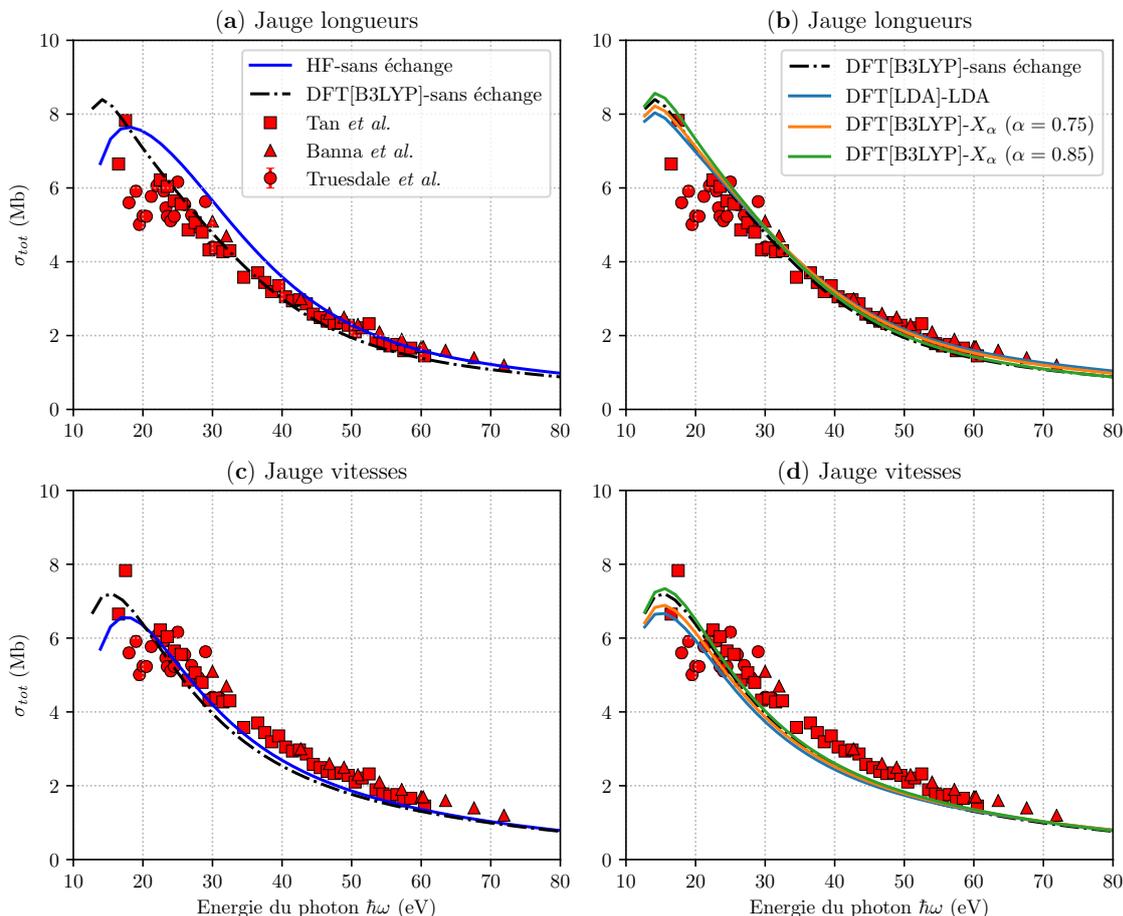
H₂O HOMO


Figure 5.2 – Sections efficaces totales de photoionisation σ_{tot} de l'orbitale HOMO de H₂O pour différentes méthodes d'obtention de l'orbitale moléculaire liée φ_0 par GAMESS-US (HF, DFT[B3LYP]), en fonction des jauges et de l'introduction d'un potentiel d'échange X_α lors du calcul de $\Psi_{\mathbf{k}}^-$. Les résultats sont comparés aux travaux expérimentaux de [Banna et al. 1986], [Tan et al. 1978] et [Truesdale et al. 1982]. En (a) et (c) on représente les résultats obtenus pour le calcul de $\Psi_{\mathbf{k}}^-$ sans échange respectivement en jauge des longueurs et en jauge des vitesses. Le calcul du potentiel avec la méthode DFT[B3LYP] semble donner de meilleurs résultats en jauge des longueurs et des résultats sensiblement équivalents en jauge des vitesses. Dans les figures (b) et (d) on illustre les résultats issus d'un calcul GAMESS-US DFT[B3LYP] avec l'ajout d'un potentiel d'échange X_α lors du calcul de $\Psi_{\mathbf{k}}^-$; la variation de α ne joue pas un rôle crucial, toutefois $\alpha = 0.75$ semble avoir un meilleur comportement pour les hautes énergies et la jauge des longueurs semble finalement la plus adéquate.

que la variation des coefficients α influe peu sur le comportement de σ_{tot} pour les hautes énergies ; en revanche, l'augmentation de α fait tendre les résultats vers les références expérimentales à basse énergie.

Finalement, les calculs de σ_{tot} mettent en avant la méthode DFT[B3LYP] pour la construction d'orbitales moléculaires et le paramètre $\alpha = 0.75$ lors de la prise en compte de $V_{X_\alpha}^x$ dans le calcul de $\Psi_{\mathbf{k}}^-$. On notera de plus une plus grande précision en jauge des longueurs qu'en jauge des vitesses. Dans la suite on choisit donc le paramètre $\alpha = 0.75$ comme le plus apte à décrire la section efficace lorsque l'on prend en considération l'échange électronique dans le potentiel total (2.39).

On remarquera que le calcul des orbitales moléculaires, dont découle la fonction liée, utilise directement les méthodes (HF, DFT) proposées par GAMESS-US, en utilisant des termes de potentiel d'échange corrélation plus ou moins compliqués (LDA, B3LYP) pour DFT ou encore l'opérateur de Fock pour HF. Lors du calcul de l'état stationnaire de diffusion $\Psi_{\mathbf{k}}^-$, on reconstruit nous-mêmes les termes de potentiel nécessaire à l'algorithme de Numerov renormalisé. La prise en compte des termes d'échange-corrélation se fait alors à l'aide d'approximations aisément implémentables dans nos procédures numériques comme l'approximation LDA (2.36) ou X_α (2.38). Il s'ensuit une différence entre les hamiltoniens desquels les fonctions φ_0 et $\Psi_{\mathbf{k}}^-$ sont fonctions propres. Cette considération entraîne une brisure d'orthonormalité responsable de la différence entre les calculs en jauge des vitesses et en jauge des longueurs. Un second problème dû à la brisure d'orthogonalité se pose alors : en jauge des longueurs le calcul du dipôle de photoionisation dépend de l'origine du calcul du potentiel et des orbitales moléculaires. Nous avons donc vérifié dans notre cas que le changement d'origine n'introduisait que de faibles différences dans les sections efficaces de photoionisation en jauge des longueurs.

II. 2 Ionisation de l'orbitale HOMO-1

Dans la figure 5.3, on réitère la comparaison de la section efficace totale de photoionisation σ_{tot} pour l'orbitale HOMO-1. La jauge des longueurs est ici aussi utilisée dans les figures (a) et (b) tandis que la jauge des vitesses est représentée dans les figures (c) et (d). Les calculs HF et DFT[B3LYP] sont en bon accord avec les résultats expérimentaux en jauge des longueurs pour $\hbar\omega > 50$ eV. Néanmoins, les résultats inhérents à la jauge des vitesses sont globalement – sur toute la gamme d'énergie du photon incident – en bien meilleur accord avec l'expérience.

Dans les figures (b) et (d), on compare le calcul DFT[B3LYP] avec $\Psi_{\mathbf{k}}^-$ calculé sans échange avec le calcul DFT[B3LYP]- X_α pour lequel $\Psi_{\mathbf{k}}^-$ est déterminé avec un potentiel d'échange X_α avec $\alpha = 0.75$. On compare ensuite ces deux ensembles de résultats à un calcul DFT[LDA]-LDA dans lequel l'optimisation de la géométrie moléculaire et des orbitales moléculaires sont obtenus avec la fonctionnelle LDA et l'échange est pris en

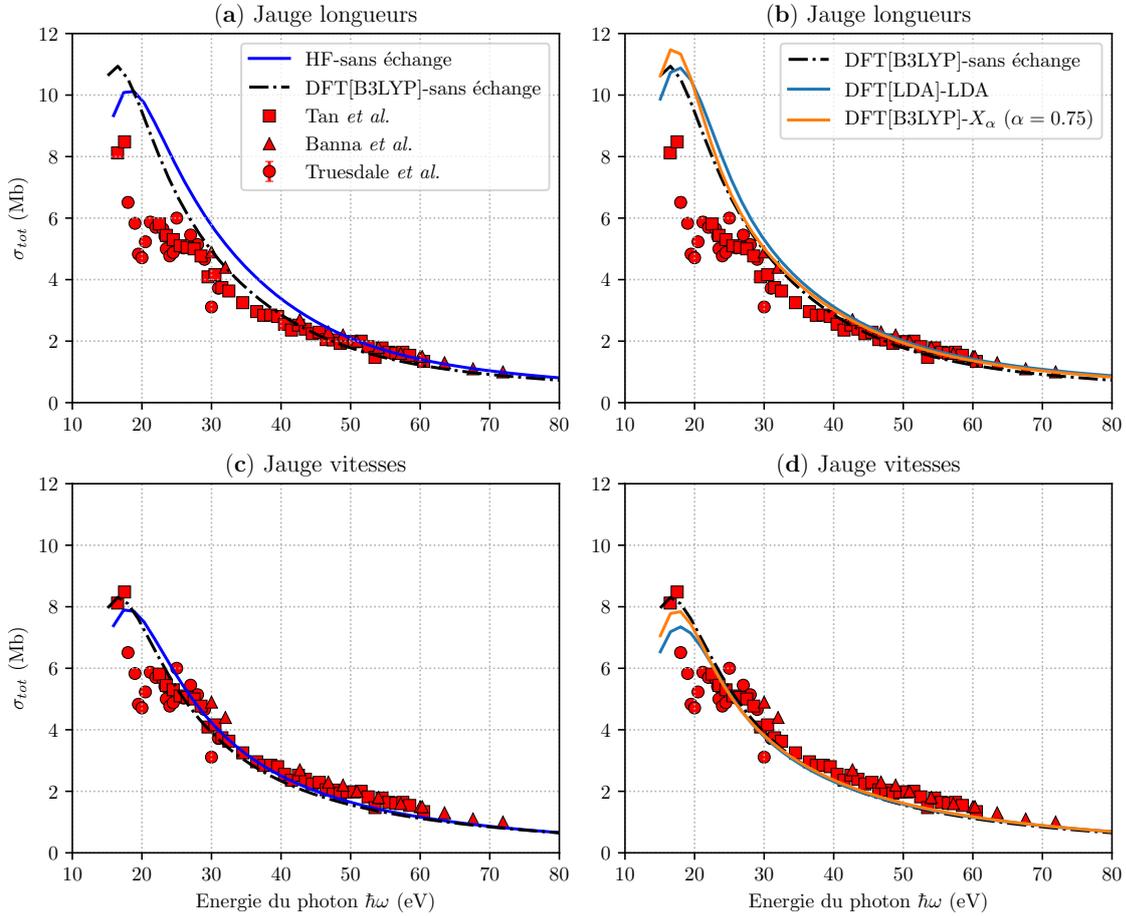
H₂O HOMO-1


Figure 5.3 – Sections efficaces de photoionisation pour l’orbitale HOMO-1 de H₂O. Les résultats sont comparés aux travaux expérimentaux de [Banna et al. 1986], [Tan et al. 1978] et [Truesdale et al. 1982]. En (a) et (c) on représente les résultats obtenus par les méthodes HF et DFT[B3LYP] et dans lesquels $\Psi_{\mathbf{k}}^-$ est calculé sans potentiel d’échange. Le calcul du potentiel avec la méthode DFT[B3LYP] semble donner globalement de meilleurs résultats en jauge des vitesses. Dans les figures (b) et (d) on compare les résultats issus de la méthode DFT[B3LYP]- X_α , qui introduit le potentiel d’échange X_α avec $\alpha = 0.75$ dans le calcul de $\Psi_{\mathbf{k}}^-$, et les résultats issus de DFT[LDA]-LDA ($\alpha = 2/3$). Les résultats sont similaires et bien que la jauge des longueurs décrive bien la zone des hautes énergies, la jauge des vitesses donne globalement un bon accord avec les résultats expérimentaux sur toute la gamme d’énergie.

compte avec $\alpha = 2/3$. Les résultats sont très similaires. Là encore, les calculs convergent très bien avec les données expérimentales pour les hautes énergies ($\hbar\omega > 40$ eV) en jauge des longueurs, mais l'accord est globalement plus satisfaisant sur toute la gamme d'énergie en jauge des vitesses.

II. 3 Ionisation de l'orbitale HOMO-2

Les sections efficaces de photoionisation pour l'orbitale HOMO-2 sont représentées dans la figure 5.4. Les résultats confirment la tendance observée pour HOMO-1. Par comparaison des figures (a) et (c), on constate que le calcul DFT[B3LYP] améliore la description de σ_{tot} en jauge des longueurs tandis que la différence est tenue en jauge des vitesses.

L'ajout du potentiel d'échange lors du calcul de $\Psi_{\mathbf{k}}^-$ semble moins pertinent à basse énergie pour la jauge des longueurs, mais améliore l'accord avec les expériences dans la jauge des vitesses. Pour les hautes énergies ($\hbar\omega > 50$ eV), l'ensemble des méthodes convergent vers les résultats expérimentaux. Le calcul de σ_{tot} en jauge des vitesses corrobore globalement bien l'expérience sur toute la gamme d'énergie, et on remarque que l'ajout d'un terme d'échange améliore le modèle près du seuil d'ionisation.

II. 4 Anisotropie d'ionisation

De façon à avoir une description plus complète de la section efficace différentielle de photoionisation, on s'attache maintenant à calculer les paramètres d'anisotropie β qui donnent une information supplémentaire quant à la notion d'anisotropie de la section efficace. De façon importante, nous avons observé que les valeurs de β obtenues en jauge des longueurs et en jauge des vitesses sont très similaires. Aussi, on ne reporte dans la figure 5.5 que les paramètres d'anisotropie β associés aux orbitales HOMO, HOMO-1 et HOMO-2 obtenus en jauge des vitesses. De plus, nous concentrons notre attention sur les calculs DFT qui ont permis un meilleur accord avec les résultats expérimentaux de section totale de photoionisation. Nos valeurs de β sont comparés aux données expérimentales de [Banna *et al.* 1986] et [Truesdale *et al.* 1982]. Ici encore, nous visons à déterminer l'importance de la description de l'échange électronique dans la description du processus de photoionisation, au-delà des sections totales. Pour les orbitales HOMO et HOMO-1, on constate que l'échange a peu d'effet sur la représentation de l'anisotropie ; en effet, les calculs DFT[B3LYP], DFT[LDA]-LDA et DFT[B3LYP]- X_α conduisent à des résultats similaires sur toute la gamme d'énergie de photons incidents considérée. En revanche, pour l'orbitale HOMO-2, la prise en compte de l'échange est significative puisqu'elle permet de mieux reproduire les données expérimentales pour $\hbar\omega > 50$ eV. De plus, il est aussi clair que le calcul DFT[B3LYP]- X_α avec $\alpha = 0.75$ conduit à de meilleurs résultats que DFT[LDA]-LDA. Aussi, et de façon cohérente avec ce que nous avons obtenu pour

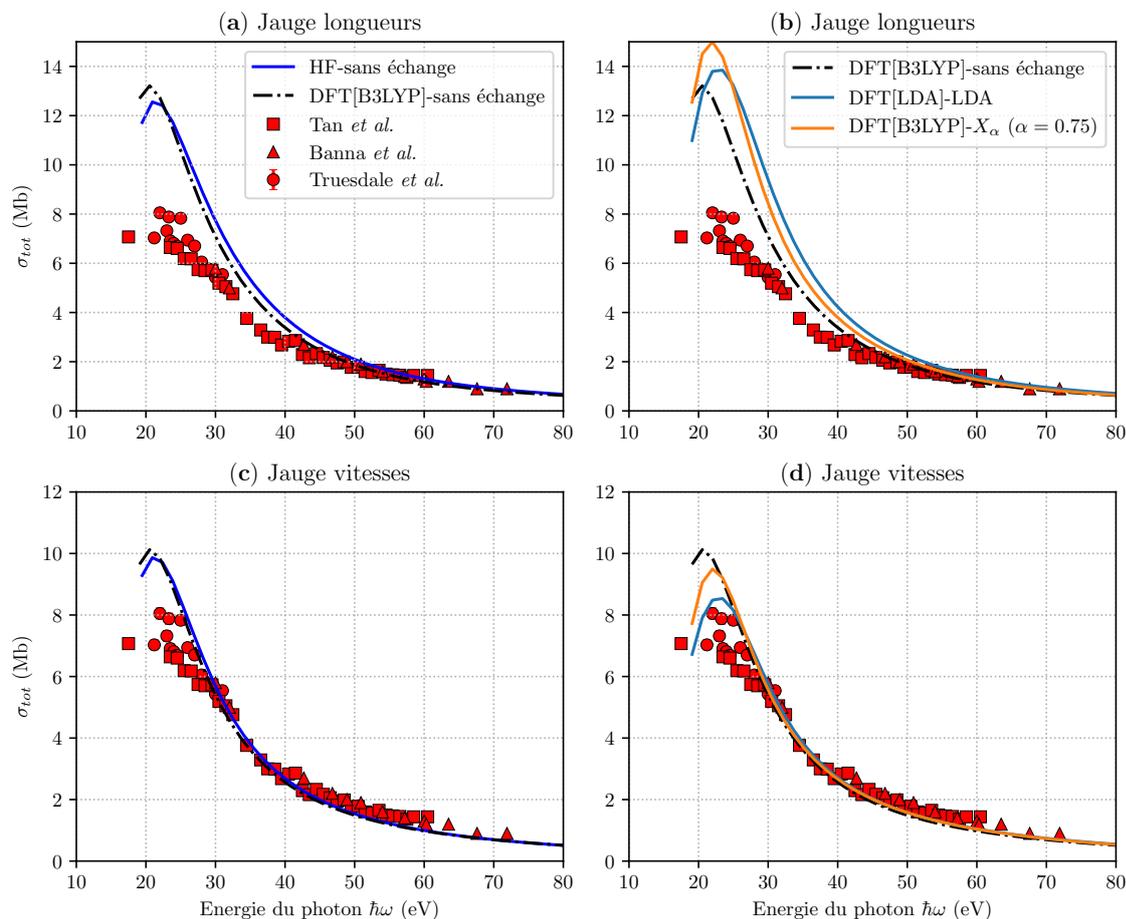
H₂O HOMO-2


Figure 5.4 – Sections efficaces de photoionisation pour l’orbitale HOMO-2 de H₂O. Les résultats sont de nouveau comparés aux travaux expérimentaux de [Banna *et al.* 1986], [Tan *et al.* 1978] et [Truesdale *et al.* 1982]. En (a) et (c) on représente les résultats obtenus pour les méthodes HF et DFT[B3LYP] pour lesquels $\Psi_{\mathbf{k}}^-$ est calculé sans potentiel d’échange. Dans les figures (b) et (d) on compare les résultats issus de la méthode DFT[B3LYP]- X_α avec $\alpha = 0.75$ et DFT[LDA]-LDA ($\alpha = 2/3$). Comme pour la HOMO-1, les résultats issus du calcul DFT[B3LYP]- X_α ($\alpha = 0.75$) en jauge des vitesses sont en bon accord avec les résultats expérimentaux sur toute la gamme d’énergie.

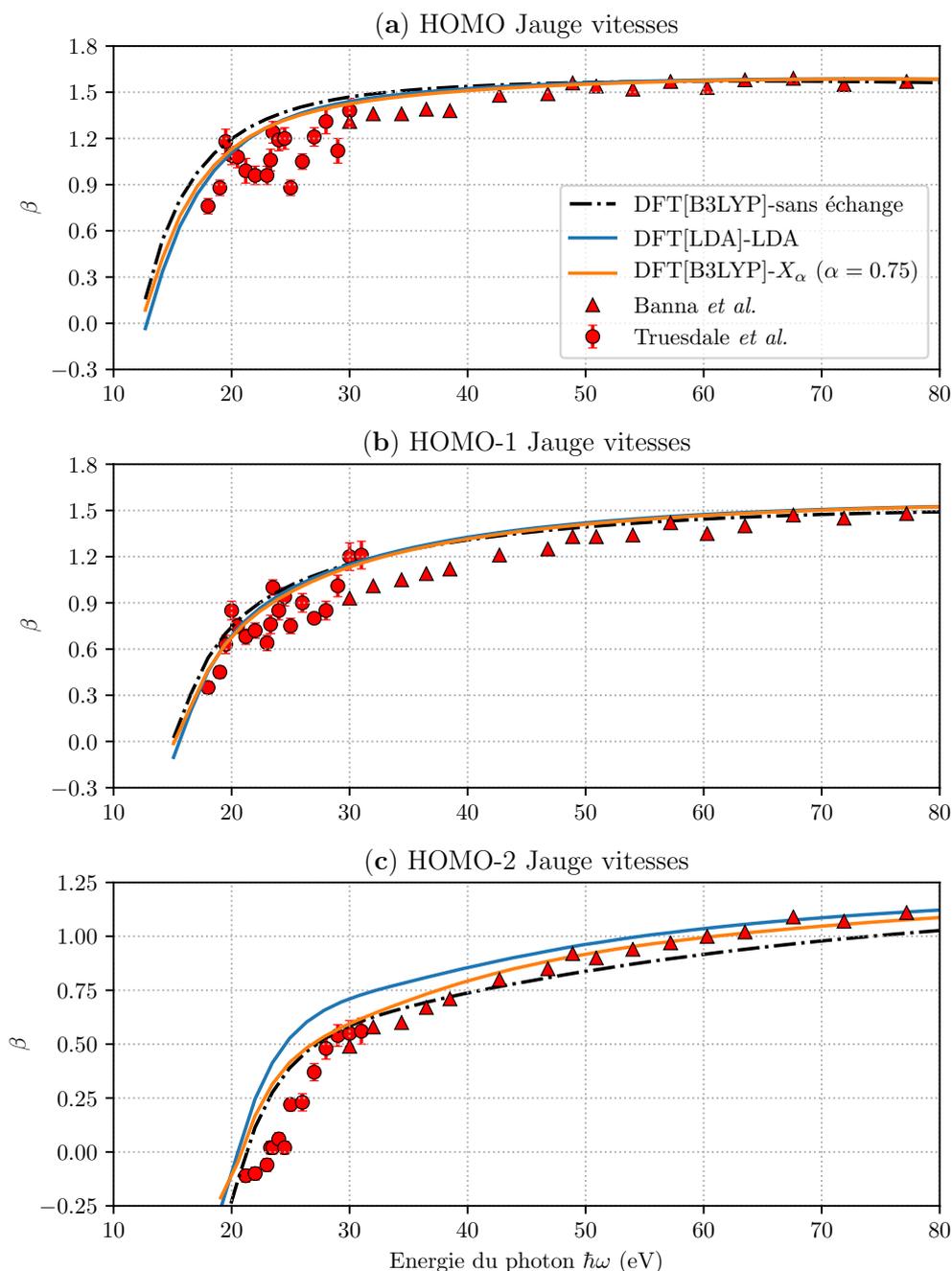


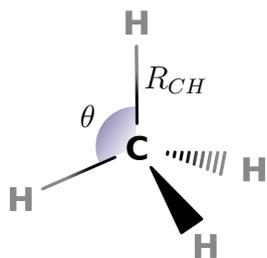
Figure 5.5 – Paramètres d’anisotropie β relatifs aux orbitales moléculaires HOMO, HOMO-1 et HOMO-2 de la molécule de H_2O . Les résultats sont issus d’approches DFT sans échange et incluant l’échange LDA et X_α au niveau du calcul de l’état stationnaire de diffusion. Dans tous les cas, les résultats correspondent bien aux valeurs expérimentales de [Banna *et al.* 1986] et [Truesdale *et al.* 1982]. On remarquera une propension particulière du calcul avec échange $\alpha = 0.75$ à bien reproduire les données expérimentales quelle que soit l’orbitale initiale considérée.

σ_{tot} , le calcul DFT[B3LYP]- X_α est très fiable pour les trois orbitales les plus hautement occupées de H_2O .

Globalement, autant les calculs de σ_{tot} que les calculs de β nous permettent de mettre en avant l'approche DFT[B3LYP]- X_α , qui détermine les coefficients nécessaires au calcul des orbitales moléculaires avec la méthode DFT de GAMESS-US incluant un terme d'échange corrélation B3LYP, couplée avec le calcul de l'état de diffusion $\Psi_{\mathbf{k}}^-$ incluant le potentiel d'échange X_α tel que $\alpha = 0.75$. La pertinence de la jauge utilisée semble dépendre de l'énergie du photoélectron ainsi que de la profondeur de l'orbitale en question. En effet, la jauge des longueurs est adéquate dans la gamme des hautes énergies ($\hbar\omega > 50$ eV) quelle que soit l'orbitale considérée. Cette même jauge permet d'ailleurs de bien reproduire les données expérimentales pour tout $\hbar\omega$ pour autant que l'électron soit éjecté de la HOMO. Cependant, pour les couches internes de H_2O , la jauge des vitesses semble être la plus fiable pour décrire au mieux les sections efficaces totales de photoionisation ainsi que le paramètre d'anisotropie à toute énergie.

III Extension à d'autres systèmes moléculaires

III. 1 Méthane : CH_4



	DFT[B3LYP]	Expérience
θ	109.5°	109.5°
R_{CH}	1.088 Å	1.087 Å
I_p HOMO	14.07 eV	12.61 eV
I_p HOMO-3	24.79 eV	

Table 5.2 – Comparaison des paramètres de CH_4 obtenues pour notre calcul DFT[B3LYP] avec les données expérimentales issues de [CCCBDB 2002].

On s'intéresse maintenant à la molécule de méthane dont la géométrie et les orbitales moléculaires sont optimisées par un calcul DFT[B3LYP] avec une base triple- ζ aug-cc-pVTZ [Dunning 1989]. Cette géométrie est comparée aux données expérimentales dans la table 5.2 qui inclue aussi les potentiels d'ionisation de HOMO et HOMO-3. Comme attendu du fait de l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP, nos données coïncident relativement bien avec les valeurs expérimentales. Les sections efficaces totales de photoionisation relatives à HOMO et HOMO-3 ont été mesurées par [Backx et Wiel 1975]

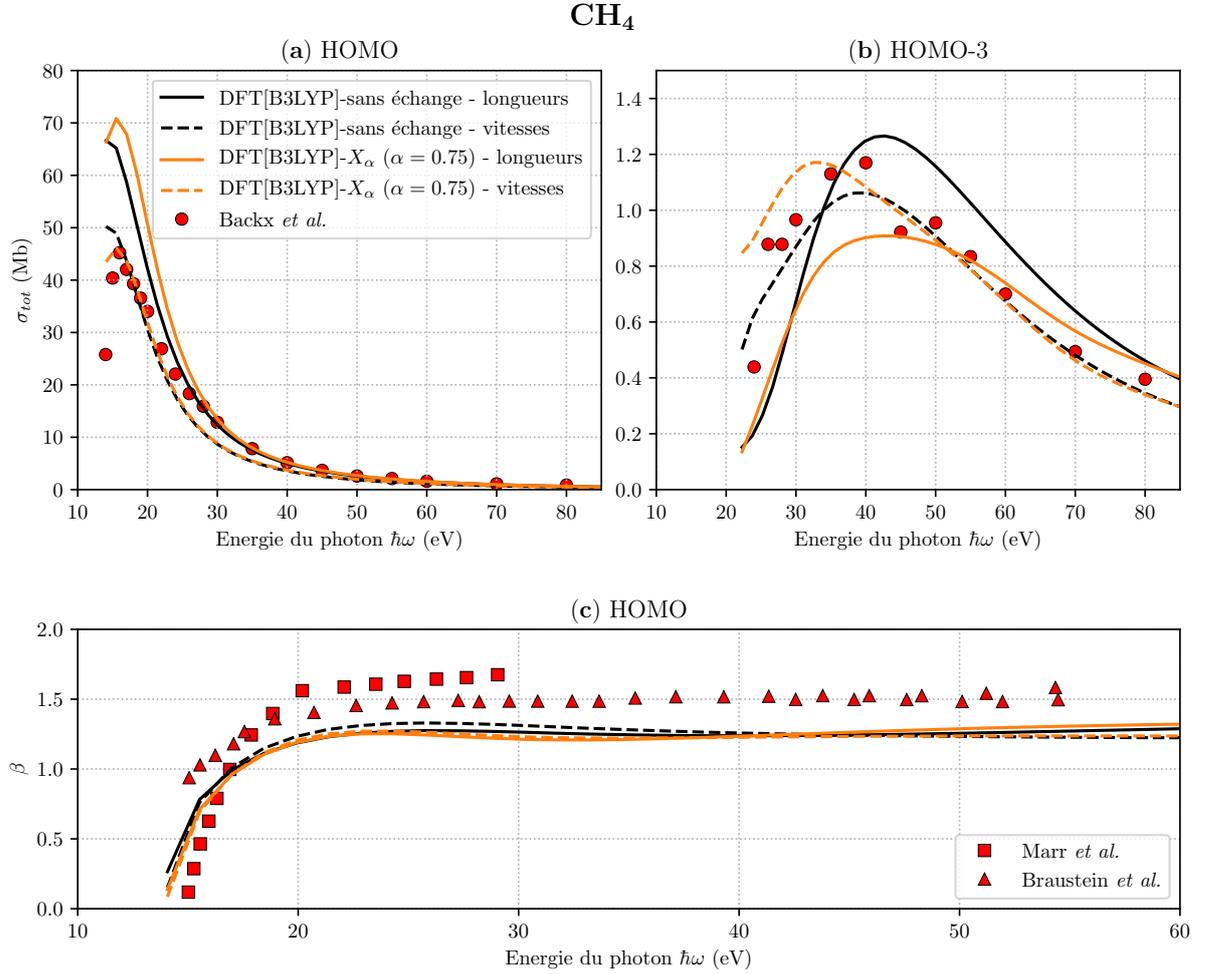


Figure 5.6 – Sections efficaces totales de photoionisation relatives aux orbitales moléculaires HOMO (a) et HOMO-3 (b) de CH₄ et paramètre d'anisotropie β pour l'orbitale HOMO (c). Ces données sont calculées par la méthode DFT[B3LYP] sans échange et la méthode DFT[B3LYP]-X _{α} avec échange X _{α} ($\alpha = 0.75$), en jauge des longueurs et en jauge des vitesses. Pour l'orbitale HOMO, la méthode sans échange en jauge des vitesses donne de meilleurs résultats pour des énergies proches du seuil mais l'accord est globalement plus satisfaisant en jauge des longueurs. Pour l'orbitale HOMO-3, l'approche privilégiée est clairement DFT[B3LYP]-X _{α} en jauge des vitesses. La figure (c) représente quant à elle le paramètre d'anisotropie β des photoélectrons relatifs à l'ionisation de HOMO. Toutes les approches conduisent à des résultats similaires en relatif bon accord avec les résultats expérimentaux de [Marr et Holmes 1980] et le calcul de [Braunstein et al. 1988].

et des travaux ont été effectués par [Marr et Holmes 1980] et [Braunstein *et al.* 1988] à propos du paramètre d’anisotropie β . Aussi, nous concentrons notre discussion sur ces deux orbitales moléculaires. Nous avons procédé à des calculs DFT[B3LYP] sans échange et avec échange X_α ($\alpha = 0.75$).

Les résultats obtenus avec les deux méthodes sont reportés dans la figure 5.6 (a) dans le cas d’un électron ionisé à partir de l’orbitale HOMO de CH_4 . On constate tout d’abord que la prise en compte de l’échange électronique n’a pas un effet drastique sur la section. Ensuite, et de façon cohérente avec ce que l’on a obtenue pour H_2O , on observe que la section en jauge des longueurs présente en fonction de l’énergie une forme en très bon accord avec l’expérience, même si la section semble surestimée au seuil d’ionisation. Dans cette région, la section en jauge des vitesses semble mieux se conformer à l’expérience, mais son comportement en fonction de l’énergie est bien moins bon que celui observé en jauge des longueurs.

On illustre les mêmes calculs de section efficace totale d’ionisation pour l’ionisation en couche interne de l’orbitale moléculaire HOMO-3 dans la figure 5.6 (b). Ici encore, de façon cohérente avec les conclusions relatives à l’ionisation en couche interne de H_2O , les calculs effectués en jauge des vitesses se comparent très favorablement à l’expérience et mettent en exergue un bon comportement en fonction de l’énergie du photon $\hbar\omega$ pour les grandes énergies ; l’ajout du terme d’échange dans le potentiel permet d’ailleurs d’améliorer les résultats proches du seuil d’ionisation. En jauge des longueurs, la forme de la section est clairement insatisfaisante à haute énergie, les résultats ne convergeant pas vers les valeurs expérimentales obtenues par [Backx et Wiel 1975].

Les paramètres d’anisotropie β présentés dans la figure 5.6 (c) sont très similaires quelles que soient la méthode et la jauge ; ils ne permettent donc pas de discriminer la meilleur approche. On remarquera cependant un bon accord avec les données expérimentales de [Marr et Holmes 1980] ainsi que le parallélisme avec les résultats obtenus par [Braunstein *et al.* 1988] issus d’un calcul post Hartree-Fock s’inspirant des travaux de [Gianturco *et al.* 1994]. Tous ces résultats confirment ainsi la validité de notre approche DFT[B3LYP] incluant l’échange X_α ($\alpha = 0.75$) pour construire l’état stationnaire de diffusion $\Psi_{\mathbf{k}}^-$.

III. 2 Méthanol : CH_3OH

Considérant désormais la molécule de méthanol, on compare les sections efficaces obtenues avec un calcul DFT[B3LYP] sans échange avec celles issues d’un calcul avec échange X_α ($\alpha = 0.75$) dans le calcul de l’état stationnaire de diffusion $\Psi_{\mathbf{k}}^-$. Les résultats des sections efficaces totales de photoionisation sont comparés dans la figure 5.7 aux travaux expérimentaux de [Burton *et al.* 1992] et de [Ogawa et Cook 1958]. Ne considérant pas l’échange, la comparaison de nos résultats avec les expériences nous amènerait

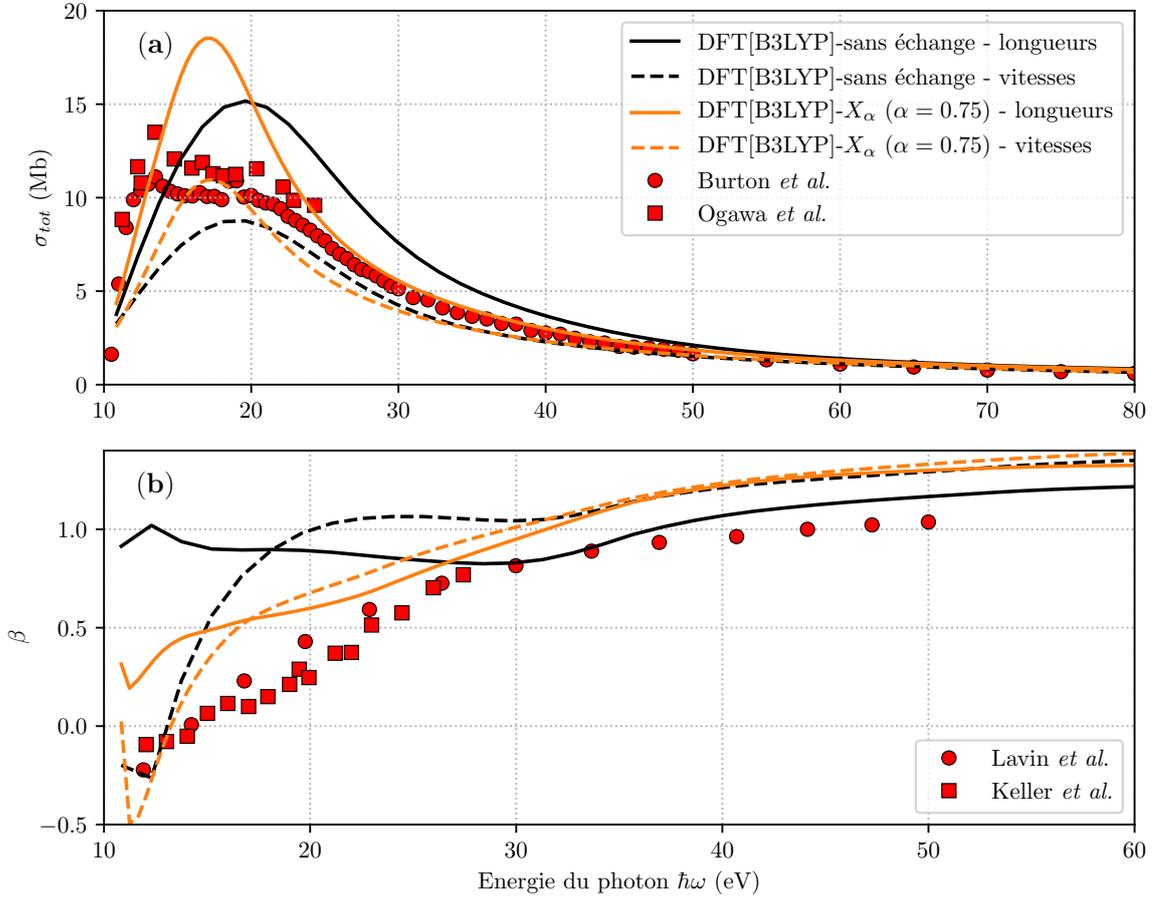
CH₃OH HOMO


Figure 5.7 – Section efficace totale de photoionisation σ_{tot} et paramètre d’anisotropie β pour l’orbitale HOMO de CH₃OH. σ_{tot} et β sont calculés avec la méthode DFT[B3LYP] sans et avec échange X_α ($\alpha = 0.75$), en jauge des longueurs et en jauge des vitesses. On utilise les travaux de [Burton *et al.* 1992] et de [Ogawa *et al.* 1958] comme références pour la section efficace. Comme attendu en regard des systèmes précédents, nos résultats en jauge des longueurs ont un bon comportement sur une grande gamme d’énergies, même si la section DFT[B3LYP]- X_α semble surestimée au seuil d’ionisation (où des processus de résonance autoionisantes apparaissent à travers la dispersion des résultats expérimentaux). Pour le paramètre β , la prise en compte de l’échange électronique dans le calcul de $\Psi_{\mathbf{k}}^-$ améliore nettement la comparaison avec les travaux de [Lavin *et al.* 2012] et [Keller *et al.* 1984] et les deux jauges mènent à des résultats similaires.

à conclure que la jauge des vitesses est plus adéquate que celle des longueurs puisque la première représente une forme plus compatible avec les résultats de [Burton *et al.* 1992] et de [Ogawa et Cook 1958] que la seconde. Cependant, l'échange a ici une grande importance : l'incluant dans nos calculs, on observe alors que le spectre en jauge des longueurs est très proche des résultats expérimentaux pour $\hbar\omega > 25$ eV alors que la section en jauge des vitesses s'éloigne considérablement du comportement attendu. On retrouve alors le fait que la jauge des longueurs semble plus appropriée à la description de la photoionisation d'un électron de la HOMO, comme pour H_2O et CH_4 , même si celle-ci conduit à la surestimation de la section à énergie faible. On pourra d'ailleurs remarquer la dispersion des résultats expérimentaux dans cette région ; cette dispersion est généralement reliée à la contribution d'états autoionisants, ne pouvant pas être décrits par nos traitements à un électron actif.

Concernant le paramètre d'anisotropie β , on observe encore l'importance de l'échange électronique qui permet de mieux reproduire la variation avec $\hbar\omega$ des résultats expérimentaux. Les résultats en jauge des longueurs et en jauge des vitesses sont relativement similaires, hormis au seuil d'ionisation où un traitement plus élaboré de l'échange électronique est souhaitable. On se gardera bien d'assimiler la forte variation de nos résultats dans cette région à la présence éventuelle de résonances autoionisantes.

III. 3 Formaldéhyde : COH_2

Les profils de section efficace totale de photoionisation σ_{tot} ainsi que le paramètre d'anisotropie β sont tracés dans la figure 5.8 pour l'orbitale moléculaire HOMO du formaldéhyde. On notera dans la figure 5.8 (a), relative à la section totale de photoionisation σ_{tot} , que [Cooper *et al.* 1996] observe expérimentalement un pic dans la région d'énergie [10 – 15] eV. Ce pic est attribué à une résonance dite autoionisante puisqu'elle résulte de l'excitation simultanée de deux électrons, menant à un état doublement excité à partir duquel un électron est finalement éjecté. Ce processus ne peut fondamentalement pas être pris en compte par notre modèle basé sur une approche monoélectronique avec un cœur ionique gelé. Les résultats au seuil [10 – 15] eV sont donc assez peu significatifs dans le cadre de notre étude. Au-delà de cette résonance, nos résultats reflètent les conclusions relatives au méthanol : la section efficace théorique la plus satisfaisante est celle issue d'un traitement DFT[B3LYP] en jauge des longueurs incluant l'échange X_α avec $\alpha = 0.75$. L'échange a ici encore un effet très important et on préférera le comportement de la section DFT[B3LYP]- X_α en jauge des longueurs à celui de la section sans échange en jauge des vitesses sachant que cette dernière ne converge pas bien vers les résultats expérimentaux pour $\hbar\omega > 30$ eV. L'accord de cette section avec les expériences se dégrade d'ailleurs significativement aux alentours de [18 – 25] eV dès lors que l'échange est introduit.

Dans la figure 5.8 (b) sont rapportés les résultats concernant le paramètre d'aniso-

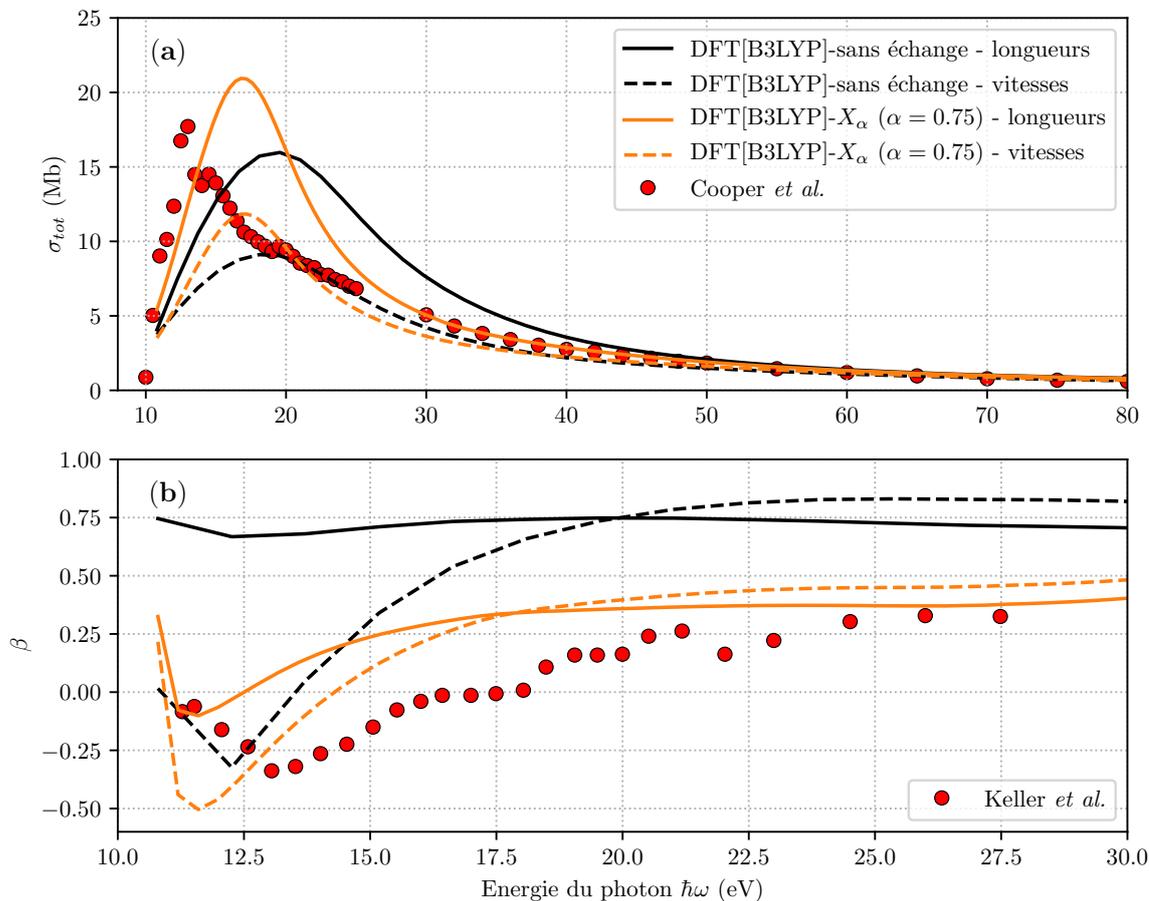
COH₂ HOMO


Figure 5.8 – Section efficace totale de photoionisation σ_{tot} et paramètre d’anisotropie β pour l’orbitale moléculaire HOMO de COH₂. σ_{tot} et β sont calculés avec la méthode sans échange DFT[B3LYP] et avec la méthode DFT[B3LYP]- X_α avec échange X_α ($\alpha = 0.75$), en jauge des longueurs et en jauge des vitesses. Les travaux expérimentaux de [Cooper *et al.* 1996] sont utilisés comme références pour le calcul de la section efficace totale. Le paramètre d’anisotropie est comparé aux travaux de [Keller *et al.* 1984]. On note une amélioration drastique du calcul de σ_{tot} et β lorsque l’on prend en compte l’échange électronique, même si on ne peut reproduire la contribution autoionisante au processus de photoionisation aux alentours de 13 eV.

tropie β que l'on compare ici aux travaux expérimentaux de [Keller *et al.* 1984]. On note une nette amélioration lorsque le modèle prend en compte le potentiel d'échange via la fonctionnelle X_α ($\alpha = 0.75$) lors du calcul de $\Psi_{\mathbf{k}}^-$; la forme obtenue est alors relativement parallèle aux données expérimentales.

IV Conclusion sur les méthodes à adopter

Notre description des processus ionisants moléculaires, dont nous avons exposé les bases dans la partie I, est très flexible : elle peut inclure une optimisation de géométrie et d'orbitales moléculaires HF ou DFT, incluant diverses fonctionnelles dans le second cas, et met en œuvre une description du continu moléculaire incluant ou non l'échange au travers d'un modèle statistique X_α . Le processus ionisant peut de plus être décrit en jauge des longueurs ou en jauge des vitesses. Nous avons donc mené une étude des caractéristiques de photoionisation (section efficace totale σ_{tot} et paramètre d'anisotropie β) relative à diverses orbitales des systèmes H_2O , CH_4 , CH_3OH et COH_2 de façon à distinguer, au sein de toutes ces possibilités, l'approche la plus apte à décrire précisément le processus ionisant.

Le cas de H_2O a montré que DFT, incluant la fonctionnelle d'échange B3LYP, mène à la description la plus adéquate de géométrie et d'orbitales moléculaires. Couplé au système CH_4 , on a alors observé qu'un calcul en jauge des longueurs reproduit globalement mieux les données expérimentales qu'un calcul en jauge des vitesses pour autant que l'ionisation implique un électron de la HOMO. De façon contraire, la jauge des vitesses est plus appropriée à la description d'un processus en couche interne.

Autant pour H_2O que pour CH_4 , la prise en compte de l'échange dans le canal d'ionisation n'a pas un effet drastique sur les données calculées pour autant que l'électron soit éjecté de la HOMO. Dans le cas d'ionisation en couche interne, et pour des molécules plus complexes telles que CH_3OH et COH_2 , on a cependant mis en évidence une nette amélioration des sections et anisotropies calculées en prenant explicitement en compte l'échange au travers de la fonctionnelle statistique X_α avec $\alpha = 0.75$.

Selon toutes ces considérations, on conclut donc que l'approche la plus adaptée à la description d'un processus ionisant est DFT[B3LYP]- X_α ($\alpha = 0.75$), qui devra être menée en jauge des longueurs pour HOMO et en jauge des vitesses pour les couches internes. Notre approche étant par nature monoélectronique, elle ne fournira pas une évaluation très fiable des données d'ionisation près du seuil d'ionisation où des résonances autoionisantes interviennent souvent.

