



Dynamique ultrarapide corrélée : théorie, simulations et interprétations d'expériences de spectroscopie "attoseconde"

Antoine Desrier

► To cite this version:

Antoine Desrier. Dynamique ultrarapide corrélée : théorie, simulations et interprétations d'expériences de spectroscopie "attoseconde". Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT : 2018SORUS494 . tel-02612238

HAL Id: tel-02612238

<https://theses.hal.science/tel-02612238>

Submitted on 19 May 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.

SORBONNE UNIVERSITÉ

Thèse de Doctorat en Physique

École Doctorale de Physique en Île-de-France PIF (ED 564)

Laboratoire de Chimie Physique - Matière et Rayonnement (LCPMR)

Présentée par

Antoine DESRIER

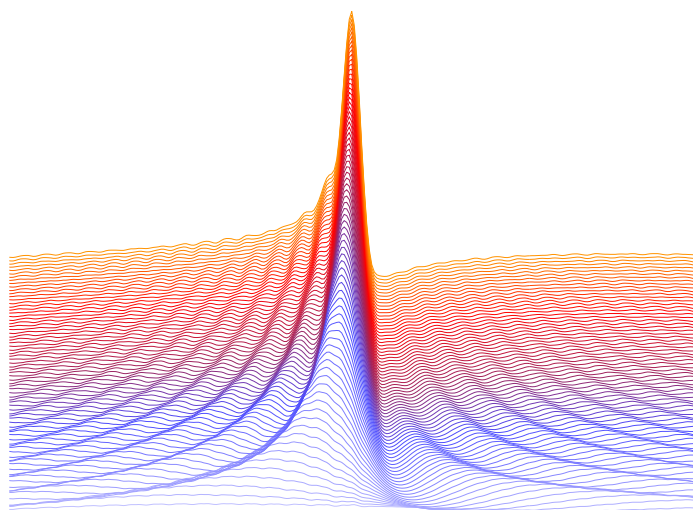
En vue d'obtenir le grade de

Docteur de SORBONNE UNIVERSITÉ

Sujet de la thèse :

Dynamiques ultrarapides corrélées:

*théorie, simulations et interprétations d'expériences de spectroscopie
"attoseconde"*



Soutenance prévue le 28 Septembre 2018

devant le jury composé de :

Françoise REMACLE
Eric CHARRON
Valérie BLANCHET
Valérie VENIARD
Rodolphe VUILLEUMIER
Jérémy CAILLAT

Professeure
Professeur
Directeur de recherche
Directeur de recherche
Professeur
Maître de conférences

Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examinatrice
Examinateur
Directeur de thèse

Table des matières

Remerciements	v
Abréviations	vii
Introduction	1
I Etat de l'art de la photoionisation	5
I.1 Introduction	5
I.2 Dynamique de Photoémission	5
I.2.1 Effet Photoélectrique	5
I.2.2 La photoionisation : grandeurs caractéristiques	6
a) Probabilité d'ionisation	6
b) Phase accumulée par le photoélectron	7
I.3 Corrélations Vibroniques	10
I.3.1 Approximation Born-Oppenheimer dans les molécules	10
a) Hamiltonien du système moléculaire	10
b) Développement de la fonction d'onde : Born-Huang	11
I.3.2 Dynamique Born-Oppenheimer : transition soudaine	12
I.4 Modèle de Fano	14
I.4.1 Corrélations électroniques	14
I.4.2 Modèle de Fano pour la description de résonances autoionisantes	15
I.5 Sonder la dynamique de photoionisation : les techniques expérimentales	19
I.5.1 Source de rayonnement attoseconde : Génération d'Harmoniques d'Ordres Elevés	19
I.5.2 Etude des processus d'ionisation à deux couleurs : méthode RABBIT	21
I.6 Conclusion	26
II Simulations Numériques	27
II.1 Introduction	27
II.2 Propagation de la TDSE	27
II.2.1 Modèle 1D	28
a) Discrétisation de l'espace : développement sur grille	28
b) Algorithme de propagation de Crank-Nicholson	30
c) Champ laser	32

d)	Potentiel atomique	32
e)	Détermination des états propres : itération inverse	34
f)	Absorption aux limites	35
g)	Avantages/inconvénients de la méthode	36
II.2.2	Modèle de dynamique corrélée : grille-grille	36
a)	Propagateur : méthode de séparation des opérateurs	36
b)	Fonction d'onde initiale : Propagation en temps imaginaire	37
c)	Potentiel d'interaction noyau-noyau	39
d)	Potentiel d'interaction noyaux-électron	39
e)	Avantages/inconvénients de la méthode	39
II.2.3	MOLBIT : un code polyvalent	40
a)	Principe et approximations du modèle	40
II.2.4	Code de dynamique électronique corrélée	44
a)	Corrélations électroniques : l'hypothèse des canaux d'ionisation couplés	44
b)	Filtrage de la fonction d'onde	46
c)	Avantages/inconvénients du modèle	49
II.3	Outils d'analyse de la fonction d'onde	49
II.3.1	Population des états excités et ionisés	49
II.3.2	Distribution énergétique de la fonction d'onde	51
a)	Méthode "expérimentale" : flux de photoélectrons	51
b)	Transformée de Fourier de la fonction d'onde finale	52
c)	Méthode du <i>window operator</i>	54
II.4	Approches stationnaires pour l'étude de la fonction d'onde	56
II.4.1	Densité d'états d'un hamiltonien donné	57
II.4.2	Informations détaillées sur les résonances : la <i>R-box</i>	58
II.5	Conclusion	61

III Ionisation dans les molécules : couplages vibroniques 63

III.1	Outils numériques d'extraction des retards d'ionisation	66
III.1.1	Approche dépendant du temps : analyse des flux	67
III.1.2	Approche indépendant du temps : analyse des états du continuum	69
III.2	Diatomiques hétéronucléaires	73
III.2.1	Paramètres de simulation	73
a)	Molécules modèles	73
b)	Paramètres du rayonnement	76
III.2.2	Signatures de l'asymétrie du potentiel	76
a)	Préliminaire : modèle à géométrie gelée / molécule A	77
b)	Molécules B, C et D : problème des temps de vol	84
III.2.3	Interprétation classique de la dynamique d'ionisation	86
III.2.4	Dynamique d'ionisation à un photon de la molécule C	88
a)	Interprétation des flux résolus vibrationnellement	90
b)	Mise en évidence d'une géométrie effective	92

c)	Calcul du dipôle de transition : distribution vibrationnelle	96
III.2.5	Dynamique d'ionisation des molécules B et D	99
a)	Dynamique d'élongation : molécule B	99
b)	Dynamique d'ionisation dissociative : molécule D	102
III.2.6	Synthèse des résultats sur l'ionisation à un photon	109
III.3	Diatomiques homonucléaires : effet de la masse des noyaux	110
III.3.1	Molécules modèles	110
III.3.2	Analyse vibrationnelle de l'ionisation à un photon	112
a)	Préliminaires : modèle à noyaux fixe / molécule A'	113
b)	Dynamique d'ionisation de la molécule C' résolue vibrationnellement	115
III.4	Synthèse sur l'effet des caractéristiques de la molécule	117
IV	Etude RABBIT de l'ionisation des molécules diatomiques	121
IV.1	Mesures RABBIT de l'ionisation d'une diatomique hétéronucléaire	123
IV.1.1	Dynamique nucléaire gelée : pertinence du RABBIT à basse énergie	123
IV.1.2	Dynamique nucléaires liées : géométrie effective	125
a)	Molécule A - géométrie d'équilibre :	126
b)	Molécule B, C - géométrie effective :	128
c)	Interprétation des résultats RABBIT :	132
IV.1.3	Conclusion sur la molécule asymétrique hétéronucléaire	133
IV.2	Mesures RABBIT de l'ionisation d'une diatomique homonucléaire	134
IV.2.1	Molécule A' : pas de dynamique nucléaire effective	134
IV.2.2	Molécule C' : mesures RABBIT résolues vibrationnellement	134
IV.2.3	Conclusion sur l'étude de l'ionisation asymétrique dans HD	138
IV.3	Synthèse sur l'ionisation à deux photons d'une molécule diatomique	138
V	Dynamique d'autoionisation	141
V.1	Dynamique d'ionisation à un photon en présence d'une résonance de Fano .	142
V.1.1	Interprétation de l'amplitude spectrale dans le domaine temporel . .	143
a)	Formalisme de Fano	143
b)	Interprétation physique de l'amplitude temporelle	144
c)	Evolution temporelle du paquet d'ondes ionisé	145
d)	Dérivation de l'amplitude temporelle	146
V.1.2	Construction temporelle du profil de Fano obtenu par la TDSE . . .	147
a)	Calcul du spectre de photoélectron à un instant t donné .	149
b)	Calcul de la phase associée à l'amplitude spectrale	152
V.1.3	Test de la conjecture V.10 : résonances types	153
a)	Résonance loin du seuil d'ionisation	154
b)	Résonance proche du seuil d'ionisation	162
c)	Conclusions sur les reconstructions basées sur $\mathcal{R}_E$	166
V.2	Mesures interférométriques des dynamiques d'autoionisation : <i>Rainbow RABBIT</i>	167

V.2.1	Test de la reconstruction par <i>Rainbow RABBIT</i>	168
V.2.2	Contrôle du profil spectral	171
V.2.3	Synthèse sur la dynamique d’ionisation à deux photons	175
V.3	Conclusion générale sur l’étude des résonances de Fano	175
Conclusions et perspectives		177
A Annexes		A-1
A.1	Unités atomiques	A-2
A.2	Théorie des perturbations	A-3
A.3	Amplitude de transition à 2 photons	A-4
A.4	Approximation Born-Oppenheimer	A-5
A.5	Procédure de détermination de la fonction d’onde	A-6
A.5.1	Algorithme général Runge-Kutta d’ordre 4	A-6
A.5.2	Application à une fonction non symétrique	A-6
A.6	Représentation du continuum d’ionisation	A-8
A.6.1	Normalisation de Störmgren	A-8
a)	Forme asymptotique	A-8
b)	Solution numérique	A-8
c)	Détermination de k	A-9
A.6.2	Déphasage de diffusion	A-10
A.7	Molécule CO : caractéristiques et structures	A-12
A.8	Mesures <i>Rainbow RABBIT</i> de l’ionisation d’une diatomique hétéronucléaire	A-14
A.9	Intégration du contour	A-16
A.10	Photoionisation : description temporelle-spectrale	A-17
A.10.1	Approche générale de la dynamique d’ionisation d’un paquet d’ondes	A-17
A.10.2	Application à l’ionisation d’un continuum lisse	A-18
A.11	Retard de transition au voisinage d’une résonance	A-20
Références		R-1

Remerciements

Au cours de ces trois ans de thèse, j'ai interagit avec un bon nombre de personnes à qui je souhaite adresser quelques mots.

Tout d'abord, mes encadrants Jérémie Caillat et Richard Taïeb, qui ont su me donner le goût de la recherche sur cette thématique pointue, tout en m'accordant une autonomie importante et une grande confiance en mon travail. Ils m'ont aussi grandement accompagné dans la rédaction du manuscrit et ont défini une ambiance de travail à la fois cool et stimulante, et m'ont permis de voyager en conférence à de nombreuses reprises. Pour tout cela je leur dis MERCI !

Je tiens aussi à remercier les membres de mon jury, à savoir Françoise Remacle, Eric Charron, Valérie Blanchet, Valérie Vénier et Rodolphe Vuilleumier, pour avoir lu et critiqué mon manuscrit avec rigueur scientifique et approfondissement. Une bonne thèse passe par un bon jury qui pousse dans les retranchements :)

Dans ma vie de tous les jours au laboratoire, j'ai eu la chance de bien m'intégrer et de me lier d'amitié avec de nombreuses personnes : Alain pour les voyages en Chine, Léna Mazaniello pour sa bienveillance, David Massot pour être constamment au taquet, Christian Vergerolle pour le rhum au repas de Noël, Marie Labeye pour les petites réunions canons et médisances sur nos conditions, Sévan Kazandjan pour m'avoir initié à un monde complètement différent du mien, Anthony Boucly parce qu'il est toujours partant pour tout, Quentin Arnoux pour les délires partagés, Solène Oberli pour les moments inoubliables passés en conférence, Alessandra Puglisi parce qu'elle ne se lasse jamais de bavarder, Liu Han pour sa descente hors du commun, Mustafa Zmerli pour le jeu d'équipe dont il ne fait pas preuve en match, Mehdi Khalal, Basile Würmser, Selma Engin et bien d'autres encore :) Merci aussi et surtout au plus grand de tous les grands, le François, qui m'a fait vibrer par sa musique et profiter de la vie parisienne par ses plans de folie.

Parce que la vie sur le campus, ce n'est pas que le LCPMR, un gros BIG UP aux gars de la muscu (coach Alex surtout) à tous les jeunes du LCMCP pour les vendredis soirs au Saint Hilaire et les urban de haut niveau, la team Alexandre Bahezre Olivier N'Guyen Antoine Deswazière particulièrement pour le séjour à Albi sissi !! Mes amis de divers origines, Jérémie Lenfant pour les bonnes soirées quand il était sur Paris et d'être venu à ma soutenance, Kévin Serrier et Cindy Goibeau pour les soirées dans le nord, Mario Avila pour me faire connaître la vie à cité U, Victor Castaing pour les chaussettes juste magnifiques, et bien d'autres.

Un grand merci aussi à la famille, Mes frères Julien pour les séances de muscu post-journée, Benjamin pour les entraînements Bowling, Charlotte pour notre amour partagée de la bonne bouffe, mes parents Pascal et Carole pour TOUT (ça résume bien), mon cousin Thomas (et sa femme Marine) pour les grands moments, les Herniou pour les trivials poursuit d'anthologie, ma

grand-mère Jeannine pour avoir écouté jusqu'au bout ma soutenance et les questions (Bravooo Mamie), mes grands parents Claudine et Jacques pour m'accueillir à la playa vendéenne, sans oublier les Glais pour les week-end détente en Normandie.

Finalement, je tiens à remercier la personne la plus importante par la présence et le soutien qu'elle m'a apporté au cours de ces trois ans, et d'avantage encore. Pour tous les moments passés ensembles, pour avoir vécu avec moi et supporté mon talent à mettre le bazar, pour m'avoir remotivé en toutes circonstances et pour me suivre dans les années qui suivent :) pour tout ça MERCI ESTELLE <3 ! ! ! !

Abréviations

AES	Analyse des Etats Stationnaires
APT	<i>Attosecond Pulse Train</i> pour Trains d'impulsions attosecondes
ATI	<i>Above Threshold Ionisation</i> pour Ionisation au dessus du seuil
BO	Born-Oppenheimer
CPA	<i>Chirped-Pulse Amplification</i>
DOS	<i>Density Of States</i> pour Densité d'états
FC	Franck-Condon
HH	<i>High Harmonic</i>
HHG	<i>High Harmonic Generation</i> pour Génération d'harmoniques d'ordres élevés
IR	InfraRouge
LASER	<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i>
PEC	<i>Potential Energy Curve</i> pour Courbe d'énergie potentielle
RABBIT	<i>Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of Two-photons transitions</i>
SAP	<i>Single Attosecond Pulse</i> pour Impulsion attoseconde unique
SB	<i>SideBand</i> pour Bande satellite
SCWF	<i>Selected Continuum Wave-Function</i> pour Fonction d'onde sélectionnée par la transition
TDSE	<i>Time Dependent Schrödinger Equation</i> pour Equation de Schrödinger dépendant du temps
TF	Transformée de Fourier
TFL	Transformée de Fourier Limitée
TISE	<i>Time Independent Schrödinger Equation</i> pour Equation de Schrödinger indépendante du temps
TOF	<i>Time Of Flight</i> pour Temps de vol
ua	unité atomique
XUV	eXtrême Ultra-Violet

Introduction

L'oeil humain est capable de résoudre plus d'une vingtaine d'images par seconde. Au-delà, il n'est plus apte à suivre le mouvement d'un corps quelconque. Par exemple, le battement d'aile d'une abeille, qui se produit à l'échelle de la milliseconde, n'est pas détectable tel quel. De manière à suivre en temps réel ces dynamiques rapides, les physiciens n'ont eu de cesse de développer des outils, comme l'obturateur qui a permis en 1878 à Muybridge de décomposer le mouvement de course du cheval, et de bien d'autres animaux par la suite [1].

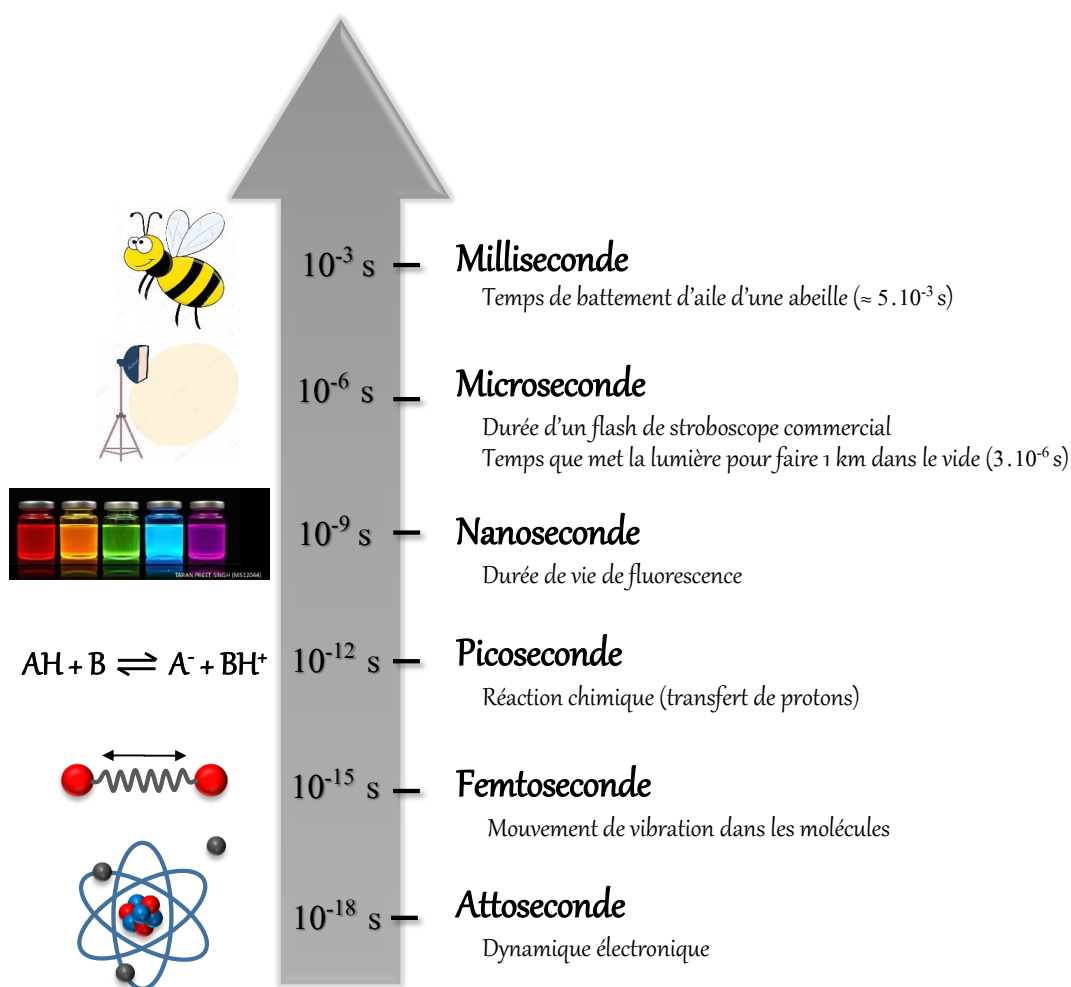


Figure .1 – Temps caractéristiques associés à différents mouvements dans la matière

Lorsqu'on passe à des échelles spatiales et temporelles plus petites, cela se complique encore d'avantage puisqu'il est nécessaire d'avoir les résolutions appropriées pour résoudre le phénomène. Dans notre organisme par exemple, certaines réactions enzymatiques ou de lésion de l'ADN, se produisent en quelques microsecondes. Il a donc fallu développer, à la manière d'un stroboscope, des techniques qui permettent d'obtenir des instantanés d'un objet lors de son mouvement, ce même pour des objets de très petite taille. Cela a été rendu possible par la mise au point du **LASER** (**L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation) par Maiman [2] en 1960.