Troisième partie

Application de molCTMC-QUEST à la HHG dans l'eau

Chapitre 6

Génération d'harmoniques à géométrie nucléaire figée

Nous présentons dans cette partie l'application de notre approche molCTMC-QUEST à la description du processus de HHG dans les molécules d'eau. Les bases théoriques du modèle ont été présentées dans la partie I et la comparaison des diverses descriptions de l'interaction biélectronique menée dans la partie II montre que la meilleure d'entre elles est, dans le cadre de modèles SCF, l'approche DFT[B3LYP]- X_α avec $\alpha = 0.75$ corrigée asymptotiquement de façon à reproduire le comportement coulombien (“*Latter tail*”). C'est donc cette dernière que nous utiliserons tout au long de cette partie. La génération d'harmoniques dans les molécules d'eau a été étudiée expérimentalement [Farrell *et al.* 2011; Wong *et al.* 2010] et théoriquement [Falge *et al.* 2010; Petretti *et al.* 2013; Zhao *et al.* 2011]. Les approches théoriques précédemment utilisées incluent le modèle SFA [Lewenstein *et al.* 1994], l'approche QRS [Le *et al.* 2009] et la méthode DFT [Petretti *et al.* 2013]. Une attention particulière a notamment été portée à l'effet de la dynamique nucléaire qui semble influencer de façon notable la génération d'harmoniques dans l'eau

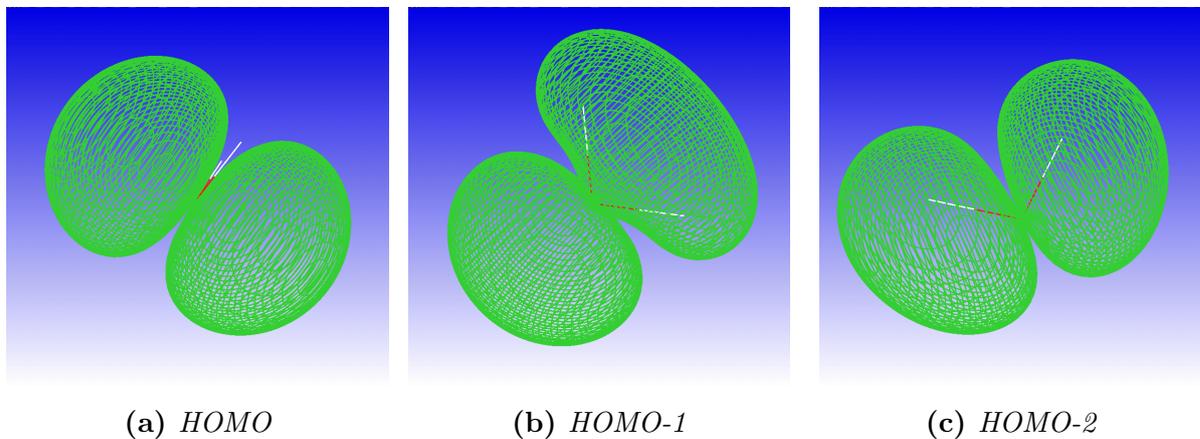


Figure 6.1 – Courbes d'isodensité relatives aux orbitales moléculaires de la molécule d'eau.

[Falge *et al.* 2010; Farrell *et al.* 2011]. Ceci a été montré expérimentalement [Farrell *et al.* 2011] en comparant les magnitudes des spectres harmoniques relatifs à H_2O et D_2O dont les dynamiques électroniques sont les mêmes alors que l’effet isotopique influence fortement la dynamique nucléaire. Théoriquement, la dépendance du signal HHG à la dynamique nucléaire est reliée à la modification de géométrie de l’ion (excité) H_2O^+ entre les temps d’ionisation et de recombinaison de l’électron issu de l’orbitale HOMO-1 [Farrell *et al.* 2011]. Dans toutes les expériences, (et simulations) menées jusqu’à présent, les molécules de H_2O étaient aléatoirement alignées au sein de l’échantillon gazeux, si bien qu’il est *a priori* impossible de distinguer les contributions des diverses orbitales au signal harmonique total (les simulations peuvent bien sûr être restreintes à une seule orbitale, mais la comparaison avec l’expérience est alors biaisée).

On se propose donc ici de revisiter le processus de génération d’harmoniques dans *des molécules d’eau alignées tridimensionnellement*. D’un point de vue expérimental, un tel alignement peut se faire de manière *adiabatique* en exposant le gaz de molécules aléatoirement orientées à un pulse laser de longue durée (typiquement quelques nanosecondes), dont la fréquence est éloignée des transitions vibroniques (typiquement $\lambda \equiv \lambda_{YAG} = 1064 \text{ nm}$) et d’intensité modérée (typiquement $I=10^{12} \text{ W/cm}^2$). Se crée alors un paquet d’ondes rotationnel de large bande spectrale, correspondant à une distribution d’orientations spatiales très piquée autour d’une certaine configuration [Stapelfeldt et Seideman 2003]. Toutefois, le nombre de degrés de liberté rotationnels ainsi manipulable dépend de la polarisation du laser incident [Stapelfeldt et Seideman 2003]. Cela est schématisé dans la figure 6.2 où l’on note qu’une impulsion polarisée linéairement suivant \hat{z} (coïncidant avec l’axe C_2 de H_2O en géométrie C_{2v}) permet de fixer l’axe de rotation suivant la polarisation, sans restreindre toutefois le mouvement de rotation azimutal autour de \hat{z} . Si l’impulsion est polarisée circulairement, H_2O est bloquée dans le plan de polarisation dans lequel elle peut néanmoins tourner. Le cas idéal est celui d’une polarisation elliptique pour laquelle l’hamiltonien d’interaction dépend des trois angles d’Euler, conduisant alors à un alignement tridimensionnel optimal. Nous considérons dans notre étude théorique que la molécule est ainsi alignée, avant de la soumettre à une impulsion brève et intense, polarisée linéairement, génératrice d’harmoniques. Comme apparent dans la figure 6.2 (c), il nous faudra néanmoins toujours considérer deux orientations moléculaires. Dans un premier temps, la modélisation molCTMC-QUEST se fera en considérant la molécule figée à sa géométrie d’équilibre. La prise en compte de la dynamique nucléaire, incluant divers niveaux d’approximation, sera ensuite présentée.

La géométrie nucléaire considérée ici est donc celle d’équilibre, obtenue par un calcul d’optimisation DFT utilisant une ample base de gaussiennes triple- ζ aug-cc-pVTZ [Dunning 1989] et B3LYP comme fonctionnelle d’échange corrélation. Cette géométrie fait partie du groupe ponctuel C_{2v} , avec pour distance entre les centres O et H, $R_{OH} = 1.8181 \text{ u.a.}$, alors que l’angle \widehat{HOH} est égal à 105.07° . Ces valeurs se comparent plutôt favora-

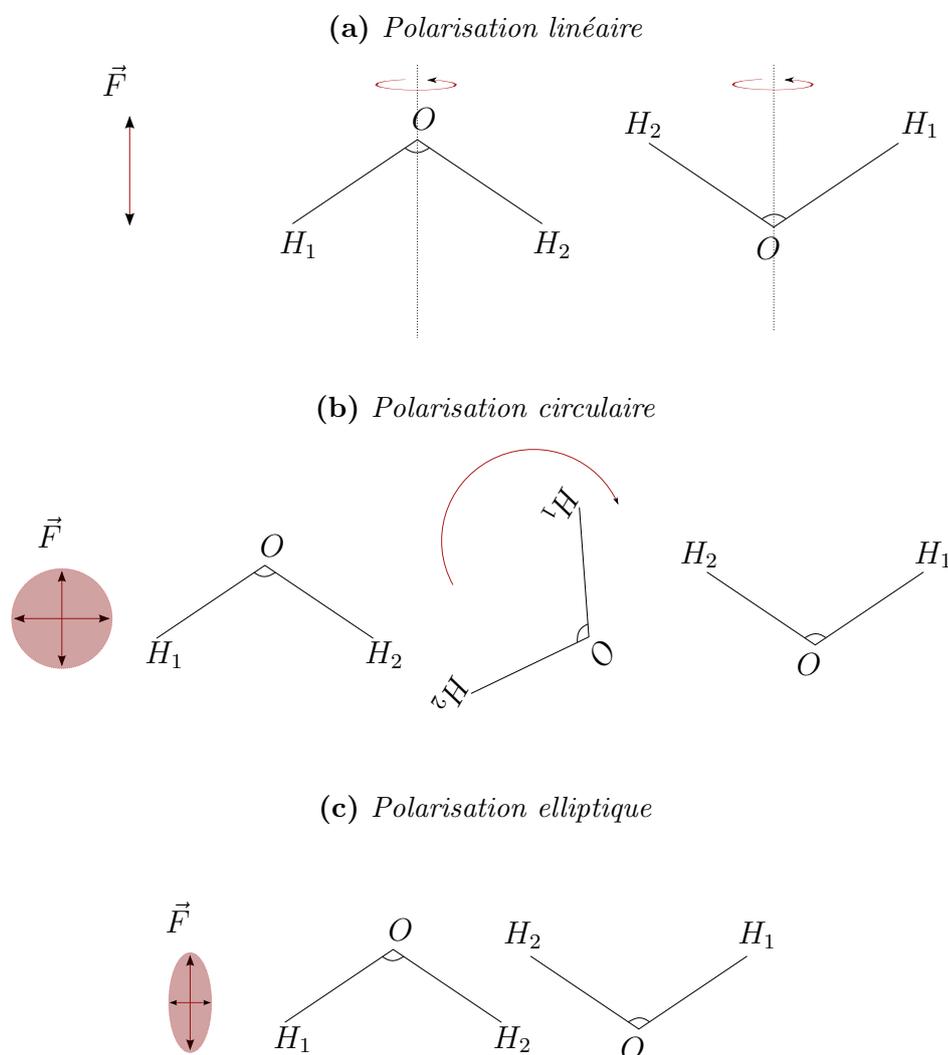


Figure 6.2 – Mécanisme d’alignement adiabatique en utilisant un laser d’une durée d’impulsion longue (de l’ordre de la ns) [Stapelfeldt et Seideman 2003]. L’utilisation d’un champ laser de polarisation linéaire (a) permet de fixer l’axe de rotation des molécules. La polarisation circulaire (b) fige le plan dans lequel les molécules sont alignées. Enfin une polarisation elliptique (c) permet de choisir un plan et un axe de rotation dans lesquels seront piégées les molécules d’eau. On remarquera qu’il n’est pas possible de choisir l’orientation de la molécule (+z et -z).

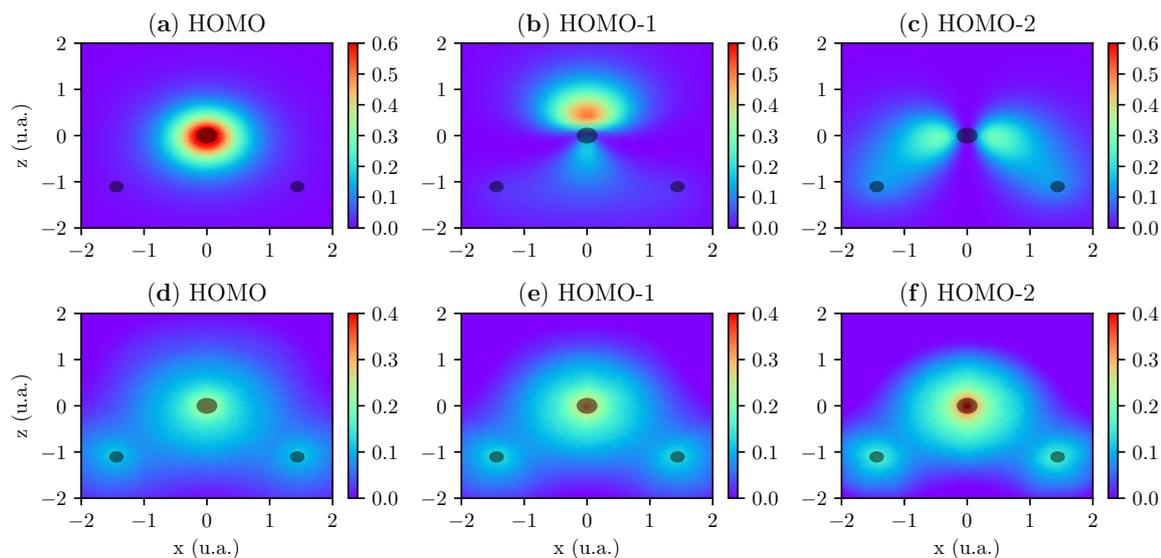


Figure 6.3 – Densités associées aux différentes orbitales moléculaires de la molécule d'eau en géométrie C_{2v} où l'axe C_2 est \hat{z} . (a), (b) et (c) sont les densités quantiques relatives aux orbitales HOMO, HOMO-1 et HOMO-2 alors que (d), (e) et (f) sont leurs homologues classiques. Les densités bidimensionnelles présentées ici ont été intégrées selon la coordonnée transverse y .

blement à leurs homologues expérimentalement, 1.81 u.a. et 104.48° respectivement.

Le calcul DFT nous fournit les orbitales moléculaires de H_2O . Quelques-unes de ces dernières sont représentées dans la figure 6.1 ; il s'agit de HOMO ($1b_1$), HOMO-1 ($3a_1$) et HOMO-2 ($1b_2$). Les potentiels d'ionisation (verticaux) de ces orbitales s'obtiennent comme la différence d'énergie de l'état fondamental (X^1A_1) de H_2O et des énergies de l'état fondamental (\tilde{X}^2B_1), du premier état excité (\tilde{A}^2A_1) et du deuxième état excité (\tilde{B}^2A_2) de l'ion H_2O^+ . Les calculs relatifs à l'ion sont effectués dans le cadre de la théorie TDDFT avec la géométrie d'équilibre de H_2O en utilisant la même base de gaussiennes et la même fonctionnelle que dans le calcul DFT originel. On obtient ainsi : $E_{HOMO} = -0.4662$ u.a., $E_{HOMO-1} = -0.5541$ u.a. et $E_{HOMO-2} = -0.7009$ u.a.. Sachant que la probabilité d'ionisation tunnel décroît de façon exponentielle avec le potentiel d'ionisation [Landau et Lifshitz 2013], on ne considèrera par la suite que la génération d'harmoniques inhérente à l'ionisation d'électrons éléments de HOMO et HOMO-1.

I Conditions initiales classiques

Comme nous l'avons décrit dans la partie I, la première étape de la simulation molCTMC-QUEST est la définition de la distribution initiale dans l'espace des phases $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t = 0)$ associée à l'orbitale moléculaire considérée. On choisit alors des distribu-

Energie	HOMO	HOMO-1	HOMO-2
E^+ (u.a.)	-0.42225	-0.51015	-0.59805
E (u.a.)	-0.4662	-0.5541	-0.70086
E^- (u.a.)	-0.51015	-0.59805	-0.81367

Table 6.1 – Bornes E^+ et E^- issues de la partition classique de l'espace des phases et définissant l'étalement en énergie des distributions "pseudo-Wigner" classiques associées aux orbitales de H_2O .

tions de type "pseudo-Wigner" défini en (2.50), dont les bornes énergétiques E^- et E^+ sont choisies selon la partition uniforme (2.52) de l'échelle des énergies classiques. Les bornes E^- et E^+ sont reportées dans la table 6.1 pour les trois premières orbitales de H_2O . Ces distributions sont alors discrétisées au terme de $\mathcal{N} = 10^7$ trajectoires indépendantes CTMC selon (2.50). Les densités spatiales classiques relatives aux trois premières orbitales de H_2O sont comparées à leurs contreparties quantiques dans la figure 6.3. Ces densités sont présentées dans le plan (x, z) , après intégration sur la coordonnée transverse y , en géométrie C_{2v} où l'axe C_2 est z tandis que le vecteur \overrightarrow{HH} est parallèle à x . On remarque que la description classique est à même de représenter la délocalisation électronique sur les trois centres nucléaires. L'effet de localisation sur les centres est similaire pour les trois orbitales, et augmente lorsque l'énergie de l'orbitale diminue. Cet effet de localisation existe aussi dans la description quantique. Cependant, il semble de prime abord que l'accord général des densités classiques et quantiques ne soit pas bon dans la figure 6.3. Ceci est en partie dû à la surestimation de l'effet de localisation autour des centres nucléaires déjà évoqué dans la première partie, mais surtout au fait que les descriptions classiques ne peuvent en aucun cas reproduire l'existence de lobes de densité, essentiels en mécanique quantique. L'essentiel de la densité classique relative à la HOMO est donc bien centrée sur l'atome d'oxygène mais CTMC ne peut reproduire la nature lobulaire $2p_y$ de cette orbitale. Les localisations spatiales des densités classiques associées à HOMO-1 et HOMO-2 sont aussi similaires aux références quantiques mais les nœuds de densité sont absents des images classiques, distordant alors la comparaison.

La nature lobulaire des densités quantiques a un fort impact sur les processus d'ionisation et de recombinaison si bien que sa non-représentation classique peut être problématique. Il est en effet bien connu pour exemple que la probabilité d'ionisation relative à une orbitale p_y par un champ polarisé selon z (ou x) est nulle. Ceci se comprend par le fait que le paquet d'onde ionisant présente, comme l'orbitale initiale, deux lobes de phase opposée qui interfèrent alors destructivement, détruisant ainsi le processus d'ionisation dans son ensemble. De tels processus interférentiels interviennent aussi dans le cas moléculaire ; preuve en est la nature de type p_y de l'orbitale HOMO de H_2O conduisant à une probabilité d'ionisation quasi nulle dans la direction transverse z [Petretti *et al.* 2013].

Les lobes et interférences associés étant prohibés dans le cadre classique, la probabilité d'ionisation classique de la HOMO sera alors largement surestimée pour certaines directions de polarisation linéaire du champ incident (et notamment la direction z). De façon fort heureuse, on s'intéresse néanmoins ici au processus HHG en champ fort où toute la dynamique électronique est principalement guidée le long de la direction de polarisation. Aussi, quand bien même l'ionisation est largement surestimée par molCTMC dans cette direction (*i.e.* $+z$), l'électron venant recombiner suit la direction inverse (*i.e.* $-z$) et le taux de photorecombinaison QUEST, calculé quantiquement comme l'inverse de la photoionisation, est bien nul. Aussi, si dans un cadre quantique, le signal HHG est nul à cause des processus interférentiels intervenant à l'ionisation et à la recombinaison, on retrouve bien dans la simulation molCTMC-QUEST un signal nul grâce à l'étape QUEST de photorecombinaison.

Toutefois, afin de minimiser les déviations classiques/quantiques, nous considérons par la suite un champ exciteur polarisé linéairement et pointant dans la direction principale des lobes quantiques des orbitales (supposant les molécules préalablement alignées) : $\mathbf{F} \parallel y$ pour HOMO et $\mathbf{F} \parallel z$ pour HOMO-1.

II molCTMC et paquet de retour

Une fois notre distribution initiale ρ déterminée, avec une statistique considérée suffisante, nous procédons à l'interaction de cette distribution avec le champ laser ionisant. Cela revient à propager chaque trajectoire CTMC selon les équations de Hamilton (2.35) exposées dans la partie I, afin de définir le paquet d'onde électronique qui après avoir été ionisé, revient dans la sphère de photorecombinaison au temps t_r pour donner lieu à la génération de photons harmoniques. Il s'agit donc de dénombrer ces trajectoires pour bâtir la densité de retour $\rho_{ret}(E, \hat{k})$ comme :

$$\rho_{ret}(E, \hat{k}) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_i \delta(E_i(t_{r_i}) - E) \delta(\hat{k}_i - \hat{k}). \quad (6.1)$$

On rappelle que la sphère de recombinaison a un rayon de 5 u.a., englobant la densité électronique relative à l'orbitale initiale. Aussi, l'éclairement laser ainsi que sa longueur d'onde sont ajustés afin de rester dans les conditions d'un paramètre de Keldysh $\gamma \sim 1$, typique de l'ionisation par effet tunnel. Dans la pratique, nous utilisons principalement un champ laser $F(t) = F_0 \sin(\omega t)$ polarisé linéairement, avec une longueur d'onde λ variant entre 800 et 1600 nm et une intensité maximale I de quelques 10^{14} W/cm². L'interaction est restreinte à $t \leq 1.25T$ où T est la période temporelle de l'impulsion.

On présente dans la figure 6.4 les arches caractéristiques des trajectoires courtes et longues contribuant au processus HHG dans le cas où $\lambda = 1200$ nm, $I = 3.10^{14}$ W/cm² et l'électron est initialement lié à l'orbitale HOMO. On rappelle que ces arches

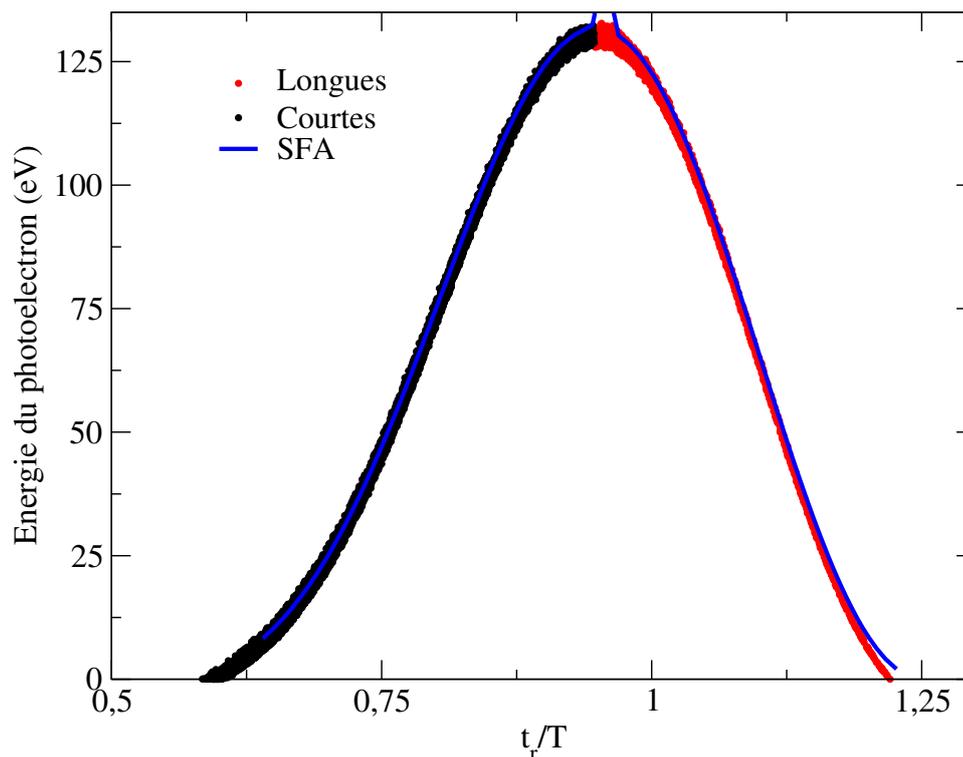


Figure 6.4 – Trajectoires courtes et longues pour l’orbitale moléculaire HOMO pour une intensité du laser générateur de $I = 3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ avec $\lambda = 1200 \text{ nm}$. On représente ici l’énergie totale des électrons recombinant en fonction de leur temps de retour, cette représentation permet une vision directe et intuitive de la séparation entre les trajectoires courtes et longues. Dans cette figure, on a pris soin de retirer les retours multiples ainsi que les recombinaisons au-dessous du seuil d’ionisation (below threshold) pour ne représenter que les trajectoires courtes et longues.

sont constituées des \mathcal{N}_{ret} électrons qui viennent entrer dans la sphère de recombinaison au temps t_{r_i} avec l’énergie E_i . On compare les résultats des simulations molCTMC à ceux issus de modélisations SFA où le potentiel ionique est négligé. On remarque que l’accord global est généralement bon, ce qui se comprend sachant que les conditions d’irradiation sont telles qu’on produit des électrons très énergétiques (dont l’énergie peut atteindre 130 eV au retour) sur lequel le potentiel ionique a un effet faible. Toutefois, et de façon importante, on remarque que l’instant de recombinaison molCTMC pour les trajectoires longues de faible énergie ($E_r \leq 10 \text{ eV}$) est plus petit que le temps correspondant SFA. C’est une signature de l’influence du potentiel qui accélère les trajectoires lorsque ces dernières reviennent vers l’ion. Le mécanisme est généralement connu sous le nom de focalisation coulombienne [Brabec *et al.* 1996]. Au seuil d’ionisation, la différence des temps molCTMC et SFA atteint $\sim 0.02 T$ soit environ 80 as pour $\lambda = 1200 \text{ nm}$. A l’inverse, on remarque que les trajectoires courtes molCTMC de faible énergie recombinent légèrement après leurs contreparties SFA. Ces trajectoires restent à proximité du cœur ionique tout au long de

leur (faible) temps de vol ; on comprend alors qu'elles soient significativement influencées par le potentiel dès l'instant d'ionisation. La différence molCTMC/SFA est toutefois moins marquée que pour les trajectoires longues.

On notera que le potentiel ionique incluant le terme d'interaction biélectronique X_α est commun à toutes les orbitales. Aussi la carte (t_r, E_r) , relative à l'orbitale HOMO-1, est, dans les conditions d'interaction considérées ici, très similaire à celle de la HOMO présentée en figure 6.4. Les trajectoires électroniques sont en effet soumises au même potentiel $V_{tot}^{DFT-X_\alpha}$ quelle que soit l'orbitale initiale à laquelle est lié l'électron, et le terme d'interaction dipolaire reste bien entendu inchangé. Cependant, l'énergie de coupure $(E_r)_{max}$ est légèrement différente puisque molCTMC reproduit bien l'énergie maximale de photons émis par recombinaison $(\omega_{HHG})_{max} = (E_r)_{max} + I_p$, si bien que $(E_r)_{max} = 3.17U_p + 0.3I_p$. La différence de potentiels d'ionisation entre HOMO et HOMO-1 étant particulièrement faible, l'énergie de coupure $(E_r)_{max}$ est alors quasiment inchangée.

De façon à observer le nombre d'électrons recombinant, on trace dans la figure 6.5 (a) la densité de retour intégrée en angle de recollision :

$$\rho_{ret}(E_r) = \int \rho_{ret}(E_r, \hat{k}) d\hat{k} \quad (6.2)$$

correspondant à l'ionisation d'HOMO et HOMO-1 et ne différenciant pas les trajectoires courtes et longues. On observe alors que le nombre d'électrons relatifs à la HOMO est plus grand que celui associé à la HOMO-1 d'un facteur ~ 3 . De plus, la forme de $\rho_{ret}(E_r)$ est très similaire entre les deux résultats, même s'il semble que la production d'électrons lents soit favorisée dans le cas de la HOMO par rapport à HOMO-1. On en déduit que le nombre d'électrons de retour est essentiellement fonction du potentiel d'ionisation de l'orbitale initiale : plus ce potentiel est faible, plus la probabilité d'ionisation est grande ainsi que le nombre d'électrons recombinant sachant que ces derniers sont guidés par le même potentiel total d'interaction. Il est bien important de rappeler ici que ce comportement est observé sachant que la direction de polarisation du champ exciteur est différente dans les cas HOMO et HOMO-1 ; cependant, dans les deux cas, la polarisation pointe dans la direction de densité maximale de l'orbitale.

Dans les graphes 6.5 (b) et 6.5 (c), on reporte $\rho_{ret}(E_r)$ pour HOMO et HOMO-1, respectivement, mais différenciant les contributions des trajectoires courtes et longues. Comme attendu, les contributions se rejoignent à l'énergie de coupure $(E_r)_{max}$. Dans les deux cas, on observe un comportement différent des paquets courts et longs en fonction de E_r . Le nombre de trajectoires courtes diminue lorsque E_r augmente jusqu'à atteindre une valeur relativement proche de $(E_r)_{max}$ où ce nombre augmente alors. Un tel comportement est le résultat de deux mécanismes antagonistes : les trajectoires les plus longues (proches de $(E_r)_{max}$) sont émises près de $T = 1/4$ où le champ, qui est alors maximal, induit une forte ionisation (voir figure 1.2) ; on s'attend alors à ce que $\rho_{ret}(E_r)$ augmente avec E_r ; cependant, le temps de vol des trajectoires dépend proportionnellement de leur longueur,

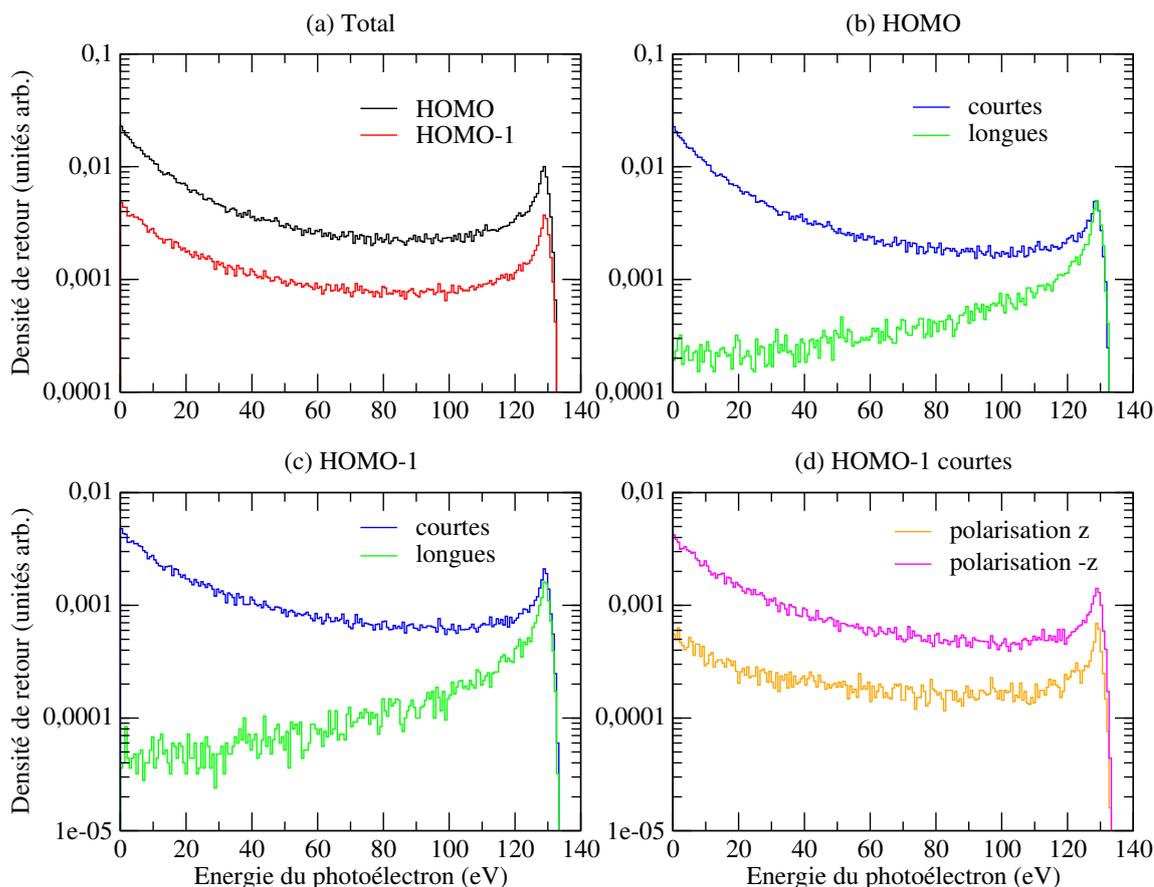


Figure 6.5 – Description du paquet de retour pour les orbitales moléculaires HOMO et HOMO-1 de H_2O en fonction de l'énergie du photoélectron. Dans la figure (a) on somme toutes les contributions pour chacune des orbitales moléculaires de la molécule d'eau. Les figures (b) et (c) représentent les paquets de retour dissociés en trajectoires courtes et longues. Dans la figure (d), relative à HOMO-1, on dissocie parmi les trajectoires courtes les contributions obtenues avec un champ polarisé en \hat{z} et $-\hat{z}$.

et la dispersion latérale du paquet d'onde, augmentant avec cette longueur, a tendance à diminuer la probabilité de recombinaison, conduisant au comportement attendu de ρ_{ret} diminuant avec E_r . Les graphes 6.5 (b) et 6.5 (c) montrent alors que pour les trajectoires courtes, la dispersion latérale contrôle le comportement de $\rho_{ret}(E_r)$ à E_r faible tandis que l'augmentation de probabilité d'ionisation inhérente aux temps courts induit l'accroissement de $\rho_{ret}(E_r)$ vers l'énergie de coupure. Concernant les trajectoires longues, on observe que $\rho_{ret}(E_r)$ augmente continuellement de 0 à $(E_r)_{max}$. Conformément à notre discussion précédente, on en déduit que la forme de $\rho_{ret}(E_r)$ pour les trajectoires longues est principalement dictée par l'effet de dispersion latérale du paquet d'onde électronique (dont le temps de vol est particulièrement long).

Finalement, on rappelle que nous supposons notre molécule est alignée tridimensionnellement par un champ de durée nanoseconde non résonant selon les deux conformations

de la figure 6.2 (c). Dans la pratique, nous n'avons considéré que la première géométrie où les atomes d'hydrogène sont dans le plan (x, z) avec $z < 0$. L'orbitale HOMO est symétrique par rapport à ce plan, si bien qu'une impulsion ionisante sinusoïdale suivant \hat{y} engendre les mêmes processus d'ionisation (et donc de recombinaison) selon $+\hat{y}$ et $-\hat{y}$. Comme nous avons restreint la durée de cette impulsion à $1.25 T$, seuls les électrons ionisés lors du premier demi cycle dans la direction $-\hat{y}$ sont à même de recombiner plus tard dans la direction $+\hat{y}$ (voir figure 6.5). Aussi, on tient compte de la symétrie moléculaire et d'impulsions sinusoïdales plus longues en multipliant simplement $\rho_{ret}(E_r)$ par 2. Il en va tout autrement pour l'orbitale HOMO-1 excitée par le champ polarisé suivant \hat{z} . En effet, l'ionisation n'étant pas symétrique par rapport au plan (x, y) , on s'attend à des processus différents selon $+\hat{z}$ et $-\hat{z}$. Etant donnée la restriction temporelle de l'impulsion à $1.25T$, on est alors amené à procéder, pour cette orbitale à deux calculs distincts, dans lesquels la polarisation est alignée selon $+\hat{z}$ et $-\hat{z}$, et à sommer le résultat de ces deux calculs. La somme se fait sur $\rho_{ret}(E_r)$, *i.e.* de façon incohérente, sans prendre en compte les phases. Ceci est autorisé sachant qu'on ne fait finalement que prendre en compte ainsi l'interaction de la molécule avec une impulsion sinusoïdale infinie dans laquelle les processus de périodicité $T/2$ sont bien cohérents. On présente alors les densités de retour associées aux trajectoires courtes obtenues pour les deux calculs dans la figure 6.5 (d). On constate que le paquet de retour associé à une polarisation alignée suivant $-\hat{z}$ a une magnitude globale environ trois fois plus grande que celui correspondant à la polarisation alignée suivant $+\hat{z}$. En d'autres termes, il est beaucoup plus probable, dans nos conditions de demi-cycle, que l'électron soit éjecté dans la direction $+\hat{z}$, partant de O . Cela est somme toute cohérent avec la densité électronique de la HOMO-1 (voir figure 6.3) principalement localisée autour de cet atome, et induisant donc un fort moment dipolaire dans la direction $+\hat{z}$ coïncidant avec la direction d'éjection privilégiée. La dissymétrie disparaît bien entendu dès lors que l'on ajoute les contributions $+\hat{z}$ et $-\hat{z}$, simulant une impulsion sinusoïdale infinie.

III QUEST et spectres harmoniques

Une fois que l'électron revient dans la sphère de recombinaison de rayon $R_s = 5$ u.a., avec une énergie E et dans la direction \mathbf{k} , la photorecombinaison de la trajectoire est considérée comme soudaine au temps t et conduit à l'émission d'un photon harmonique de fréquence $\omega_{HHG} = E + I_P$. Ce processus advient avec une probabilité $\mathcal{P}_{PR}(E, \mathbf{k})$ déterminée dans la première partie à l'aide du principe de microréversibilité et de la règle d'or de Fermi [Bransden et Joachain 2003]. En comptant ainsi parmi celles des \mathcal{N} trajectoires indépendantes qui remplissent les bons critères, nous définissons le taux de HHG intégré

temporellement sur la durée de l'impulsion comme

$$S(\omega_{HHG}) = \int dE \rho_{ret}(E, \mathbf{k}) \mathcal{P}_{PR}(E, \mathbf{k}) \delta(E + I_p - \omega_{HHG}) \quad (6.3)$$

où $\mathcal{P}_{PR}(E, \mathbf{k})$ est le taux de photorecombinaison d'un électron entrant en collision avec le cœur ionique dans la direction \mathbf{k} avec l'énergie E . Ce taux de retour de l'électron sur la cible est calculé en négligeant l'influence du champ laser appliqué. De part la nature statistique de la densité de retour électronique ρ_{ret} (6.1), on peut transformer l'équation (6.3) en

$$S(\omega_{HHG}) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{i=1}^{N_{ret}} \mathcal{P}_{PR}(E_i, \mathbf{k}_i) \quad (6.4)$$

qui n'est autre que la somme du taux de recombinaison de chaque électron revenant sur la cible. Après avoir déterminé le paquet de retour statistique avec notre modèle molCTMC, il nous faut à présent calculer le taux de photorecombinaison $\mathcal{P}_{PR}(E, \mathbf{k})$.

III. 1 Calcul du taux de photorecombinaison

Dans un premier temps, on considère la molécule comme “gelée”, la dynamique nucléaire étant considérée comme trop lente ($\sim 10^{-12}$ s pour la rotation, $\sim 10^{-15}$ s pour la vibration) par rapport à la dynamique beaucoup plus rapide ($\sim 10^{-18}$ s) des électrons. Conformément à la première partie, on écrit le taux de photorecombinaison à l'aide de la règle d'or de Fermi

$$\mathcal{P}_{PR}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega_{HHG}^3}{c^3} |\langle \varphi_0 | \mathbb{D} | \Psi_{\mathbf{k}}^+ \rangle|^2 \quad (6.5)$$

où $\Psi_{\mathbf{k}}^+$ est l'onde de diffusion sortante représentant l'état électronique dans le continu revenant sur la cible dans la direction \mathbf{k} et φ_0 l'orbitale moléculaire sur laquelle l'électron recombine. Mis à part un facteur global dépendant du flux de particules incidentes, on remarque que la différence entre les taux de photorecombinaison et de photoionisation réside dans la nature sortante ou entrante de l'onde diffusée.

Dans la précédente partie, nous avons globalement observé que les résultats obtenus dans le cadre des sections efficaces de photoionisation sont plus fiables en jauge des vitesses qu'en jauge des longueurs pour autant que l'électron actif soit élément d'une couche interne. Dans le cas où l'électron est lié à la HOMO, nous avons vu que la jauge des longueurs est la plus adéquate. En s'appuyant sur le principe de microréversibilité, on exprime donc le terme d'interaction dipolaire \mathbb{D} en jauge des vitesses ($\mathbb{D} = -\frac{i}{\omega} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla$) pour la HOMO-1 et ($\mathbb{D} = \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}$) pour la HOMO. On notera que le taux (6.5) est relatif à une molécule d'orientation fixée dans l'espace. On se place ici dans le cas particulier d'un champ laser incident (et donc de photons harmoniques) polarisés linéairement avec

$\varepsilon = \hat{z}$. Nous avons explicité à la fin de la partie I le calcul du taux de photorecombinaison $\langle \varphi_0 | z | \Psi_{\mathbf{k}}^+ \rangle$ en jauge des longueurs. Concernant la HOMO-1, où le calcul doit se faire en jauge des vitesses, on combine alors le développement multipolaire (3.7) de φ_0 , les définitions imbriquées (3.22), (3.28) et (3.31) de l'état stationnaire de diffusion $\Psi_{\mathbf{k}}^+$, pour obtenir :

$$\langle \varphi_0 | \frac{\partial}{\partial z} | \Psi_{\mathbf{k}}^+ \rangle = - \sum_{lm} i^l e^{i\sigma_l} Y_l^{m*}(\Omega_{\mathbf{k}}) \sum_{l'm'} (\mathbf{I} - i\mathbf{K})_{ll'mm'}^{-1} \sum_{l''m''} \sum_{l_0m_0} \int_0^\infty \int \varphi_{0l_0m_0}(r) Y_{l_0}^{m_0*}(\Omega_{\mathbf{r}}) \frac{\partial}{\partial z} \varphi_{kl'l''m'm''}(r) \mathbb{Y}_{l''}^{m''}(\Omega_{\mathbf{r}}) d\Omega_{\mathbf{r}} dr. \quad (6.6)$$

Sachant que la dérivée partielle $\frac{\partial}{\partial z}$ appliquée à une fonction f radiale nous donne (voir [Bethe et Salpeter 2012]) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} [f(r) Y_l^m(\theta, \varphi)] &= \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+3)(2l+1)}} Y_{l+1}^m \left(\frac{df}{dr} - l \frac{f}{r} \right) \\ &+ \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}} Y_{l-1}^m \left(\frac{df}{dr} + (l+1) \frac{f}{r} \right) \end{aligned} \quad (6.7)$$

et utilisant la définition (4.25) des intégrales radiales $\mathcal{R}_{kl_0l''m_0m'm''}$ et $\mathcal{R}'_{kl_0l''m_0m'm''}$ dont la borne supérieure est restreinte à r_{max} tel que $\varphi_{0l_0m_0}(r \geq r_{max}) \sim 0$, on obtient

$$\begin{aligned} \langle \varphi_0 | \frac{\partial}{\partial z} | \Psi_{\mathbf{k}}^+ \rangle &= - \sum_{lm} i^l e^{i\sigma_l} Y_l^{m*}(\Omega_{\mathbf{k}}) \sum_{l'm'} (\mathbf{I} - i\mathbf{K})_{ll'mm'}^{-1} \sum_{l''m''} \sum_{l_0m_0} \\ &\left[\left(\mathcal{R}'_{kl_0l''m_0m'm''} - l'' \mathcal{R}_{kl_0l''m_0m'm''} \right) \mathbb{J}_{l_0l''m_0\nu m''}^+ \right. \\ &\left. + \left(\mathcal{R}'_{kl_0l''m_0m'm''} + (l''+1) \mathcal{R}_{kl_0l''m_0m'm''} \right) \mathbb{J}_{l_0l''m_0\nu m''}^- \right] \end{aligned} \quad (6.8)$$

où on a introduit les intégrales angulaires relatives aux harmoniques sphériques réelles $\mathbb{J}_{l_0l''m_0\nu m''} = \int Y_{l_0}^{m_0*}(\Omega_{\mathbf{r}}) Y_1^\nu(\Omega_{\mathbf{r}}) \mathbb{Y}_{l''}^{m''}(\Omega_{\mathbf{r}}) d\Omega_{\mathbf{r}}$, avec $\nu = 0$, impliquant les harmoniques réelles $\mathbb{Y}_{l''}^{m''}(\theta, \varphi)$ inhérentes aux fonctions du continu réelles. Connaissant la transformation T les liant aux harmoniques complexes, $\mathbb{Y}_l^m(\theta, \varphi) = \sum_{m_1} T_{mm_1} Y_l^{m_1}(\theta, \varphi)$ donnée en (3.40), on a :

$$\mathbb{J}_{l_0l''m_0\nu m''}^\pm = \sum_{m_1} T_{m''m_1} J_{l_0l''m_0\nu m_1}^\pm. \quad (6.9)$$

Les intégrales angulaires complexes $J_{l_0l''m_0\nu m''}^\pm = \int Y_{l_0}^{m_0*}(\Omega_{\mathbf{r}}) Y_1^\nu(\Omega_{\mathbf{r}}) Y_{l''}^{m''}(\Omega_{\mathbf{r}}) d\Omega_{\mathbf{r}}$ sont alors résolues à l'aide de la relation d'orthogonalité des harmoniques sphériques (3.35), de

façon à obtenir

$$\begin{cases} J_{l_0 1 l'' m_0 \nu m''}^+ = \sqrt{\frac{(l''+m_1+1)(l''-m_1+1)}{(2l''+3)(2l''+1)}} \delta_{l_0, l''+1} \delta_{m_1, m_0} \\ J_{l_0 1 l'' m_0 \nu m''}^- = \sqrt{\frac{(l''+m_1)(l''-m_1)}{(2l''+1)(2l''-1)}} \delta_{l_0, l''-1} \delta_{m_1, m_0} \end{cases} \quad (6.10)$$

où $J_{l_0 1 l'' m_0 \nu m''}^+$ et $J_{l_0 1 l'' m_0 \nu m''}^-$ font apparaître de façon évidente les règles de sélection dipolaire. On introduit maintenant l'amplitude de diffusion

$$\begin{aligned} a_{klm}^+ &= \langle \varphi_0 | \frac{\partial}{\partial z} | \psi_{klm}^+ \rangle = - \sum_{l'm'} (\mathbf{I} - i\mathbf{K})_{l'l'm'm'}^{-1} \sum_{l''m''} \sum_{l_0 m_0} \\ &\quad \left[\left(\mathcal{R}'_{kl_0 l' l'' m_0 m' m''} - l'' \mathcal{R}_{kl_0 l' l'' m_0 m' m''} \right) \mathbb{J}_{l_0 1 l'' m_0 \nu m''}^+ \right. \\ &\quad \left. + \left(\mathcal{R}'_{kl_0 l' l'' m_0 m' m''} + (l'' + 1) \mathcal{R}_{kl_0 l' l'' m_0 m' m''} \right) \mathbb{J}_{l_0 1 l'' m_0 \nu m''}^- \right] \end{aligned} \quad (6.11)$$

ce qui nous permet d'écrire le dipôle sous la forme concaténée :

$$\langle \varphi_0 | \frac{\partial}{\partial z} | \Psi_{\mathbf{k}}^+ \rangle = \sum_{lm} i^l e^{i\sigma_l} a_{klm}^+ Y_l^{m*}(\Omega_{\mathbf{k}}). \quad (6.12)$$

Injectant le dipôle sous sa forme (6.12) dans l'expression (6.5), le taux de photorecombinaison en jauge des vitesses s'écrit alors

$$\mathcal{P}_{\text{PR}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2\pi^3} \frac{\omega_{\text{HHG}}^3}{c^3} \sum_{l'l'mm'} i^{l-l'} e^{i(\sigma_l - \sigma_{l'})} a_{klm}^+ a_{kl'm'}^{+*} Y_l^{m*}(\Omega_{\mathbf{k}}) Y_{l'}^{m'*}(\Omega_{\mathbf{k}}) \quad (6.13)$$

où la définition du produit des harmoniques sphériques (3.82) est utilisée afin d'obtenir la relation effectivement implémentée dans notre procédure numérique

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{\text{PR}}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2\pi^3} \frac{\omega_{\text{HHG}}^3}{c^3} \sum_{l'l'mm'} (-1)^m i^{l-l'} e^{i(\sigma_l - \sigma_{l'})} a_{klm}^+ a_{kl'm'}^{+*} \sum_{l_{\text{tot}}=|l-l'|}^{l+l'} \sqrt{\frac{(2l+1)(2l'+1)}{4\pi(2l_{\text{tot}}+1)}} \\ &\quad \langle l0, l'0 | l_{\text{tot}}0 \rangle \langle l-m, l'm' | l_{\text{tot}}m+m' \rangle Y_{l_{\text{tot}}}^{m'-m}(\Omega_{\mathbf{k}}). \end{aligned} \quad (6.14)$$

III. 2 Spectre harmonique à géométrie fixe

Dans la première partie, le calcul du taux de génération d'harmoniques consistait à faire simplement le produit de la densité de retour électronique $\rho_{\text{ret}}(E)$ par le taux de photorecombinaison $\mathcal{P}_{\text{PR}}(E, \hat{0})$. Mais dans un cas plus général, cette factorisation n'est correcte que dans le cas d'une polarisation linéaire ; en effet l'ellipticité de la polarisation

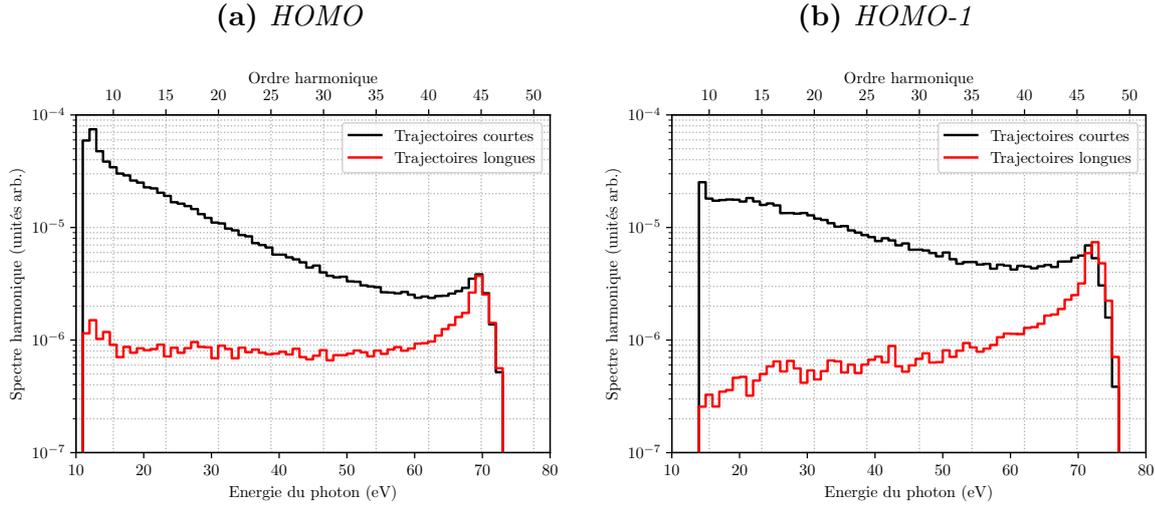


Figure 6.6 – Spectres harmoniques obtenus dans les orbitales HOMO (a) et HOMO-1 (b) de la molécule d'eau pour un champ laser sinusoïdal d'intensité $I_0 = 3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ et de longueur d'onde $\lambda = 800 \text{ nm}$. La polarisation du laser est suivant \hat{z} dans le cas de la HOMO-1 et suivant \hat{y} pour l'orbitale HOMO. Les calculs sont menés ici pour la géométrie nucléaire d'équilibre de H_2O .

entraîne l'anisotropie du paquet de retour électronique $\rho_{ret}(E)$ et on ne peut plus moyenner le spectre harmonique en prétendant qu'il est le produit du taux $\mathcal{P}_{PR}(E, \hat{0})$ par le paquet de retour $\rho_{ret}(E)$. Nous calculons alors le signal harmonique de manière plus générale en calculant le taux de photorecombinaison $\mathcal{P}_{PR}(E, \hat{k})$ pour chaque direction \hat{k} de retour des électrons issus de la statistique $\rho_{ret}(E)$.

Dans la figure 6.6, on représente le spectre harmonique $S(\omega)$ issu de molécules d'eau dont la géométrie nucléaire est fixe (sans rotation ni vibration). Le phénomène de HHG est conduit par un champ laser sinusoïdal $I(t) = \sqrt{I_0} \sin(\omega t)$ avec $I_0 = 3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ de longueur d'onde $\lambda = 800 \text{ nm}$. L'électron est ionisé de l'orbitale HOMO dans la figure 6.6 (a) tandis qu'il est ionisé de l'orbitale HOMO-1 dans la figure 6.6 (b). Dans les deux cas, les photons émis par les trajectoires courtes et longues sont représentés en fonction de l'énergie du photon émis en eV.

De manière identique au paquet de retour ρ_{ret} , les photons émis par ces deux types de trajectoires se rejoignent à l'énergie de coupure (autour de 80 eV). L'amplitude plus élevée observée pour les trajectoires courtes s'explique directement par la plus grande statistique d'électrons recombinants.

De manière identique aux paquets de retour ρ_{ret} , les spectres relatifs aux trajectoires courtes et longues se rejoignent, comme attendu, à l'énergie de coupure (autour de 80 eV). D'ailleurs, la forme des spectres HHG est très similaire à celle des paquets ρ_{ret} associés : pour les trajectoires courtes $S(\omega_{HHG})$ décroît lorsque ω_{HHG} augmente à partir du seuil d'ionisation (où l'énergie de l'électron recombinant est nulle) jusqu'à montrer une

inversion d'inflexion lorsque l'énergie approche la coupure ; pour les trajectoires longues, $S(\omega_{HHG})$ croît lorsque ω_{HHG} augmente de façon plus uniforme. La prise en compte de la direction \mathbf{k} de photorecombinaison n'a donc pas un effet drastique lorsque l'impulsion génératrice de HHG est linéaire, puisque les spectres obtenus en supposant $\hat{k} \equiv \hat{0}$ pour tout électron recombinant sont similaires à ceux présentement obtenus (comparer pour exemple les formes des spectres 3.6 et 6.6 (b)). Ceci est bien évidemment dû au fait que dans les conditions de forte irradiation (grand I) considérées ici, la dispersion de \hat{k} autour de $\hat{0}$ est faible.

La forme des spectres HHG est donc, comme pour ρ_{ret} , essentiellement dictée par la dynamique électronique entre ionisation et recombinaison : le nombre de photons harmoniques émis sera d'autant moins grand que ces photons sont associés à des trajectoires de longue excursion dans le continu, cette excursion étant accompagnée d'une dispersion latérale, diminuant la probabilité de recollisionner avec le cœur ionique.

La dépendance avec ω_{HHG} du taux de photorecombinaison (QUEST) à proprement parler est toutefois perceptible : ce taux diminuant généralement lorsque ω_{HHG} augmente, il induit une plus forte décroissance des spectres courts avec ω_{HHG} et, a contrario, amoindrit l'augmentation des spectres longs lorsque ω_{HHG} croît. Ceci est particulièrement montré dans la figure 6.6 (a) relatif à la HOMO où le spectre de trajectoires longues est relativement constant sur une large gamme de ω_{HHG} , la croissance de ρ_{ret} avec ω_{HHG} observé figure 6.5 (b) étant compensée par la décroissance de \mathcal{P}_{PR} avec l'énergie. Aussi, la photorecombinaison aura, de façon générale, un effet important dès lors que des processus spécifiques associés à des résonances de forme, des minima de Cooper, *etc...* viendront modifier très fortement, et localement, la probabilité de photorecombinaison (voir *e.g.* [Cloux *et al.* 2015]).

Chapitre 7

Introduction de la dynamique nucléaire dans la HHG moléculaire

On souhaite maintenant étudier l'influence de la vibration dans la génération d'harmoniques issue de systèmes moléculaires. Dans le modèle standard de HHG, après avoir été sujet à un champ laser intense, un électron est éjecté de la cible atomique ou moléculaire, est accéléré par le champ et revient recombiner sur l'ion parent conduisant à l'émission d'un photon. L'ion intermédiaire existe pendant une fraction du cycle du laser et le photon le plus énergétique est émis environ $0.65T$ après l'ionisation où $T = 2\pi/\omega$ est la période du laser (voir *e.g.* figure 6.4). Pour une longueur d'onde de 800 nm, la coupure harmonique correspond à une durée de vie de l'ion intermédiaire de ~ 1.7 fs, un temps non négligeable si l'on considère des molécules légères. En effet, certains modes de vibration ont une période de l'ordre du temps de retour des électrons. Il n'est donc plus envisageable de s'arrêter à l'approximation de la molécule "gelée" pour laquelle on considère les noyaux comme figés par rapport aux dynamiques électroniques. Ceci est d'autant plus vrai lorsque les géométries nucléaires d'équilibre de la cible neutre et ionisée sont différentes. La dynamique nucléaire initiée par l'ionisation de la cible neutre est alors très rapide, à l'échelle de la femtoseconde, comme l'ont montré les expériences relatives à CH_4 , qui de forme tétraédrique passe à une configuration C_{2v} sous forme ionique [Baker *et al.* 2006]. L'effet de la dynamique nucléaire ionique dans le processus de HHG est alors montré en comparant les spectres de CH_4 et CD_4 qui devraient être égaux si la dynamique nucléaire importait peu. Le fort écart entre les spectres relatifs à CH_4 et CD_4 illustre alors le changement de conformation nucléaire entre ionisation et recombinaison. Un effet similaire a été montré expérimentalement dans la molécule d'eau qui passe d'une géométrie neutre C_{2v} à une géométrie ionique $D_{\infty h}$ dès lors qu'un électron est arraché de l'orbitale HOMO-1 [Farrell *et al.* 2011].

Aussi, nous présentons dans la suite la méthode que nous avons utilisée afin de prendre en compte les états vibrationnels lors du processus HHG dans la molécule d'eau. Nous négligerons les effets rotationnels qui sont de l'ordre de la picoseconde, laps de temps

incomparablement plus long que celui qui caractérise la génération d’harmoniques.

I Modes normaux et quantification de la vibration

Le problème posé par la description quantique de molécules polyatomiques est très complexe. Il s’agit en effet de trouver les états stationnaires d’un système dans lequel les électrons et les noyaux sont tous en interaction les uns avec les autres. La résolution exacte de l’équation de Schrödinger est alors impossible. Nous avons néanmoins déjà introduit une simplification importante en considérant que la différence de masse entre noyaux et électrons est telle que le mouvement de ces derniers est très rapide. Les électrons s’adaptent alors instantanément et adiabatiquement aux mouvements nucléaires. Dans cette approximation dite de *Born-Oppenheimer*, les mouvements nucléaires et électroniques peuvent alors être étudiés séparément.

I. 1 Modes normaux de vibration

Plutôt que de décrire le mouvement nucléaire par les $3N$ coordonnées cartésiennes R_{ij} des noyaux où $i \in \{1, \dots, N\}$ et $j \in \{1, 2, 3\}$, on introduit souvent les coordonnées pondérées par la masse

$$q_{ij} = \sqrt{M_i} R_{ij} \quad (7.1)$$

ainsi que les vitesses associées \dot{q}_{ij} . Pour simplifier l’écriture, on introduit un seul indice pour q où $i \in \{1, \dots, 3N\}$. Ces $3N$ coordonnées correspondent à $3N$ degrés de liberté dont six d’entre eux sont associés aux mouvements de translation et rotation globales de la molécule. Les molécules non linéaires ont alors $3N - 6$ degrés de liberté vibrationnels internes.

Dans le cadre de la molécule d’eau H_2O , on constate ainsi qu’il y a 3 fréquences fondamentales de vibrations que l’on notera ν_1 , ν_2 et ν_3 . Chaque mode implique formellement les $3N$ q_i coordonnées pondérées, les différents modes sont couplés dans la base $\{q_i\}$ où l’hamiltonien vibrationnel s’écrit :

$$H_{vib} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \delta_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j + V(\{q_i\}) \quad (7.2)$$

$V(\{q_i\})$ est la surface d’énergie potentielle multidimensionnelle sur laquelle s’établit la dynamique vibrationnelle. Procédant à un développement de Taylor à l’ordre 2 de $V(\{q_i\})$ autour de la géométrie d’équilibre où $V(\{q_i\}_{eq}) = 0$ et $\left. \frac{\partial V}{\partial q_i} \right|_{eq} = 0$, on obtient une expression

de $V(\{q_i\})$ en termes des constantes de forces harmoniques B_{ij} :

$$V(\{q_i\}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} B_{ij} q_i q_j \quad (7.3)$$

où $B_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \Big|_{eq}$, dans laquelle le couplage des modes dans la base $\{q_i\}$ est bien apparent. Il est alors judicieux de définir un ensemble de $3N$ coordonnées dites normales, $\{Q_i\}$, dans lequel les modes de vibration sont découplés. Ces coordonnées s'obtiennent en diagonalisant la matrice des constantes de forces harmoniques B ; elles sont alors des combinaisons linéaires des coordonnées pondérées primitives. Dans la base des $\{Q_i\}$, l'hamiltonien vibrationnel s'écrit :

$$H_{vib} = \frac{1}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \chi_i Q_i^2 \quad (7.4)$$

où χ_i est la valeur propre associée à Q_i . Chacune des coordonnées normales présente alors les propriétés suivantes :

- Tous les noyaux dont les coordonnées sont impliquées dans Q_i vibrent à la même fréquence ν_i , en phase ou en opposition de phase.
- Les mouvements de vibration suivant les coordonnées Q_i sont tels que le centre de masse reste immobile (pas de translation) et que son orientation soit constante (pas de rotation). Les déplacements de chaque atome étant pondérés par leur masse, ceci implique que les noyaux lourds auront une amplitude plus faible que les noyaux légers.
- Les coordonnées Q_i sont des bases de représentation irréductibles du groupe de symétrie de la molécule. Ainsi on constate dans la figure 7.1 que les modes Q_1 de d'étirement symétrique et Q_3 de pliage sont symétriques par rapport à tous les éléments de symétrie de la molécule (de géométrie C_{2v}) et sont donc de type A_1 . En revanche le mode Q_2 d'étirement asymétrique est changé en $-Q_2$ par l'opération C_2 ; ce mode est aussi anti-symétrique par rapport au plan vertical σ_v . Il est de symétrie B_1 .

On représente dans la figure 7.1 les trois modes de vibration de la molécule H_2O en géométrie C_{2v} . Les fréquences des modes sont 3657 cm^{-1} pour Q_1 , 3756 cm^{-1} pour Q_2 et 1595 cm^{-1} pour Q_3 .

I. 2 Quantification de la vibration

Dans le cadre de notre modélisation du processus HHG dans H_2O incluant la vibration, on considère que la molécule est initialement dans l'état vibrationnel fondamental $\chi_0(\{Q_i\})$ relatif à l'état électronique X^1A_1 . L'ionisation, qui survient au temps t_{ion} est alors considérée comme un processus soudain, quasi-instantané, dans lequel la vibration

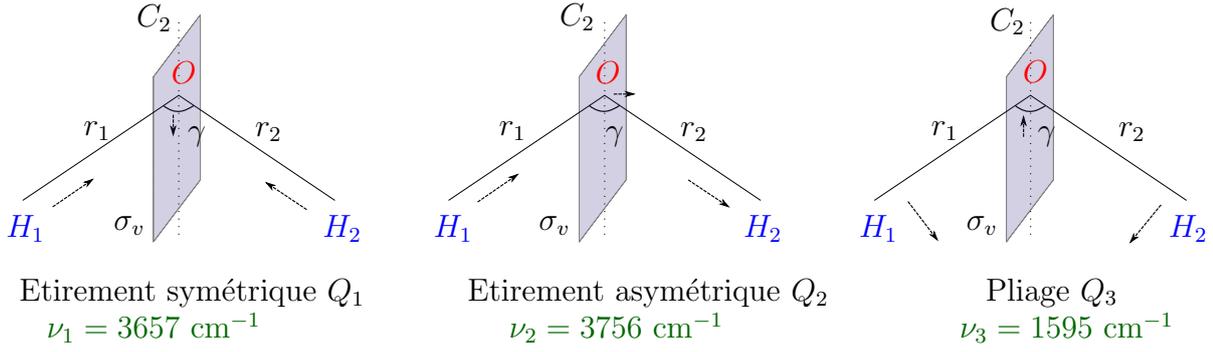


Figure 7.1 – Modes de vibrations de H_2O

n'a pas le temps d'influencer la dynamique. Le processus est alors décrit dans le cadre de l'approximation soudaine en termes de transition électronique verticale de l'état X^1A_1 de la molécule neutre vers l'état fondamental \tilde{X}^2B_1 ou excité \tilde{A}^2A_1 de H_2O^+ . L'état \tilde{X}^2B_1 est atteint lorsque l'électron est arraché de la HOMO de X^1A_1 alors que \tilde{A}^2A_1 est peuplé lorsque l'ionisation se produit à partir de la HOMO-1. Dans les deux cas, lors de cette transition soudaine, l'état vibrationnel fondamental $\chi_0^0(\{Q_i\})$ se trouve projeté sur les états propres vibrationnels $\chi_\nu^+(\{Q_i\})$ relatifs à l'état électronique atteint. On a alors à t_{ion} l'expression du paquet d'onde vibrationnel de l'ion :

$$\begin{aligned}
 \chi^+(\{Q_i\}, t_{ion}) &= \chi_0^0(\{Q_i\})e^{-i\mathcal{E}_0^0 t_{ion}} \\
 &= \sum_{\nu} C_{\nu} \chi_{\nu}^+(\{Q_i\})e^{-i\mathcal{E}_{\nu}^+ t_{ion}}
 \end{aligned} \tag{7.5}$$

où \mathcal{E}_{ν}^+ est l'énergie propre associée à $\chi_{\nu}^+(\{Q_i\})$. Les coefficients C_{ν} sont obtenus par simple projection de $\chi_0^0(\{Q_i\})$ sur $\chi_{\nu}^+(\{Q_i\})$:

$$C_{\nu} = \langle \chi_{\nu}^+ | \chi_0^0 \rangle e^{-i(\mathcal{E}_0^0 - \mathcal{E}_{\nu}^+) t_{ion}}. \tag{7.6}$$

Après ionisation, l'électron se propage dans le continu moléculaire jusqu'au temps de recombinaison t_r , et le paquet d'onde vibrationnel non stationnaire $\chi^+(\{Q_i\}, t)$ formé lors de l'ionisation soudaine évolue alors conformément à l'équation de Schrödinger

$$\begin{aligned}
 \chi^+(\{Q_i\}, t_r) &= \sum_{\nu} C_{\nu} \chi_{\nu}^+(\{Q_i\})e^{-i\mathcal{E}_{\nu}^+ t_r} \\
 &= e^{-i\mathcal{E}_0^0 t_{ion}} \sum_{\nu} \langle \chi_{\nu}^+ | \chi_0^0 \rangle \chi_{\nu}^+(\{Q_i\})e^{-i\mathcal{E}_{\nu}^+ (t_r - t_{ion})}.
 \end{aligned} \tag{7.7}$$

La recombinaison au temps t_r se fera alors dans une géométrie a priori différente de la géométrie initiale, ce qui influencera bien entendu le taux de photorecombinaison.

La détermination de (7.7) nécessite le calcul préalable des états propres $\chi_\nu^+(\{Q_i\})$, solutions de l'équation aux valeurs propres $H_{vib}\chi_\nu^+(\{Q_i\}) = \mathcal{E}_\nu^+(\{Q_i\})\chi_\nu^+(\{Q_i\})$ où H_{vib} inclut $V(\{Q_i\})$. L'état vibrationnel fondamental $\chi_0^0(\{Q_i\})$ de H_2O (X^1A_1) est aussi nécessaire à la détermination des coefficients C_ν selon (7.6). Afin de résoudre de telles équations aux valeurs propres, il nous faut calculer au préalable les surfaces d'énergie potentielle $V(\{Q_i\})$ relatives à H_2O (X^1A_1), H_2O^+ (\tilde{X}^2B_1) et H_2O^+ (\tilde{A}^2A_1).

I. 3 Détermination des surfaces de potentiel

Cette partie est donc dédiée à la détermination des surfaces de potentiels $V(\{Q_i\})$ indispensables au calcul des fonctions vibrationnelles. La molécule neutre est dans un premier temps optimisée par un calcul “*coupled cluster*” incluant des excitations simples et doubles ainsi qu'un traitement perturbatif des triples excitations. Dans la pratique, les calculs CCSD(T) sont réalisés à l'aide du logiciel MOLPRO [Werner *et al.* 2012]. La géométrie d'équilibre C_{2v} alors obtenue avec une base gaussienne quadruple- ζ [Weigend *et al.* 2003] est : $r_{eq} = 1.8102$ u.a. et $\gamma_{eq} = 104.12^\circ$.

Les surfaces de potentiel bidimensionnelles contrôlant les modes d'étirement symétrique et asymétrique sont obtenues en faisant varier les distances OH, r_1 et r_2 , tout en gardant l'angle γ à sa valeur d'équilibre. Ces surfaces sont présentées dans la figure 7.2 pour l'état fondamental de la molécule de H_2O (a), l'état fondamental de l'ion H_2O^+ (b) et le premier état excité de l'ion H_2O^+ (c). On remarque un fort parallélisme entre ces trois surfaces. Ce parallélisme des PES (*Potential Energy Surface*) implique alors $\chi_0(\{Q_i\}) \sim \chi_0^+(\{Q_i\})$, si bien que la fonction d'onde vibrationnelle initiale $\chi_0(t_i)$ se trouve projetée principalement dans l'état $\chi_0^+(\{Q_i\})$ de l'ion lors de l'ionisation soudaine. Les autres états vibrationnels ayant une faible probabilité d'être peuplés ($C_{\nu \neq 0} \sim 0$ dans (7.6)), on est donc dans le cas d'un paquet d'onde ionique $\chi^+(\{Q_i\}, t)$ quasi-stationnaire puisque formé essentiellement d'un seul état propre. Sa variation au cours du temps sera donc très faible et on peut anticiper que l'influence des modes d'étirement sur le signal harmonique $S(\omega)$ sera négligeable.

Considérons maintenant les surfaces de potentiel associées au mode de pliage. Ces dernières, représentées dans la figure 7.3, sont obtenues en faisant varier l'angle de pliage de $\gamma = 6^\circ$ à $\gamma = 180^\circ$ sur une grille de 58 points tout en conservant la distance $r_1 = r_2 = r_{eq}$ d'équilibre de H_2O . On constate alors que les surfaces des états X^1A_1 et \tilde{X}^2B_1 sont relativement parallèles entre elles tandis que les surfaces des états X^1A_1 et \tilde{A}^2A_1 sont très différentes. En fait, la géométrie d'équilibre de l'ion H_2O^+ dans l'état \tilde{A}^2A_1 est linéaire avec $\gamma_{eq} = 180^\circ$.

Pour les mêmes raisons que précédemment, on peut anticiper que si la molécule se trouve dans l'état fondamental de l'ion H_2O^+ , le parallélisme des surfaces de potentiel X^1A_1 et \tilde{X}^2B_1 engendrera un paquet d'onde χ^+ quasi-stationnaire après ionisation. En

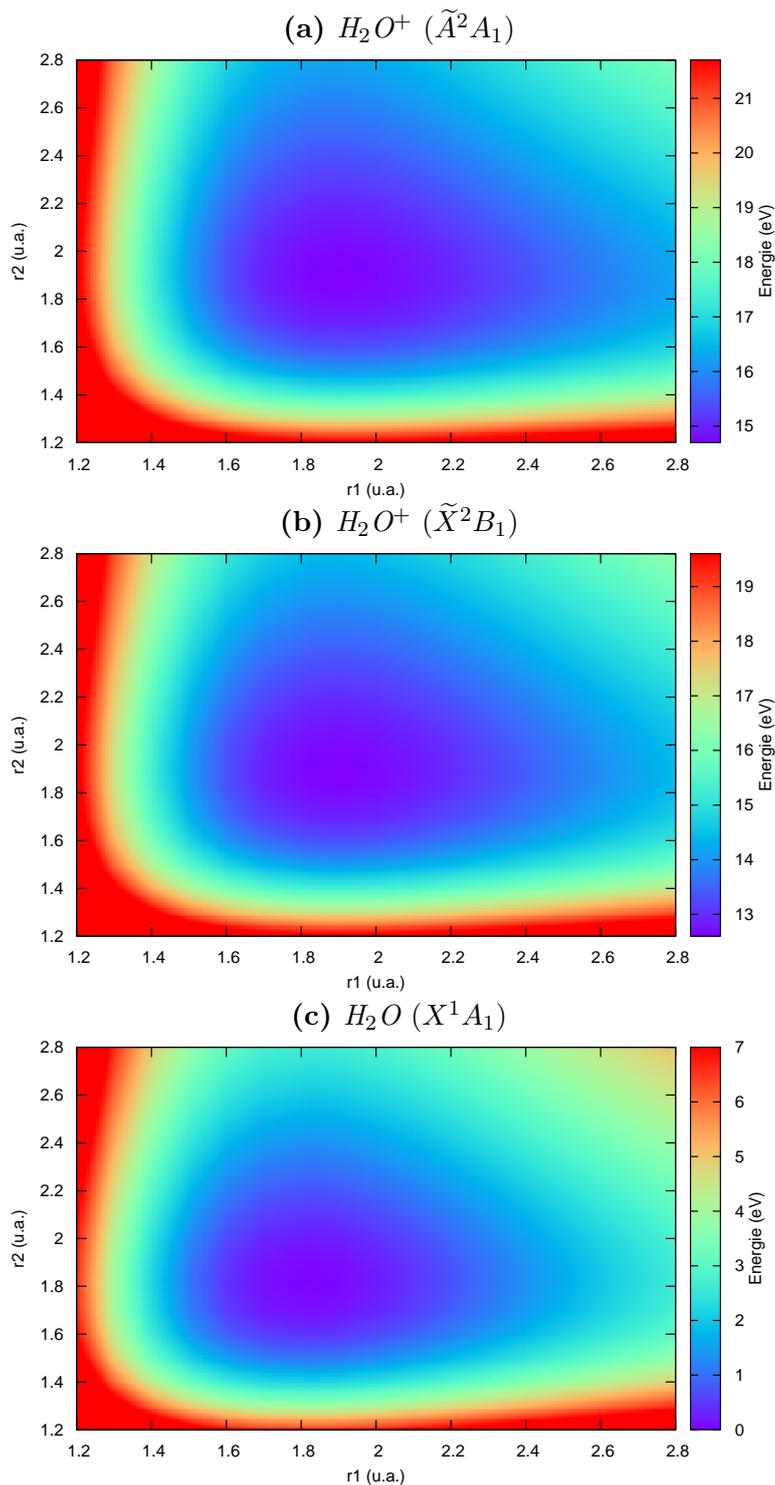


Figure 7.2 – Surfaces de potentiel bidimensionnelles de H_2O et H_2O^+ en fonction des distances OH , r_1 et r_2 , gardant l'angle $\gamma = \widehat{HOH}$ figé à sa valeur d'équilibre. On représente dans la figure (c) l'état fondamental X^1A_1 de H_2O , tandis que (b) et (a) sont relatifs à l'état fondamental de l'ion \tilde{X}^2B_1 et à l'état excité \tilde{A}^2A_1 respectivement. Ces trois images montrent un fort parallélisme des surfaces de potentiel lorsque l'on agit sur les modes d'étirement symétrique et asymétrique. Dès lors, on peut anticiper une faible influence des modes d'étirement sur le signal harmonique.

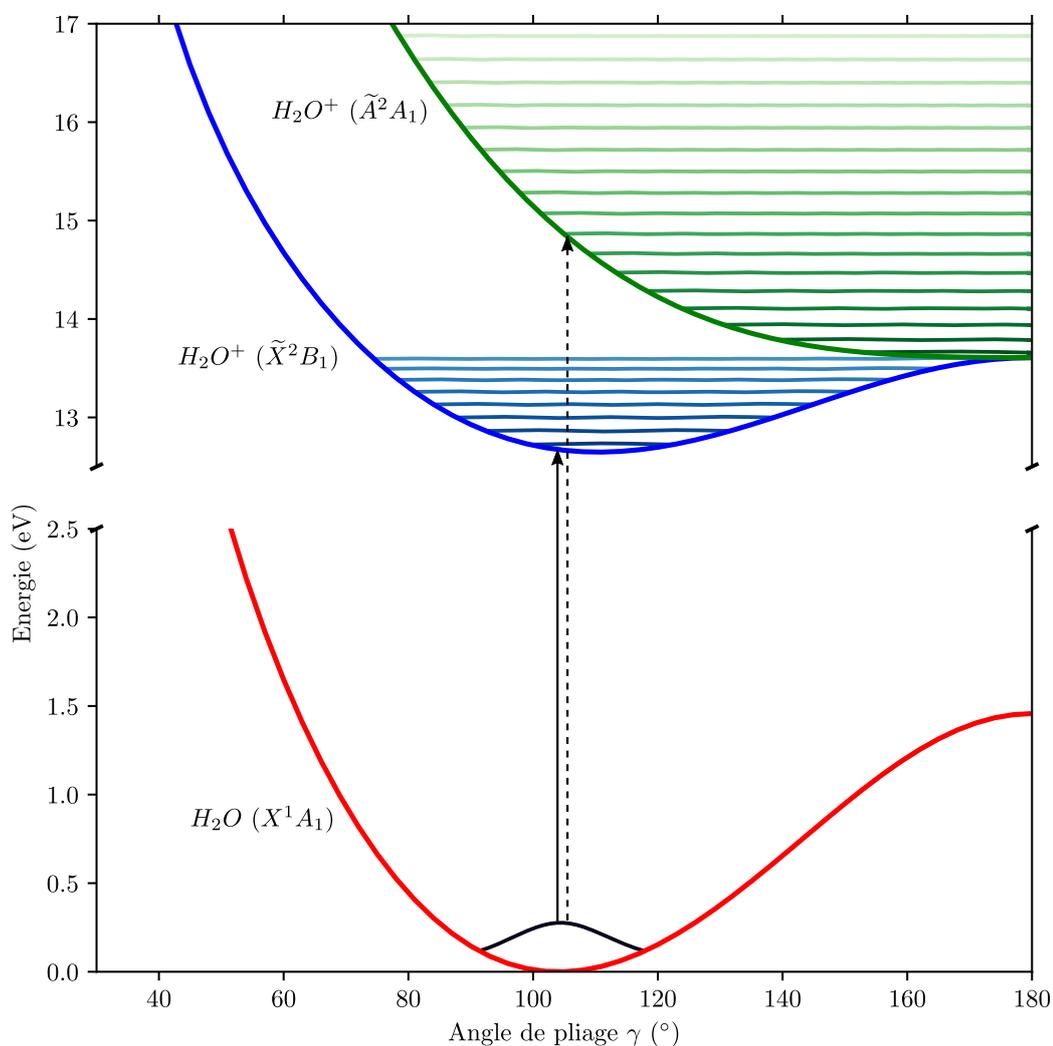


Figure 7.3 – Surfaces de potentiel de H_2O et H_2O^+ pour le mode de pliage, en fonction de l'angle $\gamma = \widehat{HOH}$ et gardant les distances OH figées à leur valeur d'équilibre. On représente ici l'état électronique fondamental de la molécule neutre X^1A_1 et les états fondamental \tilde{X}^2B_1 et excité \tilde{A}^2A_1 de l'ion H_2O^+ . De même que dans le cas des modes d'étirements, le parallélisme entre les états X^1A_1 et \tilde{X}^2B_1 implique une faible modification du paquet d'onde vibrationnel lors de sa propagation ; en revanche la grande différence de forme des états X^1A_1 et \tilde{A}^2A_1 permet d'anticiper une forte variation du paquet vibrationnel au cours du temps.

revanche lorsque les surfaces sont très distinctes, comme c'est le cas de X^1A_1 et \tilde{A}^2A_1 , la projection de l'état fondamental vibrationnel de H_2O va peupler de nombreux états vibrationnels de l'ion, et la superposition de tous ces états engendrera au cours du temps une réelle différence entre le paquet initial $\chi_0(t_i)$ et le paquet vibrationnel final $\chi^+(t_r)$. Cette disparité entre les paquets d'onde vibrationnels aura une influence certaine sur le signal de génération d'harmoniques. On rappelle que l'état ionique fondamental \tilde{X}^2B_1 apparaît autour de 12.6 eV lorsqu'on arrache un électron de la HOMO de H_2O tandis que l'état ionique excité \tilde{A}^2A_1 est à une énergie de 14.8 eV associée à l'ionisation d'un électron provenant de la HOMO-1. Dès lors, on peut soupçonner que l'influence de la vibration sur le processus HHG sera beaucoup plus importante dans le cas où l'on arrache un électron de l'orbitale HOMO-1.

I. 4 Fonctions et énergies propres du mode de pliage rigide

Dans la section précédente nous avons vu au travers de l'analyse des PES relatives à H_2O et H_2O^+ que le mode de pliage devrait avoir une influence importante dans le processus HHG. Nous nous focalisons donc dans un premier temps sur ce mode de vibration. Nous utilisons l'approximation du pliage rigide [Stoecklin *et al.* 2013], pour laquelle le mode de vibration Q_3 s'apparente à la variation de l'angle $\gamma = \widehat{HOH}$ tandis que les distances inter atomiques $r_1 = r_2 = R$ restent constantes au cours de la vibration. Notre but est de calculer les fonctions d'ondes vibrationnelles et les énergies associées nécessaires à la modélisation du paquet d'onde vibrationnel (7.7). Négligeant les effets rotationnels et les parties d'étirement pur, conformément à l'approximation de rigidité, l'hamiltonien décrivant le pliage de la molécule triatomique H_2O s'écrit [Carter et Handy 1982] :

$$H_{pliage} = -\frac{1}{\mu R^2} \left[\frac{\partial^2}{\partial \gamma^2} + \cot \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \right] + \frac{1}{M_O R^2} \left[\frac{\partial^2}{\partial \gamma^2} + \cot \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \right] \cos \gamma + V(\gamma) \quad (7.8)$$

où $\mu = \frac{M_O + M_H}{M_O M_H}$ est la masse réduite du système OH tandis que M_O est la masse de l'oxygène. La surface de potentiel $V(\gamma)$ est déterminée pour tout γ en interpolant la grille de points *ab initio* développée dans la section précédente sur la base orthonormée des polynômes de Legendre :

$$V(\gamma) = \sum_n C_n P_n(\cos \gamma). \quad (7.9)$$

En posant le problème sous forme matricielle, on obtient une équation du type $AX = B$ où A est le vecteur correspondant aux coefficients C_n , X la matrice des polynômes de Legendre $P_n(\cos \gamma)$ et enfin B le vecteur des énergies $V(\gamma)$ aux différents angles de pliage considérés dans les calculs *ab initio*. On résout finalement ce système linéaire avec une méthode de décomposition en valeurs singulières (SVD) pour obtenir les coefficients C_n à même d'interpoler correctement la surface de potentiel.

On cherche les fonctions propres $\chi_\nu(\gamma)$ et énergies propres associées au mode de pliage en diagonalisant l'hamiltonien (7.8) sur la base des polynômes de Legendre orthonormée. $\chi_\nu(\gamma)$ est alors une combinaison linéaire

$$\chi_\nu(\gamma) = \sum_l \alpha_l^{(\nu)} P_l(\cos \gamma) \quad (7.10)$$

et vérifie naturellement $H_{\text{pliage}} \chi_\nu(\gamma) = \mathcal{E}_\nu \chi_\nu(\gamma)$, qui s'écrit sous forme décomposée

$$\sum_l \alpha_l^{(\nu)} H_{\text{pliage}} P_l(\cos \gamma) = \mathcal{E}_\nu \sum_l \alpha_l^{(\nu)} P_l(\cos \gamma). \quad (7.11)$$

Par projection sur $P_{l'}(\cos \gamma)$, on voit que la diagonalisation de H_{pliage} revient à résoudre l'équation aux valeurs propres généralisée

$$H_0 \alpha = \mathcal{E} S \alpha \quad (7.12)$$

où H_0 est la matrice d'éléments $\langle P_{l'} | H_{\text{pliage}} | P_l \rangle$, S est la matrice de recouvrement $\langle P_{l'} | P_l \rangle$, α est la matrice des coefficients $\alpha_l^{(\nu)}$ et \mathcal{E} la matrice diagonale d'éléments \mathcal{E}_ν . Alors que $\langle P_{l'} | P_l \rangle = \delta_{ll'}$, sachant que les polynômes de Legendre considérés ici sont orthonormaux, le calcul des éléments de H_0 est analytique grâce à la décomposition (7.9) de $V(\gamma)$:

$$\langle P_l | H_{\text{pliage}} | P_{l'} \rangle = \frac{1}{\mu R^2} \delta_{ll'} \frac{2l(l+1)}{(2l+1)} - \frac{2}{M_O R^2} \left[\frac{l_{>}^3 \delta_{l', l \pm 1}}{(2l_{>} + 1)(2l_{>} - 1)} \right] + 2 \sum_n C_n \begin{pmatrix} l & n & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \quad (7.13)$$

où $l_{>} = \max(l, l')$. La diagonalisation de H_{pliage} a été faite aussi bien pour l'état électronique fondamental $X^1 A_1$ de H_2O , afin d'obtenir les états $\chi_\nu^0(\gamma)$ et les énergies \mathcal{E}_ν^0 , que pour les états électroniques fondamentaux $\tilde{X}^2 B_1$ et excités $\tilde{A}^2 A_1$ de H_2O^+ pour obtenir les états χ_ν^+ et énergies associées \mathcal{E}_ν^+ . Dans la figure 7.4, on illustre les densités de probabilités angulaires $\sin \gamma [\chi_\nu^0(\gamma)]^2$ relatives à la molécule neutre. Comme attendu par l'approximation harmonique de $V(\gamma)$ autour de la position d'équilibre γ_{eq} , l'état fondamental $\chi_0^0(\gamma)$ est assimilable à une gaussienne centrée en γ_{eq} .

II Influence du pliage nucléaire sur la génération d'harmoniques

Dans notre modèle molCTMC-QUEST, la molécule est ionisée alors qu'elle se trouve dans sa géométrie d'équilibre. Un paquet d'onde vibrationnel est formé dans l'ion, de façon instantanée, mais celui-ci évolue dans le temps alors que l'électron se propage dans le continu, soumis aux potentiels de l'impulsion laser et de l'ion. Formellement, la modification du paquet d'onde vibrationnel correspond à un changement de géométrie moléculaire

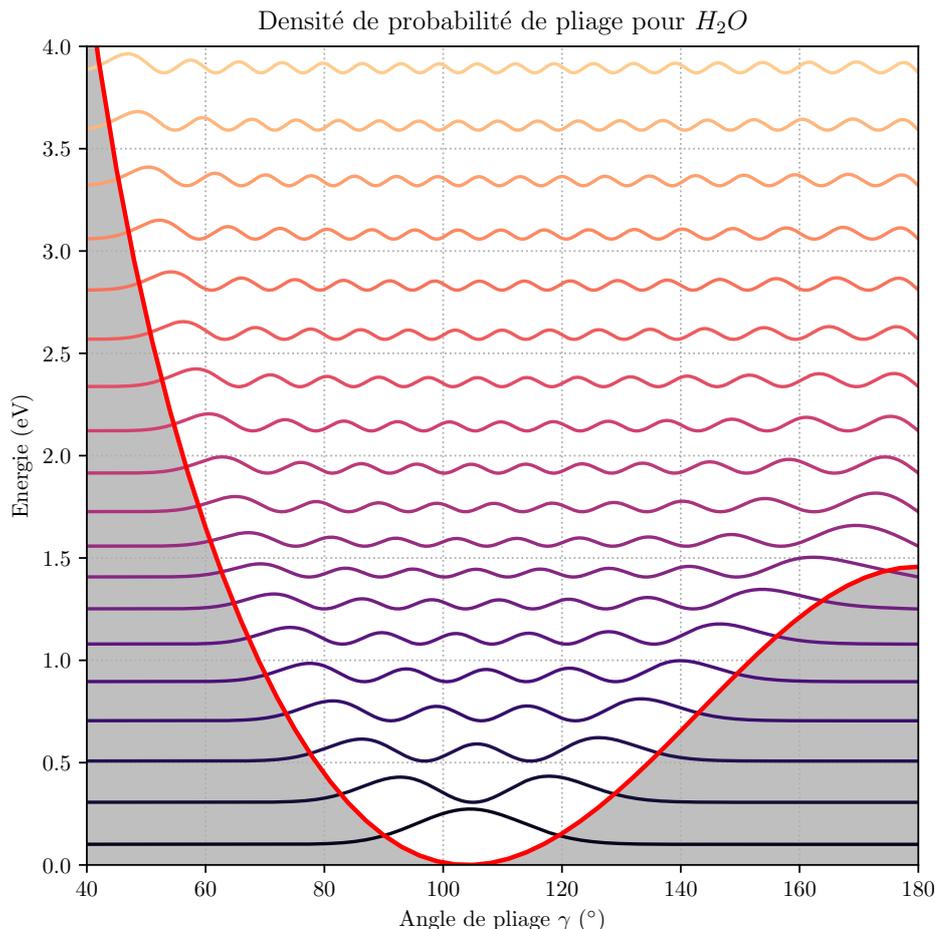


Figure 7.4 – Représentation des densités de probabilité des 19 premiers états vibrationnels de pliage rigide pour l'état fondamental de H_2O . On illustre en rouge la surface de potentiel du mode de pliage et les densités sont verticalement déplacées selon l'énergie \mathcal{E}_ν^0 associée à $\chi_\nu^0(\gamma)$.

dont dépend le potentiel ionique. Il s'en suit que le mouvement électronique est, en toute rigueur, influencé par ce changement. Cependant, nous négligerons cette influence dans notre modélisation ; le prendre en compte nécessiterait en effet de calculer le potentiel ionique à tout temps entre l'ionisation et la recombinaison et d'inclure sa dépendance temporelle dans la propagation des équations d'Hamilton relatives au mouvement électronique. Etant donnée la nature statistique de notre description de ce mouvement, impliquant un très grand nombre \mathcal{N} de trajectoires électroniques, une telle prise en compte du changement de géométrie moléculaire est totalement prohibitif. Aussi, on considère que le mouvement électronique est, entre l'ionisation et la recombinaison, indépendant de la géométrie nucléaire. Les électrons sont donc propagés dans le champ ionique relatif à la géométrie d'équilibre de la molécule neutre. Ceci est bien entendu une approximation mais dont le bien-fondé se comprend par (i) la validité de l'approche QRS qui utilise aussi

un potentiel ionique approché pour décrire le mouvement électronique entre ionisation et recombinaison, (*ii*) le fait que l'électron ne se trouve pas à proximité du cœur ionique lors de ce temps de vol, si bien que l'électron perçoit globalement un potentiel approximativement monocentrique coulombien. (*ii*) justifie d'ailleurs (*i*), hormis pour les trajectoires les plus courtes. Cependant, ces dernières trajectoires recombinent très vite après ionisation ; elles ne sont donc pas sensibles à la dynamique nucléaire.

Au sein de molCTMC-QUEST, l'influence de la vibration moléculaire sur le processus de HHG ne se fait donc sentir qu'à l'étape de recombinaison. Jusqu'à présent, chaque électron recombinant était affecté du taux de photorecombinaison lui correspondant, sans mention explicite de paquet d'onde vibrationnel puisque la géométrie nucléaire était fixée (voir équation (3.75)). A présent, et dans le cadre d'un traitement Born-Oppenheimer la fonction d'onde décrivant l'électron recollisionnant sur le cœur ionique est $\chi^+(\gamma, t_r)\Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\gamma; \mathbf{r})$ où $\chi^+(\gamma, t_r)$ est le paquet d'onde vibrationnel de pliage à l'instant t_r de recombinaison, et $\Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\gamma; \mathbf{r})$ l'état de diffusion relatif à la géométrie γ . L'électron vient recombiner sur l'état fondamental (de départ) de la molécule neutre, donné par $\chi_0^0(\gamma)\varphi_0(\gamma; \mathbf{r})$ où $\chi_0^0(\gamma)$ est l'état vibrationnel fondamental du système neutre dans son état électronique fondamental, et $\varphi_0(\gamma; \mathbf{r})$ l'orbitale moléculaire de laquelle a été initialement arraché l'électron. Le taux de photorecombinaison dépend donc maintenant explicitement du temps (de recombinaison), et on a :

$$\mathcal{P}_{\text{PR}}^{\text{vib}}(E, \hat{k}; t_r) = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega^3}{c^3} \left| \langle \chi_0^0(\gamma)\varphi_0(\gamma; \mathbf{r}) | \mathbb{D} | \chi^+(\gamma, t_r)\Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\gamma; \mathbf{r}) \rangle \right|^2 \quad (7.14)$$

où \mathbb{D} est l'opérateur d'interaction dipolaire électrique relatif à l'impulsion laser incidente polarisée linéairement. Prenant en compte la vibration, le spectre harmonique molCTMC-QUEST intégré sur toute la durée de l'impulsion excitatrice, est alors

$$S^{\text{vib}}(\omega) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}_{\text{ret}}} \mathcal{P}_{\text{PR}}^{\text{vib}}(E_i, \hat{k}_i; t_{r_i}). \quad (7.15)$$

II. 1 Evolution temporelle du paquet d'onde vibrationnel

Avant de procéder au calcul explicite du spectre harmonique, on s'intéresse ici à l'évolution temporelle de $\chi^+(\gamma, t)$, qui, après projection sur $\chi_0^0(\gamma)$, affectera fortement l'amplitude du signal harmonique selon (7.14) et (7.15). Si on considère le processus HHG inhérent à l'ionisation de HOMO, on a déjà mentionné que le parallélisme des PES relatives à H_2O (X^1A_1) et H_2O^+ (\tilde{X}^2B_1) implique que $\chi_0^0(\gamma) \sim \chi^+(\gamma)$ si bien que le paquet d'onde $\chi^+(\gamma, t) \sim \chi_0^0(\gamma)$ reste quasi-stationnaire à tout temps ultérieur à l'ionisation. Le spectre harmonique sera alors quasiment insensible à la vibration, comme nous le vérifierons plus tard. On s'intéresse donc plutôt ici au paquet d'onde formé dans l'état électronique H_2O^+ (\tilde{A}^2A_1) après ionisation en couche HOMO-1. Reprenant l'expression (7.5) de $\chi^+(\gamma, t)$, et

imposant une référence de temps $t_{ion} = 0$, on a alors :

$$\chi^+(\gamma, t) = \sum_{\nu} \langle \chi_0^0 | \chi_{\nu}^+(\gamma) \rangle e^{-i\varepsilon_{\nu}^+ t}. \quad (7.16)$$

On représente dans la figure 7.5 l'évolution temporelle de $|\chi_{\nu}^+(\gamma, t)|^2$. A $t = 0$, on a bien entendu $|\chi_{\nu}^+(\gamma, t = 0)|^2 = |\chi_0^0(\gamma)|^2$. On observe ensuite que le paquet d'onde se déplace naturellement vers les angles γ grands, ce qui est cohérent avec la forme de la PES associée à H_2O^+ (\tilde{A}^2A_1) dont la géométrie d'équilibre se trouve à $\gamma = 180^\circ$ (voir figure 7.3). Toutefois, le déplacement du paquet reste modéré à l'échelle de la femtoseconde. On reporte alors aussi dans la figure 7.5 la phase $\phi(\gamma, t)$ du paquet $\chi^+(\gamma, t)$. Cette phase varie d'autant plus rapidement avec γ que t augmente, ce qui est dû au grand étalement de $\chi^+(\gamma, t)$ sur les états propres $\chi_{\nu}^+(\gamma)$ de H_2O^+ (\tilde{A}^2A_1). Les multiples passages par π indiquent alors que le recouvrement $\langle \chi_0^0 | \chi^+(\gamma, t) \rangle$ s'amenuisera très rapidement dès lors que t sera de l'ordre de la femtoseconde. Cela aura une répercussion très importante sur le taux de photorecombinaison (7.14) dépendant du temps, ainsi donc que sur le signal harmonique (7.15).