Les scientifiques ont ensuite cherché à concentrer l'émission lumineuse sur un laps de temps donné de façon à non plus obtenir une lumière continue, mais une **impulsion de durée finie** qui va pouvoir servir à **initier et suivre une dynamique** dans la matière. La durée obtenue définit le temps caractéristique du mouvement qu'on peut sonder (figure .1). Ainsi, avec une impulsion de l'ordre de la nanoseconde, il est possible de suivre en temps réel le déclin associé à la luminescence des *Quantum dots* [3], ou encore le mouvement de translation de molécules organiques [4], tandis qu'une impulsion de quelques picosecondes est capable de résoudre la dynamique d'une réaction chimique acide/base qui implique un transfert de proton. La course aux impulsions toujours plus courtes avait débuté, les durées diminuant continuellement grâce à la découverte de nombreux phénomènes (figure .2). En particulier, l'invention du CPA (Chirped-Pulse Amplification) [5] en 1985 a permis d'obtenir des impulsions IR d'une centaine de femtosecondes, pour atteindre quelques années plus tard moins de 6 fs, rendant possible le suivi en temps réel des dynamiques de vibration et de dissociation dans les molécules [6, 7, 8, 9].

Néanmoins, les technologies d'optique linéaire basée sur la compression des impulsions se sont heurtées à un mur, interdisant de passer sous la femtoseconde. En effet, la durée des impulsions est limitée par la période du laser. De plus, il faut savoir que la compression d'une impulsion sur un laps de temps de plus en plus court s'accompagne d'une augmentation de l'intensité crête du laser. Ceci a permis d'ouvrir de nouveaux domaines de la physique, et en 1987 à deux groupes (un aux Etats-Unis [10] et un en France [11]) de découvrir la génération d'harmonique d'ordre élevé (GHOE ou HHG en anglais), phénomène optique hautement non-linéaire. Avec ces impulsions XUV dont la durée peut atteindre la centaine d'attosecondes [12, 13], il est désormais possible de sonder des mouvements de la matière ayant lieu à une échelle sub-femtoseconde. On peut ainsi suivre la dynamique des électrons dans les atomes et molécules [14] comme l'évolution dans l'iodométhane de la densité de charge suite à l'ionisation [15], la dynamique d'ionisation dans l'hélium [16] ou l'argon [17], ou encore le déclin d'une résonance de forme dans le diazote [18, 19]. C'est la naissance d'une nouvelle branche de la physique, l'**attoscience** [20, 21, 22].

De nombreuses méthodes de spectroscopie impliquant l'utilisation d'impulsions attosecondes ont vu le jour. En particulier, le schéma méthode pompe-sonde classique (déjà utilisée en femtochimie) qui met en jeu les impulsions XUV générées lors de la HHG afin de détecter, à travers la photoémission, des dynamiques ultra-rapides dans les atomes [23] et les molécules [24, 25, 26]. Cette méthode est très intuitive puisqu'elle utilise une impulsion pompe qui initie la dynamique dans la molécule et une deuxième impulsion, retardé par rapport à la première, qui a pour but de sonder cette dynamique. Le problème principal de cette approche réside dans sa résolution temporelle, du même ordre de grandeur que la durée des impulsions, c'est-à-dire

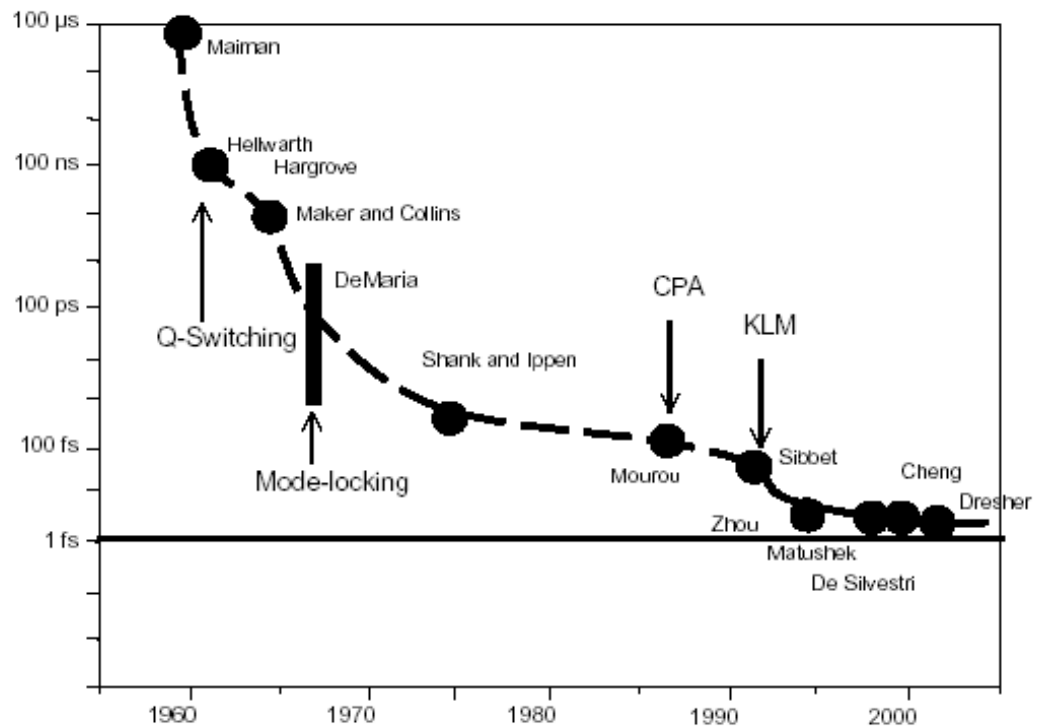


Figure .2 – Evolution des durées d’impulsion au cours des 70 dernières années.

la dizaine à la centaine de femtosecondes.

Pour sonder les effets plus fins présentés dans cette thèse comme les premières femtosecondes de la **dynamique d’ionisation en présence d’une résonance de Fano** [27], ou encore les **retards d’ionisation** [17, 28], qui vont de la dizaine à la centaine d’attosecondes, des méthodes plus sophistiquées sont nécessaires. Parmi elles, on peut citer deux techniques pompe-sonde “interférométriques”, initialement développées pour la caractérisation des impulsions attosecondes issues de la génération d’harmoniques d’ordres élevés, à savoir la méthode *Streaking* [21, 29, 30] et la méthode RABBIT pour *Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of Two-photons transitions* [31, 32, 12].

Ces méthodes sont devenues des standards pour étudier en détail la dynamique de photo-ionisation, et les différents effets qui influent sur ce processus dans les atomes et molécules. En particulier, il existe des effets de **corrélations** entre plusieurs électrons ou encore entre le photoélectron et les noyaux, qui peuvent paraître anecdotique lorsque l’ionisation est étudiée dans sa globalité, mais qui sont au contraire de **première importance** quand on s’intéresse à la dynamique de photoémission résolue à l’échelle **attoseconde**.

Ainsi, au cours de cette thèse, nous avons étudié à l’aide de **simulations numériques** l’importance de ces corrélations dans les processus fondamentaux comme la photoionisation. Nous avons articulé le manuscrit comme suit :

Dans une première partie (chapitre I), nous reprenons les concepts associés à la dynamique de photoémission d’un système atomique ou moléculaire. En particulier, la notion de phase accumulée par le photoélectron lors de sa diffusion à travers le potentiel ionique est introduite, puisqu’elle contient d’importantes informations sur la dynamique. Les différentes corrélations

(électroniques et vibroniques) pouvant intervenir au cours du processus de photoionisation sont ensuite décrites dans un cadre général. Enfin, nous explicitons les techniques mises en place expérimentalement, qui permettent de sonder cette dynamique à l'échelle attoseconde. La méthode RABBIT est décrite en détails car elle est utilisée numériquement tout au long de ce manuscrit et fournit des conclusions généralisables et extensibles, au moins qualitativement, aux systèmes réels.

Dans le chapitre II, nous détaillons les outils numériques qui servent aux simulations effectuées tout au long de mon travail de thèse. Nous décrivons différents codes de propagation des équations de Schrödinger dépendant et indépendantes du temps développés (ou modifiés) par mes soins, et définissons leur cadre d'application. Ces modèles à **dimensions réduites** illustrent bien notre travail qui vise à interpréter qualitativement et fournir une **image physique "simple"** des phénomènes ultrarapides dans la matière, tout en restant avec des temps de propagation raisonnables.

Ces bases théoriques et méthodologiques nous permettent dans le chapitre III d'étudier la **dynamique de photoionisation asymétrique** dans des molécules diatomiques. Plus précisément, les **retards d'ionisation** en fonction de la direction d'émission du photoélectron sont sondés et nous fournissons une interprétation originale du comportement de ces quantités en présence de **corrélations vibroniques**. Nous détaillons l'étude de molécules modèles, une hétéronucléaire (type CO) et l'autre homonucléaire (type HD), qui exhibent des comportements asymétriques bien différents vis-à-vis de la dynamique d'ionisation. En effet, la première est destinée à l'étude des effets d'asymétrie (du potentiel et de masse) dans leur globalité tandis que la seconde sert à étudier le rôle de l'asymétrie de masse plus spécifiquement. Cela nous permettra de définir des règles qui peuvent *a priori* s'appliquer à l'étude de molécules de tailles plus conséquentes.

Dans le chapitre IV, nous relierons la dynamique de photoionisation moléculaire asymétrique étudiée de façon théorique dans le chapitre III, à une approche plus réaliste du point de vue **expérimental**. Il est à noter que ces expériences ont été réalisées sur ce genre de système dans le groupe d'Ursula Keller à l'ETH Zürich [33, 34]. En l'occurrence, nous avons simulé des mesures interférométriques RABBIT dans le but de **sonder** cette dynamique, que nous allons comparer aux résultats du chapitre III.

Dans un ultime chapitre V, nous changeons de cap et nous focalisons sur la **dynamique de photoionisation** d'un système atomique en présence d'une **résonance de Fano**, ce type de résonance portant la signature des **corrélations électroniques**. Nous étudierons ainsi la construction du spectre de photoélectron en fonction du temps [35, 36], et testerons une **conjecture** utilisée implicitement dans l'étude expérimentale [27], qui permet une interprétation "simple" de la dynamique de photoémission. Ensuite, à l'instar du chapitre IV, nous étudierons les **capacités** et les limites de la méthode **RABBIT** pour **mesurer** (voir **contrôler**) ces dynamiques et valider l'interprétation des résultats expérimentaux du groupe de Pascal Salières au CEA Saclay.

De nombreux sujets d'études décrits dans ce manuscrit sont le fruit de collaborations avec des expérimentateurs dans le domaine de l'attoscience. Nous tenterons ainsi de répondre "simplement" à des questions que la communauté scientifique est en mesure de se poser lors d'expériences innovantes de spectroscopie ultrarapide.

Chapitre I

Etat de l'art de la photoionisation : grandeurs et spectroscopies

I.1 Introduction

Avant de s'intéresser aux retards d'ionisation dans les molécules, qui constitue les résultats des chapitres III et IV, et aux phénomènes liés aux résonances de Fano développés dans le chapitre V, il convient d'introduire les concepts théoriques qui seront utilisés dans ce manuscrit. Nous allons donc présenter les différents régimes de l'interaction lumière-matière, en particulier entre un système atomique ou moléculaire unique et une source de rayonnement. Au cours de ce chapitre, nous allons introduire les grandeurs relatives à la dynamique d'ionisation d'atomes et de molécules, et décrire les différents types de corrélation, à savoir électronique et vibronique, qui jouent un rôle crucial dans les processus se produisant à l'échelle de temps sub-femtoseconde. Enfin, nous nous pencherons sur les méthodes de mesure qui permettent de sonder expérimentalement les processus ultra-rapides, c'est-à-dire de l'ordre de ou inférieur à la femtoseconde, et faire ainsi un bref bilan des phénomènes déjà étudiés par ces techniques.

I.2 Dynamique de Photoémission

I.2.1 Effet Photoélectrique

L'effet photoélectrique, mis en évidence par Antoine Becquerel en 1839 et théorisé par Albert Einstein en 1905 [37], décrit le phénomène d'émission d'un électron suite à l'interaction entre une espèce chimique (un atome, une molécule ou encore un solide) et un photon d'énergie $h\nu$ suffisamment élevée (par rapport au potentiel d'ionisation I_p). Si $h\nu < I_p$, l'ionisation n'a pas lieu. Si $h\nu > I_p$, le système en question peut émettre un électron dont l'énergie cinétique (asymptotique) E_c^e s'exprime :

$$E_c^e = h\nu - I_p \quad (\text{I.1})$$

Une fois suffisamment loin du coeur ionique pour pouvoir considérer son influence négligeable, le photoélectron se comporte comme une particule libre se propageant à la vitesse

I.2 Dynamique de Photoémission

$v_e = \sqrt{\frac{2E_e^e}{m_e}}$. Cette description sommaire constitue la base de l'étude de la dynamique d'émission de l'électron lors de l'ionisation d'un atome ou d'une molécule.

I.2.2 La photoionisation : grandeurs caractéristiques

La résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps (TDSE) (donnée ici en unités atomiques définies dans l'annexe A.1)

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle, \quad (\text{I.2})$$

permet de décrire quantiquement le phénomène de photoionisation d'un atome ou d'une molécule en présence d'une perturbation extérieure. Ici $|\Psi(t)\rangle$ et $\hat{H}$ représentent respectivement la fonction d'onde et l'hamiltonien du système (atomique ou moléculaire) considéré.

Au cours de cette thèse, nous avons été amené à étudier l'interaction lumière-matière en résolvant numériquement la TDSE de diverses manières. Nous avons effectué toutes nos études dans le régime correspondant à des intensités du rayonnement faibles $I_l < 10^{11} \text{ W.cm}^{-2}$ (les probabilités de transition à 1 et 2 photons peuvent alors être décrites par la théorie des perturbations en annexe A.2), ce qui est suffisant pour décrire les phénomènes de **retard d'ionisation** (voir chapitres III et IV), ou encore d'ionisation en présence d'une **résonance de Fano** (voir chapitre V). Nous comparerons en particulier l'interaction d'un système avec un rayonnement à une ou plusieurs couleurs.

Nous savons que la théorie des perturbations permet de calculer les amplitudes de probabilité de transition entre un état initial lié $|\varphi_0\rangle$ et un état excité $|\varphi_n\rangle$. Cette théorie s'applique aussi dans le cadre de l'ionisation perturbative, avec la règle d'or de Fermi [38]. L'accès à ces amplitudes de transitions apporte deux informations sur le processus d'ionisation, la probabilité d'une part, et la phase acquise par le paquet d'ondes décrivant le photoélectron au cours du processus d'autre part. Ces deux grandeurs vont être sondées tout au long de cette thèse, pour dégager le maximum d'informations sur le processus de photoionisation dans le domaine temporel.

a) Probabilité d'ionisation

Durant le temps T d'application d'un rayonnement d'énergie suffisante pour ioniser le système, l'état initial $|\varphi_0\rangle$ se retrouve couplé à un continuum d'état par l'intermédiaire du terme d'interaction (symbolisé par $\hat{F}(t)$), et une partie de sa population va être transférée de façon irréversible vers ce continuum. La théorie des perturbations permet de calculer la probabilité associée à ce transfert, qui s'écrit dans le cas de l'ionisation :

$$\mathcal{P}_{ion} = \int dE \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \varphi_E | \hat{W}(t) | \varphi_0 \rangle|^2 \rho_E \quad (\text{I.3})$$

avec ρ_E la densité d'états à l'énergie $E > 0$. Cette expression est connue sous le nom de règle d'or de Fermi [38]. Nous détaillerons dans le chapitre II.3.1 comment cette probabilité d'ionisation est obtenue en pratique dans nos approches numériques.

b) Phase accumulée par le photoélectron

Lors de la photoionisation, l'électron éjecté subit un processus dit de “demi-collision”, au cours duquel il accumule une phase, signature des interactions avec le coeur ionique. Cette phase est propre à chaque espèce chimique, à chaque voie d'ionisation et dépend de l'énergie du photoélectron, même dans le cas d'un continuum lisse.

En appliquant la théorie des perturbations à la plus basse (ordre p pour l'ionisation à p photons), il apparaît que cette phase d'ionisation porte en elle trois contributions :

- la phase ϕ qui provient du rayonnement ionisant. Elle est caractéristique de la source employée.
- la phase θ acquise lors de la transition, correspondant à la phase de l'élément de matrice de transition $\langle \Psi_f(t) | \hat{W} | \phi_0 \rangle$.
- la phase η qui caractérise le déphasage accumulé lors de la diffusion du photoélectron par le potentiel ionique, dans l'état final.

La phase de transition θ apparaît dès lors qu'on considère des transitions à plusieurs photons, puisque dans cette situation l'élément de matrice $\langle \Psi_f(t) | \hat{W} | \phi_0 \rangle$ est complexe (détaillé en annexe A.3). Réciproquement, cet élément est purement réel pour l'ionisation à un photon si on considère la fonction finale réelle (ce qui sera réalisé pour l'analyse des états stationnaires présentées dans le chapitre III), impliquant une phase de transition nulle dans ce cas-ci.

La phase de diffusion est intrinsèque au processus. Elle a été définie par Wigner en 1955 [39] pour expliquer des phénomènes de collision, et témoigne du caractère ondulatoire des particules quantiques. C'est cette phase de diffusion qui constitue l'élément central de ma thèse et qui sera étudiée en détail dans les chapitres qui suivent. Nous allons illustrer cette grandeur en considérant la diffusion quantique d'un électron par un potentiel attracteur, à une dimension. Ce potentiel est ici de la forme

$$V(x) = -136 e^{-x^2/25} \text{ eV} (x \text{ en ua})$$

et possède bien un continuum d'énergie positive.

Dynamique temporelle du paquet d'ondes : Le processus de diffusion d'un paquet d'ondes électronique d'énergie moyenne $\bar{E} = 54.4 \text{ eV}$ et de largeur initiale $\Delta x(t=0) = 10 \text{ ua}$ est illustré figure I.1, où les densités de probabilités de présence du paquet d'onde électronique $|\Psi_f(x,t)|^2$ sont montrées à différents instants de la propagation (courbes pleines bleues), et comparées à celles associées à un paquet d'ondes de référence qui ne subit pas l'effet du potentiel (en gris pointillé).