II. 2 Approximation de Franck-Condon pour la recombinaison

Dans notre modèle QUEST incluant la vibration, il nous faut donc calculer le dipôle suivant

$$d_{\text{PR}}^{\text{vib}}(E, \hat{k}; t_r) = \langle \chi_0^0(\gamma) \varphi_0(\gamma; \mathbf{r}) | \mathbb{D} | \chi^+(\gamma, t_r) \Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\gamma; \mathbf{r}) \rangle \quad (7.17)$$

dans lequel l'intégration porte sur les variables nucléaires (ici γ) et électroniques. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, la dépendance de φ_0 et $\Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$ en γ n'est que paramétrique ; aussi, si on effectue l'intégration selon

$$d_{\text{PR}}^{\text{vib}}(E, \hat{k}; t_r) = \int d\gamma \sin \gamma \chi_0^{0*}(\gamma) \chi^+(\gamma, t_r) \int d\mathbf{r} \varphi_0(\gamma; \mathbf{r}) \mathbb{D} \Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\gamma; \mathbf{r}), \quad (7.18)$$

on constate généralement que la variation de l'intégrale électronique en γ n'est pas significative. Dans le cas de transitions soudaines, où γ ne varie pas significativement lors de la transition électronique, la valeur de cette intégrale peut de plus être approximée à sa valeur à la géométrie d'équilibre γ_{eq} , indépendamment de γ . Cela mène au découplage des intégrations nucléaires et électroniques selon :

$$d_{\text{PR}}^{\text{vib}, FC}(E, \hat{k}; t_r) = \langle \chi_0^0(\gamma) | \chi^+(\gamma, t_r) \rangle_{\gamma} \langle \varphi_0(\gamma_{eq}; \mathbf{r}) | \mathbb{D} | \Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\gamma_{eq}; \mathbf{r}) \rangle_{\mathbf{r}}. \quad (7.19)$$

Ce découplage est connu sous le nom d'approximation de Franck-Condon. On notera que nous l'avons utilisé, sans le mentionner explicitement, lors de la description de

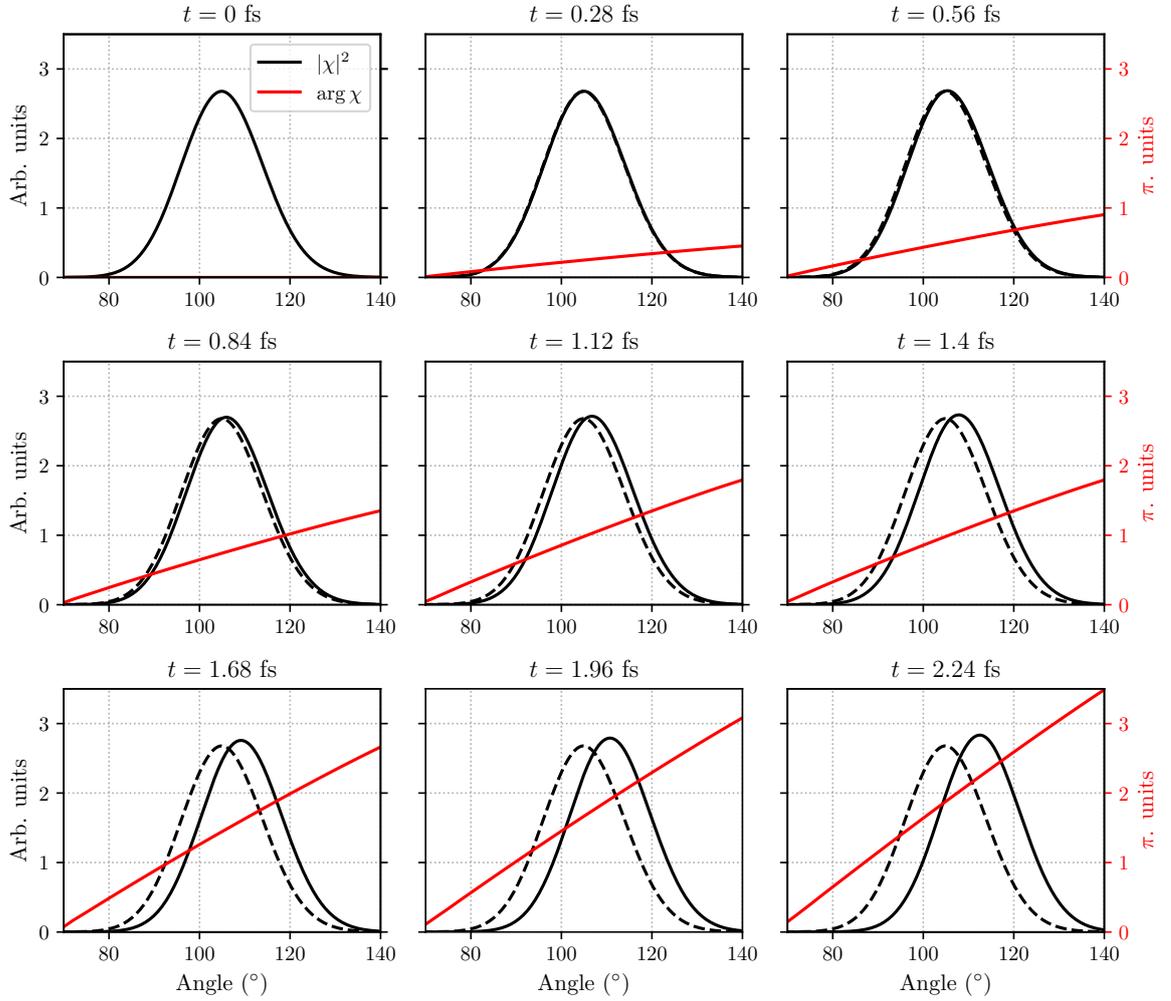


Figure 7.5 – Evolution du paquet vibrationnel $\chi^+(\gamma, t) = |\chi^+(\gamma, t)|e^{i\phi(\gamma, t)}$ dans l'état excité \tilde{A}^2A_1 . On représente en noir l'amplitude au carré $|\chi^+(\gamma, t)|^2$ et en rouge la phase associée $\phi(\gamma, t)$. L'état initial $|\chi_0^0(\gamma)|^2$ est inclus dans chaque instantané, représenté en pointillés. On remarque une faible variation d'amplitude en fonction du temps, par contre la phase varie d'autant plus rapidement avec γ que t augmente. C'est donc elle qui joue un rôle prépondérant dans le recouvrement $\langle \chi_0^0(\gamma) | \chi^+(\gamma, t) \rangle$.

l'ionisation où nous projetons l'état vibrationnel fondamental $\chi_0^0(\gamma)$ de l'état fondamental de H_2O sur les états vibrationnels $\chi_\nu^+(\gamma)$ de l'état fondamental (ou excité) de H_2O^+ pour former $\chi^+(\gamma, t_{ion})$. Cette approximation est de façon générale très largement utilisée en physique moléculaire, dès lors que les transitions électroniques sont soudaines. Nous l'utiliserons donc ici, et vérifierons sa validité plus avant.

Dans l'approximation Franck-Condon, le taux de photorecombinaison s'écrit alors :

$$\mathcal{P}_{\text{PR}}^{\text{vib,FC}}(E, \hat{k}; t_r) = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega^3}{c^3} \left| \langle \chi_0^0(\gamma) | \chi^+(\gamma, t_r) \rangle \right|^2 \left| \langle \varphi_0(\gamma_{eq}; \mathbf{r}) | \mathbb{D} | \Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\gamma_{eq}; \mathbf{r}) \rangle \right|^2 \quad (7.20)$$

où $I_N(t_r) = \left| \langle \chi_0^0(\gamma) | \chi^+(\gamma, t_r) \rangle \right|^2$ est connue sous le nom de fonction d'autocorrélation nucléaire. Aussi, la géométrie d'équilibre γ_{eq} considérée dans l'expression du dipôle électronique est celle relative à la molécule neutre, de façon cohérente avec les étapes d'ionisation et de propagation électronique. Il s'agit donc simplement du dipôle électronique relatif à la molécule gelée – précédemment employé lorsque nous ne tenions pas compte de la vibration – modulé par la fonction d'autocorrélation $I_N(t_r)$. On notera que l'approximation de Franck-Condon, menant à une expression factorisée du signal harmonique impliquant l'autocorrélation $I_N(t_r)$, a été utilisée dans les travaux [Farrell *et al.* 2011; Lein 2005; Patchkovskii 2009].

Utilisant le développement (7.7) de $\chi^+(\gamma, t_r)$ sur les états propres $\chi_\nu^+(\gamma)$, le recouvrement $\langle \chi_0^0(\gamma) | \chi^+(\gamma, t_r) \rangle$ impliqué dans $I_N(t_r)$ s'écrit :

$$\langle \chi_0^0(\gamma) | \chi^+(\gamma, t_r) \rangle = e^{-i\varepsilon_0^0 t_{ion}} \sum_{\nu} \langle \chi_\nu^+ | \chi_0^0 \rangle \langle \chi_0^0 | \chi_\nu^+ \rangle e^{-i\varepsilon_\nu^+ (t_r - t_{ion})} \quad (7.21)$$

où les recouvrements $F_{0\nu} = \langle \chi_\nu^+ | \chi_0^0 \rangle$ sont dits facteurs de Franck-Condon. Aussi, on obtient facilement

$$\mathcal{P}_{\text{PR}}^{\text{vib,FC}}(E, \hat{k}; t_r) = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega^3}{c^3} I_N(t_r) \left| \langle \varphi_0(\gamma_{eq}; \mathbf{r}) | \mathbb{D} | \Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\gamma_{eq}; \mathbf{r}) \rangle \right|^2 \quad (7.22)$$

avec

$$I_N(t_r) = \left| \sum_{\nu} F_{0\nu}^2 e^{-i\varepsilon_\nu^+ (t_r - t_{ion})} \right|^2. \quad (7.23)$$

Sachant que $\chi_0^0(\gamma)$ et $\chi_\nu^+(\gamma)$ sont des combinaisons linéaires de polynômes $P_l(\cos \theta)$ orthonormalisés, obtenues par diagonalisation (7.10), les facteurs de Franck-Condon s'expriment simplement comme

$$F_{0\nu} = \sum_{l,l'} \alpha_l^{(0,0)} \alpha_{l'}^{(\nu,+)} \langle P_l | P_{l'} \rangle_\gamma = \sum_l \alpha_l^{(0,0)} \alpha_l^{(\nu,+)}, \quad (7.24)$$

où les $\alpha_i^{(0,0)}$ sont les coefficients de diagonalisation relatifs à l'état vibrationnel fondamental de H_2O (\tilde{X}^1A_1) tandis que les coefficients $\alpha_i^{(\nu,+)}$ sont relatifs aux états vibrationnels χ_i^+ de H_2O^+ (\tilde{X}^2B_1) ou H_2O^+ (\tilde{A}^2A_1).

On reporte dans la figure 7.6 la fonction d'autocorrélation relative au paquet vibrationnel formé dans l'état H_2O^+ (\tilde{X}^2B_1) après ionisation de la HOMO de H_2O . Elle montre une décroissance faible comme anticipée dans la discussion portant sur le parallélisme des surfaces de potentiel. En revanche, la fonction d'autocorrélation relative à H_2O^+ (\tilde{A}^2A_1), peuplé par l'ionisation de la HOMO-1, présente une variation bien plus significative. En effet, après un temps de 1.73 fs correspondant au temps de vol des trajectoires électroniques les plus énergétiques menant à la génération d'harmoniques par un laser de longueur d'onde $\lambda = 800$ nm, le facteur d'autocorrélation a subi une décroissance d'environ 78%. En fait, le temps de vol correspondant aux trajectoires de la coupure est $t_{cut} = (t_r - t_{ion}) \sim 0.65 \frac{\lambda}{c}$ où c est la célérité de la lumière et λ la longueur d'onde du champ ionisant. La décroissance est encore plus accentuée pour les trajectoires longues les moins énergétiques dont le temps de vol (maximal) entre ionisation et recombinaison correspond approximativement à un cycle optique, soit $t_{max} \sim \frac{\lambda}{c}$. Dans le cas d'une impulsion à 800 nm, $t_{max} \sim 2.7$ fs et la décroissance est d'environ 95%.

Lorsque l'on augmente la longueur d'onde du laser générateur, la fréquence d'oscillation du champ électrique diminue; il s'en suit que les électrons sont ramenés sur l'ion par le champ à un temps ultérieur au cas précédent. En d'autres termes, en augmentant la longueur d'onde du laser à $\lambda = 1.2 \mu\text{m}$, on augmente l'énergie de coupure et on repousse aussi le temps de vol des trajectoires associées à 2.6 fs. La propagation du paquet vibrationnel de l'état excité χ^+ est alors très significative (voir figure 7.5) et sa différence avec le paquet vibrationnel initial ne cesse d'augmenter, menant à une diminution du facteur d'autocorrélation nucléaire de 97%. La diminution atteint $\sim 99.9\%$ pour les trajectoires longues les moins énergétiques venant recombiner 4 fs après ionisation. On comprend alors qu'il suffit d'augmenter la longueur d'onde du laser générateur afin d'être plus sensible à la vibration dans le processus HHG. Cependant de façon à rester dans les conditions d'ionisation tunnel, (*i.e.* à garder un paramètre de Keldysh $\gamma \sim 1$), on doit aussi diminuer l'intensité I_0 . Notre modèle étant classique et statistique, il est délicat d'utiliser une intensité inférieure à $I_0 = 1 \times 10^{14}$ W/cm²; il nous faudrait en effet utiliser alors une statistique de taille prohibitive ($\mathcal{N} \sim 10^8$) de façon à ce que les nombres d'électrons ionisés et de retour soient significatifs. De plus, en augmentant la longueur d'onde, l'électron passe alors plus de temps dans le continu avant de recombiner, et on assiste à une dispersion latérale du paquet d'onde électronique que diminue drastiquement la statistique de retour des trajectoires électroniques. A cause de ces diverses contraintes, nous choisissons dans la suite des longueurs d'onde de $\lambda = 800$ nm et $\lambda = 1.2 \mu\text{m}$ et une intensité laser crête de $I_0 = 3 \times 10^{14}$ W/cm². Aussi, d'après les résultats de la figure 7.6, nous ne focalisons dorénavant notre attention que sur l'état excité (\tilde{A}^2A_1) de l'ion, résul-

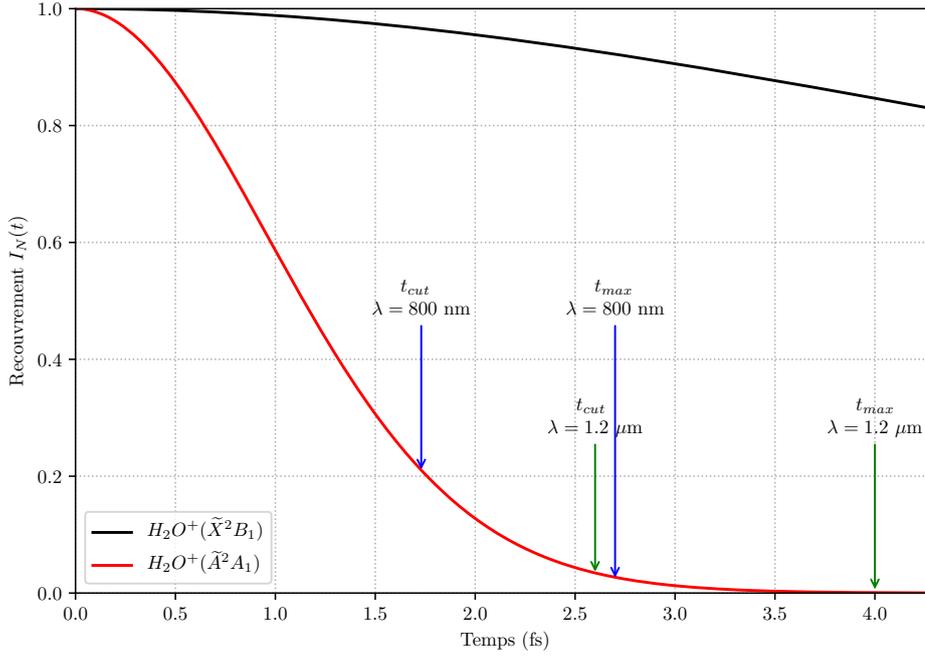


Figure 7.6 – Facteurs d'autocorrélation nucléaire $I_N(t)$ pour le cas de l'état fondamental de l'ion H_2O^+ (\tilde{X}^2B_1) en noir et de l'état excité H_2O^+ (\tilde{A}^2A_1) en rouge, en fonction du temps d'évolution du paquet vibrationnel. Les flèches indiquent les temps de vol maximum t_{max} (associés aux trajectoires longues les moins énergétiques) et à la coupure t_{cut} (associés aux trajectoires courtes ou longues les plus énergétiques) en fonction des longueurs d'ondes du laser générateur (respectivement à 800 nm et 1.2 μm).

tant de l'ionisation de l'orbitale HOMO-1 de H_2O . Dans la figure 7.7, sont présentés les spectres harmoniques séparant les contributions des trajectoires courtes et longues pour $\lambda = 800$ nm et $\lambda = 1.2$ μm . Les spectres issus des modélisations incluant la vibration y sont comparés à leurs contreparties à géométrie gelée durant toute l'interaction. L'influence de la vibration apparaît de façon très nette. Comme attendu à partir de la figure 7.6, les trajectoires les plus courtes, au seuil d'ionisation, ne sont pas affectées par le pliage puisque $(t_r - t_{ion}) \sim 0$ pour ces dernières. Toutefois, $(t_r - t_{ion})$ augmentant avec ω , la prise en compte de la vibration diminue le signal harmonique court de façon monotone lorsque ω augmente. La réduction atteint un facteur ~ 8 pour $\lambda = 800$ nm à l'énergie de coupure $\omega_{cut} = 3.17U_p + 1.3I_p$, et ce facteur est bien entendu le même pour les trajectoires courtes et longues, indiscernables à cette énergie. Les trajectoires longues avec $\omega < \omega_{cut}$ sont encore plus affectées par la vibration, étant donné leur plus long temps de vol, et le facteur de réduction relatif à ces trajectoires est ~ 30 au seuil d'ionisation. Comme commenté précédemment lors de l'analyse de l'autocorrélation $I_N(t)$, la réduction inhérente à une impulsion excitatrice de plus grande longueur d'onde est encore plus importante : pour $\lambda = 1.2$ μm , on observe un facteur ~ 15 à l'énergie de coupure ω_{cut} , et un facteur

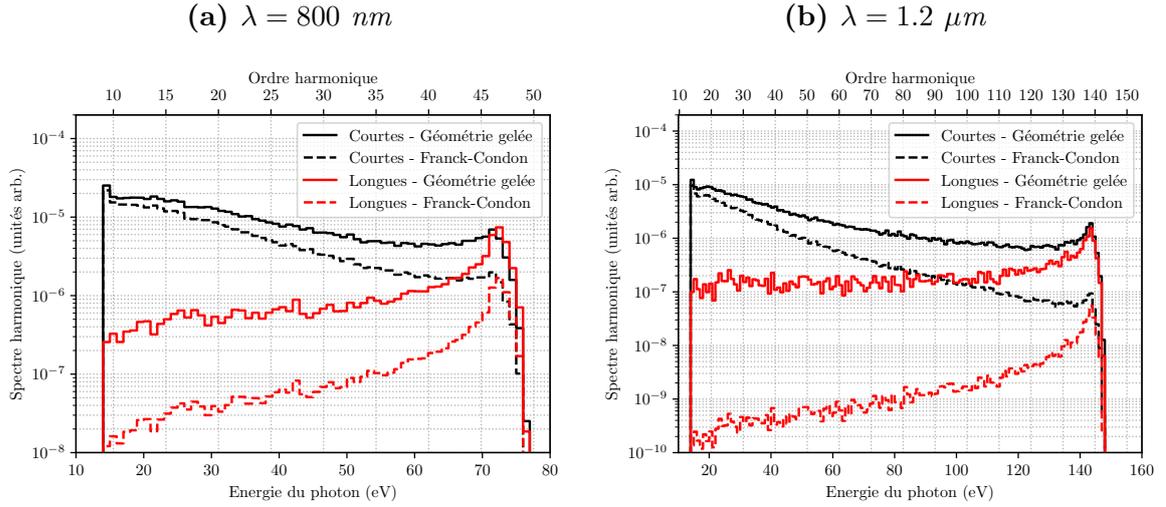


Figure 7.7 – Comparaison des signaux harmoniques issus de l’ionisation de HOMO-1 dans H_2O , incluant ou non l’effet de pliage vibrationnel. L’effet est simulé dans le cadre de l’approximation de Franck-Condon. Les contributions des trajectoires courtes et longues sont séparées et on considère des impulsions laser excitatrices d’intensité $I_0 = 3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ avec $\lambda = 800 \text{ nm}$ (gauche) et $\lambda = 1.2 \mu\text{m}$ (droite).

supérieur à 100 pour les trajectoires longues au seuil d’ionisation.

L’influence de la vibration sur le signal harmonique a déjà été montrée [Le *et al.* 2012; Lein 2005; Patchkovskii 2009] notamment pour H_2O [Farrell *et al.* 2011]. Des observations expérimentales ont été comparées à des simulations quantiques dans le cadre de l’approximation de Franck-Condon [Farrell *et al.* 2011]. Cependant, ces simulations ne permettent pas de séparer, comme ici avec molCTMC-QUEST, les contributions des trajectoires courtes et longues, et donc de mettre en exergue l’énorme effet de la vibration au seuil d’ionisation pour les trajectoires longues. On notera à la décharge de ces simulations (et observations) que les trajectoires longues ont une faible contribution absolue par rapport aux trajectoires courtes, et que leur détection expérimentale est difficile du fait de la grande divergence qui leur est associée en champ lointain. Aussi, les expériences menées sur H_2O n’incluaient pas d’alignement tridimensionnel de la cible, et ne permettaient pas de discerner les contributions de HOMO et HOMO-1 au signal harmonique total. Nous reviendrons sur ce point plus tard dans ce manuscrit, mais nos simulations montrent (i) qu’idéalement, il faudrait aligner les molécules afin de discerner les orbitales en choisissant ensuite une direction de polarisation privilégiée pour l’ionisation, (ii) que c’est le mode de pliage de H_2O qui induit une forte diminution du signal relatif à l’ionisation à partir de la HOMO-1, et (iii) que conformément à la fonction d’autocorrélation déterminée numériquement, l’effet est d’autant plus important que les trajectoires sont longues. Toutes ces conclusions ont été bâties sur la base de simulations faites dans le cadre Franck-Condon. On propose maintenant de vérifier la validité de ce dernier.

II. 3 Au delà de Franck-Condon

Le but est désormais d'aller au-delà de l'approximation de Franck-Condon pour observer l'influence de la vibration sur le taux de photorecombinaison (6.5). L'objectif est donc de calculer le dipôle

$$d_{\text{PR}}^{\text{vib}} = \langle \chi_0^0(\gamma) \varphi_0(\gamma; \mathbf{r}) | \mathbb{D} | \chi^+(\gamma, t_r) \Psi_{\mathbf{k}}^+(\gamma; \mathbf{r}) \rangle \quad (7.25)$$

sans procéder à la séparation des intégrations nucléaires et électroniques inhérentes à Franck-Condon. La principale difficulté de cette approche vient du fait que l'on doit calculer l'état stationnaire électronique de diffusion $\Psi_{\mathbf{k}}^+$ pour tous les angles de pliage possibles. Mais au préalable, il nous faut donc réitérer le calcul du potentiel pour tous les angles de pliage. Les calculs de potentiel aux différentes géométries nécessitent l'évaluation des intégrales biélectroniques, qui est la partie la plus chronophage de notre procédure. La prise en compte de la dépendance nucléaire paramétrique des fonctions électroniques devient alors rapidement un facteur limitant pour des molécules contenant de nombreux centres atomiques ou dès lors que l'on entreprendra d'inclure l'ensemble des modes de vibration dans le calcul du signal HHG.

On reporte dans la figure 7.8 le signal harmonique $S^{\text{vib}}(\omega)$ défini en (7.15), obtenu pour des impulsions laser d'intensité $I_0 = 3 \times 10^{14}$ W/cm² et de longueurs d'onde $\lambda = 800$ nm et $\lambda = 1.2$ μ m. Le signal $S^{\text{vib}}(\omega)$ est dans les deux cas comparé à son homologue $S^{\text{vib},FC}(\omega)$ obtenu dans le cadre de l'approximation de Franck-Condon. $S^{\text{vib}}(\omega)$ et $S^{\text{vib},FC}(\omega)$ sont très peu différents. Ce comportement montre un moindre impact de la géométrie moléculaire sur le calcul des fonctions d'onde, liés et du continu, impliqués dans le calcul du dipôle de recombinaison. Cette remarque est d'ailleurs appuyée par des calculs de sections efficaces de photoionisation pour différentes géométries nucléaires, menant à des résultats très peu différents d'un calcul réalisé à la géométrie d'équilibre. On notera toutefois une légère différence qui augmente avec le temps de vol des électrons et donc principalement notable sur la contribution des trajectoires longues. On comprend que le potentiel impliqué dans le calcul des fonctions d'onde correspond à une géométrie de plus en plus différente de la géométrie d'équilibre, d'où il s'en suit naturellement un écart avec l'approximation de Franck-Condon. Les résultats de la figure 7.8 montrent que l'on peut finalement considérer qu'utiliser l'approximation de Franck-Condon lors de la recombinaison est une bonne approximation. Cette conclusion est tirée d'un calcul relatif à H₂O. Néanmoins, on peut anticiper que la prise en compte des géométries moléculaires dans le calcul du dipôle de photorecombinaison pourra jouer un rôle plus important dans le cas de systèmes dont les fonctions d'onde électroniques seront plus sensibles à la géométrie moléculaire (voir *e.g.* [Dehmer *et al.* 1979]).

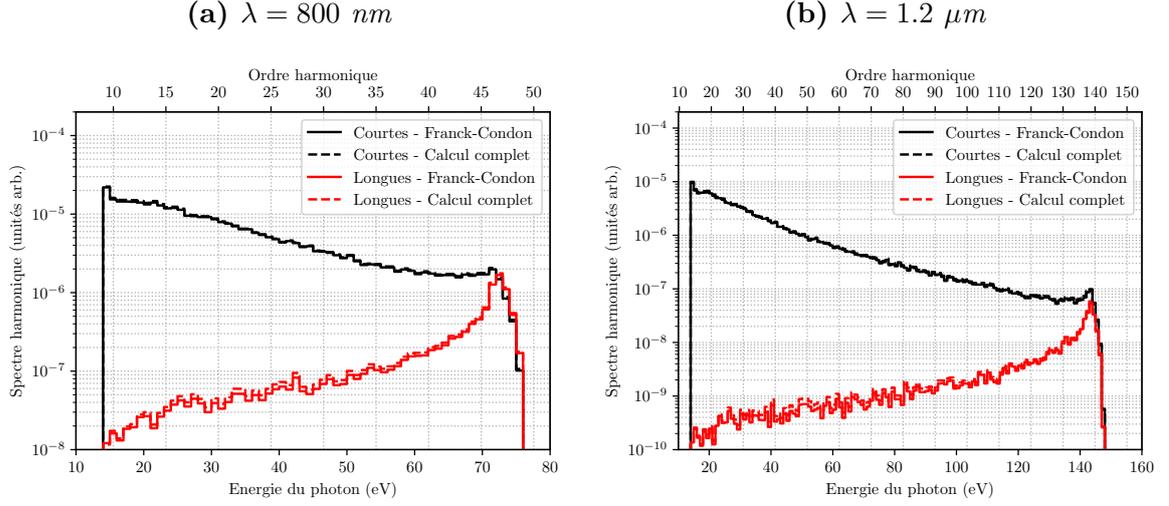


Figure 7.8 – Comparaison des spectres harmoniques obtenus dans et au-delà de l’approximation de Franck-Condon. Le laser générateur a une intensité $I_0 = 3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ avec $\lambda = 800 \text{ nm}$ (gauche) et $\lambda = 1.2 \text{ }\mu\text{m}$ (droite).

II. 4 Prise en compte de tous les modes de vibrations

En amont de cette partie nous avons postulé une faible contribution des modes de vibration d’étirements symétrique et asymétrique dans le calcul du dipôle (7.17), conduisant à prendre en compte dans un premier temps le seul mode de pliage dans le calcul du spectre harmonique. On souhaite maintenant étudier l’influence des autres modes de vibration. La prise en compte de tous les modes de vibration implique une augmentation drastique du nombre de configurations géométriques possibles. Le nombre de calculs de potentiels électroniques nécessaires pour déterminer les fonctions du continu moléculaire devient alors rapidement prohibitif. Aussi, étant donné les résultats observables dans la figure 7.8 et explicités dans la section précédente, on choisit de se placer dans l’approximation de Franck-Condon lors de la recombinaison. L’hamiltonien multivibrationnel est décrit dans le système de coordonnées de valence et s’écrit [Carter et Handy 1982] :

$$\begin{aligned}
 H(r_1, r_2, \gamma) = & -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} - \frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\mu r_1^2} + \frac{1}{\mu r_2^2} - \frac{2 \cos \gamma}{m_O r_1 r_2} \right) \times \left(\frac{\partial^2}{\partial \gamma^2} + \cot \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \right) \\
 & - \frac{\sin \gamma}{m_O r_1 r_2} \frac{\partial}{\partial \gamma} + \frac{\cos \gamma}{m_O} \times \left(\frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{1}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} \right) - \frac{\cos \gamma}{m_O} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_2} \\
 & + \frac{\sin \gamma}{m_O} \frac{\partial}{\partial \gamma} \times \left(\frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{1}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} \right) - \frac{\cos \gamma}{m_O r_1 r_2} + V(r_1, r_2, \gamma)
 \end{aligned} \tag{7.26}$$

où $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_O}$ est la masse réduite du système OH, r_1 et r_2 définissent les longueurs des liaisons OH et γ correspond toujours à l’angle $\widehat{\text{HOH}}$. La surface 3D de potentiel $V(r_1, r_2, \gamma)$

est calculée en utilisant la méthode CCSD(T) déjà utilisée pour le mode de pliage. La grille de points ab initio est $\Delta r_1 = \Delta r_2 = 0.2$ u.a. et $\Delta\gamma = 10^\circ$.

La forme compliquée que prennent H et V dans une représentation de tous les modes de vibration amène à un couplage des modes de vibration, dont les états propres en trois dimensions sont difficiles à calculer. Bačić et Light ont alors développé une méthode DVR [Bačić et Light 1989] (pour *Discrete Variable Representation*) permettant un calcul efficace et précis des états vibrationnels dans des molécules triatomiques. Ce calcul est habituellement intractable en utilisant les méthodes conventionnelles. Nous utilisons ici un algorithme développé par J.R. Henderson *et al.* [Henderson *et al.* 1993; Henderson et Tennyson 1990; Tennyson et Sutcliffe 1992]; la méthode DVR3D est détaillée explicitement dans [Bačić et Light 1989], nous en rappelons ici brièvement quelques éléments.

On procède cherche tout d'abord des fonctions à une dimension pouvant être à même de décrire les mouvements selon chacune des coordonnées choisies. Les fonctions propres χ de H peuvent ainsi être exprimées comme des combinaisons linéaires de produits orthogonaux de ces fonctions de base

$$\chi_{n_1, n_2, n_\gamma}(r_1, r_2, \gamma) = \sum_{ijk} C_{ijk}^{(n_1, n_2, n_\gamma)} \Phi_{n_1, n_2, n_\gamma}(r_1, r_2, \gamma) \quad (7.27)$$

avec

$$\Phi_{n_1, n_2, n_\gamma}(r_1, r_2, \gamma) = \phi_{n_1}(r_1) \phi_{n_2}(r_2) \phi_{n_\gamma}(\gamma). \quad (7.28)$$

Un choix approprié pour la base des fonctions radiales $\phi_n(r)$ est d'utiliser les fonctions de type Morse. En effet, le potentiel liant deux centres atomiques est habituellement décrit en utilisant une forme paramétrique, dite de Morse, $V(r) = V(\infty) + D_e[e^{-2\alpha(r-r_{eq})} - 2e^{-\alpha(r-r_{eq})}]$, où D_e est la profondeur du puits de potentiel, r_{eq} la distance d'équilibre du diatome et $\alpha = \sqrt{\frac{\mu\omega_e^2}{2D_e}}$, avec μ la masse réduite du système et ω_e la pulsation. Les fonctions dites de Morse sont les fonctions propres du hamiltonien incluant ce terme de potentiel; elles dépendent également des polynômes de Laguerre. Dans notre problème triatomique, tout potentiel diatomique radial dépend bien évidemment de façon paramétrique de l'autre coordonnée radiale ainsi que de γ (voir figures 7.2 et 7.3). Aussi, on choisit pour $\phi_n(r_{1,2})$ un ensemble de paramètres moyens $\{r_e, D_e, \omega_e\}$. Dans la pratique, $r_e = 1.88$ u.a., $\omega_e = 0.024$ u.a. et $D_e = 0.25$ u.a.. Pour autant que la base de fonctions de Morses soit assez grande, elle tend à être complète, et la diagonalisation du hamiltonien étant variationnelle, le choix de r_e , ω_e et D_e n'est pas fondamental. Il faut cependant être à même de reproduire la profondeur et l'extension maximales des puits de potentiels radiaux illustrés dans la figure 7.2.

Les fonctions de base $\phi_n(\gamma)$ représentant la partie angulaire sont logiquement les polynômes de Legendre. Lors du calcul des termes de recouvrement $\langle \Phi | \Phi \rangle$ et d'hamiltonien $\langle \Phi | H | \Phi \rangle$, il est alors possible de définir une quadrature gaussienne pour chaque coordonnées dont les points forment la base nécessaire à la transformation DVR [Tennyson et

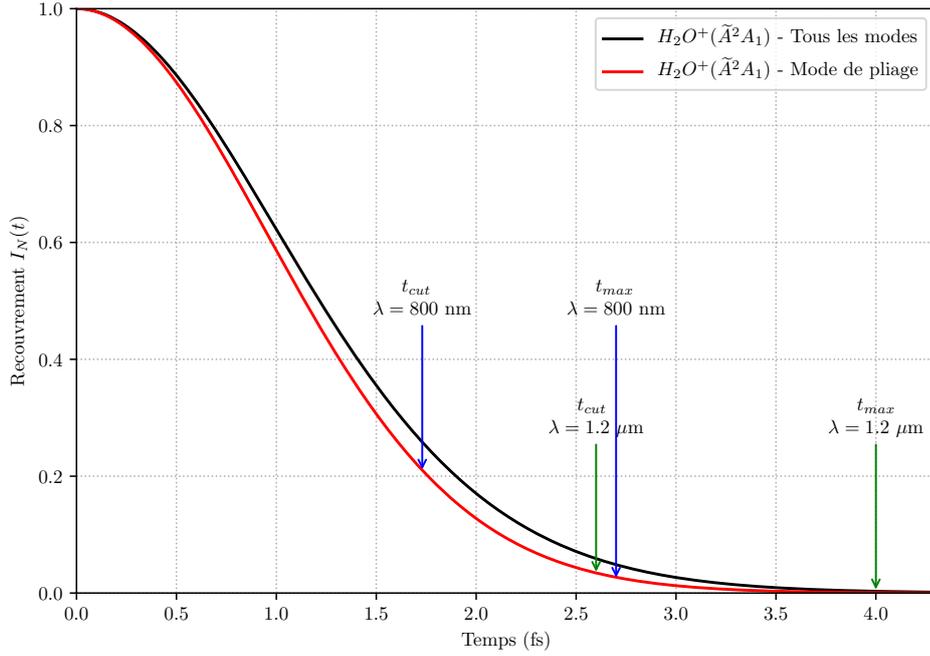


Figure 7.9 – Analyse des facteurs d'autocorrélation nucléaire $I_N(t)$ entre l'état vibrationnel fondamental du neutre (X^1A_1) et excité de l'ion (\tilde{A}^2A_1) dans l'approximation du pliage rigide (rouge) et lorsque l'on considère tous les modes de vibration (noir).

Sutcliffe 1992]. L'algorithme DVR3D permet ensuite une implémentation efficace de diagonalisation et de troncature, diminuant ainsi drastiquement la taille finale de la matrice hamiltonienne sans perte de précision. Nos résultats sont obtenus en utilisant une grille de 40 points pour la quadrature de Gauss-Legendre relative à γ et 21 points de quadrature de Gauss-Laguerre pour chaque coordonnée radiale r_1 et r_2 . La base DVR3D avant troncature est donc de dimension 17640. Une troncature est faite de façon à réduire la dimension finale de la matrice hamiltonienne à $N = 4000$, comprenant les termes d'énergie $\langle \Phi | H | \Phi \rangle$ les plus bas. L'approximation de Franck-Condon utilisée lors de l'ionisation implique le recouvrement de la fonction vibrationnelle initiale $\chi_{0,0,0}^0(r_1, r_2, \gamma)$ de H_2O (X^1A_1) avec tous les états propres $\chi_{n_1, n_2, n_\gamma}^+(r_1, r_2, \gamma)$ de H_2O^+ (\tilde{A}^2A_1). Elle nécessite de prendre suffisamment d'états propres pour que la somme des carrés des recouvrements soit bien normalisée à 1, soit $\sum_{n_1, n_2, n_\gamma} F_{(0,0,0)(n_1, n_2, n_\gamma)}^2 = 1$. On choisit pour cela de retenir les 160 états et énergies propres les plus bas lors de la diagonalisation DVR3D. Des variations de ces différents paramètres ont permis de valider la bonne convergence ainsi que la stabilité de la procédure numérique. L'extrapolation du calcul du spectre harmonique incluant le seul mode de pliage au calcul complet est évidente dans le cadre Franck-Condon. Il suffit de changer le facteur de Franck-Condon $F_{0\nu}$ dans (7.23) par $F_{(0,0,0)(n_1, n_2, n_\gamma)} = \langle \chi_{(0,0,0)}^0 | \chi_{(n_1, n_2, n_\gamma)}^+ \rangle$.

On compare dans la figure 7.9 le facteur d'autocorrélation nucléaire obtenu dans le cas où l'on prend en compte les trois modes de vibration au cas où l'on ne considère que

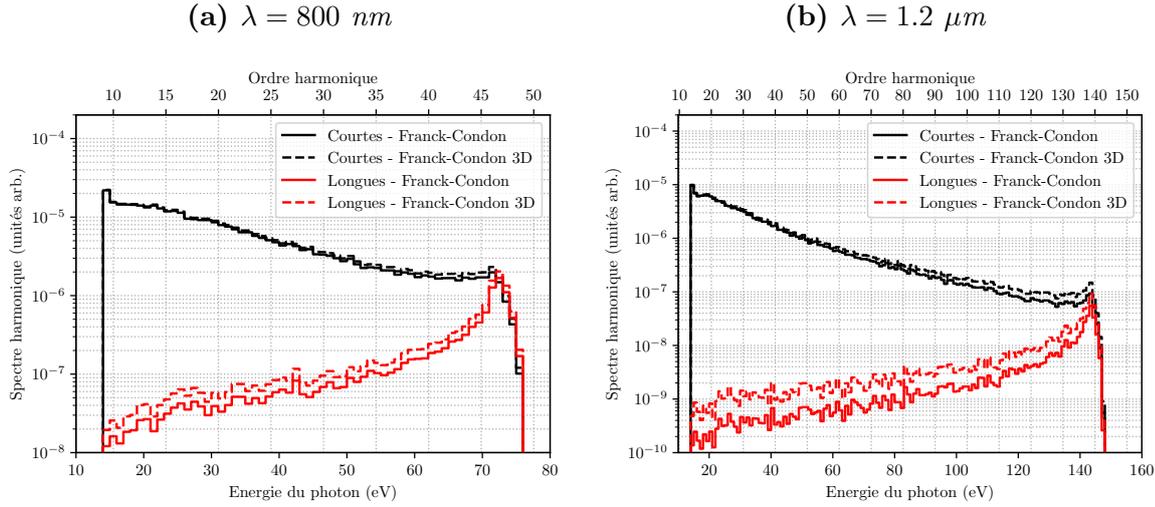


Figure 7.10 – Spectres harmoniques pour une impulsion génératrice avec $I = 3 \times 10^{14}$ W/cm^2 , avec $\lambda = 800$ nm (a) et $\lambda = 1.2$ μm (b). Les signaux sont relatifs à l’ionisation de HOMO-1 de H_2O et on compare dans (a) et (b) les résultats obtenus en prenant en compte les trois modes de vibration avec le seul mode de pliage. Les contributions des trajectoires courtes et longues sont différenciées.

le mode de pliage. On remarque de façon peu intuitive que l’ajout de modes de vibration entraîne une diminution de l’influence de la vibration sur la fonction d’autocorrélation. On comprend cela par le fait que l’énergie vibrationnelle totale se répartit maintenant sur les trois modes de vibration dont deux ont peu d’influence sur l’autocorrélation (étant donné le parallélisme des surfaces de potentiel relatives aux étirements radiaux). Les modes étant couplés, on a un transfert d’énergie du mode de pliage aux modes d’étirements, qui réduit ainsi la décroissance de $I_N(t)$ avec t .

La figure 7.10 illustre de façon similaire la comparaison des spectres harmoniques obtenus dans le cas d’une impulsion laser d’intensité $I = 3 \times 10^{14}$ W/cm^2 avec $\lambda = 800$ nm et $\lambda = 1.2$ μm . De façon cohérente avec la figure 7.9, on observe que la réduction du signal harmonique est légèrement amoindrie lorsqu’on prend en compte les trois modes de vibration. L’amoindrissement reste cependant faible par rapport à la différence des spectres obtenus en prenant en compte ou pas la vibration. Clairement, une modélisation n’impliquant que le mode de pliage est suffisante pour H_2O .

III Confirmation expérimentale du modèle

Après avoir considéré toutes ces méthodes, nous sommes convaincus de l’influence de la vibration dans la prise en compte théorique du phénomène de génération d’harmoniques d’ordre élevé dans les molécules. Nous nous intéressons dans cette partie à la preuve expérimentale d’un tel effet. Dans la pratique, la comparaison n’est pas aisée ;

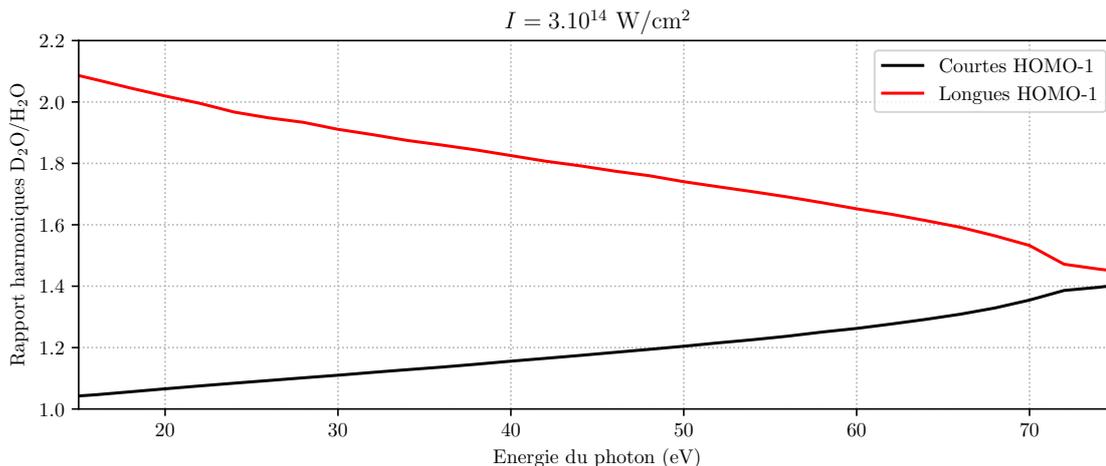


Figure 7.11 – Rapport R des spectres harmoniques S_{D_2O}/S_{H_2O} associés aux trajectoires courtes et longues générées par un laser d’intensité $I_0 = 3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ et de longueur d’onde $\lambda = 800 \text{ nm}$, dans le cas où l’ionisation se fait à partir de l’orbitale moléculaire HOMO-1.

en effet il n’est pas possible de “figer” expérimentalement la molécule (*i.e.* d’empêcher sa vibration), et d’analyser ainsi l’influence de la vibration dans une vraie molécule (*i.e.* avec la vibration). Il est cependant possible d’utiliser deux isotopes de la même molécule. On comprend intuitivement que l’isotope le plus lourd va vibrer plus lentement que son homologue plus léger ; il en résultera une différence notable sur les spectres HHG. Si l’on prend l’exemple de la molécule d’eau que nous avons étudié tout au long de ce chapitre, le rapport $R = \frac{S_{D_2O}^{vib}}{S_{H_2O}^{vib}}$ des spectres harmoniques issus des deux isotopes est donc une signature de la vibration dans le processus HHG. Ce phénomène, initialement compris par Lein [Lein 2005] et observé par Baker *et al.* [Baker *et al.* 2006] isole l’effet de la dynamique nucléaire, la structure électronique des isotopes restant identique. Ce phénomène a déjà été étudié expérimentalement pour H_2O et son isotope D_2O par Farrell *et al.* [Farrell *et al.* 2011] ainsi que sur CH_4 et CD_4 par Baker *et al.* [Baker *et al.* 2006]. Etant donné les travaux réalisés précédemment, nous comparons ici les résultats de notre modèle molCTMC-QUEST avec les résultats expérimentaux de Farrell *et al.*. De façon cohérente avec les conclusions obtenues dans cette troisième partie, on se place dans l’approximation de Franck-Condon lors de la recombinaison en prenant en compte uniquement le mode de pliage dans les isotopes H_2O et D_2O .

Dans un premier temps, nous calculons le rapport R pour une impulsion laser d’intensité $I_0 = 3.10^{14} \text{ W/cm}^2$ et de longueur d’onde $\lambda = 800 \text{ nm}$, les spectres étant issus des précédentes simulations numériques étendues à D_2O . Nous nous intéressons dans un

premier temps au rapport des spectres relatifs à l'orbitale HOMO-1

$$R(\omega_{HHG}) = \frac{S_{D_2O}^{HOMO-1}(\omega_{HHG})}{S_{H_2O}^{HOMO-1}(\omega_{HHG})}, \quad (7.29)$$

sachant que nous avons montré que la différence de mouvement nucléaire initiée par l'ionisation d'un électron de la HOMO est faible (voir figure 7.6).

On remarque dans la figure 7.11 une croissance régulière du rapport R avec l'énergie de 1 à 1.4, pour le signal associé aux trajectoires courtes. Le rapport augmente encore de 1.4 à 2.1, pour les trajectoires longues à mesure que leur énergie décroît de la coupure au seuil d'ionisation. Sachant que le temps de vol ($t_r - t_{ion}$) croît des trajectoires courtes les moins énergétiques aux trajectoires longues les moins énergétiques (voir figure 6.4), cela signifie que R augmente continûment avec ($t_r - t_{ion}$). Il croît de $R = 1$ pour les trajectoires courtes les moins énergétiques, où ($t_r - t_{ion}$) est très faible, à $R = 2.1$ pour les trajectoires longues les moins énergétiques où ($t_r - t_{ion}$) est maximal.

Dans tous les cas, R est toujours supérieur à 1, signifiant selon (7.29) que l'amplitude du spectre harmonique est plus importante pour l'isotope le plus lourd. On rappelle que dans l'approximation de Franck-Condon, la prise en compte de la dynamique nucléaire revient à moduler le signal harmonique par le recouvrement des paquets d'onde nucléaires relatifs au cation et à la molécule neutre au moment de la recombinaison (voir (7.22)). Et on a observé dans la figure 7.6 que ce recouvrement diminue lorsque le temps de vol entre ionisation et recombinaison augmente, à cause de la dynamique vibrationnelle dans l'ion. On comprend aisément que le paquet d'onde de l'isotope le plus lourd a une dynamique plus lente, et conserve donc un meilleur recouvrement avec l'état vibrationnel fondamental de la molécule neutre que son homologue plus léger. Sachant que les dynamiques électroniques, incluant les temps d'ionisation et de recombinaison, sont les mêmes pour les deux isotopes, cela conduit naturellement à une amplitude de spectre harmonique plus importante pour l'isotope le plus lourd, soit selon (7.29), $R > 1$.