Loin du potentiel (pour $t_1 < t \ll t_2$), la particule évolue librement selon la direction x . Elle peut être caractérisée par une position et une quantité de mouvement moyennes :

$$\langle x \rangle_t = \langle \Psi_f(t) | \hat{x} | \Psi_f(t) \rangle \quad , \quad \langle p \rangle_t = \langle \Psi_f(t) | \hat{p} | \Psi_f(t) \rangle \quad (\text{I.4})$$

et leurs largeurs respectives $(\Delta x)_t$ et $(\Delta p)_t$ définie telle que :

$$(\Delta o)_t = \sqrt{\langle \Psi_f(t) | \hat{o} | \Psi_f(t) \rangle - \langle \Psi_f(t) | \hat{o} | \Psi_f(t) \rangle^2} \quad (\text{I.5})$$

I.2 Dynamique de Photoémission

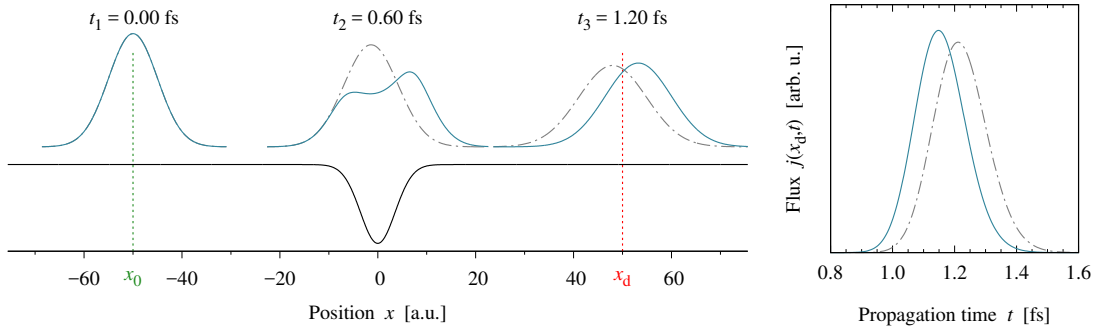


Figure I.1 – Diffusion d'un paquet d'ondes électronique par un potentiel attracteur. A gauche : des instantanés du paquet d'ondes (en bleu) et de celui de référence (en pointillé gris) sont représentés à différents instants. A droite : évolution du flux de photoélectrons (défini dans l'équation III.1) en x_d pour les deux paquets d'ondes.

avec o désignant aussi bien la position que la quantité de mouvement. Par résolution de la TDSE, on identifie un déplacement de la gauche vers la droite de la part du paquet d'ondes, ainsi qu'un étalement lent et progressif [38], provenant de la largeur non nulle en p . Dans l'hypothèse où ce paquet d'ondes est peu étalé en p et x , ce qui revient à considérer la particule quasi-classique, on peut définir une pseudo-trajectoire à l'électron. Lorsqu'il arrive dans la zone d'interaction avec le potentiel ($t \approx t_2$), le paquet d'ondes se déforme très nettement et ne peut plus être décrit semi-classiquement, contrairement au paquet de référence. Il subit alors une accélération puis une décélération dans cette région, avant d'en sortir. A la sortie de la zone d'interaction, le paquet d'ondes reprend sa forme initiale (avant interaction avec le potentiel), mais il se situe maintenant en avance par rapport au paquet d'ondes de référence qui n'a pas senti l'effet du potentiel (courbes gris pointillées). Si on enregistre le flux de particule au niveau d'un "détecteur" positionné en x_d en fonction du temps (fenêtre de droite de la figure I.1), on observe bien un décalage temporel des deux paquets d'ondes qui vaut ici $\Delta\text{TOF} = -60$ as. C'est la différence de temps d'arrivée et non le temps d'arrivée au détecteur qui permet de définir un retard de diffusion. Le paquet d'ondes est en fait déphasé par rapport à un paquet de référence, ce qui se caractérise par un retard dans le domaine temporel.

Analyse dans le domaine spectral : La dynamique temporelle possède, d'après la relation de Fourier temps-énergie, son équivalent dans le domaine spectral. Dans cette représentation, le paquet d'ondes peut s'exprimer comme une combinaison linéaire de fonctions stationnaires $\phi_E(x)$ solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (appelées les états de diffusion du potentiel considéré [39]) :

$$\Psi_f(x, t) = \int c(E) \phi_E(x) \times e^{-i \frac{E}{\hbar} t} dE \quad (\text{I.6})$$

Sur la figure I.2 est représentée la partie réelle de l'état de diffusion stationnaire à l'énergie moyenne du paquet d'ondes $\bar{E} = 54.4$ eV.

De part et d'autre du potentiel, loin de la zone d'interaction, la fonction se comporte comme une onde plane de nombre d'ondes $k(\bar{E}) = \sqrt{2m\bar{E}}/\hbar$. Dans la zone d'interaction au contraire, la fréquence des oscillations augmente, signe de l'accélération de la particule. En effet, alors

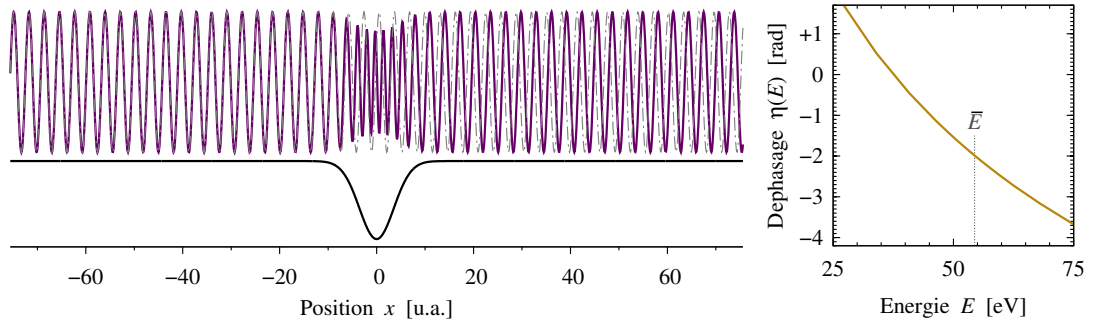


Figure I.2 – Diffusion d’une particule par un potentiel attracteur. A gauche : Evolution spatiale de la fonction d’onde $\phi_E(x)$ à l’énergie $E = 54.4$ eV (en violet) et de la fonction d’onde de référence isoenergétique (en gris pointillé). A droite : Valeurs calculées du déphasage $\eta(E)$ en fonction de l’énergie E .

que la fonction $\phi_{\bar{E}}(x)$ (en violet) est en phase avec l’onde plane de référence à l’énergie $\bar{E}$ $\phi_{\bar{E}}^{\text{ref}}(x)$ (représentée en gris pointillé) sur la gauche du potentiel d’interaction, ce n’est plus le cas sur la droite de ce dernier. Les deux fonctions y oscillent bien à la même fréquence mais sont déphasées d’une valeur qui dépend de l’énergie considérée. Ainsi, la fonction d’onde peut s’exprimer à droite du potentiel :

$$\phi_E(x) \propto e^{i[kx + \eta(E)]} \quad (\text{I.7})$$

où $\eta(E)$ représente le déphasage par rapport à l’onde e^{ikx} qui se propage librement. Le cadre droit de la figure 1.2 illustre la variation de ce déphasage en fonction de l’énergie E pour le potentiel courte portée considéré ici.

Il est ensuite possible de remonter à une grandeur temporelle en dérivant cette quantité et en définissant le retard de groupe :

$$\tau(\bar{E}) = \hbar \left. \frac{\partial \eta(E)}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}}. \quad (\text{I.8})$$

Cette quantité est attendue équivalente à ΔTOF issu de la dynamique temporelle dans la limite où la particule est bien représentée par son énergie moyenne [39, 40]. Dans le cas présent, le calcul donne $\tau(\bar{E}) = -60$ as, c’est-à-dire la même valeur que celle trouvée dans l’approche dépendant du temps.

Cette approche reste cohérente tant que le paquet d’ondes peut être considéré comme non structuré énergétiquement et temporellement (ce qui peut s’apparenter à un profil de type gaussien). Nous allons voir comment ces **retards** temporels, souvent inférieurs à la femtoseconde, peuvent être la **signature** de **corrélations** de nature **électronique** ou **vibronique** dans la matière sondée. Cela peut en effet paraître anecdotique dans certains calculs de dynamique, du fait de l’ordre de grandeur dérisoire, mais ces retards d’ionisation sont d’une importance capitale en physique et chimie attoseconde lorsqu’on souhaite étudier la dynamique de photoémission par exemple. Même dans les systèmes les plus simples comme Ar [17] ou Ne [41], les corrélations électroniques doivent être considérées pour rendre compte des retards d’ionisation mesurés. De même dans les molécules comme H_2 , les corrélations vibroniques sont à prendre en compte pour caractériser avec précision la dynamique de photoémission [33].

I.3 Corrélations Vibroniques

Nous verrons aussi que ces notions de retards atteignent leur limite en présence d'un continuum structuré (autour d'une résonance autoionisante par exemple) et qu'il faut revenir à la description de la dynamique temporelle complète dans de telles situations [27].

I.3 Corrélations vibroniques dans les molécules : Au delà de l'approximation Born-Oppenheimer

Dans le but de comprendre la nature des corrélations entre le mouvement des électrons et celui des noyaux dans une molécule, même aussi simple qu'une diatomique, nous allons reprendre le développement de la fonction d'onde totale du système et voir en quoi consiste l'approximation de Born-Oppenheimer. Il sera ainsi plus aisé de définir son domaine de validité et dans quelles mesures il n'est plus possible de la considérer pour décrire l'ionisation d'une molécule. Ce type de corrélation est à mettre en écho avec l'étude des retards d'ionisation de molécules diatomiques des chapitres III et IV.

I.3.1 Approximation Born-Oppenheimer dans les molécules

La dynamique d'un système moléculaire simple (diatomique) est complètement encodée dans la fonction d'onde globale du système. Pour connaître son évolution temporelle, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps (TDSE) :

$$i\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \hat{H}(t)|\psi(t)\rangle \quad (\text{I.9})$$

$|\psi(t)\rangle$ et $\hat{H}(t)$ sont respectivement la fonction d'onde et l'hamiltonien global du système moléculaire.

a) Hamiltonien du système moléculaire

L'hamiltonien associé à la dynamique d'une molécule peut se décomposer comme la somme de plusieurs termes :

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \underbrace{\hat{T} + \hat{V}(\mathbf{R}, \mathbf{r})}_{\hat{H}_0(\mathbf{R}, \mathbf{r})} + \hat{F}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \quad (\text{I.10})$$

où $\hat{T}$ représente l'opérateur énergie cinétique du système, fonction des quantités de mouvement des particules le constituant, et $\hat{V}$ l'opérateur énergie potentielle, qui ne dépend que des coordonnées des particules (ici noté de façon compacte $\mathbf{R}$ pour les noyaux et $\mathbf{r}$ pour les électrons). Ces deux termes constituent l'hamiltonien propre du système $\hat{H}_0$, indépendant du temps, présent dans l'équation de Schrödinger indépendante du temps (TISE). $\hat{F}$ est un opérateur dépendant du temps, simulant dans notre cas l'interaction entre le système et le rayonnement. Nous verrons dans le chapitre II quelles formes prennent ces différents opérateurs dans les modèles que nous avons développés.

De manière générale, pour un système comportant N atomes et n électrons, l'opérateur énergie cinétique s'écrit :

$$\hat{T} = \underbrace{\sum_i^N -\frac{1}{2M_i} \hat{\nabla}_i^2}_{\hat{T}_N} + \underbrace{\sum_k^n -\frac{1}{2} \hat{\nabla}_k^2}_{\hat{T}_e} \quad (\text{I.11})$$

où M_i représente la masse du noyau i et ∇^2 est l'opérateur Laplacien. L'opérateur potentiel $\hat{V}$ s'exprime lui à travers les interactions coulombiennes entre particules :

$$\hat{V}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = - \underbrace{\sum_i^N \sum_k^n \frac{Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_k|}}_{\hat{V}_{eN}} + \underbrace{\sum_{k>l}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l|}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_{i>j}^N \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}}_{\hat{V}_{NN}}, \quad (\text{I.12})$$

avec Z_i la charge effective du noyau i considéré. Les trois termes représentent respectivement les termes d'attraction noyau-électron $\hat{V}_{eN}$, de répulsion électron-électron $\hat{V}_{ee}$ et de répulsion noyau-noyau $\hat{V}_{NN}$.

b) Développement de la fonction d'onde : Born-Huang

La fonction d'onde totale du système $\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$ peut s'écrire comme une somme de produits de fonctions d'onde vibrationnelles et électroniques, c'est le développement de Born-Huang [42] :

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \sum_i \chi_i(\mathbf{R}, t) \xi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (\text{I.13})$$

Ici, χ_i représente la partie vibrationnelle (associée au mouvement nucléaire) et ξ_i la partie électronique de chaque terme.

La masse d'un nucléon est environ 1836 fois plus importante que celle de l'électron. Il s'ensuit que le mouvement de ces deux particules se produit dans des échelles de temps très différentes. Pour exemple, la période de vibration moléculaire dans H_2 est de 15 fs alors que le mouvement de révolution d'un électron 1s sur son orbite de Bohr est de l'ordre de 100 as. De par cette inertie différente, il est possible de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux (approximation adiabatique). De ce fait, généralement en chimie quantique, lorsque seul l'état électronique fondamental et quelques excités sont impliqués, les noyaux sont fixés et on détermine les fonctions d'onde électroniques à une géométrie $\mathbf{R}$ donnée :

$$\hat{H}_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \xi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_i^e(\mathbf{R}) \xi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \text{ et } \forall i, j \in [[1, n]] \int d\mathbf{r} \xi_i^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \xi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \delta_{ij} \quad (\text{I.14})$$

où l'hamiltonien électronique $\hat{H}_e$ ne prend en compte que le mouvement des électrons ($\hat{H}_e = \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e$), pour une géométrie fixe des noyaux. La coordonnée $\mathbf{R}$ agit donc ici comme un paramètre, d'où la notation $\xi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R})$.

A partir de l'équation I.14, on peut faire varier $\mathbf{R}$ de façon à reconstruire les surfaces (ou courbes pour une molécule diatomique) d'énergie potentielle (PEC pour *Potential Energy Curve*) associées à un état électronique donné. L'approximation de Born-Oppenheimer (BO)

I.3 Corrélations Vibroniques

[43] consiste à négliger les termes de couplage électrons-noyaux (présentés en annexe A.4), ce qui permet par la suite, en se plaçant sur une unique surface (correspondant à un unique terme dans le développement I.13), d'étudier la dynamique vibrationnelle ou rotationnelle des noyaux sur cet état en présence, par exemple, d'un rayonnement.

I.3.2 Dynamique Born-Oppenheimer : transition soudaine

Dans le cadre de l'approximation BO, on peut étudier la dynamique d'un paquet d'ondes vibrationnel sur une surface d'énergie potentielle $E_N^m(R) = \hat{V}_{NN}(R) + E_m^e(R)$ indépendante des autres. En d'autres termes, on suit le mouvement des noyaux (vibration par exemple) en résolvant la TDSE avec l'hamiltonien $\hat{T}_N + \hat{H}_m^e(R)$, négligeant de ce fait toute sorte de couplage avec un autre état électronique.

Pour décrire l'ionisation d'un système moléculaire par exemple, on va utiliser l'approximation soudaine qui consiste à considérer l'interaction avec le rayonnement comme instantanée, ce qui revient à négliger le couplage entre les PEC de l'état initial et de l'ion formé. Aussi, la transition électronique est réalisée soudainement, et le paquet d'ondes nucléaire, initialement dans l'état fondamental du neutre $|\chi_0\rangle$ (centré sur sa géométrie d'équilibre R_0), reste inchangé durant le processus. Ainsi, il est projeté sur la PEC de l'état final E_N^+ et peut évoluer sur cette nouvelle surface. Les états vibrationnels $(\chi_m^+)_{m \in \mathbb{N}}$ de cette PEC étant états propres de l'hamiltonien, on peut développer $|\chi_0\rangle$ sur cette base :

$$|\chi_0\rangle = \sum_m \langle \chi_m^+ | \chi_0 \rangle |\chi_m^+\rangle \quad (\text{I.15})$$

avec, du fait de l'orthonormalisation :

$$|\langle \chi_0 | \chi_0 \rangle|^2 = 1 = \sum_m |\langle \chi_m^+ | \chi_0 \rangle|^2 \quad (\text{I.16})$$

Comme détaillé en annexe A.2, la probabilité de se trouver dans un état vibrationnel $|\chi_m^+\rangle$ donné est constante dans le temps en absence de champs extérieur supplémentaire, c'est-à-dire une fois la "transition" soudaine effectuée. On remonte ainsi à la distribution des états vibrationnels dans l'ion grâce aux coefficients du développement

$$\text{FC}_m = \langle \chi_m^+ | \chi_0 \rangle = \int d\mathbf{R} \chi_0(\mathbf{R}) \chi_m^+(\mathbf{R})^*, \quad (\text{I.17})$$

nommés facteurs Franck-Condon (FC) associés à la transition [44, 45, 46]. Puisque ces facteurs dépendent uniquement du recouvrement des deux fonctions d'onde vibrationnelles, plus la forme de la surface d'énergie potentielle atteinte par la transition est proche de celle de l'état électronique initial, plus la transition sera dirigée vers les premiers états vibrationnels de l'ion, et plus elle pourra être considérée adiabatique (les noyaux restant fixes au cours de l'interaction avec le rayonnement). Ce principe est schématisé figure I.3.

Les deux surfaces étant décalées sur l'axe des distances internucléaires, la transition FC est dans ce cas centrée autour du 2^e état excité. Dans le cas d'une dynamique d'ionisation Born-Oppenheimer, toute l'information relative au processus est donc contenue dans les facteurs Franck-Condon. Cela revient à négliger totalement la corrélation qui peut avoir lieu au cours de

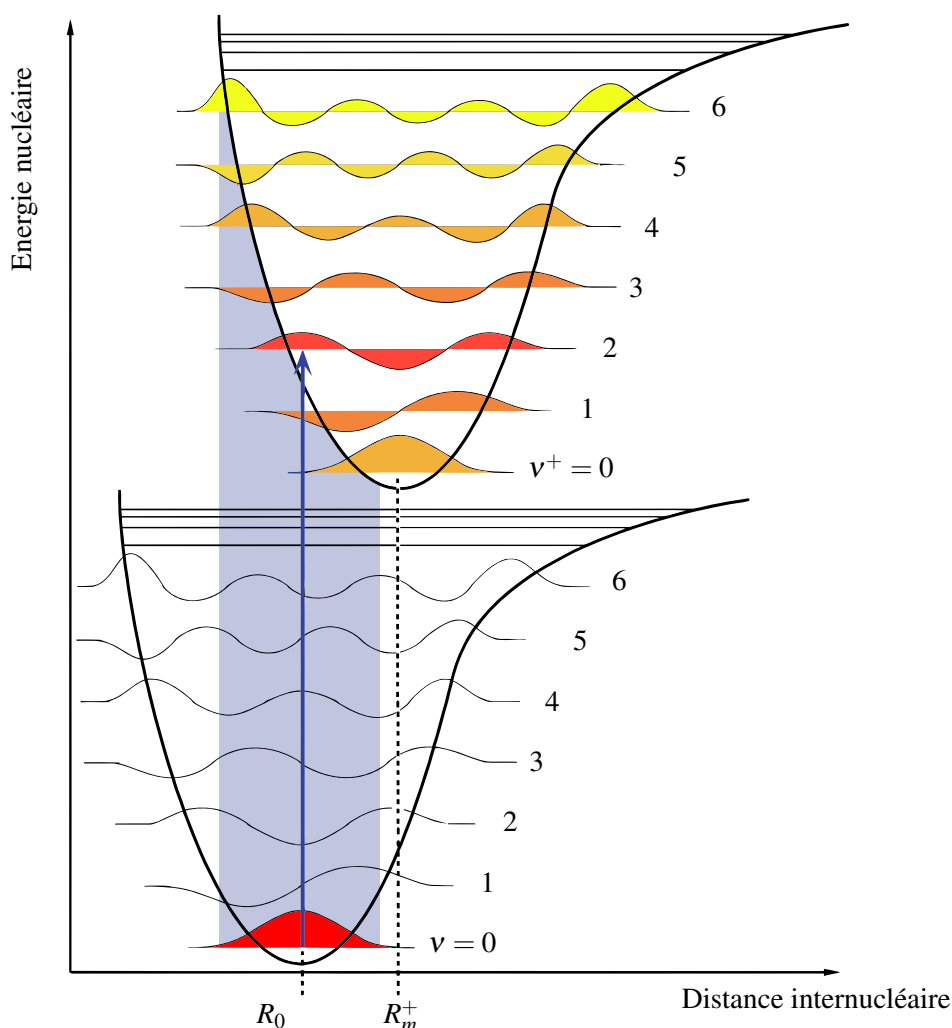


Figure I.3 – Surfaces d'énergie potentielle typiques d'une diatomique, de géométrie d'équilibre R_0 pour le neutre et R_m^+ pour l'ion. La flèche bleue symbolise la transition induite par le photon. Ce fichier est sous licence Creative Commons Attribution et a été modifié pour les besoins de ce manuscrit. Il est disponible en version originale [ici](#).

la transition entre le nuage électronique et les noyaux [45], ou dans le cas précis de l'ionisation entre le photoélectron et le coeur ionique [47].