[Farrell *et al.* 2011] ont mesuré le rapport R en soumettant un gaz de molécules d'eau, alignées aléatoirement, à une impulsion laser polarisé linéairement, d'intensité crête $I_0 = 2 \times 10^{14}$ W/cm² et de longueur d'onde $\lambda = 800$ nm. Leurs résultats sont reportés dans la figure 7.12. Les conditions de focalisation de l'impulsion font, comme généralement dans les expériences HHG, que prédomine la contribution des trajectoires courtes au spectre harmonique mesuré. L'intensité de l'impulsion est de plus suffisamment élevée pour que les probabilités d'ionisation tunnel à partir des orbitales HOMO et HOMO-1 soient significatives, si bien que le spectre mesuré inclue les contributions $S^{HOMO}(\omega_{HHG})$ et $S^{HOMO-1}(\omega_{HHG})$, sans toutefois pouvoir les distinguer. On utilise alors nos simulations précédentes pour calculer

$$R(\omega_{HHG}) = \frac{S_{D_2O}^{HOMO}(\omega_{HHG}) + S_{D_2O}^{HOMO-1}(\omega_{HHG})}{S_{H_2O}^{HOMO}(\omega_{HHG}) + S_{H_2O}^{HOMO-1}(\omega_{HHG})}, \quad (7.30)$$

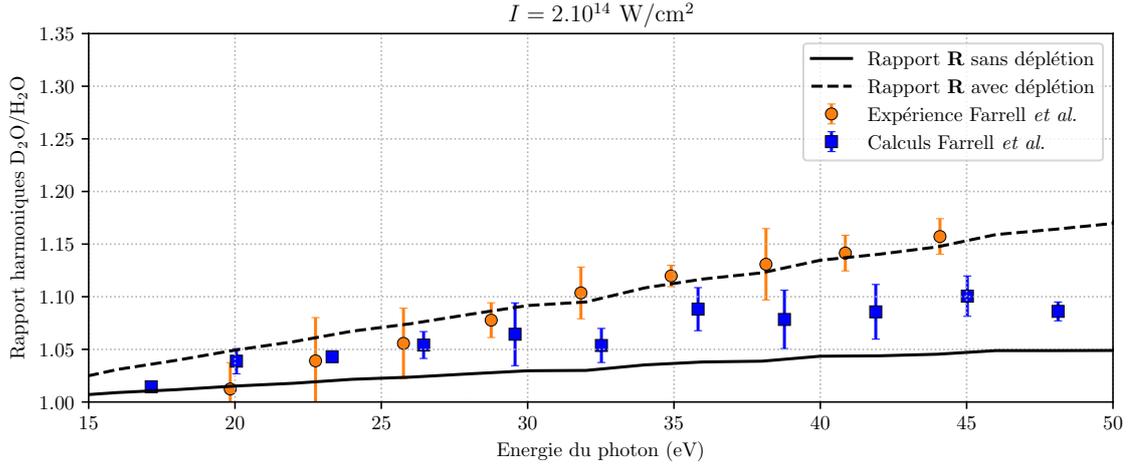


Figure 7.12 – Rapport des spectres harmoniques D_2O/H_2O , on compare les résultats de notre calcul pour les trajectoires courtes avec les travaux expérimentaux et théoriques de [Farrell et al. 2011] pour une intensité laser de $I_0 = 2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ à $\lambda = 800 \text{ nm}$. Premièrement, on ne considère pas la déplétion des orbitales, ensuite on prend en compte la proportion d'électrons provenant des orbitales HOMO et HOMO-1.

que l'on compare aux résultats expérimentaux dans la figure (7.12). La variation (croissance) de $R(\omega_{HHG})$ avec ω_{HHG} est correcte, mais sous estime la pente obtenue expérimentalement. Un comportement similaire est observé dans les simulations de [Farrell et al. 2011] qui utilisent une approche Franck-Condon similaire à la nôtre. La différence entre nos résultats molCTMC-QUEST pourrait être due au fait que les molécules sont aléatoirement alignées dans l'expérience alors que nous ne considérons qu'une direction d'ionisation (et de recombinaison) maximale. Cependant, cette direction apparaît naturellement prépondérante dans le cas d'un échantillon gazeux orienté aléatoirement [Petretti et al. 2013], l'origine de la déviation théorie expérience ne réside donc certainement pas là.

Nous pourrions alors mettre en doute la fiabilité de la description du processus d'ionisation tunnel par CTMC. Toutefois, nos simulations utilisent des distributions initiales pseudo-Wigner connues pour améliorer nettement l'accord des probabilités classiques et quantiques par rapport aux résultats obtenus avec des distributions microcanoniques [Botheron et Pons 2009], notamment dans la gamme d'intensité considérée ici. Enfin, notre modèle molCTMC-QUEST ne prend pas en compte, jusqu'ici, la déplétion de l'état fondamental φ_0 sur lequel retourne l'électron lors de la recombinaison. Ce phénomène est bien connu en HHG et provoque l'effondrement du signal harmonique dès lors que l'on ionise totalement la cible. En effet, nous décrivons la recombinaison au travers de l'élément dipolaire $\langle \varphi_0 | \mathbb{D} | \Psi_{\mathbf{k}}^+ \rangle$ alors que dans le cadre d'un calcul quantique où la fonction d'onde totale est développée comme $\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_i a_i(t) \varphi_i(\mathbf{r}) e^{-iE_i t}$, nous aurions $\langle a_0 \varphi_0 | \mathbb{D} | \Psi_{\mathbf{k}}^+ \rangle$ évalué au

temps t_r . Au niveau de la probabilité de recombinaison, les deux descriptions diffèrent de $|a_0|^2$, avec $|a_0|^2 \leq 1$. Ne pas tenir compte de la déplétion ne pose pas de problèmes lorsque l'on s'intéresse à une seule orbitale, comme dans la figure 7.11, car elle n'introduit qu'un facteur multiplicatif. Mais dans le cas où plusieurs orbitales contribuent au signal harmonique, la différence de déplétion entre ces diverses orbitales moléculaires joue un rôle important.

Pour introduire la notion de déplétion dans molCTMC-QUEST, on insère un facteur de population $|a^{MO}|^2$ dépendant de l'orbitale moléculaire considérée. Cela conduit à un nouveau rapport R^{dep} des spectres harmoniques S_{D_2O}/S_{H_2O} incluant les contributions des orbitales HOMO et HOMO-1 comme

$$R^{dep}(\omega_{HHG}) = \frac{|a^{HOMO}|^2 S_{D_2O}^{HOMO}(\omega_{HHG}) + |a^{HOMO-1}|^2 S_{D_2O}^{HOMO-1}(\omega_{HHG})}{|a^{HOMO}|^2 S_{H_2O}^{HOMO}(\omega_{HHG}) + |a^{HOMO-1}|^2 S_{H_2O}^{HOMO-1}(\omega_{HHG})}. \quad (7.31)$$

Factorisant par $|a^{HOMO}|^2$, et introduisant le coefficient de population relative $c = \frac{|a^{HOMO-1}|^2}{|a^{HOMO}|^2}$, on obtient :

$$R^{dep}(\omega_{HHG}) = \frac{S_{D_2O}^{HOMO}(\omega_{HHG}) + c S_{D_2O}^{HOMO-1}(\omega_{HHG})}{S_{H_2O}^{HOMO}(\omega_{HHG}) + c S_{H_2O}^{HOMO-1}(\omega_{HHG})}. \quad (7.32)$$

Dans le cas où $c = 1$, reporté en trait plein sur la figure 7.12, les orbitales moléculaires sont alors déplétées de façon équivalente et $R = R^{dep}$. Fixant le coefficient de population relative à $c = 6$, ce qui revient à dire que l'orbitale HOMO est six fois plus déplétée que la HOMO-1 au moment de la recombinaison, on note un excellent accord de R^{dep} avec les résultats expérimentaux de [Farrell *et al.* 2011] dans la figure 7.12. Une estimation du rapport c par ADK donne $c \sim 4$ [Petretti *et al.* 2013]. Toutefois, on observe une très forte variation de c autour de 2×10^{14} W/cm² ; en effet, $c > 10$ pour $I = 1 \times 10^{14}$ W/cm² alors que $c \sim 1$ à $I = 3 \times 10^{14}$ W/cm². Aussi, la valeur $c = 6$ introduite dans nos simulations (7.32) est tout à fait compatible avec les estimations ADK [Ammosov *et al.* 1986].

L'accord de nos mesures avec l'expérience de [Farrell *et al.* 2011] montre la fiabilité de notre description molCTMC-QUEST, prenant en compte la dynamique vibrationnelle en cours d'interaction et incluant la déplétion de l'état fondamental.

Quatrième partie

Applications en spectroscopie ultra-rapide

Chapitre 8

Mesure de phase absolue lors de la photoionisation

Un des objectifs qui a le plus contribué au rapide développement de la science attoseconde est le suivi de dynamiques électroniques et nucléaires dans les atomes et les molécules. A ces échelles de temps, la spectroscopie ultra-rapide s'est imposée comme le meilleur moyen de résoudre les mouvements de particules aussi rapides que les électrons. La spectroscopie harmonique, basée sur le processus de génération d'harmoniques, est l'un des outils les plus puissants de l'arsenal de la science attoseconde.

Les harmoniques peuvent être utilisées *in situ* de façon à imager la structure de la cible irradiée. Des orbitales atomiques et moléculaires ont ainsi été tomographiquement reconstruites [Itatani *et al.* 2004; Shafrir *et al.* 2009] et la localisation électronique, dépendante de l'environnement intra-moléculaire, peut être retrouvée par analyse des spectres harmoniques [Wong *et al.* 2013]. Au delà de ces aspects statiques, le confinement temporel du processus de HHG permet de sonder des dynamiques à l'échelle sub-femtoseconde. Des processus de migration de charge, induits après l'ionisation primaire, peuvent alors être visualisés au moment de la recombinaison, profitant des temps de vols différents de chaque harmonique pour obtenir des images instantanées séparées de quelques dizaines ou centaines d'attosecondes [Kraus *et al.* 2015]. Des dynamiques photochimiques ont aussi été révélées avec une précision temporelle jusqu'alors inégalée [Wörner *et al.* 2011]. Alternativement à ces expériences *in situ*, les harmoniques peuvent être utilisées *ex situ* dans le cadre d'expériences pompe-sonde impliquant généralement une impulsion infrarouge déphasée en temps. Des délais de photoionisation attosecondes peuvent ainsi être mesurés par la technique dite RABBITT (pour *Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of Two-photon Transitions*) où l'ionisation est induite par un train d'impulsions attosecondes (harmoniques) alors qu'une impulsion infrarouge vient créer, après un délai τ variable, des pics de photoélectrons supplémentaires (*sidebands*) dont les oscillations en fonction de τ encodent les temps de photoionisation (voir *e.g.* [Klünder *et al.* 2011]). Alternativement au train d'impulsions XUV, une impulsion unique attoseconde (de large

bande spectrale) peut être utilisée, donnant lieu à la technique de balayage (*streaking* en anglais) [Schultze *et al.* 2010].

Le délai de photoionisation, induit par le potentiel ionique de la cible et repéré par rapport au temps de vol d'un électron libre, dépend de la dérivée spectrale de la phase du dipôle de photoionisation [Guénot *et al.* 2014; Wigner 1955]. L'équipe de N. Dudovich (Weizman Institute, Israel) a alors récemment proposé une approche expérimentale alternative aux techniques de RABBITT et de streaking, basée sur le principe d'interférométrie optique dans le domaine XUV (et donc dans le domaine attoseconde), donnant directement accès aux phases des fonctions du continu impliquées dans la photoionisation. Dans le cadre de cette thèse, nous avons accompagné ces expériences sur le plan théorique ; la comparaison fait l'objet de ce chapitre.

Le processus de photoionisation est un outil puissant pour sonder la matière, puisque les propriétés du photoélectron sont dictées par chaque étape de l'interaction lumière-matière : l'état initial, les propriétés du rayonnement ainsi que la phase complexe accumulée par l'électron ionisé dans le potentiel coulombien. Toutefois, les expériences usuelles de photoionisation donnent directement l'amplitude de la fonction d'onde électronique mais ne résolvent pas directement sa phase (à moins d'entreprendre une détection en coïncidence des électrons et des ions, et de considérer plusieurs polarisations incidentes (voir *e.g.* [Becker 1998]). Nous avons mentionné que les techniques RABBITT ou de streaking sont à même de fournir des informations relatives à la photoionisation. Cependant, ces techniques ne donnent que les différences de phases entre harmoniques consécutives ou la dérivée spectrale de la phase, respectivement. Elles ne proportionnent en aucun cas une mesure de phase absolue. L'idée de ce travail a alors été de convertir le problème des phases de photoionisation en un problème optique par le biais de la photorecombinaison.

La photorecombinaison est le processus inverse de la photoionisation, cependant elle introduit deux différences fondamentales que nous pouvons exploiter. Premièrement, le processus de photoionisation implique généralement plusieurs orbitales alors que l'ionisation tunnel, génératrice du processus HHG, est très sélective par rapport à la géométrie orbitalaire – seule l'orbitale pointant dans la direction de polarisation de l'impulsion incidente sera significativement ionisée. On notera toutefois que des techniques de photoionisation résolues angulairement peuvent également permettre cette sélection. Deuxièmement, dans le processus de photoionisation, les électrons quittent la cible suivant toutes les directions (sur une large plage d'angles) tandis que dans la photorecombinaison, le paquet d'onde électronique revient sur le cœur ionique suivant une direction bien déterminée, permettant un haut degré de sélection angulaire. Le processus HHG est donc bien plus différentiel que la simple photoionisation.

Expérimentalement, la méthode consiste en deux étapes : dans un premier temps, un train d'impulsions attosecondes (APT) de référence est créé en focalisant un laser in-

infrarouge (792 nm) d'intensité $I_0 = 2.4 \times 10^{14}$ W/cm² dans une cellule de gaz. Ce train d'impulsions est commun à toutes nos mesures et sert de référence. Le rayon infrarouge et le train d'impulsions attosecondes se propagent en même temps et sont refocalisés dans un gaz cible. Le champ infrarouge génère alors un second APT dont le délai temporel τ par rapport à l'APT de référence est contrôlé par un dispositif optique [Azoury *et al.* 2019]. Finalement, les deux trains d'impulsions attosecondes interfèrent sur un spectrographe XUV. Lorsque les deux APT se recouvrent spatialement et temporellement, on voit clairement les franges d'interférences pour chacune des harmoniques d'ordre élevé. Changer le délai τ entraîne une modulation des franges sur une grande plage spectrale directement visible sur un spectrogramme [Azoury *et al.* 2019]. Une analyse de Fourier donne ensuite une mesure directe de la phase spectrale relative entre la référence constante APT et le train APT de la cible pour chaque harmonique.

On fait alors une mesure de phase différentielle en générant l'APT dans un gaz d'hélium et en le faisant interférer avec un APT généré dans une cible d'argon ou de néon dans les mêmes conditions expérimentales. Pour chaque mesure, on balaie le délai τ et on extrait la phase de Fourier des oscillations en fonction de l'ordre harmonique. La phase de Fourier représente la phase spectrale relative entre les deux bras de l'interféromètre $\phi(\omega) = \phi_{cible}(\omega) - \phi_{ref}(\omega)$, où ω est la fréquence harmonique. Nous avons donc accès à $\Delta\phi_{Ar-He}(\omega) = \phi_{Ar}(\omega) - \phi_{He}(\omega)$ et $\Delta\phi_{Ne-He}(\omega) = \phi_{Ne}(\omega) - \phi_{He}(\omega)$. En changeant la cible tout en gardant la référence constante, on annule la phase de la référence en soustrayant les deux phases d'interférence. Il reste alors la différence de phase absolue entre l'argon et le néon pour chaque harmonique $\Delta\phi_{Ar-Ne}(\omega) = \phi_{Ar}(\omega) - \phi_{Ne}(\omega)$.

Les phases $\phi_X(\omega)$ (avec $X = \text{He, Ne, Ar}$) correspondent aux phases totales accumulées au cours de tout le processus HHG, incluant ionisation et propagation induites par le champ fort, et la photorecombinaison. On factorise alors $\phi_X(\omega)$ selon

$$\phi_X(\omega) = \phi_X^{SF}(\omega) + \phi_X^{rec}(\omega) \quad (8.1)$$

où la phase de champ fort $\phi_X^{SF}(\omega)$ est évaluée par SFA, prenant en compte la correction coulombienne due au cœur ionique. Utilisant (1.12) on a :

$$\phi_X^{SF}(\omega) = \mathbb{R} \left\{ \omega t_r(\omega) - \int_{t_i(\omega)}^{t_r(\omega)} \left[\frac{[\mathbf{p}(t) + \mathbf{A}(t)]^2}{2} + I_p + V(\mathbf{r}_\omega(t)) \right] dt \right\} \quad (8.2)$$

où $t_i(\omega)$ et $t_r(\omega)$ sont respectivement les temps d'ionisation et de recombinaison pour l'harmonique ω , I_p est le potentiel d'ionisation de l'espèce X et $\mathbf{r}_\omega(t)$ la trajectoire quantique de l'électron en champ fort (voir (1.18)). Le terme $-\mathbb{R} \left\{ \int_{t_i(\omega)}^{t_r(\omega)} V(\mathbf{r}_\omega(t)) dt \right\}$ correspond à la correction coulombienne où $V(r) = -1/r$ est le potentiel approximé après ionisation de X , qui s'additionne au terme standard SFA (1.12) pour donner $\phi_X^{SF}(\omega)$. Calculant $\phi_X^{SF}(\omega)$ pour tout ω et $X = \text{He, Ne, Ar}$, et la retranchant à $\phi_X(\omega)$, la mesure interférométrique

donne alors la différence de phase de recombinaison $\Delta\phi_{X-Y}^{rec}(\omega) = \phi_X^{rec}(\omega) - \phi_Y^{rec}(\omega)$ où Y est le gaz de référence, $\phi_X^{rec}(\omega)$ étant la phase du dipôle de recombinaison

$$d_X^{rec}(\omega) = \langle \varphi_0 | z | \Psi_{\mathbf{k}}^+ \rangle = | \langle \varphi_0 | z | \Psi_{\mathbf{k}}^+ \rangle | e^{i\phi_X^{rec}(\omega)} \quad (8.3)$$

où on considère une impulsion génératrice polarisée selon \hat{z} , alors que φ_0 et $\Psi_{\mathbf{k}}^+$ sont respectivement l'état lié sur lequel l'électron recombine (correspondant à l'état initial pour l'ionisation) et l'état stationnaire de diffusion. On peut en déduire le délai de Wigner [Wigner 1955] :

$$\tau_X^W = \frac{\partial}{\partial \omega} \phi_X^{rec}(\omega). \quad (8.4)$$

$\Delta\phi_{X-Y}^{rec}(\omega)$ étant expérimentalement obtenu, on a donc aussi facilement accès à la différence de délai $\Delta\tau_{X-Y}^W(\omega) = \tau_X^W(\omega) - \tau_Y^W(\omega)$.

On présente dans la figure 8.1 les résultats expérimentaux relatifs au néon, repéré par rapport à l'hélium. On illustre de plus dans cette figure l'importance des corrections coulombiennes à la phase de champ fort, qui se révèle être faible sur toute la gamme d'harmoniques. Un aperçu plus profond de l'information encodée dans ces mesures peut être obtenu en utilisant notre modèle développé dans la présente thèse. On se place ici de nouveau dans l'approximation à un électron actif (SAE) pour évaluer le dipôle de photorecombinaison (8.3). L'orbitale φ_0 dépend de l'espèce X considérée ; $\varphi_0(\mathbf{r}) \equiv \varphi_{1s}(\mathbf{r})$ pour He, $\varphi_0(\mathbf{r}) \equiv \varphi_{2p_z}(\mathbf{r})$ pour Ne, $\varphi_0(\mathbf{r}) \equiv \varphi_{3p_z}(\mathbf{r})$ pour Ar. Dans tous les cas, elle est obtenue par un calcul de type HF de GAMESS-US utilisant une base gaussienne triple- ζ aug-cc-pVTZ [Dunning 1989]. De nouveau, l'état stationnaire de diffusion est développé en ondes partielles selon

$$\Psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l e^{i\sigma_{kl}^c} \psi_{klm}^+(\mathbf{r}) Y_l^{m*}(\Omega_{\mathbf{k}}) \quad (8.5)$$

où les Y_l^m sont les harmoniques sphériques et σ_{kl}^c le déphasage coulombien d'un électron de vecteur d'onde k et de moment l . On rappelle (voir (3.29)) que $\psi_{klm}^+ = -\sum_{l'm'} (\mathbf{I} - i\mathbf{K})^{-1} \psi_{kl'm'}(\mathbf{r})$. Dans le cas atomique, la matrice \mathbf{K} est diagonale, et l et m sont de bons nombres quantiques si bien que $\psi_{kl'm'}(\mathbf{r}) = R_{kl'}(r) Y_{l'}^{m'}(\Omega_{\mathbf{r}})$. De plus, on a montré en (3.69) que \mathbf{K} est reliée à la matrice des déphasages à courte portée par $\mathbf{K} = \tan \delta$. Aussi, on obtient dans le cas atomique une expression simplifiée de l'état stationnaire de diffusion :

$$\Psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) = \sum_{lm} i^l e^{i(\sigma_{kl}^c + \delta_{kl})} R_{kl}(r) Y_l^m(\Omega_{\mathbf{r}}) Y_l^{m*}(\Omega_{\mathbf{k}}) \quad (8.6)$$

où les déphasages coulombien σ_{kl}^c et à courte portée δ_{kl} s'additionnent pour former le déphasage total :

$$\sigma_{kl}^{tot} = \sigma_{kl}^c + \delta_{kl}. \quad (8.7)$$

La partie radiale de l'état du continu $R_{kl}(r)$ est obtenue en résolvant numériquement l'équation de Schrödinger (3.30), ici diagonale en (l, m) , à l'aide de l'algorithme de Numerov. Le potentiel total est de nouveau défini comme en (2.39), le terme direct est donné selon (2.40) auquel on ajoute un terme d'échange statistique X_α (2.38). Le paramètre α est alors issu des tables d'optimisation de Schwarz [Schwarz 1972]. Comme à l'accoutumée dans l'approche X_α , le comportement asymptotique du potentiel total n'est pas en $-1/r$ et est par conséquent corrigé par la "Latter tail" (2.41) de façon à obtenir un comportement coulombien à longue portée.

Une fois les fonctions d'ondes liée et du continu calculées, on les injecte dans l'expression du dipôle (8.3) pour obtenir, grâce aux règles de transition dipolaires électriques,

$$d_{He}^{rec}(\omega) = \frac{-i}{\sqrt{12\pi} k} e^{i\sigma_{k1}^{tot}} \mathcal{R}_{k1} \quad (8.8)$$

pour l'atome d'hélium, avec $\mathcal{R}_{k1} = \int_0^\infty R_{1s}(r) R_{k1}(r) r^3 dr$. La phase totale du dipôle de recombinaison se réduit dans ce cas à :

$$\phi_{He}^{rec}(\omega) = \sigma_{k1}^{tot} - \frac{\pi}{2}. \quad (8.9)$$

Pour le néon et pour l'argon, pour lesquels $\varphi_0(\mathbf{r}) = \varphi_{2p_z}(\mathbf{r})$ et $\varphi_0(\mathbf{r}) = \varphi_{3p_z}(\mathbf{r})$ respectivement, on obtient par un raisonnement analogue

$$d_{Ne,Ar}^{rec}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{12\pi} k} (e^{i\sigma_{k0}^{tot}} \mathcal{R}_{k0} - 2e^{i\sigma_{k2}^{tot}} \mathcal{R}_{k2}). \quad (8.10)$$

La phase du dipôle est alors

$$\phi_{Ne,Ar}^{rec}(\omega) = \tan^{-1} \left[\frac{\mathcal{R}_{k0} \sin \sigma_{k0}^{tot} - 2\mathcal{R}_{k2} \sin \sigma_{k2}^{tot}}{\mathcal{R}_{k0} \cos \sigma_{k0}^{tot} - 2\mathcal{R}_{k2} \cos \sigma_{k2}^{tot}} \right]. \quad (8.11)$$

Les résultats théoriques sont comparés aux résultats expérimentaux dans la figure 8.1. L'accord est très satisfaisant, sur toute la gamme d'énergie harmonique considérée, tant au niveau des différences de phases absolues qu'au niveau des différences de délais de Wigner.

L'interaction dipolaire favorise généralement les transitions $l \rightarrow l+1$, ce qui est connu comme être les règles de propension de Fano [Fano 1985]. Dans nos calculs, cela se traduit par $\mathcal{R}_{k2} \gg \mathcal{R}_{k0}$ et est vérifié dans le cas du néon sur toute la gamme d'énergie considérée dans l'expérience. La propension mène donc à une phase du dipôle $d_{Ne}^{rec}(\omega)$ approximée par

$$\phi_{Ne}^{rec}(\omega) \approx \sigma_{k2}^{tot} - \pi \quad (8.12)$$

à partir de (8.11). La différence de phase absolue en néon et argon se réduit alors à $\Delta\phi_{Ne-He}^{rec}(\omega) \approx \sigma_{k'2}^{tot}|_{Ne} - \sigma_{k1}^{tot}|_{He} - \frac{\pi}{2}$ où k et k' sont tels que $\frac{k^2}{2} + I_p|_{He} = \omega$ pour l'hélium alors que $\frac{k'^2}{2} + I_p|_{Ne} = \omega$ pour le néon. On interprète donc notre différence de phase comme

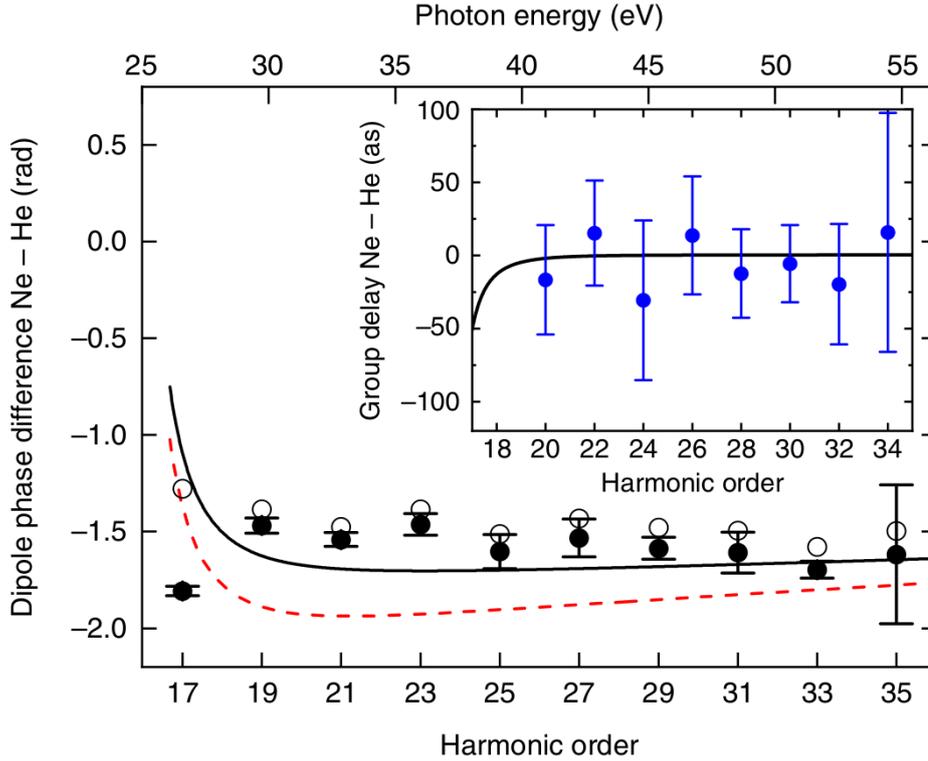


Figure 8.1 – Différence de phase dipolaire : (●) et (○), résultats expérimentaux incluant et n’incluant pas la correction coulombienne, respectivement. (—) et (- - -), résultats théoriques impliquant les phases exactes et approximatives selon la règle de propension de Fano, respectivement. Les différences de délai $\Delta\tau_{Ne-He}^W$ sont représentés dans l’encart.

une mesure directe du déphasage des ondes partielles, représentée en traits pointillés dans la figure 8.1. De façon importante, on rappelle que les expériences mesurent la phase absolue, aucun offset n’est donc à rajouter entre théorie et expérience. L’utilisation des règles de propension mène ici à une faible variation de phase par rapport aux résultats exacts. Aussi le fait que l’expérience sonde de manière précise le déphasage des ondes partielles est d’une importance capitale, sachant qu’il s’agit de données fondamentales en physique atomique et moléculaire. En effet, la section totale de diffusion élastique sur un centre atomique s’écrit pour exemple $\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l (2l + 1) \sin^2 \sigma_{kl}^{tot}$, elle ne dépend que des déphasages σ_{kl}^{tot} .

On reporte dans la figure 8.2 la comparaison des résultats expérimentaux et théoriques pour Ne-Ar. Dans l’expérience, le gaz de référence utilisé est alternativement Ar et Ne. L’accord théorie/expérience est ici encore très satisfaisant, hormis aux alentours des harmoniques les plus basses (H15-H19). Cette déviation n’est pas due aux effets de potentiel puisque les résultats avec et sans correction de phase coulombienne coïncident bien. En fait, cette déviation est due à la présence d’états autoionisants dans l’argon, de type $2s2p^6np$ avec $n \geq 3$, qui se situent justement dans la gamme d’énergie associée aux

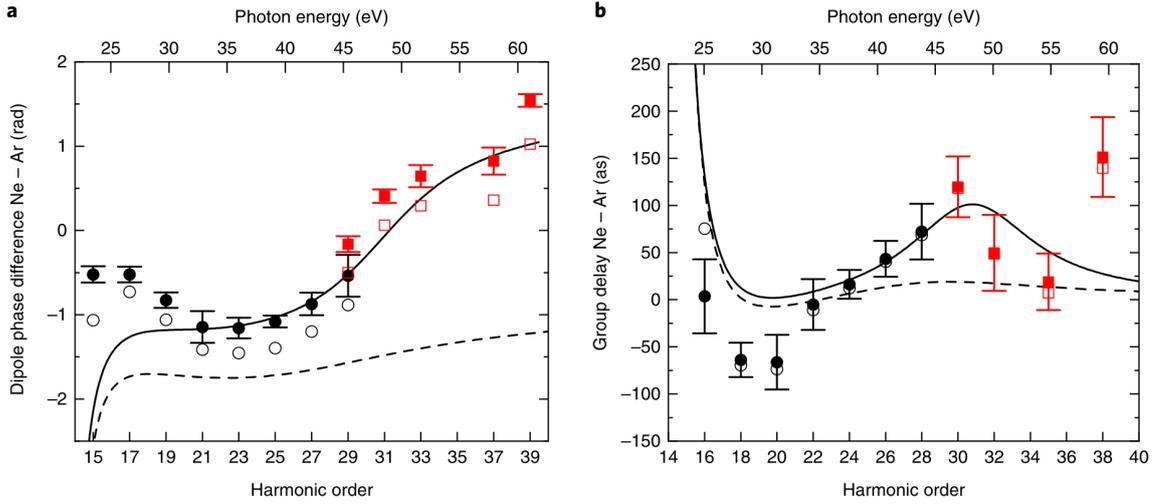


Figure 8.2 – Différence de phase dipolaire : (●) et (○), résultats expérimentaux incluant et n’incluant pas la correction coulombienne, respectivement. Les symboles noirs se réfèrent aux expériences utilisant l’argon comme référence tandis que les rouges impliquent la référence néon. (—) Résultats théoriques. (---) Simulation d’expériences RABBITT non résolues en angle. Dans (a), on reporte les différences de phase $\Delta\phi_{Ne-Ar}(\omega)$ tandis qu’en (b) sont représentés les délais différentiels $\Delta\tau_{Ne-Ar}^W(\omega)$ associés.

harmoniques les plus basses. Notre description théorique, menée dans le cadre SAE, ne peut reproduire ces résonances qui influencent évidemment le processus de recombinaison [Strelkov *et al.* 2014].

Au delà de cette déviation, l’expérience et les simulations montrent une forte variation des délais d’ionisation, aux environs de l’harmonique H31 associée à une énergie de $\simeq 48$ eV. Il s’agit là d’une signature du minimum de Cooper dans l’argon [Cooper *et al.* 1996], résultant de la structure ionique de cet atome. Le potentiel total, somme des contributions noyau-électron et électron-électron, fait qu’alors que les transitions dipolaires ionisantes $p \rightarrow s$ diminuent de façon monotone avec l’énergie, les fonctions $p \rightarrow d$ s’annulent localement vers 48 eV ($R_{k2} = 0$ dans (8.6)), induisant un minimum des sections efficaces de photoionisation [Marr et West 1976; Samson et Stolte 2002] et photorecombinaison [Higuet *et al.* 2011]. Ce minimum est généralement plus notable dans les observables différentielles que dans les sections totales moyennées sur les angles. Nous avons d’ailleurs simulé les différences de phase et de délai que nous obtiendrions comme résultats d’une expérience RABBITT conventionnelle, non résolue en angles. Ces résultats sont inclus en traits pointillés dans la figure 8.2. On constate alors que le minimum de Cooper est difficilement discernable, tant en terme de saut de phase que d’augmentation du délai. Cela montre clairement l’avantage que procure la nature hautement différentielle du processus HHG sur lequel est basé le principe d’interférométrie présent.

Chapitre 9

Dynamiques chirales résolues en temps

L'histoire de la chiralité commence avec Louis Pasteur ; avant de devenir l'illustre inventeur des vaccins, Pasteur dédit ses premiers travaux à la séparation de deux formes d'acide tartrique (sous-produits de la vinification et utilisés dans la teinturerie). Ce problème le conduit à observer que pour deux cristaux de structure cristalline identique, le plan de rotation de la lumière tourne d'un même angle, mais de sens opposé. Il déduit de cette propriété physique (la seule permettant de faire la différence entre les deux types de tartrates) une dissymétrie moléculaire selon laquelle une même molécule pourrait exister sous deux formes inverses l'une de l'autre, créant ainsi la première notion de chiralité moléculaire. Un objet est chiral s'il est non superposable à son image dans un miroir ; on peut prendre comme exemple des objets aussi différents que l'ADN, les galaxies en passant par l'échelle humaine avec les mains droites et gauches. La chiralité d'un objet ne peut être reconnue qu'au travers de son interaction avec un autre objet chiral. Il s'en suit que deux énantiomères (les deux formes dissymétriques de la molécule) auront des effets très différents sur un même récepteur chiral. Une part importante des études portant sur cette propriété géométrique des molécules est motivée par la grande sensibilité du corps humain à la chiralité. Nous pouvons prendre le tragique exemple de la Thalidomide prescrite aux femmes enceintes afin de soulager leurs nausées ; suivant l'énantiomère prescrit, la molécule s'avère bénéfique dans un cas tandis qu'elle est toxique dans l'autre, menant à de nombreuses malformations congénitales. Les mécanismes d'interaction chirale, et plus particulièrement de reconnaissance entre donneurs et accepteurs chiraux, sont encore à ce jour mal compris. Une autre intrigue est l'homochiralité de la vie : on constate en effet que 21 des 22 acides aminés impliqués dans notre génome n'apparaissent que sous une forme énantiomérique donnée (dite L ou $(-)$) alors que les glucides, composants fondamentaux des règnes végétal et animal, sont de forme D ou $(+)$. Cette homochiralité de la vie biologique pourrait être expliquée par des rayonnements cosmiques chiraux qui auraient sélectionnés une forme préférentielle lors de la création de l'univers [Meinert *et*

al. 2010, 2011]. Cela a engendré une intense activité, tant théorique qu'expérimentale, liée à l'interaction lumière-molécule chirale.

Comme nous l'avons mentionné dans la partie II, l'interaction entre photons polarisés circulairement (ou elliptiquement) et molécules chirales laisse apparaître des différences significatives selon la polarisation de la lumière et/ou l'énantiométrie moléculaire. En particulier, la distribution d'électrons éjectés lors de l'ionisation d'un gaz des molécules chirales non orientées présente une forte dissymétrie avant/arrière par rapport à la direction de propagation du rayonnement incident. Cette dissymétrie est dite PECD (pour *PhotoElectron Circular Dichroism*) pour le cas de polarisation circulaire (voir (4.41) et [Powis 2008; Ritchie 1976]).

Les délais de photoionisation, généralement dits délais de Wigner [Wigner 1955], ont largement été étudiés dans le cas atomique [Schlaepfer *et al.* 2017] et récemment explorés dans le cas moléculaire où on s'attend à ce que ce délai dépende de l'angle d'éjection de l'électron [Chacon *et al.* 2014]. L'équipe expérimentale du CELIA a alors eu la géniale idée de mettre en œuvre la technique RABBITT pour des molécules chirales. Ils ont ainsi montré que la dissymétrie spatiale de PECD inhérente aux molécules chirales (décrites dans la partie II du présent manuscrit) se transpose dans le domaine temporel au travers d'une éjection d'électrons pouvant atteindre plusieurs dizaines d'attosecondes [Beaulieu *et al.* 2017]. Nous présentons dans un premier temps les calculs que nous avons faits afin de corroborer cette dissymétrie temporelle chirale. Restant toujours dans le domaine de la chiralité, nous avons aussi au cours de cette thèse entrepris des calculs afin de montrer que les processus de reconnaissance chirale, très importants en pharmacologie où un énantiomère donné d'une molécule curative interagit spécifiquement avec un récepteur biologique de chiralité bien définie, pourraient être étudiés expérimentalement en utilisant des montages de type pompe-sonde. Spécifiquement, on montre dans un second temps comment visualiser la mort d'une chiralité moléculaire (par induction d'une excitation dissociative d'un composé chiral), processus inverse de la naissance à partir de l'association de fragments achiraux (ou éventuellement chiraux dans le cas de reconnaissance biologique).

I PECD et délais de Wigner dans les molécules chirales

Jusqu'à récemment, la communauté scientifique ne s'était focalisée que sur l'aspect spatial de la dissymétrie inhérente à l'interaction lumière-molécule chirale, caractérisant par exemple la réponse énantiomérique de diverses molécules chirales (voir [Comby *et al.* 2018] et références internes). [Beaulieu *et al.* 2017] ont alors appliqué la technique RABBITT à la molécule de camphre. Ils ont ainsi montré que la dissymétrie spatiale est translatée dans le domaine temporel avec des écarts (de Wigner) atteignant 25 as. Cette

dissymétrie temporelle est de plus largement exacerbée, dans le domaine femtoseconde, dès lors qu'une résonance (autoionisante) est impliquée dans le processus ionisant. Afin de mettre en évidence cette dissymétrie temporelle sur le plan théorique, nous avons calculé le dipôle d'ionisation à un photon circulaire pour la molécule de camphre. Dans le référentiel du laboratoire, ce dipôle s'écrit selon (4.17)

$$d_{\mathbf{k}}^{(lab)} = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \sum_{lm\nu\mu} (-i)^l e^{i\sigma_l} a_{klm\nu} \left(a\mathcal{D}_{\nu-1}^{(1)} + b\mathcal{D}_{\nu 1}^{(1)} \right) \mathcal{D}_{m\mu}^{(l)*} Y_l^\mu(\Omega_{\mathbf{k}}) \quad (9.1)$$

où $a_{klm} = \langle \psi_{klm}^- | r Y_1^\nu | \varphi_0 \rangle$ selon (4.15). L'état initial φ_0 , associé à la HOMO dans le cadre SAE, résulte d'un calcul DFT utilisant la base gaussienne 6-311++G** [Krishnan *et al.* 1980] et la fonctionnelle d'échange-corrélation CAM-B3LYP [Yanai *et al.* 2004]. L'état stationnaire de diffusion est obtenu par la méthode de Numerov renormalisée développée dans cette thèse. Le potentiel total entrant dans sa définition ne prend pas en compte de terme d'échange si bien que l'interaction électron-électron est réduite à la composante directe $V^{d,(N-1)}$ (voir (2.18)). De plus, le temps de calcul de potentiel $V^{d,(N-1)}$ sur la grille sphérique étant prohibitif, on utilise le logiciel MOLDEN [Schaftenaar et Noordik 2000] qui approxime le potentiel total en termes de charges effectives Z_i^{eff} localisées sur les noyaux i de la molécule :

$$V_{tot}(\mathbf{r}) = - \sum_i \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} + \int \frac{\rho^{(N-1)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \approx - \sum_i \frac{Z_i^{eff}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|}. \quad (9.2)$$

Introduisant la notation $d_{\mathbf{k}}^{(lab)} = |d_{(k,\theta,\varphi)}^{(lab)}| e^{i\phi(k,\theta,\varphi)}$, le délai de Wigner peut être calculé dans le cas de molécules orientées [Baykusheva et Wörner 2017; Falge *et al.* 2010; Goldberger et Watson 1962; Wigner 1955] comme

$$\tau(k, \hat{k}) \equiv \tau_W(k, \theta, \varphi) = \frac{\partial}{\partial E} \phi(k, \theta, \varphi) \equiv \frac{1}{k} \frac{\partial}{\partial k} \phi(k, \theta, \varphi). \quad (9.3)$$

Cependant, ce délai concerne uniquement une orientation donnée \hat{R} tandis qu'expérimentalement, nous sommes en présence d'échantillons de molécules orientées aléatoirement. On introduit donc un délai moyenné sur les orientations moléculaires, $\bar{\tau}_W(k, \theta, \varphi)$, dans lequel la contribution d'une orientation \hat{R} est pondérée par sa contribution au signal total

$$\mathcal{N}(k, \theta, \varphi) = \int d\hat{R} |d_{\mathbf{k}}^{(lab)}(\hat{R})|^2, \quad (9.4)$$

soit le délai moyenné sur les orientations

$$\bar{\tau}_W(k, \theta, \varphi) = \int d\hat{R} \tau_W(\hat{R}; \mathbf{k}) \frac{|d_{\mathbf{k}}^{(lab)}(\hat{R})|^2}{\mathcal{N}(\mathbf{k})}. \quad (9.5)$$

Dans la pratique, l'intégration de \hat{R} , avec $d\hat{R} = \frac{1}{8\pi^2} d\alpha \sin(\beta) d\beta d\gamma$, où (α, β, γ) sont les angles d'Euler, est effectuée par une quadrature numérique (Simpson) avec un pas d'angle

$\Delta\alpha = \Delta\beta = \Delta\gamma = \pi/32$ assez petit pour assurer la convergence des valeurs de $\bar{\tau}_W$. Le délai différentiel de Wigner est alors évaluée par la soustraction des valeurs de $\bar{\tau}_W$ dans les directions avant (F) et arrière (B) :

$$\Delta\bar{\tau}_W^{F/B}(k) = \bar{\tau}_W(k, 0, \varphi) - \bar{\tau}_W(k, \pi, \varphi), \quad (9.6)$$

où l'axe z de quantification est colinéaire avec la direction de propagation du photon incident. Le délai différentiel est aussi déterminé entre les directions droite (R) et gauche (L) :

$$\Delta\bar{\tau}_W^{L/R}(k) = \bar{\tau}_W(k, \pi/2, \pi) - \bar{\tau}_W(k, \pi/2, 0). \quad (9.7)$$

On note que ces expressions peuvent être évaluées de façon équivalente pour une orientation fixée $\Delta\bar{\tau}_W^{F/B}(\hat{R}; k) = \bar{\tau}_W(\hat{R}; k, 0, \varphi) - \bar{\tau}_W(\hat{R}; k, \pi, \varphi)$ et $\Delta\bar{\tau}_W^{L/R}(\hat{R}; k) = \bar{\tau}_W(\hat{R}; k, \pi/2, \pi) - \bar{\tau}_W(\hat{R}; k, \pi/2, 0)$. Finalement, nos calculs donnent aussi le PECD dans les directions avant/arrière et gauche/droite comme

$$\text{PECD}^{F/B}(k) = 2 \frac{\mathcal{N}(k, 0, \varphi) - \mathcal{N}(k, \pi, \varphi)}{\mathcal{N}(k, 0, \varphi) + \mathcal{N}(k, \pi, \varphi)} \quad (9.8)$$

$$\text{PECD}^{L/R}(k) = 2 \frac{\mathcal{N}(k, \pi/2, \pi) - \mathcal{N}(k, \pi/2, 0)}{\mathcal{N}(k, \pi/2, \pi) + \mathcal{N}(k, \pi/2, 0)}. \quad (9.9)$$

On présente dans la figure 9.1 (a) la différence de production d'électrons \mathcal{N} , définie dans (9.4), suivant les directions avant, arrière, gauche et droite par rapport à la direction de propagation du rayonnement incident, pour le camphre(-) ionisé par un photon polarisé circulaire gauche. Alors que \mathcal{N} est parfaitement identique dans les directions droite et gauche, on remarque qu'il est significativement différent dans les directions avant et arrière pour les énergies de photoélectrons E plus faibles que 30 eV. Ceci est une caractéristique communément observée lors de la photoionisation de systèmes chiraux [Nahon *et al.* 2016; Ritchie 1976], entraînant un fort $\text{PECD}^{F/B}$ tandis que $\text{PECD}^{L/R}$ est nul pour tout E (encart de la figure 9.1 (a)). On remarque dans l'encart de la figure 9.1 (a) que le $\text{PECD}^{F/B}$ change de signe autour de $E = 10$ eV. Dans notre modèle, nous considérons que l'ion est gelé; un tel changement de signe illustre donc les effets d'énergie cinétique, c'est-à-dire la dépendance en énergie de la diffusion multiple de l'électron sur le potentiel chiral. Le $\text{PECD}^{F/B}$ montre un maximum de $\sim 8\%$ autour de $E = 2$ eV, et un épaulement dans la région $E = 6-10$ eV.

Les délais de Wigner différentiels, $\Delta\bar{\tau}_W^{F/B}$ et $\Delta\bar{\tau}_W^{L/R}$, définis dans les équations (9.6) et (9.7) respectivement, sont tracés en fonction de l'énergie E dans la figure 9.1 (b). Comme pour le PECD, on trouve que $\Delta\bar{\tau}_W^{L/R} = 0$ pour tout E . En revanche, $\Delta\bar{\tau}_W^{F/B} \neq 0$ et présente une valeur non négligeable à l'échelle attoseconde. La différence de délai avant/arrière est maximum pour les faibles énergies E ; en effet, on comprend intuitivement qu'à faible énergie les électrons passent plus de temps dans le potentiel chiral. On remarque cependant que le délai différentiel ne correspond qu'à une faible fraction du délai de Wigner typique

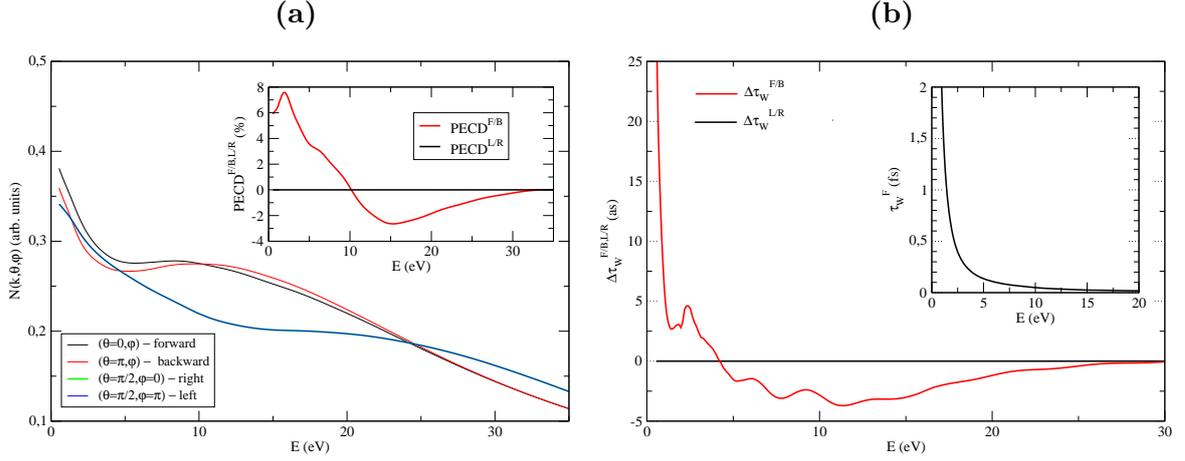


Figure 9.1 – En (a) est représenté la production d'électrons \mathcal{N} définie en (9.4), en fonction de l'énergie E du photoélectron, suivant les directions avant, arrière, droite et gauche dans la molécule de Camphre(-) irradiée par un champ de polarisation circulaire gauche. Dans l'encart sont illustrés les PECD résultants dans les directions avant/arrière et droite/gauche. La figure (b) montre les délais différentiels de Wigner $\Delta\tau_W^{F/B}(k)$ et $\Delta\tau_W^{L/R}(k)$. Le délai de Wigner $\tau_W^F(k)$ dans la direction avant est affiché dans l'encart.

illustré dans l'encart de la figure 9.1 (b). Dans la pratique, $\bar{\tau}_W^F \sim \bar{\tau}_W^B \sim \bar{\tau}_W^L \sim \bar{\tau}_W^R$ et le ratio $|\Delta\tau_W^{F/B}/\bar{\tau}_W^{F/B}|$ est maximisé dans la région d'énergie centrée autour de ~ 10 eV. Les effets d'énergie cinétique se voient aussi dans $\Delta\tau_W^{F/B}$ à travers le changement de signe vers $E = 4$ eV. Il est intéressant de constater que les délais différentiels de Wigner présentent de riches caractéristiques spectroscopiques en termes de maxima/minima locaux pour $E > 1$ eV. Ces caractéristiques sont totalement absentes dans le signal de production d'électrons de la figure 9.1 (a) et presque invisibles dans le PECD (encart figure 9.1 (a)). En fait, la dérivée du PECD par rapport à E permet de retrouver les structures fortement marquées dans $\Delta\tau_W^{F/B}$ mais avec de très faibles amplitudes, rendant la procédure difficilement applicable expérimentalement (mais certainement faisable dans un futur proche).