Toutefois, le photoélectron ne peut être considéré comme totalement indépendant du coeur, en particulier si on s'intéresse à des phénomènes se produisant à l'échelle attoseconde. Cela entraîne certaines restrictions sur la validité de l'approximation BO et de la transition Franck-Condon. Nous verrons pour certains cas modèles dans les chapitres III et IV que même pour des durées d'impulsions courtes (de l'ordre de 15 fs), il n'est possible ni de considérer l'interaction avec le rayonnement comme soudaine, ni de négliger totalement la corrélation photoélectron-noyaux au cours des premiers instants de l'ionisation. Ainsi, nous sonderons l'effet de la dynamique des noyaux sur le photoélectron et comparerons la dynamique réelle du paquet d'ondes à celle attendue dans le cas d'une transition Franck-Condon, dans le cas de molécules modèles à dimensions réduites.

I.4 Corrélations électroniques dans les atomes : modèle de Fano pour l'autoionisation

I.4.1 Corrélations électroniques

Les phénomènes de corrélation se produisent dès lors qu'on considère plusieurs particules non-indépendantes. Comme vu dans la partie précédente, c'est le cas des noyaux et électrons dans les molécules. Mais même dans un atome (autre que H), des corrélations électroniques doivent être prises en compte pour expliquer certains phénomènes de photoionisation, particulièrement lorsqu'on s'intéresse à la dynamique de ce processus à l'échelle attoseconde [17, 41]. En chimie quantique, de nombreuses méthodes ont été mises en place afin de rendre compte de tels couplages entre particules. Les méthodes multiréférences [48] ou encore d'interaction de configuration [49] permettent d'améliorer la simple méthode Hartree-Fock [50], basée sur l'hypothèse des électrons indépendants. L'une des conséquences principales de ces corrélations électroniques est la présence d'états multiplement excités **métastables** [51] situés au dessus du seuil de première ionisation. Ces états, liés dans l'approximation des électrons indépendants, se retrouvent couplés à un continuum par l'intermédiaire des **corrélations électroniques**. Une façon de traiter leur caractère métastable est par exemple de les considérer comme des états liés mais possédant une énergie complexe :

$$E_q = \varepsilon_q + i\Gamma_q \quad (\text{I.18})$$

La partie réelle ε_q représentant l'énergie de l'état considéré, et Γ_q est la largeur énergétique de cet état. Cette largeur est directement reliée à la durée de vie de l'état par $\eta_q = \frac{1}{\tau_q}$.

De nombreux états métastables sont présents dans la matière, et se dévoilent au cours du processus de photoionisation. L'émission d'électrons Auger constitue l'un des effets les plus étudiés dans les atomes et molécules [52, 53]. Ce phénomène a généralement lieu suite à l'ionisation d'un électron de coeur, puisque le système se retrouve ainsi dans une configuration électronique excitée de l'ion, qui se relaxe par émission d'un deuxième électron (nommé électron Auger).

Concernant l'ionisation des électrons de valence, on peut citer par exemple les états autoionisants du neutre. Ces états se situent au dessus du seuil d'ionisation du système. Ils sont néanmoins structurés et possèdent de ce fait une durée de vie finie. De par leur situation au dessus du seuil, ils sont couplés énergétiquement au continuum d'ionisation et vont se relaxer dans celui-ci. Un schéma de principe de l'autoionisation est présentée figure I.4 voie b. On assiste ainsi d'abord à une transition vers l'état autoionisant, puis une relaxation (par l'intermédiaire du terme $\hat{V}_c$) vers le continuum.

On retrouve ces états autoionisants notamment dans l'atome d'hélium [54], le plus simple des systèmes polyélectroniques. En effet, on peut prendre pour exemple l'état doublement excité $2s2p$ (voir figure I.5) qui se situe au dessus du seuil de première ionisation (émission d'un électron $1s$) situé à 21.56 eV. Cet état est métastable et il lui est ainsi associé une durée de vie, qui vaut 17 fs [55]. Cette résonance est l'archétype des états autoionisants qui sont étudiés de manière extensive tant expérimentalement que théoriquement.

En outre, alors que le profil spectral (obtenu par spectroscopie d'absorption ou de photoélectron) de certaines résonances d'autoionisation peut être caractérisé parfaitement par un

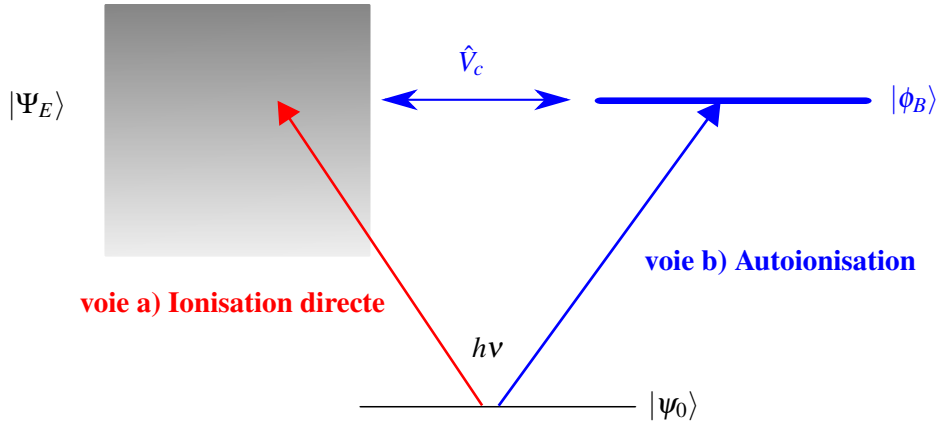


Figure I.4 – Résonance de Fano : les différentes voies d'ionisation considérées sont : voie a) ionisation directe dans le continuum, voie b) autoionisation. Ces deux chemins conduisent au même état final $|\Psi_E\rangle$.

profil lorentzien (dans Kr par exemple [56]), d'autres résonances comme celle présentes dans l'hélium [54] ou encore dans N_2 [57], présentent un profil de raie original et asymétrique, comme il est visible sur la figure I.5 pour l'hélium. De façon à décrire le phénomène et plus précisément caractériser cette forme particulière, Herman Feshbach pour la théorie des collisions d'une part [58], et Ugo Fano pour la photoionisation d'autre part [59], ont proposé un modèle indépendant du temps basé sur la théorie des perturbations. Depuis lors, les résonances de Fano sont étudiées à l'aide de ce modèle dans divers systèmes allant de l'atome [27] aux solides [60]. Nous allons voir dans la suite comment ce modèle permet d'expliquer la forme asymétrique de la section efficace d'absorption.

I.4.2 Modèle de Fano pour la description de résonances autoionisantes

Un schéma illustrant la représentation de Fano est présenté figure I.4. En plus de l'autoionisation, la voie directe contribue à l'ionisation à la même énergie. De ce fait, on observe la signature d'interférences sur le spectre de photoélectron (voir figure I.5). Considérons un système atomique dans son état fondamental $|\psi_0\rangle$ d'énergie $E_0 < 0$. Au cours de l'interaction de cet atome avec un rayonnement d'énergie $h\nu = E - E_0$, une partie de la population va être ionisée. Si de plus, le photon est résonant avec un état métastable $|\phi_a\rangle$ d'énergie E_r^0 , c'est-à-dire $h\nu \approx E_r^0 - E_0$, une autre partie va pouvoir être promue vers cet état. La contribution de la fonction d'onde totale ne figurant plus dans l'état fondamental peut donc se mettre sous la forme :

$$|\Psi_E\rangle = a|\phi_a\rangle + \int dE' b_{E'}|E'\rangle \quad (\text{I.19})$$

Deux contributions sont visibles, une due au continuum (à droite) et l'autre à l'état lié $|\phi_a\rangle$ (à gauche). En outre, la matrice associée à l'opérateur hamiltonien $\hat{H}$ du système atomique dans le sous-espace ($|\phi_a\rangle, |E\rangle$) s'écrit comme

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_r & V_{E'} \\ V_{E'}^* & E' \end{pmatrix} \quad (\text{I.20})$$

I.4 Modèle de Fano

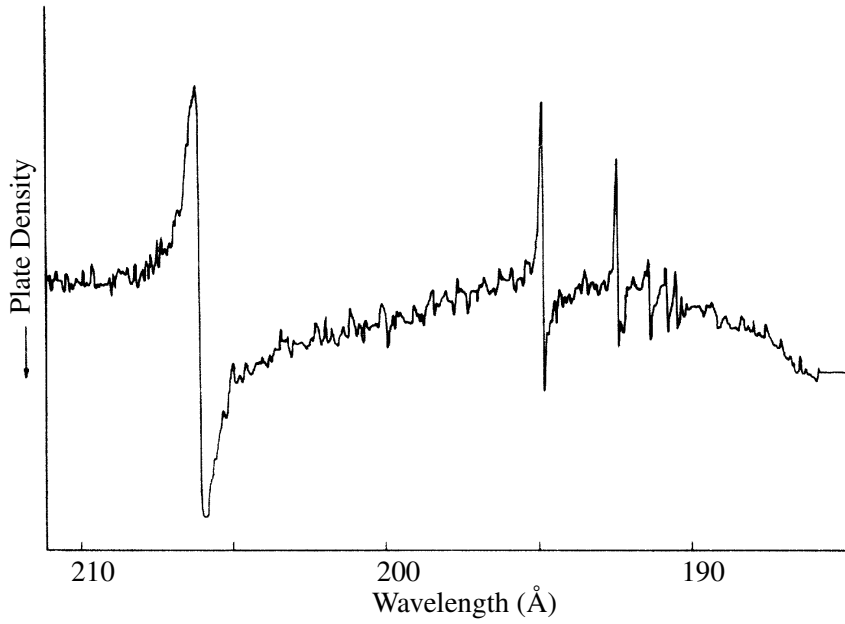


Figure I.5 – Spectre d’absorption de He en fonction de la longueur d’onde du photon incident. Les signatures de plusieurs résonances autoionisantes sont visibles, comme par exemple à $\lambda = 206 \text{ Å}$ ($\Delta E = 60.1 \text{ eV}$) pour l’état $2s2p$. Le premier seuil d’ionisation de He est de 21.56 eV ($\lambda = 582 \text{ Å}$). Figure issue de [54].

Basé sur ce formalisme, Ugo Fano [59] a développé une expression analytique de l’amplitude d’ionisation $\langle \Psi_E | \hat{\mathbf{d}} | \psi_0 \rangle$. En particulier, le rapport d’amplitude de transition vers un continuum perturbé comparé au continuum non perturbé (aussi appelé dans la suite amplitude normalisée) prend une forme simple :

$$\tilde{R}(\varepsilon, q) = \frac{\langle \Psi_E | \hat{\mathbf{d}} | \psi_0 \rangle}{\langle E | \hat{\mathbf{d}} | \psi_0 \rangle} = \frac{q + \varepsilon}{\varepsilon + i} \quad (\text{I.21})$$

où

$$\varepsilon = \frac{E - E_r^0 - F(E)}{\Gamma_r/2} \quad \text{avec} \quad F(E) = P \int dE' \frac{|V_{E'}|^2}{E - E'} \quad (\text{I.22})$$

(P représentant la partie principale de l’intégrale) et

$$q = \frac{\langle \Phi_a | \hat{\mathbf{d}} | \psi_0 \rangle}{\pi V_E^* \langle \Psi_E | \hat{\mathbf{d}} | \psi_0 \rangle}. \quad (\text{I.23})$$

La fonction $|\Phi_a\rangle$ est la vraie fonction accessible par des mesures expérimentales (tout comme pour la vraie énergie mesurée $E_r = E_r^0 + F(E)$). Elle correspond à $|\phi_a\rangle$ modifiée par son interaction avec le continuum :

$$|\Phi_a\rangle = |\phi_a\rangle + P \int dE' \frac{V_{E'}}{E - E'} |E'\rangle \quad (\text{I.24})$$

Le module au carré de $\mathcal{R}(\varepsilon, q)$ est proportionnel au signal de photoélectron, et se met sous la forme :

$$|\tilde{R}(\varepsilon, q)|^2 = \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} \quad (\text{I.25})$$

Cette formule définit une famille de courbes (selon la valeur du paramètre q) représentant le profil de probabilité d'ionisation normalisée dans le cas d'une résonance autoionisante. De même, on peut définir la phase associée à l'amplitude $\tilde{R}(\varepsilon, q)$:

$$\arg[\tilde{R}(\varepsilon, q)] = \arctan \varepsilon - \pi \Theta(\varepsilon + q) + \frac{\pi}{2} \quad (\text{I.26})$$

$\Theta(\varepsilon + q)$ étant la fonction de Heavyside. Ces courbes pour différentes valeurs de q sont montrées figure I.6.

Il est clairement visible que selon la valeur de q , la forme du spectre de photoélectron (ou d'absorption) varie énormément. Le signal tend vers 1 lorsque $\varepsilon \rightarrow \pm\infty$. Ceci est cohérent car loin de la résonance, la probabilité d'ionisation n'est plus influencée par cette dernière et il ne reste que le continuum lisse. En outre, dans la région proche de la résonance, on peut identifier un minimum à l'énergie $\varepsilon = -q$, signature d'interférences destructives entre les deux chemins.

Par ailleurs, pour une valeur de $|q|$ donnée, le spectre associé à $-q$ est le symétrique de celui associé à $+q$ par rapport à " $\varepsilon = 0$ ". Lorsque $q \rightarrow \infty$, correspondant au cas où uniquement l'état autoionisant est peuplé au moment initial, on observe un profil quasi-lorentzien de largeur Γ_r . Un seul des deux canaux d'ionisation est ouvert et les interférences n'ont pas lieu. Au contraire, pour $q = 0$ il ne se produit que de l'ionisation directe même si un minimum est visible au niveau de la résonance à $\varepsilon = 0$.

Concernant les phases, on observe un saut de π centré en $\varepsilon = 0$ et étalé sur la largeur Γ_r de la résonance, qui correspond au changement de signe de la partie réelle du numérateur de l'équation I.21. En outre, un saut brusque de π est observé à $\varepsilon = -q$, et est à relier avec le changement de signe du dénominateur de I.21 à cette énergie où les deux chemins interfèrent de façon destructive.

Pour conclure, la modélisation d'un pic de photoélectron par la formule I.25 nous permet de déduire des informations importantes sur le rapport de probabilité d'ionisation par les deux canaux. Couplé à la détermination de la durée de vie de l'état autoionisant, cela donne accès à la force de l'interaction de configuration.

Nous verrons dans le chapitre V que la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps (TDSE) avec un modèle simplifié d'ionisation à plusieurs canaux permet de suivre la construction du spectre de photoélectrons en temps réel, de façon à mettre en évidence la manifestation des interférences. Ceci nous permettra de valider numériquement le modèle de reconstruction de la dynamique complète d'ionisation à partir des amplitudes spectrales conjecturé dans les travaux de [27].

Dans la suite, nous allons voir les méthodes qui permettent de sonder expérimentalement les dynamiques d'ionisation, aussi bien dans le cas d'un continuum lisse qu'en présence d'une résonance de Fano. Ces méthodes sont basées sur l'ionisation à deux couleurs du système atomique ou moléculaire, et nécessitent des caractéristiques de rayonnement bien particulières, qui sont détaillées dans la section suivante.

I.4 Modèle de Fano

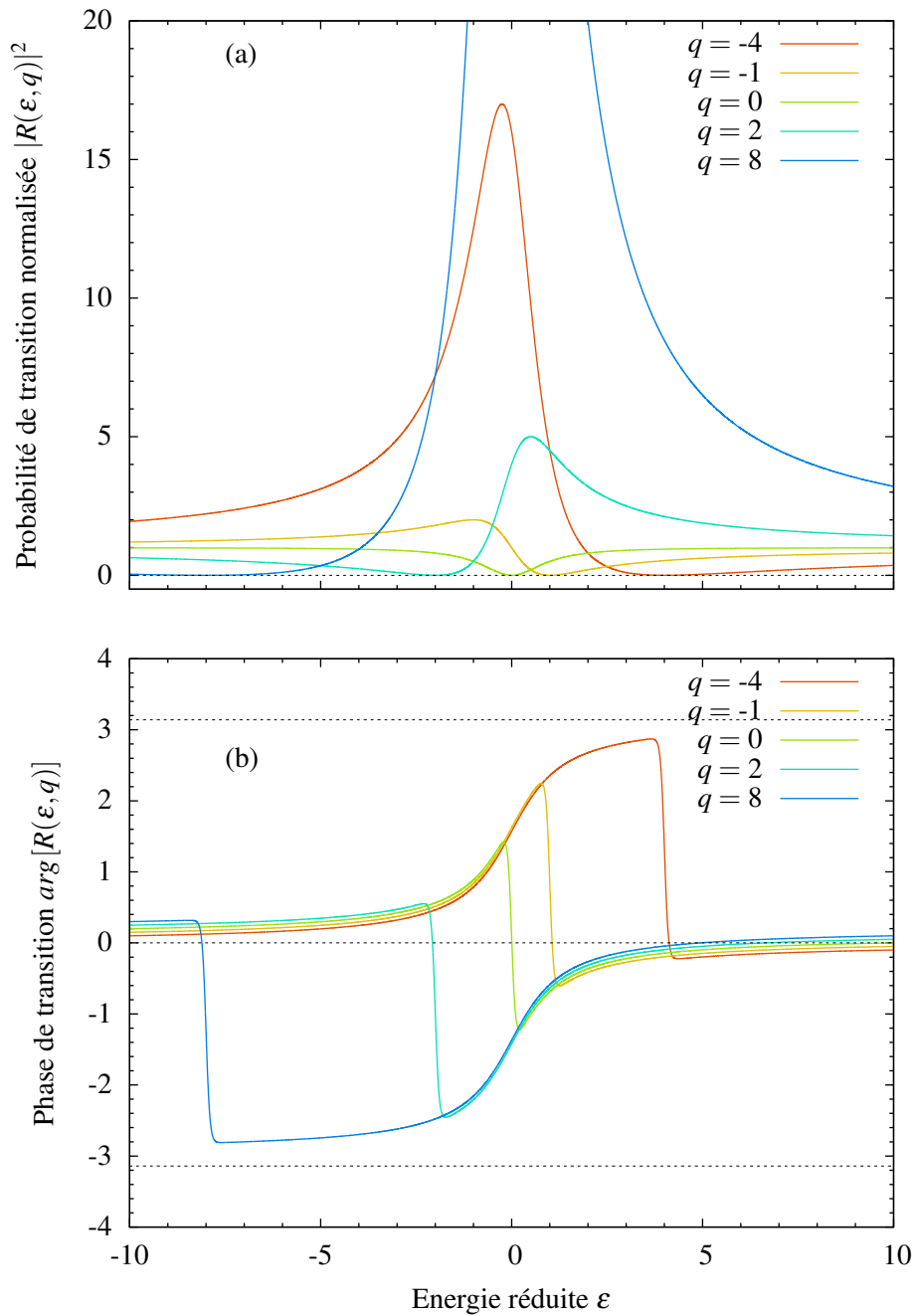


Figure I.6 – (a) Probabilité d'ionisation normalisée pour différentes valeurs du paramètre de Fano q . (b) Profil de phase correspondant aux différents spectres de a). Toutes sont décalées artificiellement de 0.1 rad sur l'échelle des phases pour plus de visibilité.

I.5 Sonder la dynamique de photoionisation : les techniques expérimentales

Pour avoir accès expérimentalement à des temps si faibles (de la dizaine d'attosecondes à la femtoseconde), il est nécessaire de mettre en place des techniques impliquant des sources de rayonnement ultracourtes. Ces sources sont développées depuis une trentaine d'années et reposent sur le principe de la génération d'harmoniques d'ordres élevés.

I.5.1 Source de rayonnement attoseconde : Génération d'Harmoniques d'Ordres Elevés

Nous avons vu que la théorie des perturbations permet d'expliquer les interactions impliquant un ou plusieurs photons, ce pour des intensités laser faibles. Lorsqu'on augmente l'intensité (au dessus de $10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$), divers phénomènes apparaissent et la théorie des perturbations commence à atteindre ses limites. On atteint un régime intermédiaire entre champ perturbatif et champ fort et il se produit l'ionisation au dessus du seuil [61] (ATI pour *Above Threshold Ionization* en anglais) qui consiste en l'absorption de plus de photons que nécessaires pour ioniser le système. De ce fait, le spectre de photoélectron d'un atome est formé d'une suite de pics espacés de l'énergie d'un photon laser (généralement dans l'infra-rouge IR). Le passage aux intensités encore plus grandes ($> 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$) conduit à l'ionisation tunnel du système [62], base de la **génération d'harmoniques d'ordres élevés** (HHG pour *High Harmonic Generation*).