On s'intéresse maintenant à l'origine des caractéristiques observées dans les délais différentiels de Wigner $\Delta\tau_W^{F/B}$ moyennés sur les orientations moléculaires. On regarde alors les délais différentiels de Wigner pour toutes les orientations, $\Delta\tau_W^{F/B}(\hat{R}; E)$, et on observe que certaines ont des valeurs très importantes. En se concentrant sur le maximum de $\Delta\tau_W^{F/B}$ centré vers $E = 2.5$ eV dans la figure 9.1 (b), on trouve que l'orientation définie par $(\alpha = 22.5^\circ, \beta = 45^\circ, \gamma = 0^\circ)$ entraîne que $\Delta\tau_W^{F/B}(\hat{R}; E) \sim 2$ fs à $E \sim 2.5$ eV (voir figure 9.2 (a)). Cet important délai différentiel découle d'un saut de phase de $\sim \pi$ dans la direction avant, dans une petite gamme de E où la phase dans la direction arrière se comporte de manière lisse et conduit ainsi à un faible délai de Wigner (voir figure 9.2 (b)). Simultanément, le module du dipôle a une amplitude quasi nulle dans la direction avant (voir figure 9.2 (c)). En d'autres termes, l'important délai dans la direction avant n'est rien d'autre que la signature du minimum de Cooper [Cloux *et al.* 2015] induit par

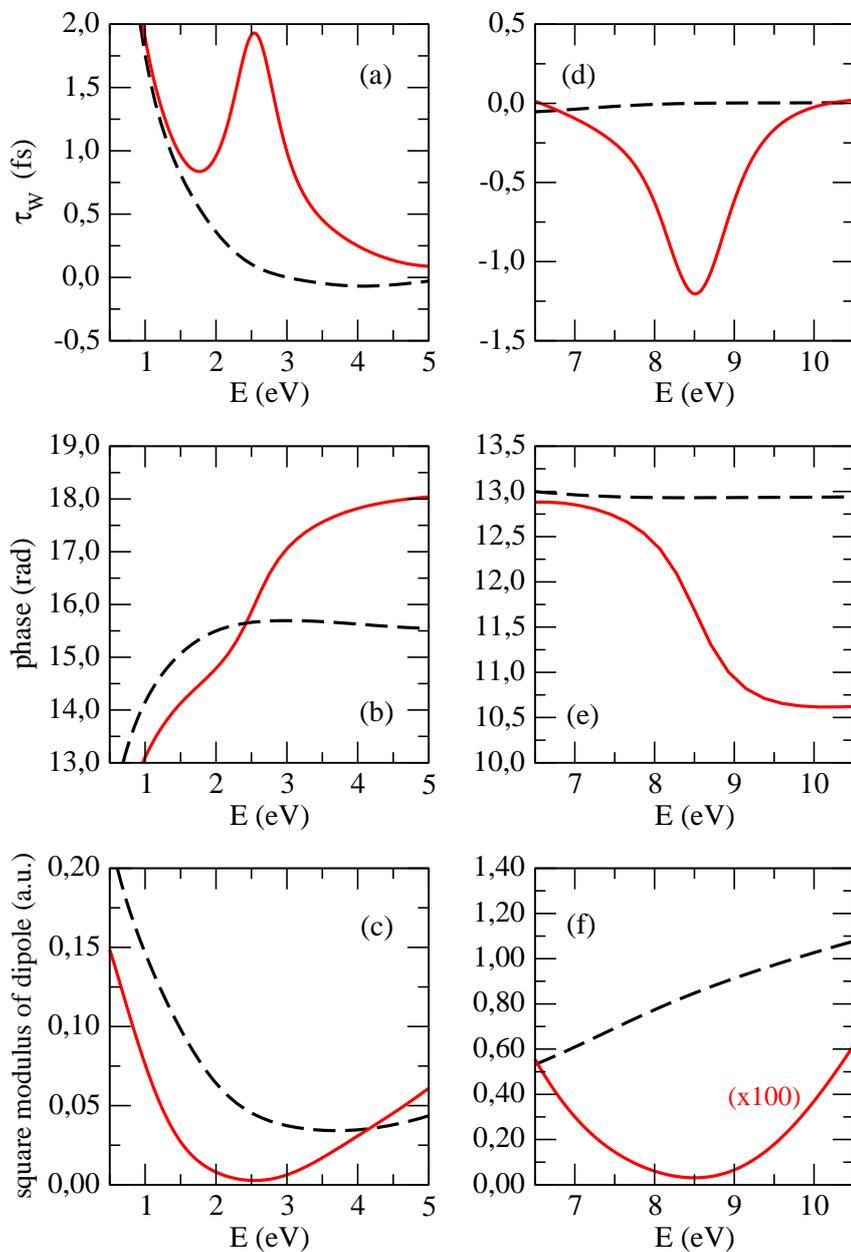


Figure 9.2 – (a) Délais de Wigner $\tau_W^{F/B}$ dans les directions avant et arrière pour l'orientation moléculaire ($\alpha = 22.5^\circ, \beta = 45^\circ, \gamma = 0^\circ$); la ligne rouge continue représente la direction avant tandis que la ligne noire en pointillés se réfère à la direction arrière. Phases associées (b) et modules au carré des dipôles (c). Les figures (d)-(f) sont similaires à (a)-(c), mais avec ($\alpha = 180^\circ, \beta = 157.5^\circ, \gamma = 0^\circ$).

la forme du potentiel dans la direction d'éjection électronique ($\theta = 0, \varphi$) et l'orientation moléculaire ($\alpha = 22.5^\circ, \beta = 45^\circ, \gamma = 0^\circ$). Cette grande différence entre les délais avant et arrière, de l'ordre de la femtoseconde, persiste après la moyenne sur toutes les orientations moléculaires, et conduit au maximum de $\Delta\bar{\tau}_W^{F/B}$ dans la zone $E \sim 2.5$ eV (voir figure 9.1 (b)).

Dans nos calculs, basés sur l'approximation à un électron actif et qui utilisent un potentiel moléculaire simplifié en termes de charges effectives, toutes les variations locales de $\Delta\bar{\tau}_W^{F/B}$ sont dues à des minima de Cooper. Cela est illustré dans la figure 9.2 (d)-(f) pour l'oscillation apparaissant dans la figure 9.1 (b) autour de $E = 8.5$ eV. Dans ce cas, l'important délai négatif calculé dans la direction avant pour ($\alpha = 180^\circ, \beta = 157.5^\circ, \gamma = 0^\circ$) contribue positivement au $\Delta\bar{\tau}_W^{F/B}$ moyenné car $\sin(\beta) < 0$. On notera que dans l'expérience, l'ionisation/excitation multiphotonique sélectionne certaines orientations moléculaires dans l'échantillon de molécules non alignées. Nos calculs suggèrent que cette photosélection pourrait avoir une grande influence sur les quantités mesurées. Dans le futur, il serait donc intéressant d'étudier le délai différentiel de Wigner dans le référentiel des molécules chirales, en utilisant par exemple un détecteur de type COLTRIMS (*Cold Target Recoil Ion Momentum Spectrometer*).

On notera que non seulement les minima de Cooper, mais aussi des résonances, de forme ou autoionisantes, sont susceptibles d'engendrer d'importantes variations locales de $\Delta\tau_W^{F/B}(\hat{R}; E)$, notamment à cause des sauts de phase différentielle de $\sim \pi$. Les résonances autoionisantes ne peuvent pas être reproduites par nos calculs à un électron actif et les résonances de forme ne peuvent être décrites précisément en utilisant notre modèle simplifié de potentiel ionique. Il est néanmoins clair que de fines caractéristiques différentielles de potentiels moléculaires chiraux peuvent être sondées par des mesures et des calculs de $\Delta\bar{\tau}_W^{F/B}$.

II Vie et mort de la chiralité

Nous avons déjà mentionné l'importance de la reconnaissance chirale dans le cadre de la pharmacologie, entre donneurs et récepteurs chiraux. De façon à imager dans le domaine temporel l'association de deux fragments chiraux (ou achiraux) se reconnaissant pour former un autre composé chirale, l'idéal serait de procéder à une expérience de collision (de faible énergie) et d'identifier l'association par l'observation de la variation temporelle d'une observable chirale comme le PECD. Cependant, une référence de temps $t = 0$ ne peut être définie en collision de façon univoque (les jets de fragments étant généralement continus). On se propose donc ici d'imager le processus inverse de naissance (ou association) de chiralité, à savoir la mort de la chiralité induite par la fragmentation d'un composé chirale.

Pour cela, on propose d'initier un processus de photodissociation d'une molécule chirale à un temps $t = 0$ et d'imager ensuite l'évolution la chiralité, corrélée à la dissociation

en fragments achiraux, en utilisant une impulsion sonde temporellement déphasée de τ par rapport à l'impulsion pompe d'excitation. On suggère d'utiliser une sonde ionisante, propre à l'observation d'un PECD de forte magnitude et devant tendre vers 0 au cours de la dissociation (imagée temporellement en faisant croître τ). Notre schéma de principe est illustré dans la figure 9.3 dans le cas de la molécule (prototypique) H_2O_2 .

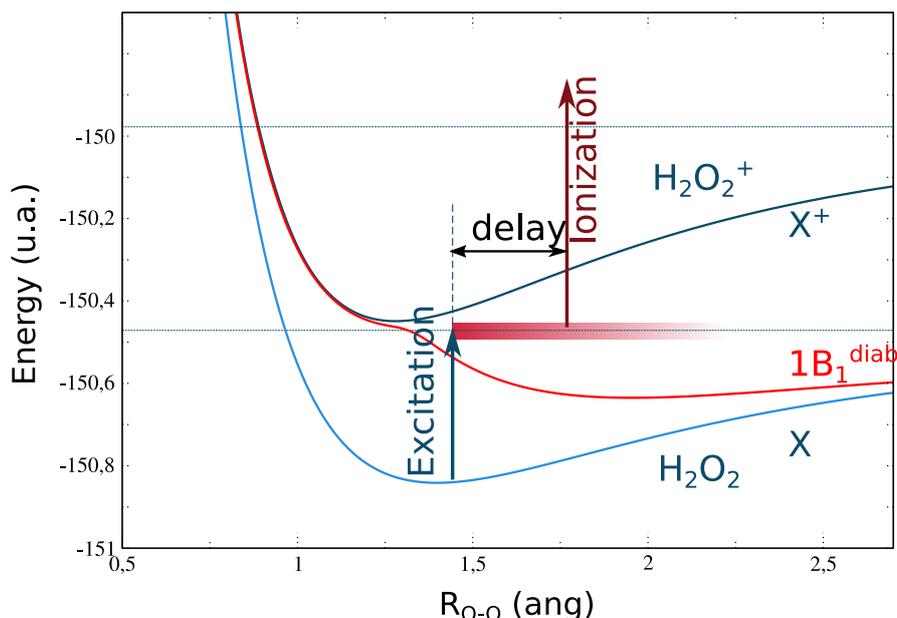


Figure 9.3 – Schéma de principe de l'étude de la mort de la chiralité. Une impulsion pompe place initialement le système dans un état excité dissociatif. Dans un second temps, une impulsion sonde polarisée circulairement vient ioniser le système pour différents délais entre pompe et sonde. Analysant ainsi la dissymétrie dans la distribution des photoélectrons (PECD) on obtient une information sur le temps de vie de la chiralité dans notre système.

Dans sa position d'équilibre, la molécule H_2O_2 est chirale, mais la vibration suivant l'angle de torsion $\widehat{\text{HOOH}}$ moyenne les configurations géométriques et détruit la notion de chiralité. On fixe alors l'angle de torsion, ainsi que la distance R_{OH} , afin que le seul degré de liberté soit la distance R_{OO} . L'hamiltonien du système moléculaire est alors du type $H = T_{nuc} + H_{el}$ où T_{nuc} est l'opérateur énergie cinétique nucléaire et H_{el} l'hamiltonien électronique. L'équation de Schrödinger associée est alors $H\Psi(R, \{\mathbf{r}\}) = E_{tot}\Psi(R, \{\mathbf{r}\})$ avec $\Psi(R, \{\mathbf{r}\}) = \chi(R)\varphi(R, \{\mathbf{r}\})$ où $\chi(R)$ et $\varphi(R, \{\mathbf{r}\})$ sont respectivement les fonctions d'ondes nucléaires et électroniques tandis que $E_{tot} = E_{nuc} + E(R)$ est l'énergie totale, somme des contributions nucléaire et électronique. Se plaçant dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on découple les mouvements nucléaires et électroniques afin d'obtenir

deux équations de Schrödinger relatives aux mouvements nucléaires et électroniques

$$\begin{cases} \left(-\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 + E(R) - E_{nuc} \right) \chi(R) = 0 \\ H_{el} \varphi(R, \{\mathbf{r}\}) = E(R) \varphi(R, \{\mathbf{r}\}). \end{cases} \quad (9.10)$$

On observe clairement l'importance capitale des courbes d'énergie potentielles $E(R)$ dans le calcul des fonctions d'ondes nucléaires et électroniques. Les courbes d'énergie potentielle associées aux états fondamentaux (X^1A_1) de la molécule neutre H_2O_2 et (\tilde{X}^2A_1) de l'ion $H_2O_2^+$ sont issues d'un calcul Hartree-Fock. Pour l'état excité (1B_1) de H_2O_2 , résultant de l'excitation due à la pompe, il est nécessaire d'utiliser une méthode post-HF. On utilise la méthode CIS (*Configuration Interaction Singles*), présentée dans l'annexe A et qui consiste à construire des déterminants représentant les états excités en remplaçant une des orbitales occupées de l'état fondamental par une orbitale virtuelle. Tous ces calculs sont effectués avec le logiciel de chimie quantique GAMESS-US. L'état excité (1B_1) a de plus été diabatisé postérieurement au calcul des états excités adiabatiques (de symétrie B_1) fournis par GAMESS-US [Takeshita et Mukherjee 1994; Ya-Jun *et al.* 2004].

On calcule ensuite les fonctions vibrationnelles relatives à chaque courbe d'énergie potentielle par diagonalisation de l'hamiltonien vibrationnel dans une base de fonctions de Bessel sphériques, qui présentent l'avantage de décrire à la fois les états liés et les états du continu (dissociatifs) [Errea *et al.* 2003]. La dynamique d'excitation est ensuite modélisée selon le schéma suivant : au temps $t = 0$, on est dans l'état fondamental (X^1A_1) de H_2O_2 ; par absorption d'un photon pompe, on passe dans l'état électronique excité (A^1B_1) de H_2O_2 où l'on peuple des états dissociatifs. Dans la pratique, on considère la transition comme instantanée, la fonction vibrationnelle fondamentale $\chi_0^0(R)$ de H_2O_2 se projette donc sur les modes $\chi_\nu^1(R)$ dissociatifs de l'état excité de H_2O_2 selon

$$\chi(R, t = 0) = \chi_0^0(R) = \sum_{\nu} C_{\nu} \chi_{\nu}^1(R) \quad (9.11)$$

où les coefficients C_{ν} sont obtenus dans l'approximation de Franck-Condon $C_{\nu} = \langle \chi_{\nu}^1 | \chi_0^0 \rangle$. On propage ensuite le paquet d'onde vibrationnel de façon analogue à (7.16), soit pour tout temps t ultérieur

$$\chi(R, t) = \sum_{\nu} C_{\nu} \chi_{\nu}^1(R) e^{-iE_{\nu}^1 t} \quad (9.12)$$

où E_{ν}^1 est l'énergie de l'état $\chi_{\nu}^1(R)$.

Le calcul du PECD revient à regarder la différence entre les sections efficaces de photoionisation obtenues à l'avant et à l'arrière. Comme nous l'avons introduit dans la partie II, la section efficace de photoionisation moyennée sur les orientations moléculaires

s'écrit selon la règle d'or de Fermi en jauge des longueurs

$$\frac{d\sigma_{\text{PI}}(\Omega_{\mathbf{k}})}{d\Omega_{\mathbf{k}}} = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega^2}{c} \int d\hat{R} |\langle \Psi_{\mathbf{k}}^- | F_x \mathbf{e}_x + e^{\pm i\frac{\pi}{2}} F_y \mathbf{e}_y | \varphi_0 \rangle|^2 \quad (9.13)$$

où $F_x \mathbf{e}_x + e^{\pm i\frac{\pi}{2}} F_y \mathbf{e}_y$ est le champ laser polarisé circulairement à gauche ($+\frac{\pi}{2}$) ou à droite ($-\frac{\pi}{2}$), ω est la pulsation du champ laser sonde ionisant, φ_0 est la fonction d'onde initiale – ici, l'état (1B_1) de H_2O_2 excité par l'impulsion pompe – que l'on détermine par combinaison linéaire des orbitales virtuelles peuplées lors de l'excitation CIS. De nouveau, $\Psi_{\mathbf{k}}^-(\mathbf{r})$ est l'état de diffusion calculé en utilisant l'algorithme de Numerov renormalisé sans échange.

Dans le cas particulier d'une polarisation circulaire, l'équation (9.13) se simplifie selon

$$\left. \frac{d\sigma_{\text{PI}}(\Omega_{\mathbf{k}})}{d\Omega_{\mathbf{k}}} \right|_{\text{moy}} = b_0 + b_1 P_1(\cos \theta) + b_2 P_2(\cos \theta) \quad (9.14)$$

et le PECD moyen, défini par intégration sur les hémisphères avant et arrière est, selon (4.44), avec $S_3 = -1$,

$$\overline{PECD} = \frac{2b_1}{b_0} \quad (9.15)$$

où b_0 , b_1 et \overline{PECD} dépendent paramétriquement de l'énergie ε du photoélectron émis. On note que pour une pulsation ω donnée de la sonde, l'énergie ε du photoélectron dépendra du temps via la distance internucléaire moyenne

$$\langle R \rangle (t) = \langle \chi | R | \chi \rangle \quad (9.16)$$

atteinte au temps t de dissociation avec $\chi(R, t)$ défini en (9.12). En effet par conservation de l'énergie on a

$$\varepsilon \equiv \varepsilon(\langle R \rangle) = \Delta V_{\text{pot}}(\langle R \rangle) + \omega + \langle E_{\text{vib}} \rangle_{1B_1} - \langle E_{\text{vib}} \rangle_{\chi^+} \quad (9.17)$$

où $\langle E_{\text{vib}} \rangle_{1B_1}$ et $\langle E_{\text{vib}} \rangle_{\chi^+}$ représentent les valeurs moyennes de l'énergie des niveaux vibrationnels de $\text{H}_2\text{O}_2(^1B_1)$ et H_2O_2^+ peuplés au temps t , tandis que $\Delta V_{\text{pot}}(\langle R \rangle)$ est la différence d'énergie des surfaces de potentiel de $\text{H}_2\text{O}_2^+(\tilde{X}^2A_1)$ et $\text{H}_2\text{O}_2(X^1A_1)$. Se plaçant de nouveau dans l'approximation de Franck-Condon, on a : $\langle E_{\text{vib}} \rangle_{1B_1} = \sum_{\nu} |C_{\nu}|^2 E_{\nu}^1$ alors que $\langle E_{\text{vib}} \rangle_{\chi^+} = \sum_{\nu} |\langle \chi_{\nu}^+ | \chi \rangle|^2 E_{\nu}^+$ où χ_{ν}^+ et E_{ν}^+ sont respectivement les états et énergies propres vibrationnels de $\text{H}_2\text{O}_2^+(\tilde{X}^2A_1)$.

La variation de $\varepsilon(\langle R \rangle)$ en fonction du temps est représentée dans la figure 9.4 pour trois pulsations ω de la sonde. Connaissant ε , on en déduit la norme de \mathbf{k} nécessaire au calcul des états de diffusions $\Psi_{\mathbf{k}}^-$, et donc à la détermination du PECD.

Nous représentons aussi dans la figure 9.4 le \overline{PECD} en fonction du temps de dissociation (et donc de la distance $\langle R \rangle$) pour plusieurs valeurs de la pulsation sonde ω . On observe qu'initialement ($t = 0$), le système est totalement chiral et l'on a un fort \overline{PECD}

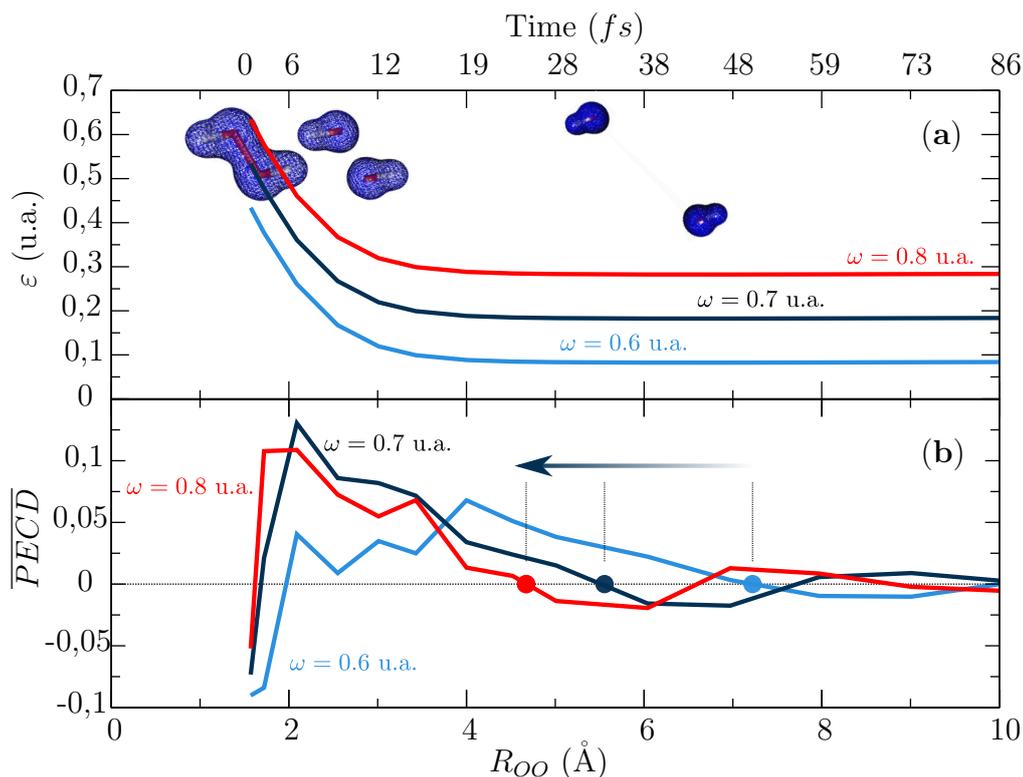


Figure 9.4 – Illustration de la variation de l'énergie cinétique des photoélectrons et du \overline{PECD} en fonction de la distance R_{OO} et du temps de dissociation associé, pour plusieurs pulsations ω du photon sonde. On reporte également la densité électronique de la molécule H_2O_2 se dissociant.

($\sim 10\%$). Puis, on voit apparaître un changement de signe du \overline{PECD} , essentiellement dû à une forte variation de la densité électronique relative à l'état excité au voisinage de la distance d'équilibre de H_2O_2 dans son état fondamental. Le \overline{PECD} reste ensuite positif mais diminue de façon non monotone; cette diminution traduit la dissociation de la molécule H_2O_2 en deux fragments OH achiraux représentés par les isodensités de densité électronique dans la figure 9.4. La diminution présente un aspect non monotone dû à des effets cinétiques [Powis 2008]. Au-delà d'un certain temps, la distance internucléaire devient très grande vis-à-vis de la distance d'équilibre et nous sommes clairement en présence de deux fragments achiraux. On observe une décroissance monotone du \overline{PECD} vers zéro, signant la mort de la chiralité. On continue cependant d'observer un \overline{PECD} qui oscille autour de zéro, reflétant l'extrême sensibilité du \overline{PECD} à la conformation de la molécule dissociante, qui reste formellement chirale indéfiniment étant donné que nous avons gelé le mouvement de torsion.

Globalement, la figure 9.4 montre que la chiralité meurt d'autant plus vite que la pulsation de la sonde ω est grande. Physiquement, on comprend que plus l'énergie du photon ionisant est importante, plus l'énergie du photoélectron va être grande. Un photo-

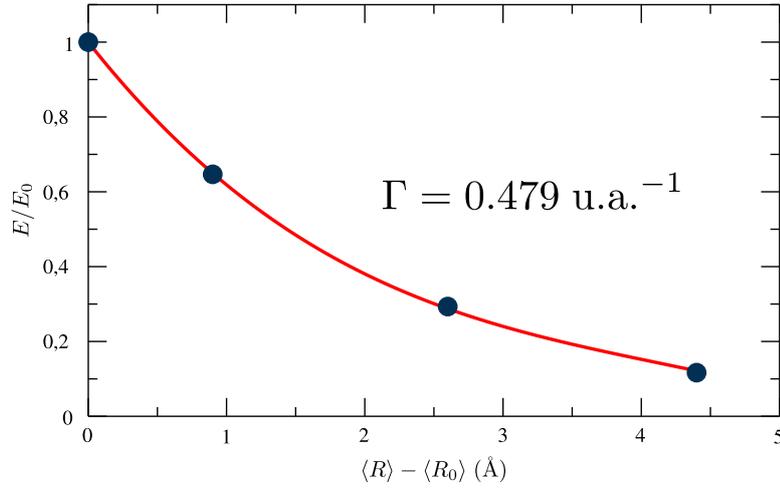


Figure 9.5 – *Energie cinétique des photoélectrons en fonction de la distance moyenne de mort du PECD (les références d'énergie et de distance sont celles du calcul avec $\omega = 0.8$ u.a.. La ligne continue correspond au fit de l'équation (9.18).*

électron de haute énergie sera alors moins enclin à explorer le potentiel chiral et le \overline{PECD} sera plus faible. Cette observation pose cependant un problème quant à la caractérisation absolue de la mort de la chiralité puisque R_{mort} dépend de la sonde. On procède alors par analogie avec l'équation de décroissance radioactive, où une population $N(t)$ décroît temporellement selon $\frac{N(t)}{N_0} = e^{-\lambda t}$ avec un temps caractéristique de décroissance déterminé par $t_{car} = \frac{1}{\lambda}$. Ici, on prend les valeurs de l'énergie cinétique de l'électron lorsque le \overline{PECD} s'annule loin de sa distance d'équilibre, pour les diverses pulsations ω ionisantes considérées (voir les points dans la figure 9.4 (b)). On remarque que l'énergie du photoélectron est d'autant plus grande que $\langle R \rangle$ est petit, si bien que l'on peut interpoler cette décroissance selon

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = e^{-\Gamma(\langle R \rangle - \langle R_0 \rangle)} \quad (9.18)$$

où $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1$ lorsque $\langle R \rangle - \langle R_0 \rangle = 0$, conformément à une loi de décroissance standard. Ici les valeurs ε_0 et $\langle R_0 \rangle$ de référence correspondent à ε et $\langle R \rangle$ pour $\omega = 0.8$ u.a.. L'interpolation, illustrée dans la figure 9.5, donne ainsi la valeur $\Gamma = 0.479 \text{ u.a.}^{-1}$. Ce taux traduit la variation d'énergie ε du photoélectron avec $\langle R \rangle$ lorsque le \overline{PECD} devient nul. De façon similaire à $\lambda = \frac{1}{t_{car}}$ où λ et t_{car} sont la constante et le temps caractéristique d'une espèce radioactive, on a ici $\Gamma = \frac{1}{R_{car} - \langle R_0 \rangle}$ où R_{car} est la distance caractéristique à partir de laquelle le \overline{PECD} devient nul, signant la mort de la chiralité. La longueur de liaison

caractéristique à partir de laquelle on peut décréter la mort de la chiralité est aussi

$$R_{car} = \langle R_0 \rangle + \frac{1}{\Gamma} = 6.4 \text{ \AA} \quad (9.19)$$

que l'on relie au temps de vie caractéristique de la chiralité, grâce à la dépendance (9.16) de $\langle R \rangle$ en t soit ici

$$t_{car} = 45 \text{ fs.} \quad (9.20)$$

Il a donc été possible par une étude de PECD résolue temporellement de suivre la mort de la chiralité sur une molécule simple. Ce travail est une première preuve de principe qui devrait impulser d'autres études, expérimentales et théoriques, sur des systèmes d'intérêts biologiques plus complexes. On notera que des expériences de type pompe-sonde ont déjà été effectuées au CELIA [Comby *et al.* 2016], pour étudier l'évolution temporelle d'une molécule chirale photoexcitée. Ces expériences seront étendues à l'exploration des processus biochimiques du vivant dans un futur proche.

Chapitre 10

Conclusions générales et perspectives

Dans ce travail, nous nous sommes principalement attachés à développer le modèle semi-classique molCTMC-QUEST décrivant le processus de HHG dans les molécules. Les deux premières étapes du processus, ionisation et propagation, sont décrites dans un cadre classique statistique (CTMC) en termes de trajectoires électroniques tandis que leurs probabilités de recombiner sur le cœur ionique sont évaluées quantiquement (QUEST). Dans la pratique, on introduit une sphère, dite de photorecombinaison, centrée sur la cible et de rayon comparable à l'extension de la molécule. molCTMC-QUEST considère alors qu'une trajectoire électronique sera propice à recombiner si, après avoir été ionisée et quitté la sphère, la trajectoire revient dans la sphère à un temps ultérieur, guidée par le champ fort et le potentiel moléculaire. Le spectre harmonique est alors le produit de la densité électronique de retour, résolue spectralement et angulairement, et du taux différentiel de photorecombinaison associé.

Il vaut la peine de résumer ici les étapes pratiques d'un calcul molCTMC-QUEST mélangeant dynamiques classique et quantique. Dans un premier temps, on considère que les noyaux restent figés à leurs positions d'équilibre tout au long de l'interaction, ce qui est a priori cohérent avec le confinement temporel de tout le processus de HHG à l'intérieur d'un cycle optique. Avant interaction, les trajectoires électroniques stationnaires sont éléments d'une distribution dans l'espace des phases (pseudo-Wigner) bâtie de façon à bien approcher les densités quantiques, au-delà de la description microcanonique standard. Les trajectoires évoluent ensuite sous l'effet combiné du champ fort et du potentiel moléculaire. Ce dernier est relatif à l'état fondamental du système, tout au long de l'interaction. Il est obtenu selon une approche de champ moyen, utilisant de façon alternative l'approximation d'Hartree-Fock (HF) ou la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). molCTMC-QUEST est donc basiquement une approche à électrons indépendants où un seul électron est impliqué dans la dynamique tandis que les autres sont spectateurs. L'échange électronique peut être éventuellement négligé dans la définition du potentiel, a posteriori des calculs HF ou DFT ; l'interaction biélectronique se réduit alors au terme

d'Hartree correspondant à l'écrantage des électrons spectateurs. L'échange électronique peut cependant être explicitement introduit ; on choisit dans ce cas une représentation moyenne statistique simplifiée, dite X_α , corrigée asymptotiquement de façon à observer le comportement coulombien attendu. Lorsque $\alpha = 2/3$, l'approximation X_α se réduit à celle, bien connue, de la densité locale. Dans tous les cas, autant le terme d'Hartree que les termes d'échange sont reconstruits à partir des orbitales moléculaires extraites des calculs HF ou DFT initiaux. Le potentiel moléculaire ainsi défini est développé en multipôles afin d'obtenir une propagation stable des trajectoires électroniques.

On identifie alors au sein de la statistique de \mathcal{N} trajectoires électroniques celles qui vérifient notre critère de recombinaison. On peut alors discriminer les trajectoires dites courtes, longues et de retour multiple selon le temps où ces trajectoires reviennent dans la sphère de photorecombinaison. C'est un avantage majeur de molCTMC-QUEST en comparaison avec les méthodes alternatives (entre autres, quantiques) où cette discrimination n'est pas possible. Reste alors à calculer le taux quantique de photorecombinaison dipolaire associé à chaque trajectoire. L'état stationnaire de diffusion décrivant l'électron recombinant est développé en ondes partielles. L'anisotropie du cœur moléculaire faisant que l et m ne sont pas de bons nombres quantiques, les ondes partielles (l,m) sont couplées à courte portée et sont solutions d'une équation de Schrödinger multi-canaux que l'on choisit de résoudre en utilisant l'algorithme de Numerov renormalisé. Malgré son efficacité, on a observé que dans le cas où le développement multipolaire inclue de grands moments l , les termes centrifuges avec $l \gg 1$ induisent une divergence des ondes diffusées dans les régions classiquement interdites, empêchant la bonne normalisation de l'état stationnaire. On a alors proposé une correction systématique à l'algorithme, basée sur une annulation des couplages extradiagonaux $(l,m)-(l',m')$ dans la zone interne où un calcul sans couplage indique que les amplitudes des ondes partielles (l,m) et (l',m') sont effectivement négligeables. On notera finalement que le dipôle de photorecombinaison peut être calculé en jauge des longueurs ou en jauge des vitesses.

molCTMC-QUEST inclue plusieurs alternatives de calcul du potentiel moléculaire, affectant la propagation des trajectoires électroniques et la définition de l'état stationnaire de diffusion. Pour identifier la meilleure alternative, nous avons considéré dans une seconde partie la photoionisation moléculaire, phénomène inverse de la photorecombinaison, et utilisé des données expérimentales de sections efficaces différentielles relatives aux systèmes H_2^+ , H_2O , CH_4 , CH_3OH et COH_2 . Nous avons confronté ces données aux résultats de nos diverses alternatives incluant (i) la méthode de calcul des orbitales moléculaires (HF ou DFT avec différentes fonctionnelles), (ii) la prise en compte de l'échange, (iii) les diverses approximations d'échange et (iv) la jauge utilisée pour définir le dipôle. Globalement, nous avons conclu que l'approche DFT[B3LYP] avec échange X_α ($\alpha = 0.75$) était la plus satisfaisante. La jauge des longueurs est adéquate à la description de processus im-

pliquant des électrons de la HOMO tandis que la jauge des vitesses est plus fiable pour les couches internes. Notre modèle étant monoélectronique par essence, il ne rend pas compte des effets de résonances autoionisantes qui apparaissent souvent près du seuil d'ionisation.

Nous avons appliqué molCTMC-QUEST à la génération d'harmoniques d'ordre élevé dans la molécule d'eau. Nous avons supposé les molécules alignées tridimensionnellement, et considéré des champs forts polarisés linéairement. Les contributions des trajectoires courtes et longues ont été différenciées, autant pour les harmoniques issues de l'ionisation de la HOMO que pour celles relatives à la HOMO-1. Ces simulations étant faites à géométrie nucléaire figée, on s'est intéressé dans un second temps à l'influence du mouvement nucléaire dans le processus de HHG. L'ionisation est toujours considérée comme un processus soudain, et la propagation des électrons se fait encore sous l'influence du potentiel à la géométrie d'équilibre, négligeant donc l'influence de la vibration sur la dynamique électronique loin du coeur ionique. L'effet vibrationnel se fait alors principalement sentir lorsque l'électron revient dans la sphère de recombinaison, pour autant que la géométrie moléculaire de l'ion soit alors significativement différente de celle de la molécule neutre lors de l'ionisation. Tel est le cas lorsqu'un électron est arraché à l'orbitale HOMO-1 lors de l'ionisation primaire. Se focalisant sur le mode de pliage dans l'approximation de Franck-Condon, où le spectre HHG n'est alors rien d'autre que le produit du spectre relatif à la géométrie d'équilibre par la fonction d'autocorrélation nucléaire, nous avons observé que la vibration conduit à une réduction de 97% du spectre harmonique à la coupure dans le cas d'une impulsion à 1.2 μm . Cette réduction augmente d'autant plus que les trajectoires sont longues, si bien qu'elle atteint 99.9% pour les trajectoires longues les moins énergétiques. Nous avons vérifié la validité de l'approximation de Franck-Condon en considérant la variation de géométrie nucléaire dans le calcul des fonctions électroniques; inclure cette variation ne change pas significativement les résultats. Nous avons aussi pris en compte tous les modes de vibration de la molécule d'eau, ce qui a permis de vérifier l'effet prépondérant du mode de pliage. Finalement, nous avons comparé nos résultats aux données expérimentales de Farrell *et al.* qui ont observé l'effet de la vibration en comparant les spectres harmoniques issus de D_2O et de H_2O . Nous avons pris en compte simultanément les orbitales moléculaires HOMO et HOMO-1, indiscernables dans l'expérience; les orbitales inférieures ont un potentiel d'ionisation trop élevé pour être significativement ionisées et participer au processus de HHG. Incluant un facteur de déplétion relatif entre la HOMO et la HOMO-1 au moment de la recombinaison, molCTMC-QUEST permet de bien reproduire le rapport des spectres expérimentaux sur toute la gamme harmonique relative à une impulsion fondamentale de 800 nm. Cela signe la validité de notre approche semi-classique.

Au-delà de la description du processus de HHG moléculaire, des travaux parallèles et

conjoints à des expériences de spectroscopie ultra-rapide ont été poursuivis au cours de cette thèse.

Nous avons par exemple accompagné sur le plan théorique les expériences d'interférométrie optique dans le domaine XUV attoseconde menées par l'équipe de N. Dudovich. Le principe d'interférométrie proposé ici est novateur dans le sens où il mène à une mesure directe des phases absolues de dipôles de photoionisation, contrairement aux mesures RABBITT ou de streaking qui ne conduisent qu'à des différences de phase relatives. Nos méthodes de calcul de potentiel et de fonctions d'onde électroniques ont permis de retrouver les phases atomiques mesurées, que nous pouvons dans certains cas relier aux phases des ondes partielles, d'importance fondamentale en théorie des collisions.

L'équipe expérimentale du CELIA a récemment montré que l'asymétrie spatiale de PECD, inhérente aux molécules chirales, se transpose dans le domaine temporel au travers de délais différentiels de Wigner. Nos calculs ont permis de décrire ces délais, pouvant atteindre une dizaine d'attosecondes dans le cas de molécules orientées aléatoirement. Mais nos calculs montrent aussi que dans le référentiel moléculaire – accessible par une détection en coïncidence – ces délais peuvent être sans commune mesure plus grands car reliés à des minima de Cooper différentiels.

Restant toujours dans le domaine de la chiralité, nous avons aussi entrepris des calculs pour montrer que le processus inverse d'une reconnaissance chirale, à savoir la disparition de chiralité, pourrait être étudié expérimentalement en utilisant des montages de type pompe-sonde. Nous avons donc décrit comment visualiser la mort d'une chiralité moléculaire induite par excitation dissociative d'un composé chiral.

En perspective de ce travail, il serait intéressant d'optimiser numériquement et d'améliorer fondamentalement notre modèle molCTMC-QUEST. La plus grande partie du temps de calcul numérique relatif à molCTMC-QUEST est associé à la reconstruction du potentiel moléculaire. Ce temps devient rapidement prohibitif pour l'exploration de molécules complexes. En ce moment-même, Sylvain Larroque, nouveau doctorant du groupe Harmoniques au CELIA, travaille justement sur l'optimisation des procédures numériques relatives à l'évaluation des intégrales biélectroniques.

Plus fondamentalement, lorsque l'échange est pris en compte au travers de l'approximation X_α , on a vu qu'il fallait alors inclure de façon empirique la correction de Latter de façon à ce que le potentiel total respecte le comportement coulombien à longue portée. Bien que cette correction semble bien fonctionner dans tous les cas étudiés ici et ailleurs [Powis 2008], il serait intéressant de corriger le comportement asymptotique de façon intrinsèque en appliquant une correction de gradient à la densité locale [Abu-samha et Madsen 2009; Stener *et al.* 2007; Van Leeuwen et Baerends 1994]. Le gradient de densité peut être calculé en utilisant les outils développés dans cette thèse.

Aussi, il est connu que les effets de polarisation sont importants dès lors que l'on

s’attache à décrire l’interaction électron-molécule à faible énergie. Ces effets, apparaissant à longue portée et transcrits dans $V_{pol}(r)$, peuvent être joints aux effets de corrélation à courte portée, représentés par $V_{cor}(r)$, pour définir un potentiel de corrélation-polarisation selon $V_{CP}(r) = V_{cor}(r)$ si $r < r_0$ tandis que $V_{CP}(r) = V_{pol}(r) + V_{cor}^{as}(r)$ si $r > r_0$ [Gianturco et Lucchese 1998; Padià et Norcross 1984]. r_0 est la distance où les deux potentiels sont joints et $V_{cor}^{as}(r)$ est la forme asymptotique de $V_{cor}(r)$. Il serait intéressant d’examiner l’effet consécutif à l’introduction d’un tel potentiel non seulement dans nos modélisations de photoionisation à basse énergie mais aussi dans l’approche molCTMC-QUEST en général.

molCTMC inclue des trajectoires électroniques indépendantes, rendant impossible la prise en compte de tout phénomène d’interférence. On pourrait alors modifier notre code de façon à obtenir une approche “à la Feynman” dans laquelle la phase de chaque trajectoire résulte de l’action lagrangienne classique accumulée tout au long de l’interaction. Nous sommerions alors de façon cohérente les contributions (complexes, puisque incluant les phases) de toutes les trajectoires recombinaison à un instant t avec la même énergie et dans la même direction. Les interférences entre trajectoires seraient alors naturellement incluses dans cette description plus facile à implémenter et moins gourmande numériquement qu’une approche Bohmienne tridimensionnelle.

Le dipôle de photorecombinaison est calculé dans QUEST en utilisant des fonctions d’onde électronique non perturbées par le champ fondamental. Or ce champ est généralement non-nul lors de la recombinaison et peut donc induire une polarisation du nuage électronique dont on ne peut prédire a priori l’effet sur le spectre HHG. Les codes de chimie quantique permettent de calculer les orbitales moléculaires dans un champ statique uniforme. Nous pourrions donc inclure un tel champ, de même amplitude que le champ générateur au moment de la recombinaison, dans la définition de l’orbitale liée sur laquelle se recombine l’électron. L’effet du champ pourrait aussi être introduit dans le calcul de l’état stationnaire de diffusion décrivant l’électron de retour. Nous serions alors à même de jauger l’influence du champ générateur sur la recombinaison en comparant simplement les dipôles incluant ou non le champ.

Des travaux sont actuellement en cours au CELIA pour développer une approche quantique variationnelle de l’interaction lumière-molécule. L’objectif est de résoudre l’équation de Schrödinger dépendante du temps relative à des systèmes multicentriques perturbés, tout en restant dans un premier temps dans l’approximation des électrons indépendants. La résolution de l’équation est de nature spectrale ; les fonctions liées et du continu moléculaire sont obtenues en diagonalisant l’Hamiltonien dans une base de fonctions de Bessel sphériques. Ce type de calcul a déjà donné des résultats intéressants pour une molécule factice [Rozen *et al.* 2019]. Dans la pratique, l’approche utilise un potentiel moléculaire développé en multipôles. De réelles molécules pourraient alors être considérées, en utilisant les développements multipolaires effectués dans cette thèse. Tel est encore l’objectif de Sylvain Larroque.

A plus long terme, il faudra coupler les dynamique électronique et nucléaire pour rendre compte d'effets non-adiabatiques dépendants du temps. Cela impliquera nécessairement une augmentation drastique de la difficulté numérique. L'ultime objectif serait une prise en compte explicite des effets multiélectroniques dans les processus liés à l'interaction lumière-molécule. La communauté R-matrix est très active en ce sens.

Annexe A

Éléments de chimie quantique

Dans tout ce manuscrit, les fonctions d'ondes électroniques liées ainsi que les potentiels sont bâtis à l'aide de logiciels de chimie quantique qui exploitent des modèles bien connus des chimistes théoriciens. Nous développerons ici les approches fréquemment utilisées dans ce travail : l'approche Hartree-Fock (HF) et le théorie de la fonctionnelle densité (DFT), visant toutes deux à décrire l'état fondamental d'un système atomique ou moléculaire, ainsi que les approches CIS (*Configuration Interaction Singles*) et TDDFT (*Time Dependant DFT*) donnant accès aux états excités.

Dans toutes ces méthodes, nous nous intéressons aux systèmes moléculaires multi-électroniques dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. L'hamiltonien non relativiste de tels systèmes s'écrit alors :

$$H = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_A^M -\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) \quad (\text{A.1})$$

où \mathbf{r}_i est la position de l'électron i , $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, et Z_A est la charge nucléaire de l'atome A situé en \mathbf{R}_A avec $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$.

I Méthodes pour les états fondamentaux

I. 1 L'approximation de Hartree-Fock

Trouver et décrire des approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger a été une des préoccupations majeures des chimistes théoriques depuis l'avènement de la mécanique quantique. En dehors du cas simple de H_2^+ , on fait toujours face à un problème multi-électronique. Une des méthodes pour résoudre ce problème est l'approximation de Hartree-Fock qui a joué un rôle important dans l'avancée de la chimie moderne. Bien que de nombreuses étapes dites *post Hartree-Fock* permettent d'accroître la précision de la description des états électroniques, nous nous concentrerons d'abord sur les idées de base qui constituent la méthode de Hartree-Fock.

Cette approche est essentiellement monodéterminantale et vise à obtenir les parties spatiales $\varphi_\lambda(\mathbf{r})$ des spin-orbitales $\{u_\lambda(\mathbf{r})\}$ composant l'état fondamental du système étudié

$$\Phi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & \cdots & u_\nu(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) & \cdots & u_\nu(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) & \cdots & u_\nu(q_N) \end{vmatrix} \quad (\text{A.2})$$

où q_i représente l'ensemble des coordonnées spatiales et de spin de l'électron i et $u_\lambda(q_i) = \varphi_\lambda(\mathbf{r}_i)\chi_{\frac{1}{2}, m_s}^1$, avec $\chi_{\frac{1}{2}, m_s}^1$ ($m_s = \pm 1/2$) la fonction de spin. De façon importante, une contrainte d'orthonormalisation est imposée sur les $\{u_\lambda\}$:

$$\langle u_\lambda | u_\mu \rangle = \delta_{\lambda\mu}. \quad (\text{A.3})$$

Il nous faut maintenant calculer l'énergie du système : $E[\Phi] = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$. On décompose pour cela l'hamiltonien total H en deux termes, impliquant respectivement des opérateurs mono et biélectroniques $H = H_1 + H_2$ avec :

$$H_1 = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) = \sum_i h_i \quad (\text{A.4})$$

et

$$H_2 = \sum_{i,j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (\text{A.5})$$

Le terme H_1 correspond à la somme des N hamiltoniens identiques à un corps h_i , contenant chacun l'énergie cinétique de l'électron et son énergie potentielle due à l'attraction des noyaux. Le terme H_2 est la somme des $N(N-1)/2$ termes identiques en $1/r_{ij}$ qui représentent l'interaction à deux corps de chaque paire d'électrons. En évaluant les deux termes on obtient

$$\langle \Phi | H_1 | \Phi \rangle = \sum_\lambda I_\lambda = \sum_\lambda \langle u_\lambda(q_i) | h_i | u_\lambda(q_i) \rangle \quad (\text{A.6})$$

et

$$\langle \Phi | H_2 | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_\lambda \sum_\mu (J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}). \quad (\text{A.7})$$

$J_{\lambda\mu}$ est le terme direct d'interaction biélectronique

$$J_{\lambda\mu} = \langle u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) | \frac{1}{r_{ij}} | u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) \rangle \quad (\text{A.8})$$

alors que $K_{\lambda\mu}$ est le terme d'échange

$$K_{\lambda\mu} = \langle u_\lambda(q_i)u_\mu(q_j) | \frac{1}{r_{ij}} | u_\mu(q_i)u_\lambda(q_j) \rangle. \quad (\text{A.9})$$

On a donc finalement pour l'énergie de l'état fondamental la fonctionnelle

$$E[\Phi] = \sum_\lambda I_\lambda + \frac{1}{2} \sum_\lambda \sum_\mu (J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}). \quad (\text{A.10})$$

La forme générale de la fonctionnelle $E[\Phi]$ étant maintenant établie, on cherche à optimiser les spin-orbitales u_λ , et plus particulièrement leurs parties spatiales $\varphi_\lambda(\mathbf{r})$, de façon à minimiser variationnellement l'énergie $E[\Phi]$. En introduisant l'opérateur d'interaction direct, qui dans l'approximation de Hartree-Fock représente le potentiel moyen ressenti par l'électron i dans la spin-orbitale u_λ ,

$$V_\mu^d(q_i) = \int u_\mu^*(q_j) \frac{1}{r_{ij}} u_\mu(q_j) dq_j \quad (\text{A.11})$$

et l'opérateur d'interaction d'échange tel que

$$V_\mu^{ex}(q_i)u_\lambda(q_i) = \left[\int u_\mu^*(q_j) \frac{1}{r_{ij}} u_\lambda(q_j) dq_j \right] u_\mu(q_i). \quad (\text{A.12})$$

Nous pouvons maintenant écrire les équations canoniques de Hartree-Fock qui sont assimilables à des équations aux valeurs propres

$$\left[h_i + \sum_\mu V_\mu^d(q_i) - \sum_\mu V_\mu^{ex}(q_i) \right] u_\lambda(q_i) = E_\lambda u_\lambda(q_i) \quad (\text{A.13})$$

où $f = h_i + \mathcal{V}^d(q_i) - \mathcal{V}^{ex}(q_i)$ est appelé opérateur de Fock. En négligeant l'échange, on obtient l'opérateur de Hartree

$$f^H = h_i + \mathcal{V}^d(q_i) \quad (\text{A.14})$$

où nous avons introduit les potentiels direct et d'échange

$$\mathcal{V}^d(q_i) = \sum_\lambda V_\lambda^d(q_i) \quad \mathcal{V}^{ex}(q_i) = \sum_\lambda V_\lambda^{ex}(q_i). \quad (\text{A.15})$$

Les spin-orbitales $u_\lambda(q_i)$ sont donc fonctions propres d'équations similaires à des équations aux valeurs propres où le potentiel est un potentiel central moyen qui se décompose en un terme direct représentant l'effet d'écrantage dû à tous les autres électrons autres que celui considéré par $u_\lambda(q_i)$ et un terme d'échange représentant aussi l'écrantage de la charge nucléaire mais prenant aussi en compte explicitement l'indiscernabilité électronique. Cependant on remarque que le potentiel d'Hartree-Fock \mathcal{V} dépend lui même des spin-orbitales à travers les opérateurs direct V_μ^d et d'échange V_μ^{ex} . En fait la résolution pratique des équations de Hartree-Fock se fait par itérations. On commence par une première

approximation des spin-orbitales $u_\alpha^{(1)}, u_\beta^{(1)}, \dots, u_\nu^{(1)}$, qui nous donne un premier potentiel de Hartree-Fock approché $\mathcal{V}^{(1)}$. Les équations de Hartree-Fock sont alors résolues avec le potentiel $\mathcal{V}^{(1)}$ afin d'obtenir les nouvelles spin-orbitales $u_\alpha^{(2)}, u_\beta^{(2)}, \dots, u_\nu^{(2)}$ qui induisent un nouveau potentiel $\mathcal{V}^{(2)}$. Cette procédure est alors répétée jusqu'à obtenir la convergence de la densité électronique

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} |\varphi_{\mu}(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{A.16})$$

entre deux itérations consécutives. On parle alors d'une approche à champ moyen auto-cohérent ou SCF (*Self Consistent Field*).