Ce phénomène d'optique hautement non linéaire se produit lorsqu'on soumet un système (en phase gazeuse généralement) à une impulsion laser IR intense ($I_{IR} \simeq 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$) d'énergie $\hbar\omega_{IR}$. L'interaction résultante génère un rayonnement dans l'extrême ultra-violet (XUV), constitué des harmoniques impaires du laser générateur. C'est au milieu des années 1980 que les groupes d'Anne L'Huillier au CEA Saclay [11] et de Charles Rhodes de l'université de l'Illinois à Chicago [10] ont découvert cet effet spectaculaire et inattendu dans les gaz rares. Dans les années qui suivirent, une interprétation théorique de ce phénomène a été proposée [63, 64, 65], basé sur un modèle semi-classique en trois étapes (schématisé sur la figure I.7).

- i) **Ionisation tunnel** : Le potentiel ressenti par l'électron actif est modifié sous l'effet du champ laser intense, laissant apparaître une barrière proche du maximum du champ. L'électron peut ensuite s'échapper du potentiel par effet tunnel.
- ii) **Propagation dans le continuum** : L'électron libéré du potentiel est guidé par l'évolution du champ laser oscillant. Pendant un demi-cycle optique, il va évoluer dans le continuum d'ionisation, à l'image d'une onde de Volkov décrivant la particule en présence du champ.
- iii) **Recollision** : Le champ électrique change de signe et redirige l'électron vers le coeur ionique. On assiste à la recombinaison du photoélectron avec le coeur ionique, qui conduit à l'émission d'un photon XUV d'énergie $\hbar\omega_L = (2n + 1) \times \hbar\omega_{IR}$.

Ce phénomène se reproduit tous les demi-cycles optiques, générant des photons espacés de $2\omega_{IR}$ en fréquence. On voit bien dans ce modèle l'importance d'un laser intense (pour l'étape i)

I.5 Sonder la dynamique de photoionisation : les techniques expérimentales

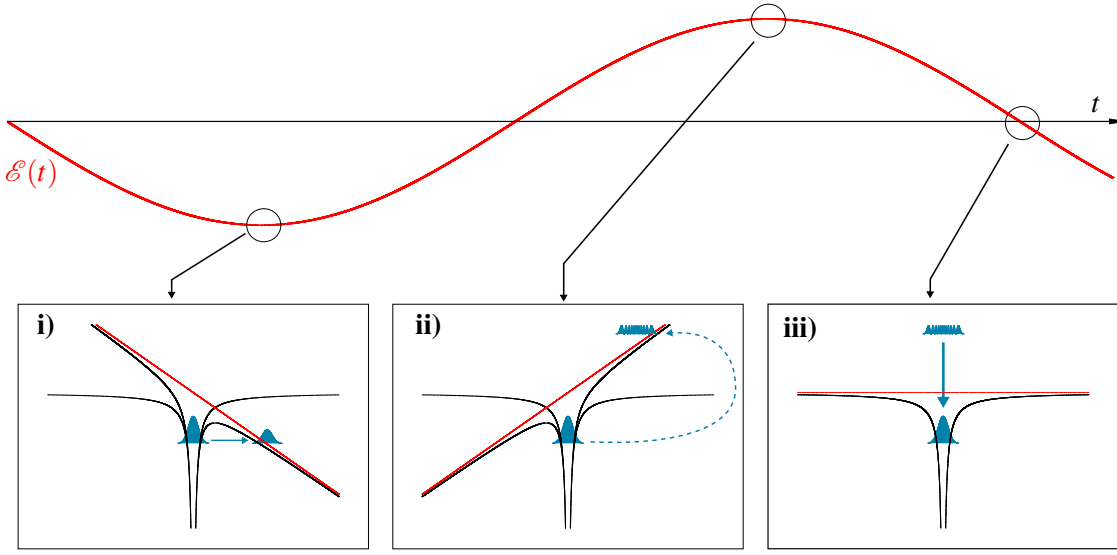


Figure I.7 – Principe de la génération d'harmoniques d'ordres élevés selon le modèle en trois étapes : i) ionisation tunnel, ii) propagation dans le continuum et iii) recollision.

et de fréquence faible de façon à amplifier la probabilité d'ionisation par effet tunnel. Ce modèle qualitatif a permis à Lewenstein *et al.* de développer son pendant quantique [66], l'approximation en champs fort ou SFA (pour *Strong Field Approximation*). Par cette théorie, il est possible de caractériser chaque étape du modèle, et d'en déduire des propriétés fondamentales liées à la génération d'harmoniques d'ordres élevés :

- Le rayonnement généré est constitué des harmoniques impaires du laser du fait de la symétrie du système générateur, ainsi que de la périodicité du processus, et s'étend de l'IR à l'XUV. Trois zones distinctes sont visibles sur le spectre (voir figure I.8) : une **région perturbative** à basse énergie (1), un **plateau** d'intensité quasi constante (2) puis une **coupure** (3) ayant lieu à l'énergie :

$$\hbar\omega_c = I_p + 3.17U_p \quad (\text{I.27})$$

- Le rayonnement XUV est cohérent et donc relativement brillant, permettant d'obtenir des intensités jusqu'à $10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$, idéales pour étudier l'ionisation à 1 photon.
- La structure temporelle du rayonnement émis peut varier selon les conditions de génération. Pour les études qui nous intéressent dans cette thèse, il est composé de trains d'impulsions attosecondes (APT pour *Attosecond Pulse Train*) spectralement fines et espacées d'une demi-période du laser générateur [12] (représenté sur la figure I.8 a). On peut aussi le retrouver sous la forme d'une impulsion attoseconde unique (SAP pour *Single Attosecond Pulse*) spectralement large [13, 67], comme il est illustré sur la figure I.8 b).

La génération d'harmoniques est un domaine de recherche à part entière, et l'étude des propriétés de génération se veut très complexe et encore d'actualité [68, 69, 70]. Dans le cadre

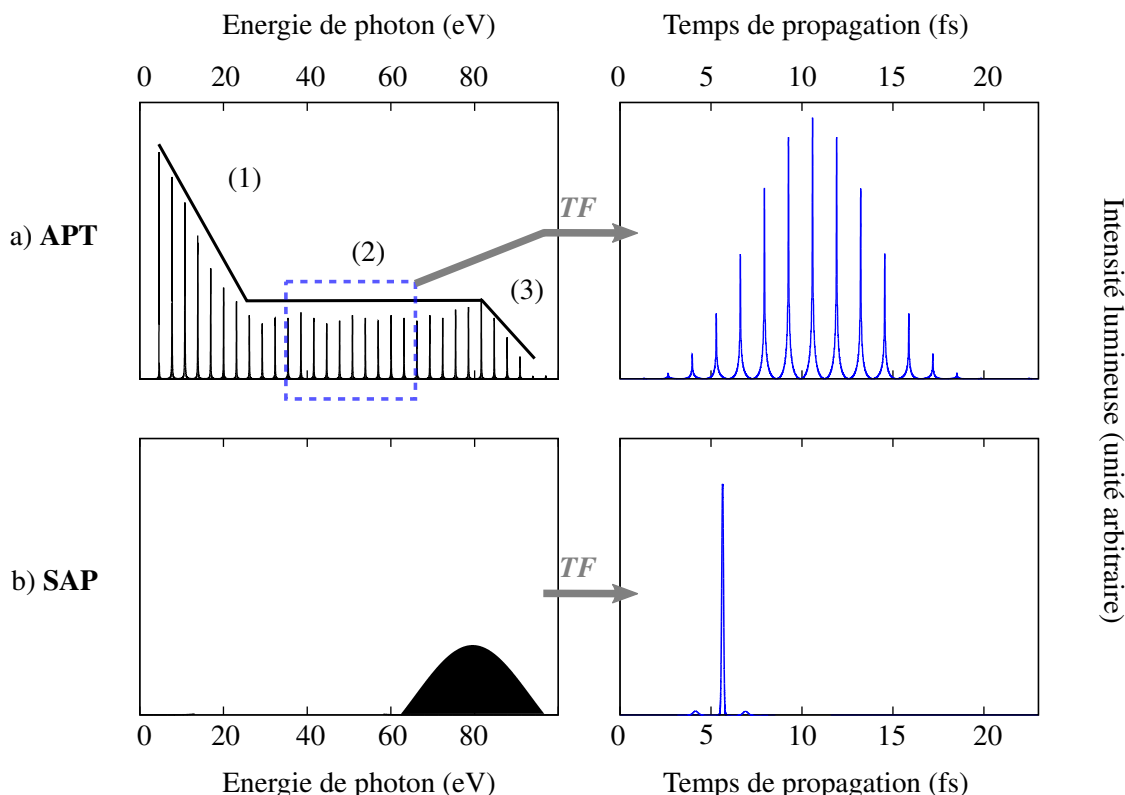


Figure I.8 – a) spectre d’harmoniques schématisé. On identifie les trois zones : (1) région perturbative, (2) plateau d’intensité et (3) coupure. On obtient uniquement les harmoniques d’ordre impair, chaque raie étant relativement fine en énergie. Cela donne dans le domaine temporel un train d’impulsion, chacune courte dans le temps. b) spectre schématisé large en énergie (environ 20 eV), ce qui implique une impulsion ultra-courte (de l’ordre de 100 as).

de cette thèse, ce processus nous permet surtout de considérer le rayonnement harmonique résultant afin de simuler des expériences de spectroscopie. Nous allons donc considérer acquises les caractéristiques de nos sources de rayonnement, cela dans le but d’étudier la dynamique de photoionisation.

I.5.2 Etude des processus d’ionisation à deux couleurs : méthode RABBIT

Nous avons vu précédemment qu’il existe deux types d’impulsions générées via HHG et structurées à l’échelle attoseconde. Deux méthodes liées à ces deux types d’impulsion ont été développées dans le but de **caractériser** avec une grande précision les impulsions attosecondes générées en laboratoire. par la suite elles se sont fortuitement révélées très prometteuses quant à leur faculté à dégager des informations temporelles très fines sur les dynamiques d’ionisation atomique ou moléculaire. La méthode de *Streaking* (basée sur l’utilisation de SAP) et la technique RABBIT (qui utilise un APT) sont employées en proportion égale dans la littérature, mais nous ne donnerons une description détaillée que du RABBIT. En effet, les simulations effectuées dans le cadre de cette thèse ne se basent que sur des mesures de type RABBIT, et non de *Streaking*. Cela est un choix qui provient des diverses collaborations avec les groupes

I.5 Sonder la dynamique de photoionisation : les techniques expérimentales

de Pascal Salière au CEA Saclay ou encore d'Ursula Keller à l'ETH Zürich, qui utilisent cette technique pour sonder le processus de photoémission à l'échelle attoseconde.

La méthode RABBIT (pour *Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of Two-photon transitions*) a été développée initialement à des fins de caractérisation d'impulsions XUV se présentant sous forme de train d'impulsions attosecondes (voir [31, 32] pour la partie théorie et [12] pour la première implémentation expérimentale). C'est une méthode d'interférométrie quantique qui permet de déterminer avec une grande précision la différence de phase du rayonnement entre deux harmoniques impaires successives [19, 71, 17]. Elle a été ensuite revisitée dans le but de déduire des informations sur la phase d'ionisation du système atomique ou moléculaire sondé [72]. Le principe de la méthode est schématisé figure I.9.

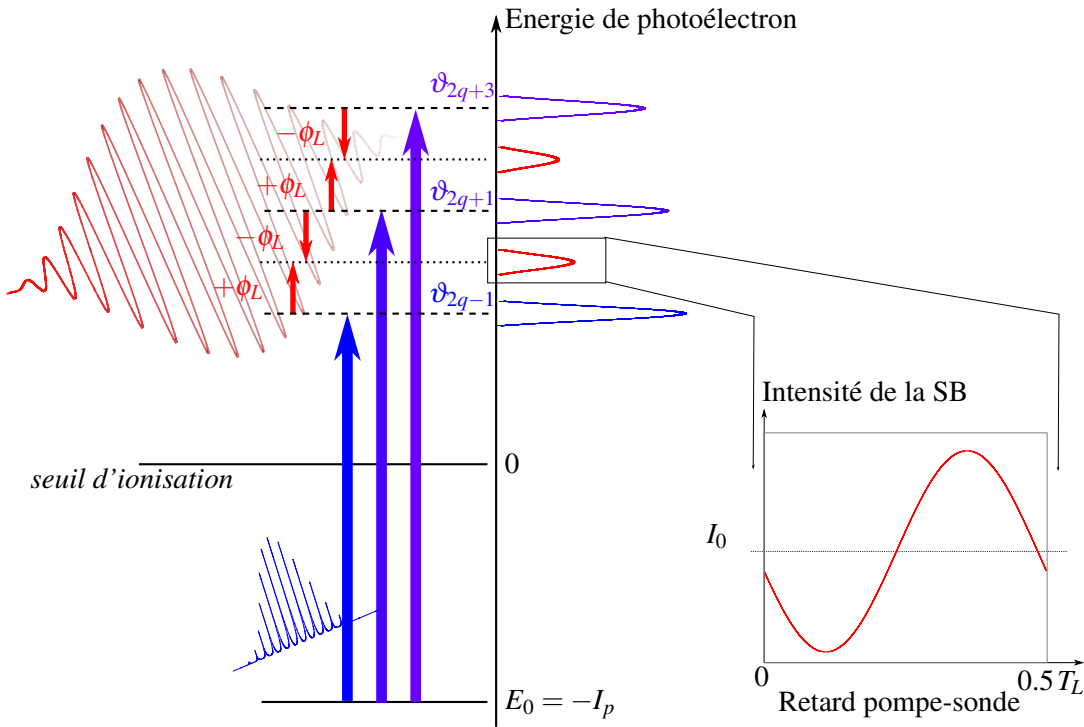


Figure I.9 – Principe de la méthode RABBIT. Un peigne d'harmoniques (en bleu) est envoyé sur l'échantillon à étudier. Il génère l'ionisation de ce dernier à l'énergie des différentes harmoniques constituant le peigne (pics violets). Le laser IR couple les différents chemins d'ionisation entre eux et un pic satellite apparaît à chaque position $2q$ (pics rouge). En faisant varier le retard entre la sonde IR et le peigne XUV, on peut suivre l'évolution de l'intensité de la SB intégrée.

Concrètement, le peigne d'harmoniques impaires générées par HHG interagit avec un système atomique ou moléculaire, induisant ainsi des transitions électroniques. Si le potentiel d'ionisation I_p est inférieur à l'énergie des harmoniques HH_{2q+1} et supérieures, il y a ionisation et émission de photoélectrons. On obtient donc sur le spectre de photoélectron une suite de plusieurs pics situés aux énergies $E_{2q+1} = (2q + 1) \times \hbar\omega_{IR} - I_p$ espacés de $2\hbar\omega_{IR}$. De plus, si on se place en présence du champ laser fondamental (d'intensité perturbative), des transitions à deux photons vont apparaître aux énergies $E_{2q} = E_{2q+1} \pm \hbar\omega_{IR}$. Pour atteindre une énergie

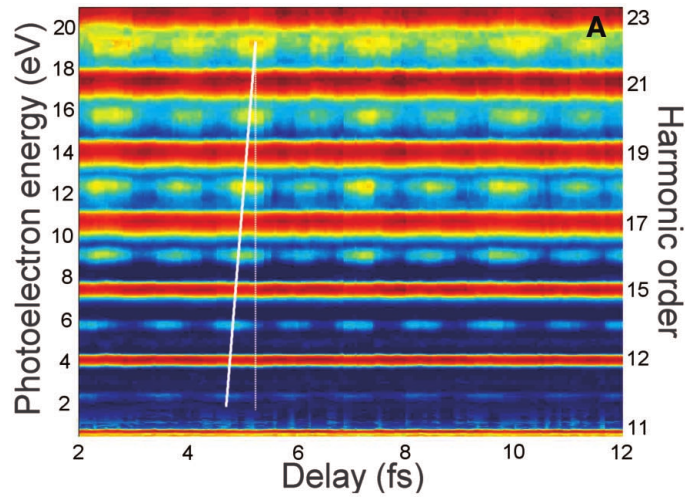


Figure I.10 – Spectrogramme expérimental obtenu par mesure RABBIT sur un système atomique Ar. Le laser fondamental est un Ti :Saphir centré en $\lambda = 800$ nm. Figure issue de [73].

E_{2q} donnée, deux transitions sont alors possibles, une liée à l'**absorption** d'un photon XUV et de l'**émission** d'un photon IR $HH_{2q+1} - \omega_{IR}$, et l'autre liée à l'**absorption** d'une photon XUV et d'un photon IR $HH_{2q-1} + \omega_{IR}$. Or, comme tout processus ondulatoire, si deux chemins différents conduisent au même état final, on observe un phénomène d'interférence. Cela est en effet rendu possible par le fait que les harmoniques sont cohérentes entre elles et avec le laser IR, ce qui constitue une propriété importante de la génération d'harmoniques d'ordres élevés.

L'intensité de la bande d'énergie satellite $2q$ intégrée (SB pour *SideBand* en anglais) située à l'énergie E_{2q} peut s'écrire :

$$I_{2q} = |T_{2q-1}|^2 + |T_{2q+1}|^2 + 2|T_{2q-1}T_{2q+1}| \cos(2\omega_{IR} \times \tau_{XUV-IR} + \Delta\vartheta_{2q}) \quad (I.28)$$

L'équation I.28 permet de mettre en évidence les oscillations de la SB en fonction du retard τ_{XUV-IR} entre le laser IR sonde et le train d'impulsion XUV pompe. La phase $\Delta\vartheta_{2q}$ correspond à la différence de phase d'ionisation [voir section I.2.2 b)] accumulée dans les deux chemins :

$$\Delta\vartheta_{2q} = \vartheta_{2q+1} - \vartheta_{2q-1} \quad (I.29)$$

Il est ainsi possible, en balayant le retard τ_{XUV-IR} , d'obtenir l'oscillation de l'intensité de la bande satellite intégrée, et par suite d'une modélisation de ce signal en cosinus (selon la fonction de l'équation I.28), d'avoir accès à la différence de phase $\Delta\vartheta_{2q}$. Un spectrogramme typique (retard vs énergie de photon) issu de [73] est présenté figure I.10. On reconnaît bien les bandes d'intensités quasi constantes associées au signal des harmoniques impaires, et les bandes au niveau des harmoniques paires dont l'intensité oscille avec la fréquence $2\omega_{IR}$.

Dans certaines conditions, on peut se défaire de la composante de $\Delta\vartheta_{2q}$ associée aux sources de rayonnement, et ainsi avoir accès à la différence de phase de transition $\Delta\theta_{2q}$ entre les deux chemins. En effet, dans le cas où le train d'impulsions harmoniques possède une phase constante sur la largeur spectrale de chaque harmonique (une longue durée du train d'impulsion

I.5 Sonder la dynamique de photoionisation : les techniques expérimentales

est donc souhaitable), ce terme se décompose sous la forme :

$$\vartheta_{2q\pm 1} = \phi_{2q\pm 1} + \theta_{2q\pm 1} \quad (\text{I.30})$$

Le terme $\phi_{2q\pm 1}$ correspond à la phase du rayonnement de l'harmonique $2q \pm 1$, tandis que $\theta_{2q\pm 1}$ représente la phase de transition (atomique ou moléculaire) intrinsèque au système sondé [voir section I.2.2 b)] vers l'état intermédiaire (à l'énergie $E_{2q\pm 1}$), et est indépendante des caractéristiques du rayonnement, mise à part l'énergie de photon.

On peut ainsi remonter à la valeur de $\Delta\theta_{2q}$ associée à chaque SB intégrée sur son extension spectrale. Toutefois, il faut garder à l'esprit que le déphasage $\Delta\vartheta_{2q}$ dépend de l'énergie du photoélectron, et ce même à l'intérieur d'une bande satellite. Originellement, les études RABBIT étaient réalisées en intégrant spectralement sur toute la largeur de la SB. Ceci est totalement justifié dans l'hypothèse des phases constantes (des impulsions) mentionnée ci-dessus. De plus, la résolution spectrale des premières mesures [19] ne permettait pas une étude plus détaillée. Néanmoins, des mesures récentes de photoionisation résonante [27] ont mis en évidence des structures à l'intérieur d'une SB, impliquant donc des variations de phase brusques. Dans ces études réalisées à haute résolution spectrale grâce à des dispositifs de détection suffisamment précis (bouteille magnétique), il est donc nécessaire de tenir compte de la dépendance en énergie à l'intérieur des SB. On parle dans ce cas d'expériences *Rainbow RABBIT*.

Les deux types de grandeurs (notée $\overline{\Delta\theta}_{2q}$ quand nous parlerons de RABBIT intégré et $\Delta\theta_{2q}$ pour le *Rainbow RABBIT*) seront respectivement utilisées dans les chapitres III-IV et V pour l'étude de la photoémission résolue en temps.

En outre, la grandeur accessible par des mesures de transition à deux photons ne correspond pas exactement à la quantité η_{2q} définie par Wigner [39] décrivant la différence de phase de diffusion accumulée par l'électron dans les deux états intermédiaires (aux énergies E_{2q-1} et E_{2q+1}). Pour retrouver cette grandeur (accessible uniquement avec des simulations numériques et non expérimentalement), il est essentiel d'explicitier $\Delta\theta_{2q}$ [17, 74] dans les deux cas de figure.

Concernant le RABBIT "traditionnel", on peut exprimer pour chaque chemin la phase comme suit :

$$\overline{\theta}_{2q\pm 1} = \eta_{2q\pm 1} + \varphi_{2q\pm 1}^{cc} \quad (\text{I.31})$$

Le terme $\eta_{2q\pm 1}$ représente la phase de diffusion à l'énergie de $\text{HH}_{2q\pm 1}$, accessible via des simulations d'ionisation à un photon, tandis que $\varphi_{2q\pm 1}^{cc}$ rend compte du couplage entre l'état intermédiaire (à l'énergie de $\text{HH}_{2q\pm 1}$) et l'état final (à l'énergie de la SB_{2q}) induit par le laser IR au travers de la queue coulombienne du potentiel ionique. Ce dernier terme présente un comportement asymptotique (loin du seuil d'ionisation) universel, dont l'expression analytique est dérivée dans [75]. Il ne dépend donc pas *a priori* de la partie courte portée du potentiel du coeur ionique. La différence de phase RABBIT peut ainsi s'exprimer :

$$\Delta\overline{\theta}_{2q} = \eta_{2q+1} - \eta_{2q-1} + \underbrace{\varphi_{2q+1}^{cc} - \varphi_{2q-1}^{cc}}_{\Delta\varphi^{cc}} \quad (\text{I.32})$$

Par différence finie, et parce que la phase est considérée comme variant linéairement avec l'énergie entre deux harmoniques consécutives, il est possible de relier cette grandeur au retard

de diffusion à l'énergie de la SB_{2q} :

$$\bar{\tau}_{2q} = \frac{\Delta\bar{\theta}_{2q}}{2 \times \omega_L} = \underbrace{\frac{\eta_{2q+1} - \eta_{2q-1}}{2 \times \omega_L}}_{\simeq \tau_{sc}(E_{2q})} + \underbrace{\frac{\Delta\varphi^{cc}}{2 \times \omega_L}}_{\tau_{cc}(E_{2q})} \quad (I.33)$$

Pour chaque bande satellite, il est ainsi possible d'obtenir une valeur du retard de diffusion, à une correction de τ_{cc} près. Pour de grandes énergies cinétiques de photoélectron ($E \geq 50$ eV), le terme dû au couplage continuum-continuum est même négligeable et on a directement accès à l'observable désirée [75].

Toutefois, nous avons vu dans [27] que la phase de diffusion peut être amenée à **varier non linéairement même au sein d'une bande satellite**, et qu'une étude résolue spectralement est parfois nécessaire. Dans le cas du *Rainbow RABBIT*, la phase s'exprime :

$$\theta_{2q}^{\pm}(E) = \eta_{sc}(E \pm \hbar\omega_L) + \varphi_{\pm}^{cc}(E) \quad (I.34)$$

Le retard mesuré par la méthode *Rainbow RABBIT* est défini par :

$$\tau_{2q}(E) = \frac{\partial \Delta\theta_{2q}(E)}{\partial E} = \underbrace{\frac{\partial \eta_{sc}(E + \hbar\omega_L)}{\partial E}}_{\tau_{sc}(E + \hbar\omega_L)} - \underbrace{\frac{\partial \eta_{sc}(E - \hbar\omega_L)}{\partial E}}_{\tau_{sc}(E - \hbar\omega_L)} + \underbrace{\frac{\partial \Delta\varphi^{cc}(E)}{\partial E}}_{\tau_{cc}(E)} \quad (I.35)$$

Alors que le RABBIT donne accès au retard de diffusion à l'énergie centrale de la SB_{2q} , le *Rainbow RABBIT* permet de remonter à la différence de temps de diffusion entre les deux chemins et ce pour toutes les énergies de la SB. Ces deux méthodes sont comparables dans le cas d'un continuum lisse. Toutefois, lorsque la phase ne varie pas linéairement à l'intérieur d'une SB donnée, la notion de retard n'est plus suffisante pour décrire la dynamique du paquet d'ondes. Finalement, il faut bien garder à l'esprit que si la phase varie linéairement d'un signal harmonique à l'autre, une étude RABBIT est suffisante (chapitres III et IV). Par ailleurs, si la phase varie linéairement à l'intérieur même d'une SB, il faut considérer le retard calculé par *Rainbow RABBIT*, mais si ce n'est pas le cas, il faut aller plus loin qu'un simple retard (qui n'est plus représentatif du paquet structuré) et décrire la dynamique complète du paquet d'ondes (chapitre V).

Dans tous les cas, l'impulsion IR doit être suffisamment longue en durée (fine en énergie) pour justifier une bonne restitution de la dynamique d'ionisation des harmoniques à la position de la SB. Cela permet ainsi de considérer que le paquet d'ondes électronique à un photon est "répliqué" dans les SB voisines. Dans le cas contraire, des effets de durée finie d'impulsion [76] peuvent apparaître et déformer la réplification du signal. La méthode RABBIT utilise un train d'impulsion XUV composé de plusieurs harmoniques, ce qui permet une résolution en énergie très fine (par exemple de l'ordre de 400 meV [27]). Les états électroniques atteints par la transition (initié par l'impulsion pompe XUV) sont donc pleinement définis. Nous verrons ainsi dans le chapitre V qu'il est possible d'obtenir des informations sur plusieurs états résonants proches en énergie par la méthode *Rainbow RABBIT*. Par ailleurs, les deux méthodes impliquent que le temps mesuré est représentatif du temps de diffusion à un photon si τ_{cc} peut être calculé et retranché des mesures [17] ou si l'énergie du photoélectron est suffisamment élevée pour le considérer négligeable. Proche du seuil d'ionisation, il sera de ce fait difficile de comparer les

I.6 Conclusion

résultats issus des mesures à deux photons avec ceux obtenus pour l'ionisation à un photon, mais nous verrons dans les chapitres [IV](#) et [V](#) qu'il est possible de relier ces deux quantités même dans cette gamme d'énergie. Nous allons ainsi, dans les trois derniers chapitres, pouvoir mesurer numériquement les quantités liées au processus d'ionisation (à un et deux photons), comme par exemple des retards d'ionisation ou encore le spectre de photoélectron. Ces observables nous renseigneront sur les phénomènes de corrélation impliqués dans l'ionisation des systèmes atomiques et moléculaires considérés.

I.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons donc passé en revue les principaux concepts liés à la photoionisation qui seront ensuite utilisés au cours de cette thèse. Ainsi, les spectroscopies à un et deux photons, en particulier la méthode RABBIT, ont été abordés, de même que les observables d'intérêt, comme la probabilité ou encore la phase d'ionisation. Nous avons décrit quelques phénomènes de corrélation pouvant se produire dans des systèmes atomiques ou moléculaires simples, à savoir les couplages vibroniques non-adiabatiques ou encore les interactions de configuration menant à des profils de Fano. Ces phénomènes seront discutés en détails dans les chapitres [III](#), [IV](#) et [V](#), sur des systèmes concrets. Nous allons maintenant détailler les outils théoriques et numériques nécessaires à l'étude de tels phénomènes.

Chapitre II

Outils pour les simulations numériques

II.1 Introduction

Nous allons, au cours de ce chapitre, explorer les différentes approches utilisées lors de cette thèse pour propager et résoudre l'équation de Schrödinger dépendant du temps à dimension réduite. Le but est ici de comprendre les algorithmes et outils mathématiques utiles pour la simulation d'un problème de physique quantique. Cette liste n'est en aucun cas exhaustive et de nombreuses autres méthodes existent. Pour plus de détails sur les algorithmes, on pourra consulter la référence [77]. Nous allons donc dans un premier temps développer les différents modèles de propagation de la TDSE, partant du plus simpliste (modèle à un électron, à une dimension), pour aboutir au modèle principalement développé et utilisé dans cette thèse : MOLBIT et ses extensions. Ensuite, nous nous intéresserons plus en détails aux outils d'analyse de la fonction d'onde, et à quelles informations il est possible d'avoir accès par ces derniers. Nous verrons aussi les méthodes de résolution de la TISE, pour la détermination des états propres du système et le calcul de la densité d'état par exemple. Ce chapitre est donc un préambule nécessaire à la compréhension des chapitres de résultat III, IV et V.

II.2 Résolution de la TDSE : méthode de propagation

Dans cette section, diverses méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps sont abordées. Reprenons ici l'équation générale :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \quad (\text{II.1})$$

La fonction d'onde ainsi que l'hamiltonien du système dépendent tout deux des coordonnées des particules (électrons + noyaux) du système et du temps. Les études qui nous intéressent dans cette thèse sont centrées sur le photoélectron émis lors de la photoionisation, ainsi que le mouvement de vibration des noyaux dans le cas de molécules diatomiques. Les dynamiques des autres électrons vont donc être négligées dans la suite, ou plutôt traitées de manière approchée.

II.2 Propagation de la TDSE

De plus, les rayonnements utilisés dans les simulations sont considérés comme polarisés linéairement selon la direction $\mathbf{e}_x$, qui coïncide avec l'axe internucléaire dans le cas moléculaire. De ce fait, en première approche, nous considérons uniquement le mouvement du photoélectron selon cet axe (de coordonnée x), ainsi que la distance internucléaire R . L'équation II.1 peut donc s'écrire :

$$i \frac{d}{dt} \Psi(x, R, t) = \hat{H}(x, R, t) \Psi(x, R, t) \quad (\text{II.2})$$

Trois modèles de résolution de la TDSE vont être abordés dans ce chapitre. Le premier (modèle 1D “ x ”) ne considère que le mouvement de l'électron actif dans un atome ou une molécule diatomique à géométrie fixe. Le deuxième (modèle 2D “ Rx ”) et le troisième (MOLBIT) considèrent le mouvement corrélé photoélectron-noyaux.

II.2.1 Modèle à une dimension : dynamique du photoélectron

a) Discrétisation de l'espace : développement sur grille

De façon à appliquer un opérateur à la fonction d'onde, il nous faut choisir une représentation pour cette dernière. Nous détaillerons le développement sur base dans la partie MOLBIT. Ici, il est plus intéressant de discrétiser la fonction d'onde et les différents opérateurs sur une grille en x . En d'autres mots, la fonction va être développée sur une base de $2n_x + 1$ fonctions de Dirac centrées sur les points de coordonnée x_i , $i \in [-n_x : n_x]$

$$\Psi(x, t) \approx \sum_{i=-n_x}^{n_x} \phi(x_i, t) \delta(x - x_i) \quad (\text{II.3})$$

Le principe de la discretisation d'une fonction f est schématisé figure II.1.

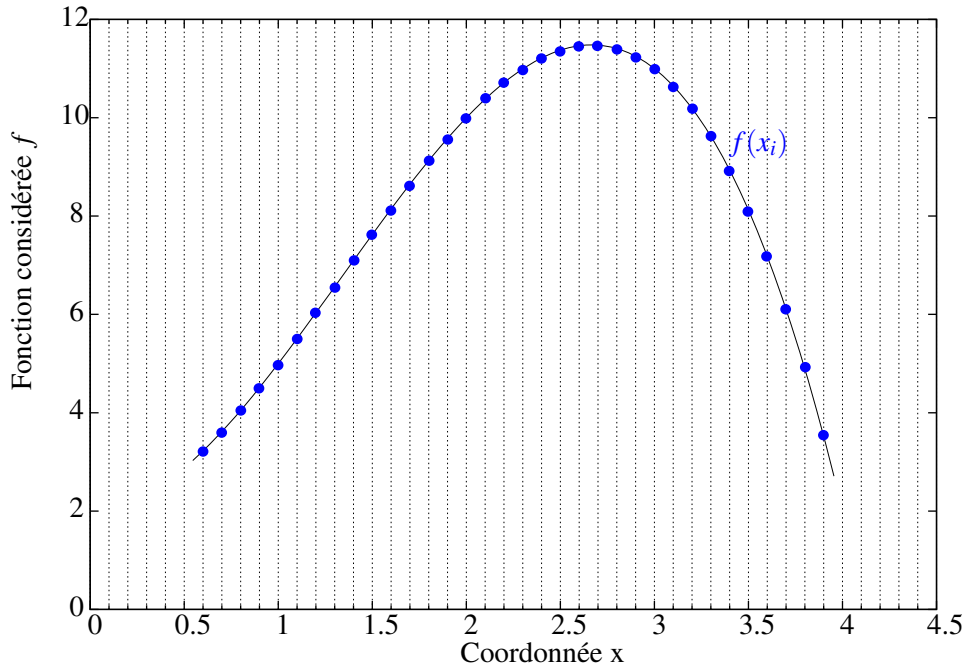


Figure II.1 – Fonction f discrétisée selon la coordonnée x avec un pas $\Delta x = 0.1$ ua.

Cette base de Dirac constitue une base orthonormée, ce qui va faciliter l'application de l'hamiltonien. En outre, plus le pas spatial est petit et meilleure est la précision du développement. Il est possible d'exprimer l'opérateur énergie potentielle simplement :

$$V_e(x) \approx \sum_{i=-n_x}^{n_x} v_i(x_i) \delta(x - x_i) \quad (\text{II.4})$$

L'opérateur énergie cinétique peut être approché par la méthode des différences finies. En effet, $\hat{T}_e$ dépend de la dérivée spatiale seconde de la fonction d'onde. La dérivée première peut s'exprimer, pour un pas de temps suffisamment petit :

$$\frac{\partial}{\partial x} \Psi(x, t) = \frac{\Psi(x + \Delta x, t) - \Psi(x - \Delta x, t)}{2\Delta x} + O(\Delta x^2) \quad (\text{II.5})$$

Dans ces conditions, la dérivée seconde s'écrit :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) = \frac{\Psi(x + \Delta x, t) - 2\Psi(x, t) + \Psi(x - \Delta x, t)}{\Delta x^2} + O(\Delta x^2) \quad (\text{II.6})$$

Concernant le terme d'interaction avec le rayonnement, nous allons le traiter classiquement (du fait du nombre important de photons qui rend la quantification négligeable). En outre, on se place dans l'approximation dipolaire, de sorte à négliger les variations spatiales du champ à l'échelle atomique. Ceci est valable puisque la longueur d'onde du laser (de l'ordre de la centaine de nm) est grande devant la longueur d'onde de De Broglie de l'électron (une énergie du photoélectron de 1 eV donne une longueur d'onde de 12 Å). Il est ainsi possible de l'exprimer de deux manières, en fonction du système de jauge utilisé [38]. On a

$$\hat{F}_e(x, t) = \mathcal{E}(t) \cdot \hat{x} \quad (\text{II.7})$$

en jauge longueur (avec $\mathcal{E}(t)$ le champ électrique scalaire) et

$$\hat{F}_e(x, t) = \frac{1}{c} \mathcal{A}(t) \cdot \hat{p}_x = -\frac{i}{c} \mathcal{A}(t) \cdot \frac{\partial}{\partial x} \quad (\text{II.8})$$

en jauge vitesse (avec $\mathcal{A}(t)$ le champ électrique vecteur), les deux étant reliés par

$$\mathcal{E}(t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathcal{A}(t)}{\partial t}. \quad (\text{II.9})$$

Dans nos simulations, à champ perturbatif le plus souvent, le choix de la jauge n'affecte pas les résultats de même que leur convergence.

La matrice de l'hamiltonien électronique $\hat{H}_e(x, t) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V}_e(x) + \hat{F}_e(x, t)$ s'écrit sur la grille :

II.2 Propagation de la TDSE

$$\begin{pmatrix} \alpha(x_1, t) & \beta^+(t) & & & & \\ & \beta^-(t) & \alpha(x_2, t) & \beta^+(t) & & \\ & & \beta^-(t) & \alpha(x_3, t) & & \\ & & & \ddots & \ddots & \\ & & & & \ddots & \ddots \\ & & & & & \alpha(x_{n-2}, t) & \beta^+(t) \\ & & & & & \beta^-(t) & \alpha(x_{n-1}, t) & \beta^+(t) \\ & & & & & & \beta^-(t) & \alpha(x_n, t) \end{pmatrix} \quad (0) \quad (II.10)$$

avec

$$\alpha(x_i, t) = V_e(x_i) + \frac{1}{\Delta x^2} + \mathcal{E}(t).x_i \quad \text{et} \quad \beta^+(t) = \beta^-(t) = -\frac{1}{2\Delta x^2} \quad (II.11)$$

en jauge longueur et

$$\alpha(x_i, t) = V_e(x_i) + \frac{1}{\Delta x^2} \quad (II.12)$$

$$\beta^+(t) = -\frac{1}{2\Delta x^2} - i\frac{\mathcal{A}(t)}{2c\Delta x} \quad \text{et} \quad \beta^-(t) = -\frac{1}{2\Delta x^2} + i\frac{\mathcal{A}(t)}{2c\Delta x}$$

en jauge vitesse. Dans les deux cas, c'est une matrice tridiagonale hermitique. Cela va nous permettre d'utiliser des algorithmes de propagation efficaces, à savoir l'algorithme de Crank-Nicholson.

b) Algorithme de propagation de Cranck-Nicholson

Avant de développer l'algorithme de propagation, il convient de définir ce qu'est un propagateur. Reprenant l'équation la TDSE II.2 en notation *ket*, il est possible d'en prendre la forme intégrée :

$$|\Psi(t + \Delta t)\rangle = \hat{U}(t, t + \Delta t) |\Psi(t)\rangle \quad (II.13)$$

où

$$\hat{U}(t, t + \Delta t) = \exp \left[-i \int_t^{t+\Delta t} d\tau \hat{H}(\tau) \right] \quad (II.14)$$

La méthode du propagateur permet de résoudre pas à pas l'équation de Schödinger dépendante du temps, c'est une méthode itérative puisque la solution au temps t constitue la condition initiale pour la fonction en $t + \Delta t$.