On notera que le terme d'interaction direct, aussi appelé potentiel de Hartree, s'écrit :

$$\mathcal{V}^d(\mathbf{r}_i) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_j)}{r_{ij}} d\mathbf{r}_j. \quad (\text{A.17})$$

I. 1. a Reconstruction pratique des orbitales moléculaires

En Physique moléculaire, la description des orbitales moléculaires se fait par combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA). Il existe différentes fonctions de bases utilisées comme orbitales atomiques :

STO : Ces fonctions (*Slater Type Orbital*) présentent l'avantage d'avoir la bonne forme proche du noyau (point de rebroussement de Kato) et à longue portée (décroissance exponentielle). La STO est une solution analytique dans le cas d'atomes d'hydrogènoïdes.

GTO : Les fonctions de type gaussien (*Gaussian Type Orbital*) seront préférées dans le cas de systèmes moléculaires car elles facilitent fortement les calculs (dont beaucoup sont alors analytiques) et améliorent l'efficacité lors du calcul des intégrales biélectroniques. Une accélération de l'ordre de 4 à 5 ordres de grandeurs comparée aux orbitales de Slater est produite en dépit du surcoût qu'entraîne le plus grand nombre de fonctions de base généralement requis pour un calcul gaussien.

En physique moléculaire, la résolution des équations de Hartree-Fock ne peut pas se faire de façon totalement numérique pour la recherche de fonctions propres monoélectroniques. L'approche généralement adoptée par les codes de chimie quantique, dite de Roothan pour les systèmes à couches fermées, est de type spectrale. On cherche les solutions des équations de Hartree-Fock $f u_\lambda(q_i) = E_\lambda u_\lambda(q_i)$ en développant la partie spatiale de $u_\lambda(q_i)$, $\varphi_\lambda(\mathbf{r}_i)$, sur une base de fonctions connues $g_\lambda(\mathbf{r}_i)$ dites fonctions primitives :

$$\varphi_{\mu}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} \alpha_{\lambda}^{\mu} g_{\lambda}(\mathbf{r}). \quad (\text{A.18})$$

Ces fonctions primitives peuvent être de type Slater ou de type gaussien. Dans le cas où les fonctions primitives sont de type gaussien, on forme généralement à partir de ces gaussiennes primitives des gaussiennes contractées

$$G_\lambda(\mathbf{r}) = \sum_{\eta} d_{\eta}^{\lambda} g_{\eta}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.19})$$

tendant à reproduire le plus fidèlement possible, tout en minimisant l'effort numérique, les orbitales atomiques. L'orbitale moléculaire se décompose alors comme :

$$\varphi_{\mu}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} c_{\lambda}^{\mu} G_{\lambda}(\mathbf{r}). \quad (\text{A.20})$$

En introduisant maintenant l'équation (A.20) dans les équations de Hartree-Fock (A.13)

$$\sum_{\lambda} c_{\lambda}^{\mu} f |G_{\lambda}\rangle = E_{\mu} \sum_{\lambda} c_{\lambda}^{\mu} |G_{\lambda}\rangle \quad (\text{A.21})$$

multipliant à gauche par $\langle G_{\nu}|$ on obtient

$$\sum_{\lambda} c_{\lambda}^{\mu} \langle G_{\nu}|f|G_{\lambda}\rangle = E_{\mu} \sum_{\lambda} c_{\lambda}^{\mu} \langle G_{\nu}|G_{\lambda}\rangle. \quad (\text{A.22})$$

Introduisant les matrices F de Fock et S de recouvrement dont les éléments sont respectivement

$$F = \langle G_{\nu}|f|G_{\lambda}\rangle \quad \text{et} \quad S = \langle G_{\nu}|G_{\lambda}\rangle \quad (\text{A.23})$$

on a pour l'équation de Fock à résoudre alors la forme matricielle

$$FC = SCE \quad (\text{A.24})$$

où E est le vecteur colonne des énergies E_{μ} et C la matrice des coefficients définissant les fonctions propres φ_{μ} dans la base des gaussiennes contractées. Dans la pratique, nous avons utilisé de façon principale les logiciels GAMESS-US [Schmidt *et al.* 1993] et MOLPRO [Werner *et al.* 2012] afin de résoudre cette équation.

I. 1. b Théorème de Koopmans

Nous pouvons maintenant discuter de l'interprétation physique des solutions aux équations de Hartree-Fock (A.13) et notamment la signification de E_{λ} . Utilisant l'équation (A.13), projetant sur u_{λ} et utilisant les expressions précédemment établies de I_{λ} , $J_{\lambda\mu}$ et $K_{\lambda\mu}$ on obtient

$$E_{\lambda} = I_{\lambda} + \sum_{\mu} (J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}). \quad (\text{A.25})$$

Sommant alors sur toutes les spin-orbitales, on a

$$\sum_{\lambda} E_{\lambda} = \sum_{\lambda} I_{\lambda} + \sum_{\lambda, \mu} (J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}) \quad (\text{A.26})$$

que l'on peut relier à (A.6) et (A.7), et à la fonctionnelle $E[\Phi]$ pour obtenir

$$\sum_{\lambda} E_{\lambda} = E[\Phi] + \langle \Phi | H_2 | \Phi \rangle \quad (\text{A.27})$$

soit

$$E[\Phi] = \sum_{\lambda} E_{\lambda} - \langle \Phi | H_2 | \Phi \rangle. \quad (\text{A.28})$$

Ce résultat montre que lorsque l'on somme tous les E_{λ} , on compte deux fois l'interaction électron-électron décrite par H_2 . La somme des énergies mono-orbitales n'est donc pas l'énergie totale. Si maintenant on passe au système à $(N - 1)$ électrons en enlevant un électron de l'orbitale λ tandis que toutes les autres orbitales restent identiques, considérant l'expression (A.10) de l'énergie totale, la différence d'énergie entre les deux systèmes est alors

$$E[\Phi_N] - E[\Phi_{N-1}] = E_{\lambda}. \quad (\text{A.29})$$

Ce résultat est connu sous le nom de théorème de Koopmans : il nous donne une approximation du potentiel d'ionisation $I_p = -E_{\lambda}$ nécessaire pour ioniser l'électron placé dans l'orbitale φ_{λ} . Cette approximation considère que les $(N - 1)$ autres spin-orbitales restent "gelées" lorsque l'on passe de N à $N - 1$ électrons dans le système. Dans la pratique, les $N - 1$ électrons se réajustent lors de l'ionisation et ceci d'autant plus que l'ionisation intervient dans des couches internes. Dans le cas général, les potentiels d'ionisation obtenus par le théorème de Koopmans sont une première approximation qui permet de bien rendre compte des données expérimentales. Lors de ce travail, nous avons utilisé l'approximation d'un seul électron actif se mouvant dans un champ homogène composé des noyaux et des autres électrons du système. Ce cœur étant "gelé", l'adaptation des orbitales électroniques lors de l'ionisation n'est pas prise en compte, nous plaçant ainsi dans l'approximation de Koopmans.

I. 2 DFT (*Density Functional Theory*)

L'approximation de Hartree-Fock présente néanmoins le défaut de ne pas prendre en compte les effets de corrélations électroniques puisqu'elle est une approche (monodeterminantale) de champ moyen. Une approche alternative a alors été développée afin de prendre en compte ces effets électroniques ; on l'appelle la théorie de la fonctionnelle densité. Dans

cette méthode, c'est la densité électronique qui joue le rôle principal et non plus la fonction d'onde multi-électronique comme c'était le cas dans la méthode de Hartree-Fock.

On peut écrire l'hamiltonien (A.1) sous la forme

$$H = T + W + H_2 \quad (\text{A.30})$$

où T est le terme d'énergie cinétique des électrons

$$T = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \quad (\text{A.31})$$

et le potentiel W est donné par

$$W = \sum_i^N U(\mathbf{r}_i) = \sum_i^N \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}}. \quad (\text{A.32})$$

$U(\mathbf{r}_i)$ est donc l'énergie d'interaction entre l'électron i et les noyaux, tandis que H_2 est la somme des interactions entre les électrons donnée par (A.7). Si $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ est la vraie fonction d'onde de l'état fondamental, prenant en compte tous les effets d'échange et de corrélation électronique, alors la densité électronique mono-électronique $\rho(\mathbf{r})$ dans l'état fondamental est définie comme

$$\rho(\mathbf{r}) = \int |\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (\text{A.33})$$

Dans les années 1960 P. Hohenberg et W. Kohn ont formellement basé la théorie de la fonctionnelle densité sur deux théorèmes importants :

1. Toutes les observables d'un système multi-électronique sont déterminées de façon unique par sa densité électronique totale $\rho(\mathbf{r})$ en tout point. L'énergie, en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = I[\rho] \quad (\text{A.34})$$

2. Il existe une fonctionnelle $I[\rho]$ pour un potentiel $U(\mathbf{r})$ donné, telle que la densité $\rho(\mathbf{r})$ et l'énergie E_0 de l'état fondamental sont exactes dans le cas où la fonctionnelle

$$E_0[\rho] = I[\rho] + \int U(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{A.35})$$

est minimisée en faisant varier ρ sous la contrainte

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N.$$

C'est l'équivalent pour la densité du théorème des variations pour les fonctions d'onde.

Calculer l'énergie à partir de la densité est a priori tentant, puisqu'on passe d'une fonction électronique à $3n$ variables d'espace à une fonction ρ à 3 variables. Le problème est qu'on ne connaît à peu près rien de $I[\rho]$, hormis le fait qu'elle doit exister...

D'après le premier théorème de Kohn, et en utilisant (A.30), on peut décomposer l'énergie en termes d'énergie cinétique, d'énergie potentielle électron-noyaux et d'interaction électron-électron, toutes fonctionnelles de ρ :

$$E[\rho] = T[\rho] + W[\rho] + H_2[\rho]. \quad (\text{A.36})$$

Le deuxième terme s'exprime aisément, la charge d'un volume élémentaire de coordonnée \mathbf{r} étant $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$

$$W[\rho] = \int U(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (\text{A.37})$$

les deux autres fonctionnelles sont inconnues. Une méthode introduite par W. Kohn et L. J. Sham. en 1965 permet néanmoins d'approcher cette fonctionnelle en remplaçant le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un problème à N électrons indépendants, si bien que la densité électronique de ce système s'écrit

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{A.38})$$

où les orbitales $\varphi_i(\mathbf{r})$ sont alors les fonctions d'onde décrivant la dynamique dans le potentiel W . La valeur correspondante de l'énergie cinétique est

$$T[\rho] = \sum_i^N \int \frac{1}{2} |\nabla_{\mathbf{r}} \varphi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}. \quad (\text{A.39})$$

L'écart en énergie cinétique du système (réel) d'électrons corrélés et du système d'électrons indépendants résultera en un terme correctif que nous décrivons ci-après. La partie de l'énergie associée à l'interaction électron-électron peut s'exprimer sous la forme de la répulsion de deux charges $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ placées en deux points distants

$$H_2 = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (\text{A.40})$$

En utilisant les relations (A.30), (A.39), (A.40) et (A.37) la fonctionnelle d'énergie $E_0[\rho]$ s'écrit donc

$$E_0[\rho] = \sum_i^N \int \frac{1}{2} |\nabla_{\mathbf{r}} \varphi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int U(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E^{xc}[\rho]. \quad (\text{A.41})$$

Le dernier terme $E^{xc}[\rho]$ est appelé énergie d'échange-corrélation et inclut les corrections du terme cinétique (A.39) et du terme d'interaction (A.40). Son expression représente

la principale difficulté de la méthode *DFT*, et de nombreuses solutions, que nous exposons dans la section suivante, ont été proposées. Ensuite, on est dans une situation assez semblable à celle du SCF. L'énergie à minimiser est exprimée en fonction des orbitales de Kohn-Sham, également inconnues a priori. Une méthode itérative est donc utilisée, à partir de fonctions d'essai selon

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = E_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{A.42})$$

où le potentiel effectif est donné par

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V^{xc}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.43})$$

avec

$$V^{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E^{ex}}{\delta \rho}. \quad (\text{A.44})$$

I. 3 Potentiels et énergies d'échange-corrélation

L'efficacité de la théorie de la fonctionnelle densité réside dans l'adéquation de l'approximation trouvée pour E^{xc} . De manière générale les énergies d'échange et de corrélation sont scindées en $E^{xc} = E^x + E^c$. Les logiciels de chimie quantique que l'on utilise incluent les potentiels d'échange et de corrélation électronique dans leurs calculs mais notre procédure de construction des fonctions du continu moléculaire inclut uniquement le potentiel d'échange électronique, sachant qu'il est généralement difficile de formaliser un potentiel pour la partie corrélation au-delà de l'énergie. Nous allons dans un premier temps nous concentrer sur les différentes approximations permettant de calculer les énergies et potentiels d'échange électronique.

I. 3. a Approximation de l'échange électronique

- **LDA (*Local Density Approximation*)**

Kohn et Sham [Kohn et Sham 1965] ont introduit dans un premier temps l'approximation de densité locale (LDA) dans laquelle la fonctionnelle d'échange est celle d'un gaz homogène d'électrons, qui est donné analytiquement, pour un système à couches fermées, par :

$$E_{LDA}^x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r}. \quad (\text{A.45})$$

où $\rho(\mathbf{r})$ est la densité au point \mathbf{r} .

La définition (A.44) nous permet d'obtenir une première approximation du potentiel d'échange

$$V_{LDA}^x(\mathbf{r}) = - \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})^{1/3}}{\pi} \right). \quad (\text{A.46})$$

La fonctionnelle LDA a été initialement proposée pour des systèmes avec une densité électronique relativement homogène, mais elle est aussi largement utilisée au delà de cette limite. La LDA a cependant tendance à sous-estimer l'énergie d'échange et n'a pas le bon comportement asymptotique coulombien attendu en $-1/r$.

- **Potentiel d'échange X_α**

En 1972, [Slater et Johnson 1972] introduisent une approximation statistique α dans leur méthode de potentiel X_α qui peut être ajusté et optimisé en fonction du système étudié

$$V_{X_\alpha}^x(\mathbf{r}) = -\frac{3}{2}\alpha \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (\text{A.47})$$

[Schwarz 1972] a par ailleurs tabulé les valeurs de α optimisées pour de nombreux atomes de façon à reproduire les énergies des états fondamentaux obtenues par une approche Hartree-Fock standard (A.13). On remarquera que les limites du coefficient α sont $\alpha_- = 2/3$ qui conduit à retrouver l'approximation de densité locale (LDA) et $\alpha_+ = 1$ pour laquelle on se place dans l'approximation du potentiel d'échange que Slater a développé en 1951 [Slater 1951].

Cette méthode permet d'optimiser les résultats en fonction du système considéré mais elle conserve un mauvais comportement asymptotique. En effet lorsque l'on extrapole la densité électronique par une fonction de type Slater, le comportement asymptotique du potentiel n'est plus coulombien. En effet la densité s'écrit alors pour les grandes distances $\rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = e^{-cr}$, ce qui nous donne en utilisant (A.46) : $V_{X_\alpha}^x(\mathbf{r} \rightarrow \infty) \propto e^{-cr/3}$.

Pour remédier à ce problème, on peut utiliser une méthode initialement développée pour les atomes et qui consiste en la poursuite d'un comportement asymptotique coulombien lorsque le potentiel total est supérieur à $-1/r$:

$$\left\{ \begin{array}{ll} V(\mathbf{r}) = -\sum_i \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} + V^d + V_{X_\alpha}^x & \text{si } V(\mathbf{r}) < -\frac{1}{r} \\ V(\mathbf{r}) = -\frac{1}{r} & \text{sinon} \end{array} \right. \quad (\text{A.48})$$

où V^d est le potentiel de Hartree (ou direct) (A.17) et $V_{X_\alpha}^x$ le potentiel d'échange X_α approximé. Cette méthode appelée "*Latter tail*" [Latter 1955] permet ainsi de retrouver un comportement asymptotiquement coulombien tout en prenant en compte explicitement l'échange électronique à courte portée.

Dans le présent travail, l'approche X_α couplée à la correction de Latter tail a été mise en œuvre pour calculer les fonctions d'onde mono-orbitales du continu. Cependant, la densité $\rho(\mathbf{r})$ employée dans la définition (A.47) du potentiel X_α est celle relative à l'état fondamental de la molécule considérée, obtenu par un calcul Hartree-Fock (A.13) ou DFT (A.42) standard. On suppose alors que l'échange est globalement le même, que le système soit dans son état fondamental ou ionisé. Cette approximation est généralement faite dans tous les calculs relatifs au continu et basés sur les approches LDA, X_α, \dots [Powis 2008; Stener *et al.* 2007]. Elle présuppose bien entendu que le cœur ionique est gelé durant l'ionisation, hypothèse que nous avons adoptée tout au long de nos études sur la photoionisation.

On notera enfin qu'on pourrait également corriger le comportement à longue portée du potentiel d'échange en appliquant une correction de gradient (GC) à la densité locale. Le terme de correction s'écrit alors [Van Leeuwen et Baerends 1994]

$$GC(\mathbf{r}) = \frac{X(\mathbf{r})^2 \rho(\mathbf{r})^{1/3}}{1 + 3\beta X(\mathbf{r}) \sinh^{-1}(X(\mathbf{r}))} \quad (\text{A.49})$$

avec

$$X(\mathbf{r}) = \left| \frac{\nabla \rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})^{4/3}} \right|. \quad (\text{A.50})$$

La forme finale du potentiel d'échange ayant le bon comportement asymptotique est alors

$$V^x(\mathbf{r}) = \gamma V_{LDA}^x(\mathbf{r}) - \beta GC(\mathbf{r}) \quad (\text{A.51})$$

où γ et β sont optimisés de façon à trouver un potentiel d'ionisation coïncidant avec le potentiel expérimental du système considéré [Abu-samha et Madsen 2009]. La partie $GC(\mathbf{r})$ du potentiel vérifie $GC(r \rightarrow \infty) = -1/r$ et assure donc le bon comportement asymptotique de $V^x(\mathbf{r})$.

I. 3. b Introduction de la corrélation et fonctionnelles hybrides

La description complète mais toujours approchée de l'échange et de la corrélation électronique est obtenue en combinant une fonctionnelle d'échange et une fonctionnelle de corrélation. Pour l'énergie de corrélation, des valeurs précises sont disponibles via les calculs de Monte Carlo quantique effectués par Ceperley [Ceperley 1978] et par Ceperley et Alder [Ceperley et Alder 1980], dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. Ces approches sont généralement basées sur le gaz d'électrons libres, comme de LDA, et diverses paramétrisations peuvent être appliquées.

On remarquera que l'on ne traite ici que des énergies d'échange corrélation. En effet, de même que dans le terme d'échange dans Hartree-Fock, les potentiels ne sont pas aisés

à extraire car ils dépendent directement des orbitales moléculaires, que l'on cherche elles-mêmes à déterminer...

- **Approximation du gradient généralisé et fonctionnelles semi-locales**

Pour palier aux défauts des méthodes LDA, l'approximation du gradient généralisé introduit des parties non uniformes dans la densité à l'aide des gradients. Ces méthodes sont ainsi appelées méthodes de *fonctionnelles semi-locales*. Une expansion du gradient est généralement valide dans le cas de variations lentes de densités

$$E_{GGA}^{xc}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon^{xc}(\rho, \nabla\rho)\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (\text{A.52})$$

Les fonctionnelles GGA améliorent l'énergie totale, qui est sous-estimée dans le cas de la LDA, mais ne parviennent pas à bien reproduire l'énergie d'échange. Des fonctionnelles prenant en compte la seconde dérivée (meta-GGA) donnent des résultats d'énergie totale plus précis encore ; elles sont construites de la même façon que les fonctionnelles GGA, mais elles sont plus difficiles à mettre en place numériquement et demandent un temps de calcul important.

D'autre part, la méthode Hartree-Fock traite correctement l'énergie d'échange, d'où le développement de méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA :

$$E^{hyb}[\rho] = (1 - c_x)E_{DFT}^x + c_x E_{HF}^x + E_{DFT}^c \quad (\text{A.53})$$

où E_{DFT} est une fonctionnelle de densité locale (LDA) ou semi-locale (GGA). La majorité des paramétrisations s'accorde à dire que la meilleure proportion d'échange Hartree-Fock est autour de 20-25%. Ces fonctionnelles donnent de bonnes énergies et améliorent grandement l'énergie d'échange. La partie asymptotique n'est toujours pas coulombienne mais cela peut être corrigé *a posteriori*.

Les fonctionnelles hybrides peuvent prendre des formes parfois complexes. De manière à simplifier les notations, la convention est de noter les fonctionnelles du nom de leurs auteurs. La fonctionnelle d'échange électronique développée par Axel Becke en 1988 est alors notée B88 [Becke 1988]. Dans le cas où plusieurs auteurs sont impliqués dans le développement, les initiales de ceux-ci sont utilisées pour symboliser la fonctionnelle. La fonctionnelle de corrélation LYP est ainsi nommée du nom de ses trois auteurs Lee, Yang et Parr [Lee *et al.* 1988].

B3LYP est actuellement la fonctionnelle la plus employée en théorie DFT. Il s'agit d'une fonctionnelle hybride obtenue par combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange et de corrélation GGA et de l'échange Hartree-Fock. B3LYP signifie Becke – 3 paramètres – Lee, Yang, Parr [Becke 1993] et est écrite comme :

$$E_{B3LYP}^{xc} = E_{LDA}^{xc} + a_0(E_{HF}^x - E_{LDA}^x) + a_x(E_{GGA}^x - E_{LDA}^x) + a_c(E_{GGA}^c - E_{LDA}^c). \quad (\text{A.54})$$

Cette méthode emploie donc les fonctionnelles issues de l'approximation du gradient généralisé B88 pour la fonctionnelle d'échange E_{GGA}^x , LYP pour la fonctionnelle de corrélation E_{GGA}^c , ainsi que 3 paramètres ajustés afin de reproduire les valeurs des énergies d'atomisation. Dans le présent travail, nous avons généralement opté pour cette fonctionnelle dès lors que nous avons fait des calculs DFT.

II Méthodes pour les états excités

II. 1 TDDFT

La TDDFT (*Time Dependent Density Functional Theory*) étend le domaine d'application de la DFT aux problèmes non stationnaires. Cette méthode est basée sur deux théorèmes similaires aux théorèmes de Hohenberg et Kohn développés pour la DFT. Ces théorèmes appelés théorèmes de Runge-Gross permettent d'écrire l'équation de Schrödinger dépendante du temps (TDSE) en termes de densité électronique.

II. 1. a Système de Kohn-Sham dépendant du temps

Le théorème d'existence de Runge-Gross montre qu'il existe une correspondance unique entre la densité dépendante du temps $\rho(t)$ et le potentiel externe dépendant du temps. Cependant, c'est le second théorème qui nous donne un moyen pratique de calculer la densité dépendante du temps. Le principal résultat du second théorème est l'engendrement des équations de Kohn-Sham dépendantes du temps :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{A.55})$$

qui peuvent être développées en supposant l'existence d'un potentiel $V_{eff}(\mathbf{r}, t)$ pour un système à particules indépendantes dans lequel les orbitales $\Psi(\mathbf{r}, t)$ donneront la même densité de charge $\rho(\mathbf{r}, t)$ que le système en interaction. Ce potentiel a la forme

$$V_{eff}(\mathbf{r}, t) = V(t) + V_{SCF}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{A.56})$$

où $V(t)$ est un champ perturbatif. Le potentiel auto-cohérent est défini comme

$$V_{SCF}(\mathbf{r}, t) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V^{xc}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{A.57})$$

où $V^{xc}(\mathbf{r}, t)$ est le potentiel d'échange-corrélation défini par la dérivée de l'action d'échange-corrélation A^{xc}

$$V^{xc}[\rho](\mathbf{r}, t) = \frac{\delta A^{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} \approx \frac{\delta E^{xc}}{\delta \rho_t(\mathbf{r})} = V^{xc}[\rho_t](\mathbf{r}). \quad (\text{A.58})$$

Ici la fonctionnelle A^{xc} est inconnue ; elle est alors approximée par E^{xc} , la fonctionnelle d'échange-corrélation de la théorie de Kohn-Sham dépendante du temps, qui est fonction de ρ_t dans l'espace pour un t fixé. Cette approximation locale dans le temps est généralement connue comme l'approximation adiabatique et est pertinente dans le cas d'états faiblement excités.

II. 1. b Réponse linéaire

En 1995 [Casida 1995] introduit les équations de réponse linéaire, qui permettent de convertir un problème de réponse optique en un système aux valeurs propres. La méthode de réponse linéaire étant une approche perturbative, elle nécessite un hamiltonien initial qui sera l'hamiltonien de Kohn-Sham. Pour un système initialement dans l'état fondamental, l'effet d'une perturbation $\delta V(t)$ introduite dans l'hamiltonien de Kohn-Sham (aussi bien que dans celui d'Hartree-Fock) est au premier ordre :

$$\delta V_{eff}(\mathbf{r}, t) = \delta V(t) + \delta V_{SCF}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{A.59})$$

où $\delta V_{SCF}(\mathbf{r}, t)$ est la réponse linéaire du champ auto-consistant provenant du changement de densité dans le temps. Cette dernière s'écrit, après transformation de Fourier :

$$\delta \rho(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{ai} \delta P_{ai}(\omega) \Psi_a(\mathbf{r}) \Psi_i^*(\mathbf{r}) + \sum_{ia} \delta P_{ia}(\omega) \Psi_i(\mathbf{r}) \Psi_a^*(\mathbf{r}) \quad (\text{A.60})$$

où δP_{st} est la réponse linéaire de la matrice densité de Kohn-Sham dans la base des orbitales moléculaires non perturbées. Nous utilisons ici la convention usuelle pour nommer les orbitales moléculaires (i, j pour occupées ; a, b pour virtuelles ; s, t pour les orbitales en général). En utilisant les résultats généraux de la théorie des perturbations dépendante du temps, on peut écrire la réponse linéaire de la matrice densité au champ appliqué

$$\delta P_{st} = \frac{\Delta n_{st}}{(\epsilon_s - \epsilon_t) - \omega} \delta V_{st}^{eff}(\omega) \quad (\text{A.61})$$

où Δn_{st} est la différence dans le nombre d'occupation (1 pour $st = ai$ et -1 pour $st = ia$). Cette dernière équation est compliquée du fait que le potentiel δV_{SCF} dépend de la réponse de la matrice densité

$$\delta V_{st}^{SCF}(\omega) = \sum_{bj} K_{st,bj}(\omega) \delta P_{bj}(\omega) + \sum_{jb} K_{st,jb}(\omega) \delta P_{jb}(\omega) \quad (\text{A.62})$$

où la matrice de couplage \mathbf{K} sera définie plus tard. En injectant les équations (A.59) et (A.62) dans (A.61) on obtient

$$\left[\begin{pmatrix} \mathbf{A}(\omega) & \mathbf{B}(\omega) \\ \mathbf{B}^*(\omega) & \mathbf{A}^*(\omega) \end{pmatrix} - \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \delta P \\ \delta P^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\delta V \\ -\delta V^* \end{pmatrix} \quad (\text{A.63})$$

où les matrices \mathbf{A} et \mathbf{B} sont définies comme

$$A_{ai,bj} = \delta_{ab}\delta_{ij}(\epsilon_a - \epsilon_i) + K_{ai,bj} \quad (\text{A.64})$$

et

$$B_{ai,bj} = K_{ai,jb}. \quad (\text{A.65})$$

La matrice de couplage présente dans (A.62) est aisément déterminée en utilisant les équations (A.57), (A.58) et (A.59), et est donnée par :

$$K_{st\sigma,uv\tau} = \frac{\partial V_{st}^{SCF}}{\partial P_{uv}} \quad (\text{A.66})$$

soit :

$$\begin{aligned} K_{st\sigma,uv\tau} = & \langle \Psi_{s\sigma}^*(\mathbf{r}) | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \Psi_{t\sigma}(\mathbf{r}) | \Psi_{v\tau}^*(\mathbf{r}') \Psi_{u\tau}(\mathbf{r}') \rangle \\ & + \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \Psi_{s\sigma}^*(\mathbf{r}) \Psi_{t\sigma} \frac{\delta^2 E^{xc}}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) \delta \rho_{\tau}(\mathbf{r}')} \times \Psi_{v\tau}^*(\mathbf{r}') \Psi_{u\tau}(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (\text{A.67})$$

où σ et τ sont les indices de spin. Ainsi dans l'approximation adiabatique, la matrice de couplage est indépendante de ω et elle est réelle quand les orbitales moléculaires sont elles-mêmes réelles.

Dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, les énergies d'excitation sont déterminées comme les pôles de la fonction de réponse entraînant une valeur nulle des valeurs propres dans l'équation (A.63). Elles peuvent alors être déterminées comme les solutions d'un problème aux valeurs propres non Hermitien :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A}(\omega) & \mathbf{B}(\omega) \\ \mathbf{B}(\omega) & \mathbf{A}(\omega) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X}(\omega) \\ \mathbf{Y}(\omega) \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X}(\omega) \\ \mathbf{Y}(\omega) \end{bmatrix} \quad (\text{A.68})$$

où la notation usuelle $X_{ai} = \delta P_{ai}(\omega)$ et $Y_{ai} = \delta P_{ia}(\omega)$ a été adoptée. Ce problème peut être résolu relativement facilement à l'aide de techniques bien connues dans le cadre des problèmes aux valeurs propres.

II. 2 Interaction de configurations

Si on applique l'approche de Hartree-Fock présentée dans la première partie de cette annexe à l'atome multiélectronique le plus simple (He), on trouve, une énergie d'état fondamental de l'hélium E_{HF} différente de l'énergie $E_0 = -2.903$ u.a. données expérimentalement. On introduit alors l'énergie de corrélation E^c comme la différence de ces énergies

$$E^c = E_0 - E_{HF} \quad (\text{A.69})$$

pour quantifier l'écart obtenu. L'énergie de corrélation est introduite à tout niveau de précision de calcul, pas seulement Hartree-Fock. Cette différence d'énergie traduit la difficulté de traitement variationnel à représenter la corrélation électronique en termes d'une seule configuration électronique (ici $1s^2$ pour l'hélium). Intuitivement, on comprend qu'il soit difficile de représenter la corrélation ($1/r_{12}$ divergent lorsque $r_{12} \rightarrow 0$) ainsi que généralement tous les effets de "pics" (lorsque $1/r \rightarrow \infty$ avec $r \rightarrow 0$), en n'utilisant qu'une seule combinaison de spin-orbitales.

Aussi, l'idée est ici d'obtenir l'énergie électronique de molécules multi-électroniques par diagonalisation de l'hamiltonien dans une base (la plus complète possible) de configurations électroniques. Pour exemple, concernant l'atome d'hélium, on peut introduire en plus de la configuration $1s^2$ d'Hartree-Fock, les configurations $2s^2$, $2p^2$,... Ces configurations interagissent principalement via l'interaction (directe et d'échange) $1/r_{12}$. Cette approche, impliquant diverses configurations électroniques, est alors appelée *interaction de configuration*. Bien que non formelles, on distingue généralement en physique moléculaire deux types de corrélation : la *corrélation statique* produisant l'interaction de configurations d'énergies similaires et la *corrélation dynamique* (via $1/r_{12}$ principalement) de configurations d'énergies plus éloignées.

II. 2. a Construction des configurations et matrice CI

Les approches de type Roothan ne donnent pas seulement une représentation des spin-orbitales occupées, mais aussi une représentation des spin-orbitales inoccupées (d'énergie supérieure), dites *orbitales virtuelles*, par diagonalisation de $FC = SCE$ (A.24). On peut alors construire sur la base de la configuration Hartree-Fock Φ_0 des configurations excitées où une ou plusieurs orbitales occupées sont remplacées par des orbitales virtuelles, $u_a \rightarrow u_r$ on parle de configurations simplement, doublement, triplement,... excitées Φ_a^r , Φ_{ab}^{rs} , Φ_{abc}^{rst} ,... On cherche alors une solution à l'équation de Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi \tag{A.70}$$

sous la forme

$$\Psi = C_0\Phi_0 + \sum_{a,r} C_a^r\Phi_a^r + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} C_{ab}^{rs}\Phi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} C_{abc}^{rst}\Phi_{abc}^{rst} + \dots \tag{A.71}$$

de façon variationnelle, optimisant les coefficients $\{C\}$. Les restrictions $a < b$, $r < s$,... sont là pour ne compter qu'une fois un déterminant donné dans la somme (A.71). Les déterminants excités sont orthonormaux entre eux et avec la configuration de base Φ_0 .

On construit alors simplement la matrice hamiltonien (symétrique)

$$\begin{bmatrix} \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle & 0 & \langle \Phi_0 | H | D \rangle & 0 & 0 & \dots \\ & \langle S | H | S \rangle & \langle S | H | D \rangle & \langle S | H | T \rangle & \langle S | H | Q \rangle & \dots \\ & & \langle D | H | D \rangle & \langle D | H | T \rangle & \langle D | H | Q \rangle & \dots \\ & & & \langle T | H | T \rangle & \langle T | H | Q \rangle & \dots \\ \vdots & & & & \langle Q | H | Q \rangle & \dots \end{bmatrix}. \quad (\text{A.72})$$

Conformément au théorème de Brillouin, les configurations étant bâties sur la configuration de base de Hartree-Fock Φ_0 , $\langle \Phi_0 | H | S \rangle = 0$. Les configurations simplement excitées ne contribuent donc pas à l'amélioration de l'énergie de l'état fondamental ; cependant elles sont bien entendu nécessaires à la description des états simplement et multiplement excités, obtenus par diagonalisation de l'hamiltonien. Aussi, deux configurations ne peuvent interagir ($\langle \Phi_0 | H | T \rangle = \langle S | H | Q \rangle = 0$ par exemple) dès lors qu'elles diffèrent de plus de deux spin-orbitales (car quand bien même $1/r_{12}$ lie des produits de deux spin-orbitales différentes, on aurait alors un recouvrement nul pour le reste des spin-orbitales, sachant qu'au moins une d'entre elles est différente dans le bra et dans le ket).

En utilisant une base de type "single- ζ ", des calculs CI montrent une précision de l'ordre de 10^{-4} u.a. pour l'énergie du niveau fondamental de l'hélium. Le nombre de configurations croît avec la multiplicité d'excitations (seuls sont possibles les simples et doubles excitations dans le cas de l'hélium) et le nombre d'orbitales virtuelles accessibles par ces excitations. La convergence est continue mais relativement faible. Pour améliorer la convergence, il est possible d'optimiser non seulement les coefficients du développement sur les configurations mais aussi les spin-orbitales définissant ces configurations. Plusieurs techniques telles que MCSCF (*Multiconfiguration Self-Consistent Field*) ou encore CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field*) pour les molécules suivent cette idée. Sur la base des calculs MCSCF où CASSCF on peut aussi procéder à des calculs appelés MRCI (*MultiReference Configuration Interaction*) où à partir de chaque configuration, on permet une simple ou double excitation de cette configuration. Cette méthode améliore drastiquement la représentation des états électroniques. Il n'en reste pas moins que les méthodes de type MCSCF, CASSCF et MRCI sont difficiles à mettre en pratique (en regard de la simplicité de la méthode de Hartree-Fock). Dans cette thèse, nous avons mis en œuvre l'approche CIS (*Configuration Interaction Singles*) dans laquelle l'excitation à partir du déterminant Hartree-Fock fondamental est limitée au processus de simple excitation. Ceci dans le but d'obtenir des états où l'électron de valence est excité, alors que le cœur ionique est gelé dans sa configuration initiale Hartree-Fock.

Annexe B

Calcul des intégrales biélectroniques

D'après l'équation (A.17) le terme de potentiel direct \mathcal{V}_H^d de Hartree, s'écrit

$$\mathcal{V}_H^d(\mathbf{r}_2) = \sum_{\mu} \int \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{\mu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (\text{B.1})$$

où $\varphi_{\mu}(\mathbf{r}_1)$ représente l'orbitale moléculaire du système considéré et la sommation s'effectue sur toutes les orbitales occupées. Les orbitales moléculaires sont obtenues comme des combinaisons linéaires de gaussiennes contractées $\{G_{\lambda}(\mathbf{r})\}$

$$\varphi_{\mu}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda=1}^N c_{\lambda}^{\mu} G_{\lambda}(\mathbf{r}) \quad (\text{B.2})$$

où les coefficients $\{c_{\lambda}^{\mu}\}$ sont issus de la résolution de l'équation de Hartree-Fock (HF) ou de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT). On réécrit alors (B.1) comme

$$\mathcal{V}_H^d(\mathbf{r}_2) = \sum_{\mu} \sum_{\lambda} \sum_{\nu} c_{\lambda}^{\mu} c_{\nu}^{\mu} \int G_{\lambda}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} G_{\nu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1. \quad (\text{B.3})$$

Les gaussiennes contractées sont elles mêmes projetées sur une base de gaussiennes dites primitives.

$$G_{\lambda}(\mathbf{r}) = \sum_{\eta} d_{\eta}^{\lambda} \chi_{\eta}(\mathbf{r}) \quad (\text{B.4})$$

si bien que le potentiel de répulsion électronique s'écrit finalement

$$\mathcal{V}_H^d(\mathbf{r}_2) = \underbrace{\sum_{\mu}}_{\text{MO}} \underbrace{\sum_{\lambda} \sum_{\nu}}_{\text{contractées}} c_{\lambda}^{\mu} c_{\nu}^{\mu} \underbrace{\sum_{\eta} \sum_{\theta}}_{\text{primitives}} d_{\eta}^{\lambda} d_{\theta}^{\nu} \underbrace{\int g_{\eta}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} g_{\theta}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1}_I. \quad (\text{B.5})$$

On utilise des gaussiennes cartésiennes, qui centrées sur un noyau A de la molécule s'écrivent

$$\chi(A, \alpha, l, m, n; \mathbf{r}) = (x - x_A)^l (y - y_A)^m (z - z_A)^n e^{-\alpha |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^2} \quad (\text{B.6})$$

où l , m , et n sont des nombres entiers positifs et \mathbf{R}_A repère le noyau A par rapport à l'origine du référentiel choisi. La normalisation des GTO donne

$$N = \left\{ \frac{2^{2(l+m+n)+3/2} \alpha^{l+m+n+3/2}}{(2l-1)!! (2m-1)!! (2n-1)!! \pi^{3/2}} \right\}^{1/2}. \quad (\text{B.7})$$

Il nous faut donc calculer des intégrales du type :

$$I = N_1 N_2 \int \chi(A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1; \mathbf{r}_1) \chi(B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2; \mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 \quad (\text{B.8})$$

qui utilisant la définition de la transformée de Fourier

$$\frac{1}{|\mathbf{r}|} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{d\mathbf{k}}{k^2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{B.9})$$

peuvent se réécrire

$$I = \frac{N_1 N_2}{2\pi^2} \int \frac{d\mathbf{k}}{k^2} \int \chi(A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1; \mathbf{r}_1) \chi(B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2; \mathbf{r}_1) e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_1. \quad (\text{B.10})$$

Une propriété fondamentale des GTO est que le produit de deux gaussiennes est une nouvelle gaussienne centrée en un point intermédiaire P , selon

$$\exp \left[-\alpha_1 (\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)^2 \right] \exp \left[-\alpha_2 (\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)^2 \right] = \exp \left[\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|^2 \right] \exp \left[-(\alpha_1 + \alpha_2) \mathbf{R}^2 \right] \quad (\text{B.11})$$

où

$$\mathbf{R}_P = \frac{1}{\alpha_1 + \alpha_2} (\alpha_1 \mathbf{R}_A + \alpha_2 \mathbf{R}_B) \quad \text{et} \quad \mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{R}_P. \quad (\text{B.12})$$

On a alors :

$$\begin{aligned} \chi(A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1; \mathbf{r}_1) \chi(B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2; \mathbf{r}_1) &= e^{-\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} |\mathbf{AB}|^2} e^{-(\alpha_1 + \alpha_2) |\mathbf{R}|^2} \\ &\times (x - x_A)^{l_1} (x - x_B)^{l_2} (y - y_A)^{m_1} (y - y_B)^{m_2} (z - z_A)^{n_1} (z - z_B)^{n_2}. \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

On utilise de plus le développement binomial

$$(x - x_A)^{l_1} = \sum_i^{l_1} \binom{l_1}{i} (-x_A)^{l_1 - i} x^i \quad (\text{B.14})$$

ou plutôt, de façon à faire intervenir des coordonnées (X, Y, Z) de \mathbf{R} ,

$$(x - x_A)^{l_1} = \left[\underbrace{(x - x_P)}_X + \underbrace{(x_P - x_A)}_{PA_x} \right]^{l_1} = \sum_i^{l_1} \binom{l_1}{i} P A_x^{l_1 - i} X^i. \quad (\text{B.15})$$

De la même façon pour $(x - x_B)^{l_2}$

$$(x - x_B)^{l_2} = [(x - x_P) + (x_P - x_B)]^{l_2} = \sum_j^{l_2} \binom{l_2}{j} P B_x^{l_2-j} X^j \quad (\text{B.16})$$

où

$$\mathbf{PA} = \mathbf{R}_P - \mathbf{R}_A \quad \text{et} \quad \mathbf{PB} = \mathbf{R}_P - \mathbf{R}_B. \quad (\text{B.17})$$

On obtient donc pour le produit $(x - x_A)^{l_1}(x - x_B)^{l_2}$

$$(x - x_A)^{l_1}(x - x_B)^{l_2} = \sum_l^{l_1+l_2} f_l(l_1, l_2, P A_x, P B_x) X^l \quad (\text{B.18})$$

avec

$$f_l(l_1, l_2, P A_x, P B_x) = \sum_i^{l_1} \sum_{\substack{j \\ i+j=l}}^{l_2} \binom{l_1}{i} \binom{l_2}{j} P A_x^{l_1-i} P B_x^{l_2-j}. \quad (\text{B.19})$$

Procédant de même pour y et z , le produit de deux gaussiennes peut alors s'écrire

$$\begin{aligned} \chi(A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1; \mathbf{r}) \chi(B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2; \mathbf{r}) &= e^{-\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} |\mathbf{AB}|^2} \\ &\times \sum_l^{l_1+l_2} f_l(l_1, l_2, P A_x, P B_x) X^l e^{-(\alpha_1 + \alpha_2) X^2} \\ &\times \sum_m^{m_1+m_2} f_m(m_1, m_2, P A_y, P B_y) Y^m e^{-(\alpha_1 + \alpha_2) Y^2} \\ &\times \sum_n^{n_1+n_2} f_n(n_1, n_2, P A_z, P B_z) Z^n e^{-(\alpha_1 + \alpha_2) Z^2}. \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

Insérant désormais le produit gaussien (B.20) dans l'intégrale (B.10) :

$$\begin{aligned} I &= \frac{N_1 N_2}{2\pi^2} e^{-\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} |\mathbf{AB}|^2} \int \frac{d\mathbf{k}}{k^2} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_2} \int dx_1 e^{ik_x x_1} \sum_l^{l_1+l_2} f_l(l_1, l_2, P A_x, P B_x) X^l e^{-(\alpha_1 + \alpha_2) X^2} \\ &\times \int dy_1 e^{ik_y y_1} \sum_m^{m_1+m_2} f_m(m_1, m_2, P A_y, P B_y) Y^m e^{-(\alpha_1 + \alpha_2) Y^2} \\ &\times \int dz_1 e^{ik_z z_1} \sum_n^{n_1+n_2} f_n(n_1, n_2, P A_z, P B_z) Z^n e^{-(\alpha_1 + \alpha_2) Z^2}. \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

On s'intéresse maintenant à l'intégrale sur x_1 que l'on nommera I_{x_1}

$$\begin{aligned}
 I_{x_1} &= \int dx_1 e^{ik_x x_1} \sum_l^{l_1+l_2} f_l(l_1, l_2, PA_x, PB_x) X^l e^{-(\alpha_1+\alpha_2)X^2} \\
 &= \sum_l^{l_1+l_2} f_l(l_1, l_2, PA_x, PB_x) \int dx_1 e^{ik_x x_1} (x_1 - x_P)^l e^{-(\alpha_1+\alpha_2)(x_1-x_P)^2} \\
 &= \sum_l^{l_1+l_2} f_l(l_1, l_2, PA_x, PB_x) e^{ik_x p_x} \int d(x_1 - x_P) e^{ik_x(x_1-x_P)} (x_1 - x_P)^l e^{-(\alpha_1+\alpha_2)(x_1-x_P)^2}.
 \end{aligned} \tag{B.22}$$

L'intégrale sur x_1 est alors définie en fonction des polynômes d'Hermite H_n en utilisant :

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{ixy} x^n e^{-ax^2} dx = i^n \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{a}}\right)^n H_n\left(\frac{y}{2\sqrt{a}}\right) \exp\left(-\frac{y^2}{4a}\right) \tag{B.23}$$

I_{x_1} devient alors :

$$I_{x_1} = \sum_l^{l_1+l_2} f_l(l_1, l_2, PA_x, PB_x) e^{ik_x p_x} (i)^l \left(\frac{\pi}{\alpha_1 + \alpha_2}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{\alpha_1 + \alpha_2}}\right)^l H_l\left(\frac{k_x}{2\sqrt{\alpha_1 + \alpha_2}}\right) e^{-\frac{k_x^2}{4(\alpha_1 + \alpha_2)}}. \tag{B.24}$$

Utilisant alors le développement de Taylor des polynômes d'Hermite

$$H_n(z) = n! \sum_i^{[n/2]} \frac{(-1)^i (2z)^{n-2i}}{i! (n-2i)!} \tag{B.25}$$

où $[n/2] \in \mathbb{N}$, on obtient :

$$\begin{aligned}
 I_{x_1} &= \sum_l^{l_1+l_2} \sum_u^{[l/2]} l!(i)^l f_l(l_1, l_2, PA_x, PB_x) e^{ik_x p_x} \left(\frac{\pi}{\alpha_1 + \alpha_2}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{\alpha_1 + \alpha_2}}\right)^l \\
 &\quad \times e^{\frac{k_x^2}{4(\alpha_1 + \alpha_2)}} \frac{(-1)^u (k_x/\sqrt{\alpha_1 + \alpha_2})^{(l-2u)}}{u!(l-2u)!}.
 \end{aligned} \tag{B.26}$$

Remplaçant maintenant le résultat de l'intégrale I_{x_1} (B.26) dans l'intégrale I , et procédant de même pour y_1 et z_1 , on a alors :

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{N_1 N_2}{2\pi^2} e^{\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} |\mathbf{AB}|^2} \int \frac{d\mathbf{k}}{k^2} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2} \\
 &\sum_l^{l_1+l_2} \sum_u^{[l/2]} l! i^l \left(\frac{\pi}{\alpha_1 + \alpha_2} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{\alpha_1 + \alpha_2}} \right)^l f_l e^{ik_x p_x} e^{\frac{-k_x^2}{4(\alpha_1 + \alpha_2)}} \frac{(-1)^u (k_x / \sqrt{\alpha_1 + \alpha_2})^{l-2u}}{u!(l-2u)!} \\
 &\sum_m^{m_1+m_2} \sum_r^{[m/2]} m! i^m \left(\frac{\pi}{\alpha_1 + \alpha_2} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{\alpha_1 + \alpha_2}} \right)^m f_m e^{ik_y p_y} e^{\frac{-k_y^2}{4(\alpha_1 + \alpha_2)}} \frac{(-1)^r (k_y / \sqrt{\alpha_1 + \alpha_2})^{m-2r}}{r!(m-2r)!} \\
 &\sum_n^{n_1+n_2} \sum_s^{[n/2]} n! i^n \left(\frac{\pi}{\alpha_1 + \alpha_2} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{\alpha_1 + \alpha_2}} \right)^n f_n e^{ik_z p_z} e^{\frac{-k_z^2}{4(\alpha_1 + \alpha_2)}} \frac{(-1)^s (k_z / \sqrt{\alpha_1 + \alpha_2})^{n-2s}}{s!(n-2s)!}.
 \end{aligned} \tag{B.27}$$

Regroupant tous les termes afin d'isoler l'intégrale sur \mathbf{k}

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{N_1 N_2}{2\pi^2} e^{\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} |\mathbf{AB}|^2} \left(\frac{\pi}{\alpha_1 + \alpha_2} \right)^{3/2} \sum_l^{l_1+l_2} \sum_m^{m_1+m_2} \sum_n^{n_1+n_2} \sum_u^{[l/2]} \sum_r^{[m/2]} \sum_s^{[n/2]} l! m! n! \\
 &i^{l+m+n} \left(\frac{1}{2\sqrt{\alpha_1 + \alpha_2}} \right)^{l+m+n} f_l(l_1, l_2, PA_x, PB_x) f_m(m_1, m_2, PA_y, PB_y) f_n(n_1, n_2, PA_z, PB_z) \\
 &\frac{(-1)^{(u+r+s)} \left(\frac{1}{\sqrt{\alpha_1 + \alpha_2}} \right)^{[l+m+n-2(u+r+s)]}}{u! r! s! (l-2u)! (m-2r)! (n-2s)!} \int \frac{d\mathbf{k}}{k^2} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}} e^{\frac{k^2}{4(\alpha_1 + \alpha_2)}} k_x^{(l-2u)} k_y^{(m-2r)} k_z^{(n-2s)}.
 \end{aligned} \tag{B.28}$$

Soit I_k l'intégrale sur \mathbf{k} ,

$$\begin{aligned}
 I_k &= \int \frac{d\mathbf{k}}{k^2} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}} e^{\frac{k^2}{4(\alpha_1 + \alpha_2)}} k_x^{(l-2u)} k_y^{(m-2r)} k_z^{(n-2s)} \\
 &= \iiint dk_x dk_y dk_z e^{ik_x(p_x - x_2)} e^{ik_y(p_y - y_2)} e^{ik_z(p_z - z_2)} \frac{1}{k^2} e^{\frac{-k^2}{4(\alpha_1 + \alpha_2)}} k_x^{l-2u} k_y^{m-2r} k_z^{n-2s}.
 \end{aligned} \tag{B.29}$$

Sachant que

$$e^{x^2} = 2x^2 \int_0^1 dS \ S^{-3} e^{-x^2/S^2}, \tag{B.30}$$

on peut ainsi éliminer le terme en $1/k^2$ dans (B.29), ce qui nous donne

$$\begin{aligned}
 I_k = \frac{1}{2(\alpha_1 + \alpha_2)} \int_0^1 dS \ S^{-3} \int dk_x \ k_x^{l-2u} e^{-\frac{k_x^2}{S^2 4(\alpha_1 + \alpha_2)}} e^{ik_x(p_x - x_2)} \\
 \int dk_y \ k_y^{m-2r} e^{-\frac{k_y^2}{S^2 4(\alpha_1 + \alpha_2)}} e^{ik_y(p_y - y_2)} \\
 \int dk_z \ k_z^{n-2s} e^{-\frac{k_z^2}{S^2 4(\alpha_1 + \alpha_2)}} e^{ik_z(p_z - z_2)}.
 \end{aligned} \tag{B.31}$$

Utilisant à nouveau la définition des polynômes d'Hermite selon (B.23), on obtient

$$\begin{aligned}
 I_k = \frac{1}{2(\alpha_1 + \alpha_2)} \int_0^1 dS S^{-3} \\
 \times \left[i^{l-2u} \sqrt{\pi S^2 4(\alpha_1 + \alpha_2)} (S\sqrt{\alpha_1 + \alpha_2})^{l-2u} H_{l-2u}(p_x - x_2) S\sqrt{\alpha_1 + \alpha_2} e^{-(p_x - x_2)^2 S^2 (\alpha_1 + \alpha_2)} \right] \\
 \times \left[i^{m-2r} \sqrt{\pi S^2 4(\alpha_1 + \alpha_2)} (S\sqrt{\alpha_1 + \alpha_2})^{m-2r} H_{m-2r}(p_y - y_2) S\sqrt{\alpha_1 + \alpha_2} e^{-(p_y - y_2)^2 S^2 (\alpha_1 + \alpha_2)} \right] \\
 \times \left[i^{n-2s} \sqrt{\pi S^2 4(\alpha_1 + \alpha_2)} (S\sqrt{\alpha_1 + \alpha_2})^{n-2s} H_{n-2s}(p_z - z_2) S\sqrt{\alpha_1 + \alpha_2} e^{-(p_z - z_2)^2 S^2 (\alpha_1 + \alpha_2)} \right].
 \end{aligned} \tag{B.32}$$

Après quelques manipulations et utilisant de nouveau le développement de Taylor des polynômes d'Hermite (B.25), nous obtenons la version finale qui est implémentée dans notre programme :

$$\begin{aligned}
 I = \frac{2\pi N_1 N_2}{\alpha_1 \alpha_2} e^{-\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} |\mathbf{AB}|^2} \\
 \sum_l^{l_1 + l_2} \sum_u^{[l/2]} \sum_{l'}^{\frac{l-2u}{2}} i^{2(l-u)} (-1)^{u+l'} \frac{l!}{u! l'! (l-2u-2l')!} (p_x - x_2)^{l-2u-2l'} (\alpha_1 + \alpha_2)^{-(u+l')} 2^{-2(u+l')} \\
 f_l(l_1, l_2, PA_x, PB_x) \\
 \sum_m^{m_1 + m_2} \sum_r^{[m/2]} \sum_{m'}^{\frac{m-2r}{2}} i^{2(m-r)} (-1)^{r+m'} \frac{m!}{r! m'! (m-2r-2m')!} (p_y - y_2)^{m-2r-2m'} (\alpha_1 + \alpha_2)^{-(r+m')} 2^{-2(r+m')} \\
 f_m(m_1, m_2, PA_y, PB_y) \\
 \sum_n^{n_1 + n_2} \sum_s^{[n/2]} \sum_{n'}^{\frac{n-2s}{2}} i^{2(n-s)} (-1)^{s+n'} \frac{n!}{s! n'! (n-2s-2n')!} (p_z - z_2)^{n-2s-2n'} (\alpha_1 + \alpha_2)^{-(s+n')} 2^{-2(s+n')} \\
 f_n(n_1, n_2, PA_z, PB_z) \\
 \int_0^1 dS \exp \left(-S^2 (\alpha_1 + \alpha_2) [(x_P - x_2)^2 + (y_P - y_2)^2 + (z_P - z_2)^2] \right) \\
 S^{2(l+m+n) - 4(u+r+s) - 2(l'+m'+n')}.
 \end{aligned} \tag{B.33}$$

L'intégrale de type $\int_0^1 dx x^b e^{-ax^2}$ est calculée numériquement pour des petites valeurs de a en utilisant la méthode de quadrature de Gauss-Legendre. Dans le cas des $a > 20$ on peut approximer cette intégrale par

$$\int_0^1 dx x^b e^{-ax^2} \approx \int_0^\infty dx x^b e^{-ax^2} \quad (\text{B.34})$$

dont le résultat est bien connu et permet d'éviter la quadrature, gourmande en temps de calcul

$$\int_0^\infty dx x^b e^{-ax} = \frac{1}{2} a^{-\frac{b+1}{2}} \Gamma\left(\frac{b+1}{2}\right). \quad (\text{B.35})$$

Bibliographie

- M. Abramowitz et I. A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions : With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. Applied mathematics series. Dover Publications, 1965.
- R. Abrines et I. C. Percival. Classical theory of charge transfer and ionization of hydrogen atoms by protons. *Proceedings of the Physical Society*, 88(4) :861–872, 1966.
- M. Abu-samha et L. B. Madsen. Theory of strong-field ionization of aligned CO₂. *Phys. Rev. A*, 80 :023401, 2009.
- M V Ammosov, N B Delone, et V P Krainov. Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field. *Sov. Phys.—JETP*, 64(1191) :4, 1986.
- M. Y. Amusia, N. A. Cherepkov, et L. V. Chernysheva. Cross section for the photoionization of noble-gas atoms with allowance for multielectron correlations. *Zh. Eksp. Teor. Fiz*, 60 :160–174, 1971.
- D. Azoury, O. Kneller, S. Rozen, B.D. Bruner, A. Clergerie, Y. Mairesse, B. Fabre, B. Pons, N. Dudovich, et M. Krüger. Electronic wavefunctions probed by all-optical attosecond interferometry. *Nature Photonics*, 13(1) :54–59, 2019.
- C. Backx et M. J. Van der Wiel. Electron-ion coincidence measurements of CH₄. *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, 8(18) :3020–3033, 1975.
- S. Baker, J. S. Robinson, C. A. Haworth, H. Teng, R. A. Smith, C. C. Chirila, M. Lein, J. W. G. Tisch, et J. P. Marangos. Probing Proton Dynamics in Molecules on an Attosecond Time Scale. *Science*, 312(5772) :424–427, 2006.
- M. S. Banna, B. H. McQuaide, R. Malutzki, et V. Schmidt. The photoelectron spectrum of water in the 30 to 140 eV photon energy range. *The Journal of Chemical Physics*, 84(9) :4739–4744, 1986.
- S. Bauch, L. K. Sørensen, et L. B. Madsen. Time-dependent generalized-active-space configuration-interaction approach to photoionization dynamics of atoms and molecules. *Physical Review A*, 90(6) :062508, 2014.

- D. Baykusheva et H. J. Wörner. Theory of attosecond delays in molecular photoionization. *The Journal of chemical physics*, 146(12) :124306, 2017.
- Z. Bačić et J. C. Light. Theoretical methods for rovibrational states of floppy molecules. *Annual Review of Physical Chemistry*, 40(1) :469–498, 1989.
- S. Beaulieu, A. Comby, A. Clergerie, J. Caillat, D. Descamps, N. Dudovich, B. Fabre, R. Géneaux, F. Légaré, S. Petit, et al. Attosecond-resolved photoionization of chiral molecules. *Science*, 358(6368) :1288–1294, 2017.
- A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6) :3098–3100, 1988.
- A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7) :5648–5652, 1993.
- U. Becker. Complete photoionisation experiments. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 96(1-3) :105–115, 1998.
- H. A. Bethe et E. E. Salpeter. *Quantum mechanics of one-and two-electron atoms*. Springer Science & Business Media, 2012.
- D. Bohm. A Suggested Interpretation of the Quantum Theory in Terms of “Hidden” Variables. I. *Physical Review*, 85(2) :166–179, 1952.
- P. Botheron et B. Pons. One-electron atom in a strong and short laser pulse : Comparison of classical and quantum descriptions. *Physical Review A*, 80(2), 2009.
- P. Botheron et B. Pons. Self-consistent Bohmian description of strong field-driven electron dynamics. *Physical Review A*, 82(2), 2010.
- P. Botheron. *Approches classique, quantique et bohmiennne de la dynamique électronique de systèmes atomiques en champ fort*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 1970-2013, France, 2010.
- S. F. Boys. Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 200(1063) :542–554, 1950.
- T. Brabec, M. Y. Ivanov, et P. B. Corkum. Coulomb focusing in intense field atomic processes. *Physical Review A*, 54(4) :R2551–R2554, 1996.
- B. Bransden et C. Joachain. *Physics of Atoms and Molecules (Second Edition)*. Prentice Hall Pearson, 2003.

- M. Braunstein, V. McKoy, L. E. Machado, L. M. Brescansin, et M. A. P. Lima. Studies of the photoionization cross sections of CH_4 . *The Journal of Chemical Physics*, 89(5) :2998–3001, 1988.
- M. Brosolo et P. Decleva. Variational approach to continuum orbitals in a spline basis : An application to H_2^+ photoionization. *Chemical Physics*, 159(2) :185–196, 1992.
- K. Burnett, V. C. Reed, J. Cooper, et P. L. Knight. Calculation of the background emitted during high-harmonic generation. *Physical Review A*, 45(5) :3347–3349, 1992.
- G. R. Burton, W. F. Chan, G. Cooper, et C. E. Biron. Absolute oscillator strengths for photoabsorption (6–360 eV) and ionic photofragmentation (10–80 eV) of methanol. *Chemical Physics*, 167(3) :349–367, 1992.
- J. Caillat, J. Zanghellini, M. Kitzler, O. Koch, W. Kreuzer, et A. Scrinzi. Correlated multielectron systems in strong laser fields : A multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock approach. *Physical Review A*, 71(1) :012712, 2005.
- S. Carter et N. C. Handy. A variational method for the calculation of vibrational levels of any triatomic molecule. *Molecular Physics*, 47(6) :1445–1455, 1982.
- M. E. Casida. *Time-Dependent Density Functional Response Theory for Molecules*, pages 155–192. 1995.
- CCCBDB. Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database 101, 2002. type : dataset.
- D. M. Ceperley et B. J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Physical Review Letters*, 45(7) :566–569, 1980.
- D. Ceperley. Ground state of the fermion one-component plasma : A Monte Carlo study in two and three dimensions. *Physical Review B*, 18(7) :3126–3138, 1978.
- A. Chacon, M. Lein, et C. Ruiz. Asymmetry of wigner’s time delay in a small molecule. *Phys. Rev. A*, 89 :053427, 2014.
- F. M. Chapman et E. F. Hayes. Molecular photoionization. II. Photoelectron angular distributions. *The Journal of Chemical Physics*, 67(7) :2974–2980, 1977.
- R. Cireasa, A. E. Boguslavskiy, B. Pons, M. C. H. Wong, D. Descamps, S. Petit, H. Ruf, N. Thiré, A. Ferré, J. Suarez, J. Higuete, B. E. Schmidt, A. F. Alharbi, F. Légaré, V. Blanchet, B. Fabre, S. Patchkovskii, O. Smirnova, Y. Mairesse, et V. R. Bhardwaj. Probing molecular chirality on a sub-femtosecond timescale. *Nature Physics*, 11(8) :654–658, 2015.

- F. Cloux, B. Fabre, et B. Pons. Semiclassical description of high-order-harmonic spectroscopy of the cooper minimum in krypton. *Phys. Rev. A*, 91 :023415, 2015.
- C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, et F. Laloë. *Mécanique quantique*. Hermann, 1980.
- A. Comby, S. Beaulieu, M. Boggio-Pasqua, D. Descamps, F. Légaré, L. Nahon, S. Petit, B. Pons, B. Fabre, Y. Mairesse, et V. Blanchet. Relaxation Dynamics in Photoexcited Chiral Molecules Studied by Time-Resolved Photoelectron Circular Dichroism : Toward Chiral Femtochemistry. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(22) :4514–4519, 2016.
- A. Comby, E. Bloch, C. M. M. Bond, D. Descamps, J. Miles, S. Petit, S. Rozen, J. B. Greenwood, V. Blanchet, et Y. Mairesse. Real-time determination of enantiomeric and isomeric content using photoelectron elliptical dichroism. *Nature Communications*, 9(1), 2018.
- A. Comby. *Dynamiques ultrarapides de molécules chirales en phase gazeuse*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France, 2019.
- G. Cooper, J. E. Anderson, et C. E. Brion. Absolute photoabsorption and photoionization of formaldehyde in the VUV and soft X-ray regions (3–200 eV). *Chemical Physics*, 209(1) :61–77, 1996.
- P. B. Corkum. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization. *Physical Review Letters*, 71(13) :1994–1997, 1993.
- E. Cormier et P. Lambropoulos. Above-threshold ionization spectrum of hydrogen using B-spline functions. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 30(1) :77–91, 1997.
- J. L. Dehmer, D. Dill, et S. Wallace. Shape-Resonance-Enhanced Nuclear-Motion Effects in Molecular Photoionization. *Physical Review Letters*, 43(14) :1005–1008, 1979.
- Ph. V. Demekhin, A. Ehresmann, et V. L. Sukhorukov. Single center method : A computational tool for ionization and electronic excitation studies of molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 134(2) :024113, 2011.
- D. Dill et J. L. Dehmer. Electron-molecule scattering and molecular photoionization using the multiple-scattering method. *The Journal of Chemical Physics*, 61(2) :692–699, 1974.
- K. I. Dimitriou, D. G. Arbó, S. Yoshida, E. Persson, et J. Burgdörfer. Origin of the double-peak structure in the momentum distribution of ionization of hydrogen atoms driven by strong laser fields. *Physical Review A*, 70(6), 2004.

- T. H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 90(2) :1007–1023, 1989.
- A. R. Edmonds. *Angular momentum in quantum mechanics*, volume 4. Princeton university press, 1996.
- D. Eichenauer, N. Grun, et W. Scheid. Classical trajectory calculations for H^+ - H collisions with the Wigner function as initial phase space distribution. *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, 14(20) :3929–3941, 1981.
- L. F. Errea, L. Méndez, B. Pons, A. Riera, et I. Sevilla. Quasifree expansion picture of break-up events : An analysis of ionizing systems. *Phys. Rev. A*, 67 :022716, 2003.
- L. F. Errea, C. Illescas, L. Méndez, B. Pons, A. Riera, et J. Suárez. Accuracy of the classical trajectory monte carlo method for electron capture in Li^{3+} and $Ne^{10+} + H(1s)$ collisions. *Phys. Rev. A*, 70 :052713, 2004.
- L. F. Errea, C. Illescas, L. Méndez, B. Pons, A. Riera, et J. Suárez. Classical and semi-classical treatments of Li^{3+} , $Ne^{10+} + H(1s)$ collisions. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 37(21) :4323–4338, 2004.
- M. Falge, V. Engel, et M. Lein. Vibrational-state and isotope dependence of high-order harmonic generation in water molecules. *Physical Review A*, 81(2), 2010.
- U. Fano. Propensity rules : An analytical approach. *Physical Review A*, 32(1) :617–618, 1985.
- J. P. Farrell, S. Petretti, J. Förster, B. K. McFarland, L. S. Spector, Y. V. Vanne, P. Deleva, P. H. Bucksbaum, A. Saenz, et M. Gühr. Strong Field Ionization to Multiple Electronic States in Water. *Physical Review Letters*, 107(8), 2011.
- F. A. Gianturco, R. R. Lucchese, et N. Sanna. Calculation of low-energy elastic cross sections for electron- CF_4 scattering. *The Journal of Chemical Physics*, 100(9) :6464–6471, 1994.
- F. A. Gianturco et R. R. Lucchese. One-electron resonances and computed cross sections in electron scattering from the benzene molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 108(15) :6144–6159, 1998.
- M. L. Goldberger et K. M. Watson. Concerning the notion of "time interval" in s-matrix theory. *Physical Review*, 127(6) :2284, 1962.

- A. González-Castrillo, A. Palacios, H. Bachau, et F. Martín. Clocking Ultrafast Wave Packet Dynamics in Molecules through UV-Induced Symmetry Breaking. *Physical Review Letters*, 108(6), 2012.
- S. Gozem, A. O. Gunina, T. Ichino, D. L. Osborn, J. F. Stanton, et A. I. Krylov. Photoelectron Wave Function in Photoionization : Plane Wave or Coulomb Wave? *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(22) :4532–4540, 2015.
- D. Guénot, D. Kroon, E. Balogh, E. W. Larsen, M. Kotur, M. Miranda, T. Fordell, P. Johnsson, J. Mauritsson, M. Gisselbrecht, K. Varjù, C. L. Arnold, T. Carette, A. S. Kheifets, E. Lindroth, A. L’Huillier, et J. M. Dahlström. Measurements of relative photoemission time delays in noble gas atoms. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 47(24) :245602, 2014.
- S. Haessler, W. Boutu, M. Stankiewicz, L. J. Frasinski, S. Weber, J. Caillat, R. Taïeb, A. Maquet, P. Breger, P. Monchicourt, B. Carré, et P. Salières. Attosecond chirp-encoded dynamics of light nuclei. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 42(13) :134002, 2009.
- D. J. W. Hardie et R. E. Olson. Charge transfer and ionisation processes involving multiply charged ions in collision with atomic hydrogen. *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, 16(11) :1983–1996, 1983.
- C. Harel et A. Salin. Application of OEDM orbitals to many-electron systems : He²⁺-He collisions. *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, 13(4) :785–798, 1980.
- J. R. Henderson, J. Tennyson, et B. T. Sutcliffe. All the bound vibrational states of H₃⁺ : A reappraisal. *The Journal of Chemical Physics*, 98(9) :7191–7203, 1993.
- J. R. Henderson et J. Tennyson. All the vibrational bound states of H₃⁺. *Chemical Physics Letters*, 173(2-3) :133–138, 1990.
- J. Higuët, H. Ruf, N. Thiré, R. Cireasa, E. Constant, E. Cormier, D. Descamps, E. Mével, S. Petit, B. Pons, Y. Mairesse, et B. Fabre. High-order harmonic spectroscopy of the cooper minimum in argon : Experimental and theoretical study. *Phys. Rev. A*, 83 :053401, 2011.
- D. Hochstuhl et M. Bonitz. Two-photon ionization of helium studied with the multiconfigurational time-dependent Hartree–Fock method. *The Journal of Chemical Physics*, 134(8) :084106, 2011.
- D. Hochstuhl et M. Bonitz. Time-dependent restricted-active-space configuration-interaction method for the photoionization of many-electron atoms. *Physical Review A*, 86(5) :053424, 2012.

- A. R. Hoy et P. R. Bunker. A precise solution of the rotation bending Schrödinger equation for a triatomic molecule with application to the water molecule. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 74(1) :1–8, 1979.
- K-N. Huang, W. R. Johnson, et K. T. Cheng. Theoretical photoionization parameters for the noble gases argon, krypton, and xenon. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 26(1) :33–45, 1981.
- J. Itatani, F. Quéré, G. L. Yudin, M. Yu. Ivanov, F. Krausz, et P. B. Corkum. Attosecond streak camera. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :173903, 2002.
- J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pépin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum, et D. M. Villeneuve. Tomographic imaging of molecular orbitals. *Nature*, 432(7019) :867, 2004.
- C. Jin, J. B. Bertrand, R. R. Lucchese, H. J. Wörner, P. B. Corkum, D. M. Villeneuve, A-T. Le, et C. D. Lin. Intensity dependence of multiple orbital contributions and shape resonance in high-order harmonic generation of aligned N₂ molecules. *Phys. Rev. A*, 85 :013405, 2012.
- W. R. Johnson, C. D. Lin, et K. T. Cheng. Relativistic Random-Phase Approximation. *Physica Scripta*, page 15, 1979.
- W. R. Johnson, C. D. Lin, K. T. Cheng, et C. M. Lee. Relativistic random-phase approximation. *Physica Scripta*, 21(3-4) :409, 1980.
- B. R. Johnson. New numerical methods applied to solving the one-dimensional eigenvalue problem. *J. Chem. Phys.*, 67 :9, 1977.
- B. R. Johnson. The renormalized Numerov method applied to calculating bound states of the coupled-channel Schrödinger equation. *The Journal of Chemical Physics*, 69(10) :4678–4688, 1978.
- H. Z. Jooya, D. A. Telnov, P-C. Li, et S-I. Chu. Exploration of the subcycle multiphoton ionization dynamics and transient electron density structures with Bohmian trajectories. *Physical Review A*, 91(6) :063412, 2015.
- M. K. Kadalbajoo, V. Gupta, et A. Awasthi. A uniformly convergent B-spline collocation method on a nonuniform mesh for singularly perturbed one-dimensional time-dependent linear convection–diffusion problem. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 220(1-2) :271–289, 2008.
- L. V. Keldysh. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *Sov. Phys. JETP*, 20(5) :1307–1314, 1965.

- P. R. Keller, J. W. Taylor, F. A. Grimm, et T. A. Carlson. Angle-resolved photoelectron spectroscopy of formaldehyde and methanol. *Chemical Physics*, 90(1-2) :147–153, 1984.
- A. S. Kheifets. Time delay in valence-shell photoionization of noble-gas atoms. *Physical Review A*, 87(6) :063404, 2013.
- K. Klünder, J. M. Dahlström, M. Gisselbrecht, T. Fordell, M. Swoboda, D. Guénot, P. Johnsson, J. Caillat, J. Mauritsson, A. Maquet, R. Taïeb, et A. L’Huillier. Probing single-photon ionization on the attosecond time scale. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :143002, 2011.
- W. Kohn et L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A) :A1133–A1138, 1965.
- R. Kopold, D. B. Milošević, et W. Becker. Rescattering Processes for Elliptical Polarization : A Quantum Trajectory Analysis. *Physical Review Letters*, 84(17) :3831–3834, 2000.
- P. M. Kraus, B. Mignolet, D. Baykusheva, A. Rupenyan, L. Horný, E. F. Penka, G. Grassi, O. I. Tolstikhin, J. Schneider, F. Jensen, L. B. Madsen, A. D. Bandrauk, F. Remacle, et H. J. Wörner. Measurement and laser control of attosecond charge migration in ionized iodoacetylene. *Science*, 350(6262) :790–795, 2015.
- R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, et J. A. Pople. Self-consistent molecular orbital methods. xx. a basis set for correlated wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 72(1) :650–654, 1980.
- K. C. Kulander. Time-dependent Hartree-Fock theory of multiphoton ionization : Helium. *Physical Review A*, 36(6) :2726–2738, 1987.
- L. D. Landau et E. M. Lifshitz. *Quantum mechanics : non-relativistic theory*, volume 3. Elsevier, 2013.
- R. Latter. Atomic Energy Levels for the Thomas-Fermi and Thomas-Fermi-Dirac Potential. *Physical Review*, 99(2) :510–519, 1955.
- S. Laulan et H. Bachau. Correlation effects in two-photon single and double ionization of helium. *Physical Review A*, 68(1), 2003.
- C. Lavín, M. V. Vega, et A. M. Velasco. Photoionization Cross Sections and Asymmetry Parameters for the Valence Shell of Methanol. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(48) :11913–11919, 2012.

- A-T. Le, T. Morishita, et C. D. Lin. Extraction of the species-dependent dipole amplitude and phase from high-order harmonic spectra in rare-gas atoms. *Physical Review A*, 78(2), 2008.
- A-T. Le, R. R. Lucchese, S. Tonzani, T. Morishita, et C. D. Lin. Quantitative rescattering theory for high-order harmonic generation from molecules. *Physical Review A*, 80(1), 2009.
- A-T. Le, T. Morishita, R. R. Lucchese, et C. D. Lin. Theory of High Harmonic Generation for Probing Time-Resolved Large-Amplitude Molecular Vibrations with Ultrashort Intense Lasers. *Physical Review Letters*, 109(20), 2012.
- C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2) :785–789, 1988.
- M. Lein. Attosecond Probing of Vibrational Dynamics with High-Harmonic Generation. *Physical Review Letters*, 94(5), 2005.
- A. Leredde, A. Cassimi, X. Fléchar, D. Hennecart, H. Jouin, et B. Pons. Atomic-matter-wave diffraction evidenced in low-energy Na^+ +Rb charge-exchange collisions. *Physical Review A*, 85(3), 2012.
- J. Levesque, Y. Mairesse, N. Dudovich, H. Pépin, J-C. Kieffer, P. B. Corkum, et D. M. Villeneuve. Polarization state of high-order harmonic emission from aligned molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :243001, 2007.
- M. Lewenstein, Ph. Balcou, M. Yu. Ivanov, A. L’Huillier, et P. B. Corkum. Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields. *Physical Review A*, 49(3) :2117–2132, 1994.
- A. L’Huillier et Ph. Balcou. High-order harmonic generation in rare gases with a 1-ps 1053-nm laser. *Physical Review Letters*, 70(6) :774–777, 1993.
- W. Li, X. Zhou, R. Lock, S. Patchkovskii, A. Stolow, H. C. Kapteyn, et M. M. Murnane. Time-resolved dynamics in n_2o_4 probed using high harmonic generation. *Science*, 322(5905) :1207–1211, 2008.
- M. Li, J-W. Geng, H. Liu, Y. Deng, C. Wu, L-Y. Peng, Q. Gong, et Y. Liu. Classical-Quantum Correspondence for Above-Threshold Ionization. *Physical Review Letters*, 112(11) :113002, 2014.
- R. R. Lucchese, N. Sanna, A. P. P. Natalense, et F. A. Gianturco. ePoly-Scat User’s Manual. <http://www.chem.tamu.edu/rgroup/lucchese/ePolyScat.E3.manual/manual.html>.

- M. A. Lysaght, H. W. van der Hart, et P. G. Burke. Time-dependent R -matrix theory for ultrafast atomic processes. *Physical Review A*, 79(5), 2009.
- J. J. Macklin, J. D. Kmetec, et C. L. Gordon. High-order harmonic generation using intense femtosecond pulses. *Physical Review Letters*, 70(6) :766–769, 1993.
- T. H. Maiman. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187 :493–494, 1960.
- V. P. Majety, A. Zielinski, et A. Scrinzi. Photoionization of few electron systems : a hybrid coupled channels approach. *New Journal of Physics*, 17(6) :063002, 2015.
- V. P. Majety et A. Scrinzi. Multielectron effects in strong-field ionization of CO₂ : Impact on differential photoelectron spectra. *Physical Review A*, 96(5), 2017.
- L. Malegat, H. Bachau, B. Piraux, et F. Reynal. A novel estimate of the two-photon double-ionization cross section of helium. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 45(17) :175601, 2012.
- J. P. Marangos. Development of high harmonic generation spectroscopy of organic molecules and biomolecules. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 49(13) :132001, 2016.
- C. Marante, M. Klinker, I. Corral, J. González-Vázquez, L. Argenti, et F. Martín. Hybrid-Basis Close-Coupling Interface to Quantum Chemistry Packages for the Treatment of Ionization Problems. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 13(2) :499–514, 2017.
- G. V. Marr et R. M. Holmes. The angular distribution of photoelectrons from CH₄ as a function of photon energy from near threshold to 30 eV. *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, 13(5) :939–943, 1980.
- G. V. Marr et J. B. West. Absolute photoionization cross-section tables for helium, neon, argon, and krypton in the vuv spectral regions. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 18(5) :497 – 508, 1976.
- C. Meinert, J-J. Filippi, L. Nahon, S. V. Hoffmann, L. d’Hendecourt, P. De Marcellus, J. H. Bredehöft, W. H-P. Thiemann, et U. J. Meierhenrich. Photochirogenesis : Photochemical models on the origin of biomolecular homochirality. *Symmetry*, 2(2) :1055–1080, 2010.
- C. Meinert, P. De Marcellus, L. Le Sergeant d’Hendecourt, L. Nahon, N. C. Jones, S. V. Hoffmann, J. H. Bredehöft, et U. J. Meierhenrich. Photochirogenesis : Photochemical models on the absolute asymmetric formation of amino acids in interstellar space. *Physics of life reviews*, 8(3) :307–330, 2011.

- S. Micheau, Z. Chen, A-T. Le, J. Rauschenberger, M. F. Kling, et C. D. Lin. Accurate Retrieval of Target Structures and Laser Parameters of Few-Cycle Pulses from Photoelectron Momentum Spectra. *Physical Review Letters*, 102(7), 2009.
- D. B. Milošević, G. G. Paulus, et W. Becker. Ionization by few-cycle pulses : Tracing the electron orbits. *Physical Review A*, 71(6), 2005.
- M. Monfared, E. Irani, et R. Sadighi-Bonabi. Controlling the multi-electron dynamics in the high harmonic spectrum from N₂O molecule using TDDFT. *The Journal of Chemical Physics*, 148(23) :234303, 2018.
- P. Mulholland et D. Dundas. High-order harmonic generation from highly excited states in acetylene. *Physical Review A*, 97(4) :043428, 2018.
- A. D. Müller, A. N. Artemyev, et P. V. Demekhin. Photoelectron circular dichroism in the multiphoton ionization by short laser pulses. ii. three- and four-photon ionization of fenchone and camphor. *The Journal of Chemical Physics*, 148(21) :214307, 2018.
- L. Nahon, L. Nag, G. A. Garcia, I. Myrgorodska, U. Meierhenrich, S. Beaulieu, V. Wanie, V. Blanchet, R. Géneaux, et I. Powis. Determination of accurate electron chiral asymmetries in fenchone and camphor in the vuv range : sensitivity to isomerism and enantiomeric purity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(18) :12696–12706, 2016.
- M. Ogawa et G. R. Cook. Absorption Coefficients of Methyl, Ethyl, *n* Propyl, and *n* Butyl Alcohols. *The Journal of Chemical Physics*, 28(4) :747–748, 1958.
- N. T. Padial et D. W. Norcross. Parameter-free model of the correlation-polarization potential for electron-molecule collisions. *Physical Review A*, 29(4) :1742–1748, 1984.
- H. Park et R. N. Zare. Molecular-orbital decomposition of the ionization continuum for a diatomic molecule by angle and energy-resolved photoelectron spectroscopy. I. Formalism. *The Journal of Chemical Physics*, 104(12) :4554–4567, 1996.
- J. S. Parker, K. J. Meharg, G. A. McKenna, et K. T. Taylor. Single-ionization of helium at Ti :Sapphire wavelengths : rates and scaling laws. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 40(10) :1729–1743, 2007.
- S. Patchkovskii et H. G. Muller. Simple, accurate, and efficient implementation of 1-electron atomic time-dependent Schrödinger equation in spherical coordinates. *Computer Physics Communications*, 199 :153–169, 2016.
- S. Patchkovskii. Nuclear Dynamics in Polyatomic Molecules and High-Order Harmonic Generation. *Physical Review Letters*, 102(25), 2009.

- P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Augé, Ph. Balcou, H. G. Muller, et P. Agostini. Observation of a train of attosecond pulses from high harmonic generation. *Science*, 292(5522) :1689–1692, 2001.
- S. Petretti, Y. V. Vanne, A. Saenz, A. Castro, et P. Decleva. Alignment-Dependent Ionization of N₂, O₂, and CO₂ in Intense Laser Fields. *Physical Review Letters*, 104(22) :223001, 2010.
- S. Petretti, A. Saenz, A. Castro, et P. Decleva. Water molecules in ultrashort intense laser fields. *Chemical Physics*, 414 :45–52, 2013.
- M. S. Pindzola, D. C. Griffin, et C. Bottcher. Validity of time-dependent Hartree-Fock theory for the multiphoton ionization of atoms. *Physical Review Letters*, 66(18) :2305–2307, 1991.
- B. Pons. Spheroidal close-coupling scheme to describe ionization processes in one-electron diatomic systems. *Physical Review A*, 67(4) :040702, 2003.
- I. Powis. Photoelectron Circular Dichroism in Chiral Molecules. In *Advances in Chemical Physics*, pages 267–329. John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- M. J. Rakovic, D. R. Schultz, P. C. Stancil, et R. K. Janev. On quantum-classical correspondence in classical studies of atomic processes. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 34(22) :4753–4770, 2001.
- H. R. Reiss. Inherent contradictions in the tunneling-multiphoton dichotomy. *Physical Review A*, 75(3), 2007.
- H. R. Reiss. Limits on Tunneling Theories of Strong-Field Ionization. *Physical Review Letters*, 101(4), 2008.
- J. A. Richards et F. P. Larkins. Photoionisation cross section calculations of H₂ and H₂⁺ using numerical continuum wavefunctions. *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, 19(13) :1945–1957, 1986.
- B. Ritchie. Theory of the angular distribution of photoelectrons ejected from optically active molecules and molecular negative ions. *Physical Review A*, 13(4) :1411–1415, 1976.
- M. E. Rose. *Elementary Theory of Angular Momentum*. Courier Corporation, 1995.
- S. Rozen, A. Comby, E. Bloch, S. Beauvarlet, D. Descamps, B. Fabre, S. Petit, V. Blanchet, B. Pons, N. Dudovich, et Y. Mairesse. Controlling Subcycle Optical Chirality in the Photoionization of Chiral Molecules. *Physical Review X*, 9(3), 2019.

-
- P. Salieres. Feynman's Path-Integral Approach for Intense-Laser-Atom Interactions. *Science*, 292(5518) :902–905, 2001.
- J. A. R. Samson et W. C. Stolte. Precision measurements of the total photoionization cross-sections of He, Ne, Ar, Kr, and Xe. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 123(2-3) :265–276, 2002.
- T. Sato et K. L. Ishikawa. Time-dependent multiconfiguration self-consistent-field method based on the occupation-restricted multiple-active-space model for multielectron dynamics in intense laser fields. *Physical Review A*, 91(2) :023417, 2015.
- G. Schaftenaar et J. H. Noordik. Molden : a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. *J. Comput.-Aided Mol. Design*, 13 :123–134, 2000.
- F. Schlaepfer, A. Ludwig, M. Lucchini, L. Kasmi, M. Volkov, L. Gallmann, et U. Keller. Gouy phase shift for annular beam profiles in attosecond experiments. *Opt. Express*, 25(4) :3646–3655, 2017.
- M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, et J. A. Montgomery. General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry*, 14(11) :1347–1363, 1993.
- M. Schultze, M. Fiess, N. Karpowicz, J. Gagnon, M. Korbman, M. Hofstetter, S. Neppl, A. L. Cavalieri, Y. Komninos, Th. Mercouris, C. A. Nicolaides, R. Pazourek, S. Nagele, J. Feist, J. Burgdörfer, A. M. Azeer, R. Ernstorfer, R. Kienberger, U. Kleineberg, E. Goulielmakis, F. Krausz, et V. S. Yakovlev. Delay in Photoemission. *Science*, 328(5986) :1658–1662, 2010.
- K. Schwarz. Optimization of the Statistical Exchange Parameter α for the Free Atoms H through Nb. *Physical Review B*, 5(7) :2466–2468, 1972.
- D. Shafir, Y. Mairesse, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, et N. Dudovich. Atomic wavefunctions probed through strong-field light-matter interaction. *Nature Physics*, 5 :412, 2009.
- D. Shafir, B. Fabre, J. Higuët, H. Soifer, M. Dagan, D. Descamps, E. Mével, S. Petit, H. J. Wörner, B. Pons, N. Dudovich, et Y. Mairesse. Role of the Ionic Potential in High Harmonic Generation. *Physical Review Letters*, 108(20), 2012.
- M. B. Shah, C. McGrath, Clara Illescas, B. Pons, A. Riera, H. Luna, D. S. F. Crothers, S. F. C. O'Rourke, et H. B. Gilbody. Shifts in electron capture to the continuum at low collision energies : Enhanced role of target postcollision interactions. *Physical Review A*, 67(1), 2003.

- J. C. Slater et K. H. Johnson. Self-Consistent-Field X_α Cluster Method for Polyatomic Molecules and Solids. *Physical Review B*, 5(3) :844–853, 1972.
- J. C. Slater. A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Physical Review*, 81(3) :385–390, 1951.
- H. Stapelfeldt et T. Seideman. *Colloquium* : Aligning molecules with strong laser pulses. *Reviews of Modern Physics*, 75(2) :543–557, 2003.
- M. Stener, D. Toffoli, G. Fronzoni, et P. Decleva. Recent advances in molecular photoionization by density functional theory based approaches. *Theoretical Chemistry Accounts*, 117(5-6) :943–956, 2007.
- T. Stoecklin, O. Denis-Alpizar, Ph. Halvick, et M-L. Dubernet. Ro-vibrational relaxation of HCN in collisions with He : Rigid bender treatment of the bending-rotation interaction. *The Journal of Chemical Physics*, 139(12) :124317, 2013.
- V. V. Strelkov, M. A. Khokhlova, et N. Yu Shubin. High-order harmonic generation and Fano resonances. *Physical Review A*, 89(5), 2014.
- N. Takemoto et A. Becker. Visualization and interpretation of attosecond electron dynamics in laser-driven hydrogen molecular ion using Bohmian trajectories. *The Journal of Chemical Physics*, 134(7) :074309, 2011.
- K. Takeshita et P. K. Mukherjee. Theoretical study on the quasi-bound state and UV spectrum of H_2O_2 with inclusion of the vibrational structure. *Chemical Physics*, 182(2) :195–202, 1994.
- H. Taketa, S. Huzinaga, et K. O-ohata. Gaussian-Expansion Methods for Molecular Integrals. *Journal of the Physical Society of Japan*, 21(11) :2313–2324, 1966.
- K. H. Tan, C. E. Brion, Ph. E. Van der Leeuw, et M. J. van der Wiel. Absolute oscillator strengths (10–60 eV) for the photoabsorption, photoionisation and fragmentation of H_2O s. *Chemical Physics*, 29(3) :299–309, 1978.
- A. Tehlar, P. M. Kraus, et H. J. Wörner. Probing Electronic Dynamics during Photochemical Reactions. *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 67(4) :207–212, 2013.
- J. Tennyson et B. T. Sutcliffe. Discretization to avoid singularities in vibration–rotation Hamiltonians : A bisector embedding for AB_2 triatomics. *International Journal of Quantum Chemistry*, 42(4) :941–952, 1992.

- C. M. Truesdale, S. Southworth, P. H. Kobrin, D. W. Lindle, G. Thornton, et D. A. Shirley. Photoelectron angular distributions of H₂O. *The Journal of Chemical Physics*, 76(2) :860–865, 1982.
- R. Van Leeuwen et E. J. Baerends. Exchange-correlation potential with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 49(4) :2421–2431, 1994.
- M. Venuti, M. Stener, et P. Decleva. Valence photoionization of C₆H₆ by the B-spline one-centre expansion density functional method. *Chemical Physics*, 234(1-3) :95–109, 1998.
- N. L. Wagner, A. Wüest, I. P. Christov, T. Popmintchev, X. Zhou, M. M. Murnane, et H. C. Kapteyn. Monitoring molecular dynamics using coherent electrons from high harmonic generation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(36) :13279–13285, 2006.
- A. Wang, Y. Zheng, C. C. Martens, et W. Ren. Quantum tunneling dynamics using entangled trajectories : general potentials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(10) :1588, 2009.
- A. Wardlow et D. Dundas. High-order-harmonic generation in benzene with linearly and circularly polarized laser pulses. *Physical Review A*, 93(2) :023428, 2016.
- F. Weigend, F. Furche, et R. Ahlrichs. Gaussian basis sets of quadruple zeta valence quality for atoms H–Kr. *The Journal of Chemical Physics*, 119(24) :12753–12762, 2003.
- H. J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, et M. Schütz. Molpro : a general-purpose quantum chemistry program package. *WIREs Comput Mol Sci*, 2 :242–253, 2012.
- R. Wiehle, B. Witzel, H. Helm, et E. Cormier. Dynamics of strong-field above-threshold ionization of argon : Comparison between experiment and theory. *Physical Review A*, 67(6) :063405, 2003.
- E. Wigner. On the Quantum Correction For Thermodynamic Equilibrium. *Physical Review*, 40(5) :749–759, 1932.
- E. P. Wigner. Lower limit for the energy derivative of the scattering phase shift. *Physical Review*, 98(1) :145, 1955.
- M. C. H. Wong, J-P. Brichta, et V. R. Bhardwaj. High-harmonic generation in H₂O. *Optics Letters*, 35(12) :1947, 2010.

- M. C. H. Wong, A-T. Le, A. F. Alharbi, A. E. Boguslavskiy, R. R. Lucchese, J-P. Brichta, C. D. Lin, et V. R. Bhardwaj. High harmonic spectroscopy of the cooper minimum in molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :033006, 2013.
- R. E. Wyatt. *Quantum dynamics with trajectories : introduction to quantum hydrodynamics*, volume 28. Springer Science & Business Media, 2006.
- H. J. Wörner, J. B. Bertrand, B. Fabre, J. Higuët, H. Ruf, A. Dubrouil, S. Patchkovskii, M. Spanner, Y. Mairesse, V. Blanchet, E. Mével, E. Constant, P. B. Corkum, et D. M. Villeneuve. Conical Intersection Dynamics in NO₂ Probed by Homodyne High-Harmonic Spectroscopy. *Science*, 334(6053) :208, 2011.
- L. Ya-Jun, P. Petter, et L. Sten. Theoretical study of the photodissociation of low lying excited states of hydrogen peroxide. *Molecular Physics*, 102(23-24) :2575–2584, 2004.
- T. Yanai, D. P. Tew, et N. C. Handy. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*, 393(1) :51–57, 2004.
- A. H. Zewail. Femtochemistry : Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(24) :5660–5694, 2000.
- S-F. Zhao, C. Jin, R. R. Lucchese, A-T. Le, et C. D. Lin. High-order-harmonic generation using gas-phase H₂O molecules. *Physical Review A*, 83(3), 2011.

Modélisation de spectroscopie moléculaire par paquets d'électrons attosecondes

Résumé : Sur la base d'une approche numérique bien optimisée dans le cas atomique, on développe des simulations numériques de la génération d'harmoniques d'ordre élevé dans des molécules soumises à un champ laser intense et bref. Dans ce processus, un paquet d'onde électronique issu de l'ionisation vient, guidé par le champ, sonder la cible moléculaire à l'échelle attoseconde. Nous avons développé un modèle semi-classique dans lequel l'ionisation et la propagation de l'électron dans le continu sont traitées classiquement en termes de trajectoires électroniques, tandis que la photorecombinaison est décrite quantiquement. Nous présentons la méthodologie que nous avons mise en place, et son application à la génération d'harmoniques dans les molécules d'eau en phase gazeuse. Après des simulations dans lesquelles les molécules sont figées à leur géométrie d'équilibre tout au long de l'interaction, l'effet de la vibration nucléaire entre ionisation et recombinaison est explicitement pris en compte. Notre modèle fournit une description quantitative du processus de génération, associée à une image intuitive inhérente à la description classique de la dynamique électronique.

Mots-clés : Molécules - Dynamiques ultrarapides - Génération d'harmoniques d'ordre élevé - Spectroscopie attoseconde

Modeling of molecular spectroscopy by attosecond electron wavepacket

Abstract : On the basis of previous numerical simulations for atomic targets, we develop a model to describe high-order harmonic generation in molecules subjected to short and intense laser pulses. In this process, an electron wavepacket launched through ionization is driven by the field and comes back to the molecular ionic core that it probes on the attosecond timescale. Our model, to which we refer to as molCTMC-QUEST, describes ionization and electron propagation into the continuum classically, in terms of electron trajectories, while photorecombination is described quantum mechanically. We present the methodology that we have built, and we later apply it to harmonic generation in water molecules. After simulations in which the molecules remain frozen in their equilibrium geometry throughout the interaction, we explicitly take into account nuclear vibration between ionization and recombination. molCTMC-QUEST provides a quantitative description of the generation process combined with an intuitive picture of the interaction inherent in the classical description of electron dynamics.

Key-words : Molecules - Ultrafast dynamics - High-order harmonic generation - Attosecond spectroscopy