De façon à appliquer le propagateur $\hat{U}$ à la fonction d'onde en un temps de calcul raisonnable, il est nécessaire de faire une série d'approximations. Tout d'abord, on va supposer que le pas Δt est suffisamment petit, de sorte que

$$\hat{U}(t, t + \Delta t) = \exp\left(-i\hat{H}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t\right) + O(\Delta t^2) \quad (\text{II.15})$$

Par un développement limité de la fonction exponentielle, il est possible de linéariser $\hat{U}$:

$$\hat{U}(t, t + \Delta t) \approx 1 - i\hat{H}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t \quad (\text{II.16})$$

Le problème de l'expression II.16 réside dans la non-conservation de la norme de la fonction d'onde. En effet,

$$\langle \Psi(t + \Delta t) | \Psi(t + \Delta t) \rangle = \langle \Psi(t) | \hat{U}^\dagger \hat{U} | \Psi(t) \rangle \quad (\text{II.17})$$

Or

$$\hat{U}^\dagger \hat{U} = 1 + \hat{H}^2 \Delta t^2 \quad (\text{II.18})$$

L'opérateur $1 - i\hat{H}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t$ n'est donc pas unitaire ce qui entraîne une variation non physique de la norme. De plus, l'erreur commise est en Δt^2 . C'est pour palier à ce problème que Crank et Nicholson [77, 78] ont développé $\hat{U}(t, t + \Delta t)$:

$$\hat{U}(t, t + \Delta t) = \frac{\exp\left(-i\hat{H}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \frac{\Delta t}{2}\right)}{\exp\left(+i\hat{H}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \frac{\Delta t}{2}\right)} \quad (\text{II.19})$$

Il est ensuite possible de faire le développement limité au premier ordre en Δt :

$$\hat{U}(t, t + \Delta t) \approx \frac{1 - i\hat{H}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \frac{\Delta t}{2}}{1 + i\hat{H}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \frac{\Delta t}{2}} \quad (\text{II.20})$$

Cette fois-ci, le propagateur est unitaire (il conserve la norme), stable numériquement et l'erreur est en Δt^3 . Nous pouvons donc écrire l'équation de propagation de la fonction d'onde

$$\left(1 + i\hat{H}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \frac{\Delta t}{2}\right) |\Psi(t + \Delta t)\rangle = \left(1 - i\hat{H}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \frac{\Delta t}{2}\right) |\Psi(t)\rangle \quad (\text{II.21})$$

Partant d'un état initial (correspondant généralement à l'état fondamental $|\varphi_0\rangle$), il suffit de résoudre l'équation II.21 à chaque pas de temps pour obtenir la dynamique de la fonction d'onde du système en temps réel. La partie de droite autorise une application explicite de l'opérateur linéaire, tandis que la partie de gauche nécessite l'inversion d'un système. La matrice $\hat{H}$ étant tridiagonale, ceci peut être réalisé sans trop de difficulté. Néanmoins, pour résoudre l'équation de Schrödinger dépendant du temps, il convient de connaître l'expression de $\hat{F}_e(x, t)$ et $\hat{V}_e(x)$, ainsi que la fonction d'onde initiale $|\varphi_0\rangle$.

II.2 Propagation de la TDSE

c) Champ laser

Le champ électrique scalaire d'une impulsion laser peut se mettre sous la forme :

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_L f(t) \sin(\omega_L t + \phi), \quad (\text{II.22})$$

avec $\mathcal{E}_L$ l'amplitude, ω_L la fréquence et $f(t)$ l'enveloppe du laser. Expérimentalement, les impulsions possèdent une enveloppe temporelle gaussienne. Toutefois, une fonction gaussienne tend vers zéro à l'infini, ce qui pose des problèmes de propagation sur un temps très long pour pouvoir négliger l'impulsion par rapport au potentiel atomique. Nous avons donc fait le choix d'une enveloppe en sinus carré qui permet d'annuler l'impulsion à des temps bien précis :

$$f(t) = \begin{cases} \sin^2\left(\frac{\omega_L}{2N_c}t\right) & \text{si } t \in [0; N_c T_L] \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{II.23})$$

Un profil typique d'impulsion est représentée figure II.2. L'intensité du laser est considérée perturbative dans les simulations des chapitres III-IV et V.

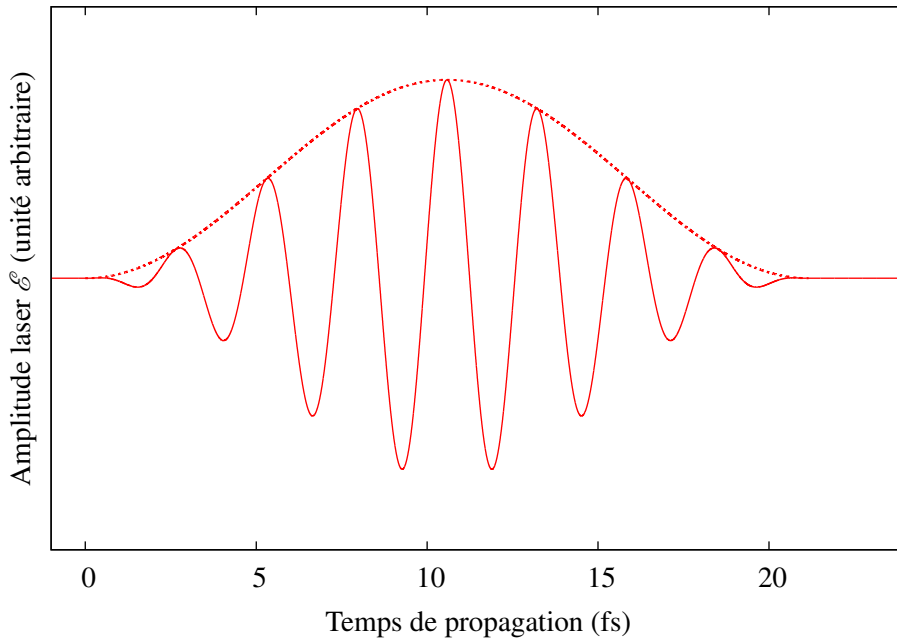


Figure II.2 – Profil d'impulsion laser pour $\omega_L = 1.55$ eV, $N_c = 8$ et $\mathcal{E}_L = 1 \cdot 10^{12}$ W. cm⁻²

d) Potentiel atomique

Dans les modèles de résolution de la TDSE, nous utilisons l'approximation d'un seul électron actif, le photoélectron. Néanmoins, les autres électrons sont considérés au travers du potentiel d'interaction $V_e(x)$. Ce potentiel effectif reproduit le comportement d'un électron interagissant avec un champ moyen (noyaux + électrons). Différentes expressions de ce potentiel ont été utilisées. La première considérée est le potentiel coulombien régularisé [79]. Contrairement

au potentiel coulombien $-Z/|x|$ qui diverge en $x = 0$, celui ci admet une valeur finie :

$$V_e(x) = -\frac{Z}{\sqrt{a^2 + x^2}} \quad (\text{II.24})$$

avec Z la charge effective du coeur ionique (1 pour de la simple ionisation), et a le paramètre de régularisation qui définit la profondeur du puit. Ce dernier est représenté figure II.3. Comme pour un potentiel coulombien classique, il possède un grand nombre d'état liés convergeant vers le continuum d'ionisation (assimilé à des états de Rydberg). Autour de $x = 0$, on voit le coulombien (bleu) plonger, tandis que le régularisé s'arrête à $V_e(0) = -1$.

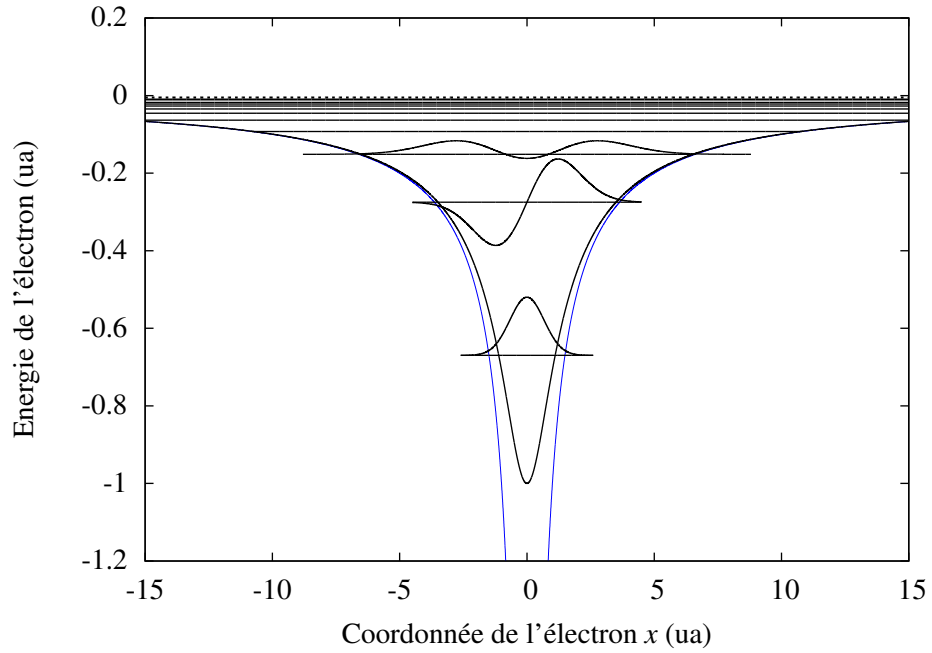


Figure II.3 – Potentiel d’interaction électron-coeur ionique de type coulombien régularisé. Ici $a = 1$ ua (en noir).

C’est un potentiel dit “longue portée” puisque de par son comportement en $-1/x$, il tend lentement vers 0. Il s’en suit que l’électron sentira toujours l’effet du potentiel $V_e(x)$, même très loin de celui-ci. Nous verrons quelle influence cela peut avoir sur la détermination des temps de vols ou des phases de diffusion par exemple.

Le second potentiel utilisé est le potentiel gaussien. Contrairement au coulombien régularisé, le potentiel gaussien ne possède que très peu d’états excités en dessous du seuil d’ionisation, ce qui permet d’étudier un état excité indépendamment du reste du système. Il prend la forme

$$V_e(x) = A e^{-\frac{x^2}{\sigma}}. \quad (\text{II.25})$$

A et σ représentent respectivement l’amplitude (qui définit la profondeur du puit) et la variance (qui définit la largeur du puit) du potentiel.

Comme vu sur la figure II.4, le potentiel est plus étroit que le potentiel coulombien, c’est un potentiel “courte portée”, il tend rapidement vers 0 aux grandes valeurs de x .

II.2 Propagation de la TDSE

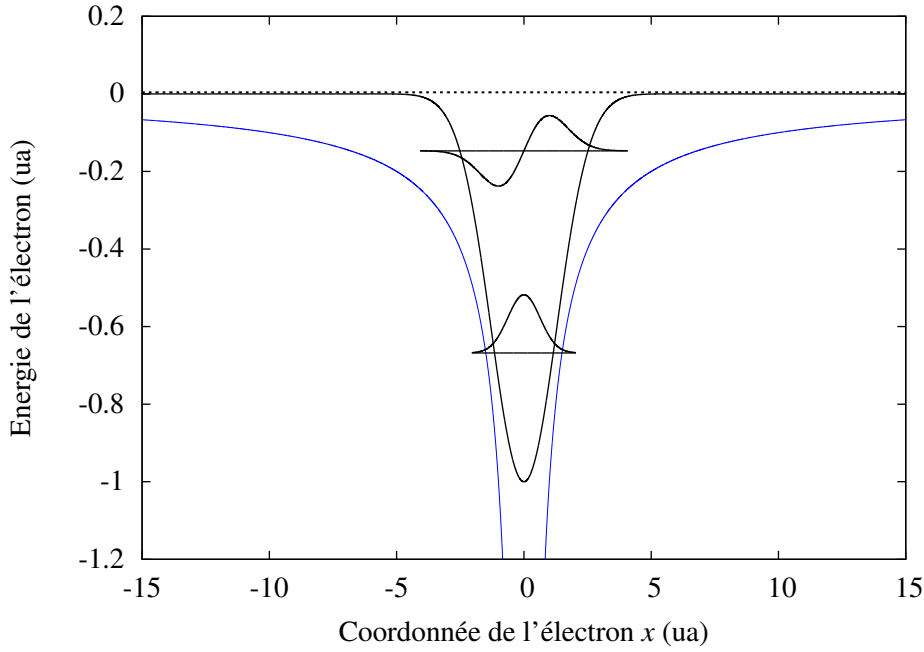


Figure II.4 – Potentiel d’interaction électron-cœur ionique de type gaussien. Ici, $A = 1$ ua et $\sigma = 3.3$ ua.

e) Détermination des états propres : itération inverse

La méthode la plus complète pour déterminer tous les états propres d’un hamiltonien développé sur une base donnée est la diagonalisation de sa matrice. Cela sera utile pour déterminer des densités d’états. Toutefois, cette méthode peut vite s’avérer très coûteuse en temps de calcul si n_x est grand et n’est donc pas forcément la plus adaptée pour obtenir uniquement l’état fondamental. Cette tâche peut être accomplie par la méthode de l’itération inverse [77]. Partant d’une estimation de l’énergie E_0 de l’état fondamental (déterminé par exemple par diagonalisation avec un nombre de points faible), il est possible de trouver de façon itérative l’énergie exacte ainsi que l’état propre correspondant. Pour ce faire, le système

$$(\hat{H}_0 - \varepsilon)|\xi^{(k+1)}\rangle = \frac{|\xi^{(k)}\rangle}{N^{(k)}} \quad \text{avec} \quad N^{(k)} = \sqrt{\langle \xi^{(k)} | \xi^{(k)} \rangle} \quad (\text{II.26})$$

est inversé n fois, k étant le numéro de l’étape. Nous débutons donc avec une énergie ε et une fonction d’essai $|\xi^{(0)}\rangle$. La première inversion du système conduit à $|\xi^{(1)}\rangle$ qui sert ensuite d’entrée pour l’étape suivante (après normalisation). Seulement quelques itérations plus tard, les fonctions $|\xi^{(k+1)}\rangle$ convergent vers l’état $|\varphi_0\rangle$. En effet, on peut développer $|\xi^{(k)}\rangle$ et $|\xi^{(k+1)}\rangle$ dans la base des états propres du système :

$$\begin{aligned} |\xi^{(k)}\rangle &= \sum_m c_m^{(k)} |\varphi_m\rangle \\ |\xi^{(k+1)}\rangle &= \sum_m c_m^{(k+1)} |\varphi_m\rangle \end{aligned} \quad (\text{II.27})$$

En incorporant II.27 dans II.26, il vient :

$$c_m^{(k+1)} = \frac{c_m^{(k)}}{E_m - \varepsilon}, \forall m \in \mathbb{N} \quad (\text{II.28})$$

Si ε est proche de l'énergie E_0 , le coefficient dominant après inversion sera $c_0^{(k+1)}$, la renormalisation évitant tout explosion durant le processus. La convergence est testée par l'évaluation de la norme de $|\xi^{(k+1)}\rangle - |\xi^{(k)}\rangle$, qui tend vers 0. Si cette valeur est inférieure à un seuil arbitraire (aux alentours de 10^{-10}) à l'itération n , on a :

$$\langle \xi^{(n)} | \xi^{(n)} \rangle = \sum_m |c_m^{(n)}|^2 = 1 \quad (\text{II.29})$$

du fait de la normalisation. Or, le processus a convergé donc nous pouvons écrire :

$$c_0^{(n)} = \frac{c_0^{(n-1)}}{E_0 - \varepsilon} \approx \frac{1}{E_0 - \varepsilon} \quad (\text{II.30})$$

et finalement nous obtenons l'expression de la correction à l'énergie ε :

$$\Delta E = \frac{1}{(N^{(n)})} \quad (\text{II.31})$$

Toutes ces étapes peuvent être répétées plusieurs fois de manière à converger avec grande précision vers l'énergie E_0 (en ajoutant un critère de convergence sur l'énergie ΔE qui tend vers 0). Cette méthode peut aussi être appliquée à la détermination des premiers états excités, en adaptant l'énergie estimée à l'état E_m et en s'assurant que la fonction d'onde d'essai ne possède pas de symétrie qui pourrait exclure l'état (l'état impair $|\varphi_1\rangle$ ne peut être atteint en commençant avec une fonction d'essai paire). Pour la détermination des états de Rydberg ou du continuum qui possèdent des énergies relativement proches, cette méthode n'est plus adaptée et la diagonalisation classique doit être privilégiée.

f) Absorption aux limites

Lorsqu'on effectue un développement sur grille, des problèmes peuvent se poser aux limites de la boîte de simulation. En effet, les électrons d'énergie cinétique élevée sont susceptibles d'atteindre le bord de boîte avant la fin de la simulation. Ils vont donc être réfléchis et repartir en direction du cœur ionique. Ceci va entraîner des interférences avec les paquets émis plus tard ou possédant une moins grande énergie cinétique, et peut donc fausser l'interprétation physique des résultats. Pour pallier à cet artefact numérique, plusieurs méthodes sont considérées. La première est l'application d'un potentiel complexe absorbant [80, 81] de la forme :

$$V_{abs}(x) = \begin{cases} -iC_{abs}(L_{abs} - L_x + |x|)^{N_{abs}} & \text{si } |x| > L_x - L_{abs} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

La seconde méthode consiste à multiplier à chaque pas de temps (après résolution de l'équation de propagation) la fonction d'onde par une fonction absorbante :

$$v_{abs}(x) = \begin{cases} \cos^{1/N_{abs}} \left(\frac{L_{abs} - L_x + |x|}{2L_{abs}} \pi \right) & \text{si } |x| > L_x - L_{abs} \\ 1 & \text{si } |x| \leq L_x - L_{abs} \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

II.2 Propagation de la TDSE

Dans les deux cas, L_x représente la taille de la boîte, L_{abs} la largeur de l'absorbeur (distance sur laquelle l'absorbeur va agir), N_{abs} l'ordre associé à l'absorbeur. L'efficacité d'un absorbeur dépend du pas de temps Δt , ainsi que de la vitesse de propagation des électrons. Les différents paramètres doivent donc être optimisés de façon à absorber la partie électronique désirée. Ces deux méthodes donnent des résultats similaires et sont très simples à implémenter dans des codes de propagation classiques, même si leur efficacité laisse à désirer. Un absorbeur plus optimisé est proposé par Scrinzi [82], mais il demande un travail d'implémentation conséquent. Dans nos simulations de photoionisation, nous définissons la taille de boîte de manière à ce qu'aucun électron issu de l'ionisation à un photon n'atteigne le bord de boîte. Les photoélectrons générés par ionisation multiphotonique seront eux absorbés.

g) Avantages/inconvénients de la méthode

Ce modèle, basé sur de nombreuses approximations, est le plus simple modèle de résolution de la TDSE qui soit. Il a toutefois fait ses preuves pour l'étude de la génération d'harmoniques d'ordre élevé dans des atomes [83], l'étude de retard d'ionisation dans des systèmes atomiques ou moléculaires fixes [74, 84, 85] et encore d'autres phénomènes liés à l'interaction laser-matière en régime perturbatif ou non. En effet, aucune approximation n'est pratiquée sur le rayonnement qui est pris en compte explicitement. Il nous permet donc déjà de donner une interprétation physique qualitative à un processus donné. Ce sera par exemple le cas quand nous considérerons les mesures RABBIT dans des molécules à géométrie fixe (voir chapitre IV). En revanche, cette méthode ne permet pas de rendre compte des corrélations électroniques ou vibroniques. Nous devons donc utiliser les codes de dynamique corrélée détaillés par la suite.

II.2.2 Modèle de dynamique corrélée : grille-grille

Dans l'optique d'étudier les corrélations électron-noyaux lors de la photoionisation d'une molécule, nous avons développé un code capable de résoudre la TDSE pour un système de deux particules à un degré de liberté chacune. Dans une visée plus large, ce code polyvalent permet maintenant (grâce au travail de la doctorante Marie Labeye au laboratoire [86]) de résoudre aussi bien la TDSE pour un électron-deux dimensions, deux électrons-une dimension et électron-diatomique. Concrètement, il fonctionne sur le même principe que le code 1D électronique, c'est-à-dire que la fonction d'onde est développée sur une grille à deux dimensions, une dimension pour la coordonnée x de l'électron, et l'autre pour la coordonnée de vibration d'une molécule diatomique R . La fonction d'onde du système peut donc s'exprimer :

$$\Psi(x, R, t) = \sum_{i=-n_x}^{n_x} \sum_{k=1}^{n_R} \phi(x_i, R_k, t) \delta(x - x_i) \delta(R - R_k) \quad (\text{II.34})$$

a) Propagateur : méthode de séparation des opérateurs

Pour appliquer l'équation II.2, il faut exprimer la matrice de l'hamiltonien dans cette base. L'hamiltonien se décompose comme suit :

$$\hat{H}(x, R, t) = \hat{T}_e(x) + \hat{V}_{Ne}(x, R) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{T}_N(R) + \hat{F}_e(x, t) \quad (\text{II.35})$$

Les noyaux étant plus de mille fois plus lourd que les électrons, on peut négliger l'interaction entre le champ rayonnant et les noyaux. De par la taille de la fonction d'onde (développée sur $(2n_x + 1) \times n_R$ points), il devient trop coûteux d'appliquer la même méthode de propagation que précédemment. Ceci est d'autant plus vrai que la matrice de $\hat{H}$ n'est pas tridiagonale, ce qui rendrait l'inversion du membre de gauche de II.21 compliquée. Nous allons donc utiliser d'autres approches pour le propagateur. Reprenant l'expression du propagateur $\hat{U}(t, t + \Delta t)$:

$$\begin{aligned}\hat{U}(t, t + \Delta t) &= e^{-i\hat{H}(t+\frac{\Delta t}{2}) \Delta t} \\ &= e^{-i \left[\hat{T}_e(x) + \hat{V}_{Ne}(x, R) + \hat{T}_N(R) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{F}(x, t + \frac{\Delta t}{2}) \right] \Delta t}\end{aligned}\quad (\text{II.36})$$

il est possible de définir deux hamiltoniens $\hat{H}_1(x, R, t)$ et $\hat{H}_2(x, R)$ tels que :

$$\hat{H}_1(x, R) = \hat{T}_e(x) + \hat{T}_N(R) + \hat{F}(t) = -\frac{1}{2}\hat{p}_x^2 - \frac{1}{2M}\hat{p}_R^2 + \frac{1}{c}\mathcal{A}(t) \cdot \hat{p}_x \quad (\text{II.37})$$

et

$$\hat{H}_2(x, R) = \hat{V}_{Ne}(x, R) + \hat{V}_{NN}(R) \quad (\text{II.38})$$

$\hat{H}_2(x, R)$ s'exprime assez facilement en représentation des positions (x, R) (pour une valeur de R donnée, la matrice de $\hat{H}_2(x, R)$ est diagonale en x et de même en R pour x fixe). En revanche, $\hat{H}_1(x, R, t)$ possède une forme plus simple en représentation des vitesses (p_x, p_R) . Nous allons donc traiter différemment les deux parties de l'hamiltonien total en utilisant la méthode du *split operator* [87]. Le propagateur va être séparé en 3 parties comme suit :

$$\hat{U}(t, t + \Delta t) = e^{-i\hat{H}_2(x, R) \Delta t/2} \cdot e^{-i\hat{H}_1(x, R, t+\frac{\Delta t}{2}) \Delta t} \cdot e^{-i\hat{H}_2(x, R) \Delta t/2} + O(\Delta t^3) \quad (\text{II.39})$$

L'égalité ayant lieu si les différents opérateurs commutent. Cependant, même lorsque les deux opérateurs ne commutent pas (ce qui est le cas ici), l'erreur est très faible si on considère de petits pas de temps. Le principe de la propagation est schématisé figure II.5.

Les transformées de Fourier (FFT pour *Fast Fourier Transform*) sont réalisées à l'aide de la bibliothèque FFTW-3[®], et parallélisées grâce à OpenMP[®], ce qui permet une bonne efficacité du code en terme de temps de calcul.

b) Fonction d'onde initiale : Propagation en temps imaginaire

De façon à obtenir la fonction d'onde de l'état fondamental, nous avons vu qu'il était possible d'effectuer la méthode de l'itération inverse. Toutefois, ici encore, le système xR n'autorise pas l'utilisation des mêmes méthodes qu'à une dimension. Dans un premier temps, on effectue une recherche de valeurs propres par une des techniques explicitées précédemment sur l'hamiltonien nucléaire $\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}$. La fonction d'onde nucléaire fondamentale $\chi_0(R)$ est ainsi déterminée, ce qui permet de déduire sa position moyenne. Ensuite, à cette position moyenne $\bar{R}_0$ fixée, on recherche la fonction d'onde fondamentale $\phi_0(x; \bar{R}_0)$ de l'hamiltonien électronique $\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne}$. Le produit $\chi_0(R)\phi_0(x; \bar{R}_0)$ constitue notre fonction d'onde d'essai $\Psi_0(x, R)$. A partir de cette fonction d'essai, on va réaliser une propagation en temps imaginaire [88]. Cette méthode est à privilégier si l'inversion de l'hamiltonien est coûteuse et la méthode de propagation efficace. Au lieu de résoudre l'équation de Schrödinger dépendant du temps classique (eq II.2),

II.2 Propagation de la TDSE

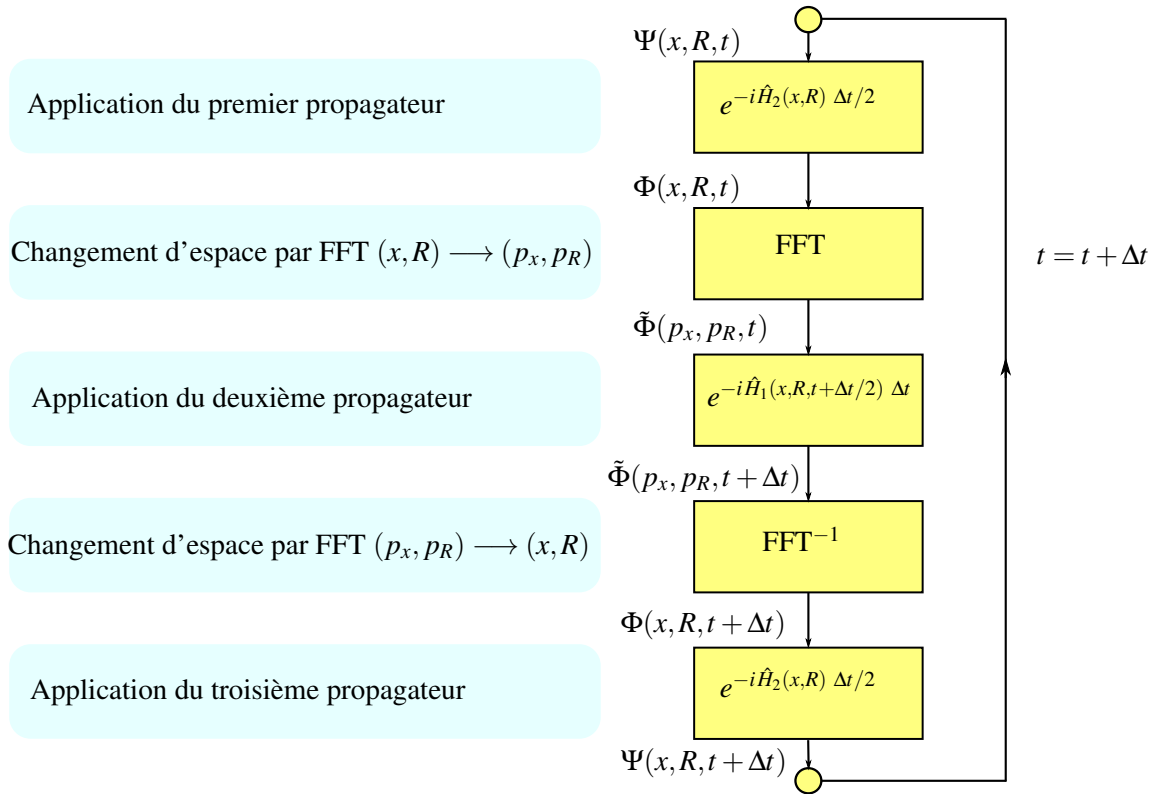


Figure II.5 – Algorithme de résolution de la TDSE dans le modèle xR . L'hamiltonien est séparé en trois parties de manière à optimiser la propagation.

la propagation va se dérouler sur l'axe des temps imaginaires ($t \mapsto -i\tau$) de sorte que la TDSE devient :

$$\frac{\partial}{\partial \tau} |\Psi(\tau)\rangle = -\hat{H}_0 |\Psi(\tau)\rangle \quad (\text{II.40})$$

ou encore en forme intégrée :

$$|\Psi(\tau)\rangle = e^{-\hat{H}_0 \tau} |\Psi(\tau = 0)\rangle \quad (\text{II.41})$$

La fonction d'onde initiale peut se développer sur la base des états propres de $\hat{H}_0$:

$$|\Psi(\tau = 0)\rangle = \sum_m b_m |\Phi_m\rangle \quad (\text{II.42})$$

avec les coefficients b_m indépendant du temps (voir eq A.4). Cela implique :

$$|\Psi(\tau)\rangle = \sum_m b_m e^{-E_m \tau} |\Phi_m\rangle \quad (\text{II.43})$$

Lorsque $\tau \rightarrow \infty$, un terme devient dominant par rapport aux autres. La fonction d'onde converge donc vers l'état d'énergie négative la plus importante en valeur absolue, c'est l'état fondamental de $\hat{H}_0$. Il est important de noter que la fonction d'onde doit être renormalisée à chaque pas de temps pour éviter que la norme n'explose. Le critère de convergence se base sur la différence d'énergie entre deux itérations. Si cette différence passe sous un certain seuil

(défini arbitrairement selon la précision désirée), on atteint la convergence. Cette méthode peut être adaptée afin d'obtenir les états excités du système. En effet, une fois déterminés les états d'énergie inférieure $\{\Phi_0, \dots, \Phi_{m-1}\}$, une nouvelle propagation en temps imaginaire peut être appliquée, en forçant la fonction propagée à être orthogonale à tous les états Φ_i avec $i < m$.

c) Potentiel d'interaction noyau-noyau

Les courbes d'énergie potentielle des molécules étudiées dans cette thèse (N_2 , CO , H_2) ont été déterminées (directement ou par la littérature) par des méthodes de chimie quantique et interpolées de façon à obtenir suffisamment de points. Nous ne nous étendrons pas ici sur les différentes méthodes permettant de déterminer les états d'un système poly-électronique car ceci ne constitue pas le travail de cette thèse. Cela dit, les courbes ont été calculées à un niveau MCSCF [89, 90, 91] ou équivalent, c'est-à-dire que les corrélations électroniques sont prises en compte avec une grande précision. Nous obtenons ainsi les états électroniques (à différentes géométries) adiabatiques des molécules et ions moléculaires.

d) Potentiel d'interaction noyaux-électron

Considérant la courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental du neutre $E_N^0(R)$ et celle de l'état de l'ion qui nous intéresse $E_N^+(R)$, il est possible de modéliser l'interaction entre l'électron actif et le coeur ionique. En effet, le potentiel $V_{Ne}(x, R)$ va inclure les corrélations vibroniques, en prenant la forme d'un double puit coulombien régularisé :

$$V_e(x, R) = -\frac{Z_1}{\sqrt{a_1^2(R) + (x - \mu_1 R)^2}} - \frac{Z_2}{\sqrt{a_2^2(R) + (x + \mu_2 R)^2}} \quad (\text{II.44})$$

avec $Z_1 + Z_2 = 1$ pour que dans la région asymptotique, la queue coulombienne correspondant à la simple ionisation du système. La subtilité réside dans la dépendance de la profondeur (au travers de a_1 et a_2) ainsi que de la position des puits en fonction de la distance internucléaire R . La position respective des deux puits est déterminée par les masses réduites $\mu_1 = M_2/(M_1 + M_2)$ et $\mu_2 = M_1/(M_1 + M_2)$ qui correspondent au mouvement relatif du noyau (1 ou 2) par rapport au centre de masse de la molécule de masse réduite $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$. Le centre de masse est donc toujours positionné à l'origine de l'axe x . La profondeur des deux puits est ajustée de sorte qu'à chaque distance R , on ait :

$$E_N^0(R) - E_N^+(R) = -I_p(R) \quad (\text{II.45})$$

Ainsi, Pour un R donné, on a correspondance directe entre la différence d'énergie entre les deux surfaces et l'énergie de l'état fondamental du puit coulombien régularisé. La figure II.6 résume la démarche adoptée pour adapter le potentiel d'ionisation à chaque distance internucléaire. De cette manière, lorsque les noyaux vibrent, l'électron voit son potentiel d'interaction avec le coeur ionique modifié, et les deux mouvements sont bel et bien corrélés.

e) Avantages/inconvénients de la méthode

Grâce à ce code de propagation de la TDSE en deux dimensions, il est possible de suivre avec une grande rigueur la dynamique corrélée électron-noyaux. C'est ainsi que l'influence des

II.2 Propagation de la TDSE

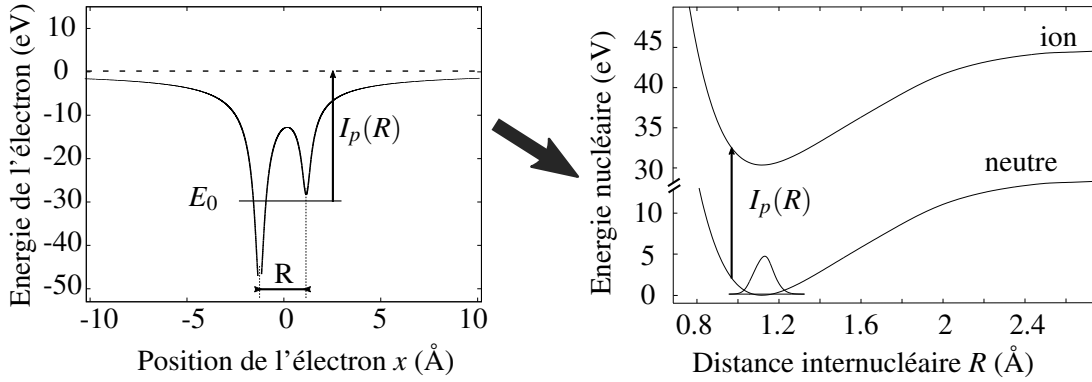


Figure II.6 – Coupe de V_{Ne} à R fixe dans la direction x (sur la gauche) et courbes d'énergie potentielle du neutre et de l'ion moléculaire (sur la droite).

couplages vibroniques pourra être mis en évidence pour l'étude des retards de photoionisation lors de la dissociation des molécules par exemple. Toutefois, bien qu'optimisé et parallélisé, ce code reste très coûteux en temps de calcul. Il a donc été utilisé uniquement pour l'étude de surfaces d'énergie potentielle dissociatives ou pour valider le modèle que nous allons décrire dans la suite : MOLBIT.

II.2.3 MOLBIT : un code polyvalent

MOLBIT (pour *Molecular RABBIT*) a été développé en premier lieu par Jérémie Caillat, chercheur au LCPMR, dans le but d'étudier les processus de photoionisation dans des molécules diatomiques modèles. Il a notamment été utilisé pour décrire les phases RABBIT résolues vibrationnellement associées aux différents états électroniques dans la molécule de diazote [18]. Au cours des trois ans de thèse, j'ai été amené à apporter de nombreuses modifications ou extensions à ce code en vue de décrire des dynamiques corrélées.

a) Principe et approximations du modèle

Tout comme le modèle corrélé (décrit dans la partie précédente), MOLBIT est capable de propager la TDSE en deux dimensions, à savoir une dimension pour l'électron actif x (direction de polarisation du rayonnement), et une dimension pour la vibration des noyaux R (selon l'axe internucléaire). La différence principale avec le modèle précédent réside dans le développement de la fonction d'onde du système. En effet, là où celle-ci était développée sur une double grille (voir équation II.34), elle va, cette fois-ci, être projetée sur les états vibrationnels de la surface d'énergie potentielle de l'ion. En d'autres termes, nous allons définir la base des états propres $(\chi_n^+)_{n \in \mathbb{N}}$ (de valeur propre ε_n) de l'hamiltonien nucléaire $\hat{H}_N(R) = \hat{V}_{NN}^+(R) + \hat{T}_N(R)$ et développer la fonction d'onde sur cette base :

$$\Psi(x, R, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \psi_n(x, t) \chi_n^+(R). \quad (\text{II.46})$$

On se retrouve donc avec une somme de produit d'une fonction vibrationnelle et d'une fonction électronique. Ce développement se rapproche de la définition des orbitales de Dyson [92]. La fonction électronique joue le rôle de coefficient dépendant du temps dans le développement de la fonction d'onde totale sur les différents canaux vibrationnels, ce qui permet de tenir compte des couplages entre états vibrationnels. La somme infinie peut être tronquée en considérant la région intéressante pour l'étude de l'interaction avec le champ rayonnant, qui peut s'apparenter à la zone Franck-Condon si les couplages vibroniques sont négligeables. En première approximation, il est possible d'écrire la fonction d'onde initiale comme $\Phi_0(x, R) = \chi_0(R) \varphi_0(x, \bar{R})$. Ceci permet de décrire dans sa quasi totalité le paquet d'onde vibrationnel initial (état fondamental du neutre $|\chi_0\rangle$ le plus souvent) en considérant uniquement quelques canaux vibrationnels. L'ensemble de ces états constitue la zone Franck-Condon (FC) associé à la transition (entre les états électroniques). Les facteurs FC s'écrivent :

$$FC_n = \langle \chi_n^+ | \chi_0 \rangle = \int dR \chi_n^{+*}(R) \chi_0(R) \quad (\text{II.47})$$

Ainsi, plus le recouvrement spatial entre l'état fondamental $|\chi_0\rangle$ et l'état vibrationnel $|\chi_n^+\rangle$ est important, plus le canal vibrationnel n contribuera à la dynamique vibronique. Le développement II.46 peut donc se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} \Psi(x, R, t) &= \sum_{n=0}^{n_v} \psi_n(x, t) \chi_n^+(R) + \sum_{n=n_v+1}^{\infty} \psi_n(x, t) \chi_n^+(R) \\ &\approx \sum_{n=0}^{n_v} \psi_n(x, t) \chi_n^+(R) \end{aligned} \quad (\text{II.48})$$

Les deux autres sommes étant négligeables à $t = 0$. Ceci permet de réduire considérablement la taille de la base nucléaire puisque la fonction d'onde totale est projetée non plus sur n_R points, mais sur n_v qui est typiquement de l'ordre de 10 pour des états liés de géométrie d'équilibre proche de celle du neutre. Suite à ce développement, il devient possible d'écrire l'équation II.1 en projetant sur les états $(\chi_n^+)_{n \in [[0:n_v]]}$:

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} \psi_n(x, t) &= \left[\overbrace{-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \langle \chi_n | \hat{V}_{Ne} | \chi_n \rangle + \varepsilon_n + x \cdot \mathcal{E}(t)}^{\hat{H}_n(x, t)} \right] \psi_n(x, t) \\ &\quad + \sum_{i=0}^{n_v} \underbrace{\langle \chi_n | \hat{V}_{Ne} | \chi_i \rangle}_{\hat{V}_{ni}(x)} \psi_i(x, t) \end{aligned} \quad (\text{II.49})$$

L'hamiltonien $\hat{H}$ couple donc les différents états vibroniques entre eux par l'intermédiaire du potentiel d'interaction électron-noyaux, ce qui constitue les couplages vibroniques (représentés par $\hat{V}_{ni}(x)$). Si ce dernier est nul ou négligeable devant $\hat{H}_n(x, t)$, les états vibrationnels constituent une base d'états propres pour le développement de la fonction d'onde et la dynamique dans chaque canal (vibrationnel) est indépendante des autres. La matrice par bloc de l'hamiltonien total peut ainsi se mettre sous la forme.

$$(\text{II.50})$$

II.2 Propagation de la TDSE

$$\left(\begin{array}{ccc|ccc|ccc}
 \alpha_1(x_1, t) & \beta^+ & & & & & \hat{V}_{1n_v}(x_1, R) & & & \\
 & \beta^- & & \ddots & & & & \hat{V}_{1n_v}(x_2, R) & & \\
 & & & \ddots & & \ddots & & & \ddots & \\
 & & & & \beta^+ & & & & & \\
 (0) & & & & \beta^- & \alpha_1(x_{n_x}, t) & & & & \\
 \hline
 & & & \vdots & & & & & \vdots & \\
 \hline
 \hat{V}_{n_v 1}(x_1, R) & & & & & & \alpha_{n_v}(x_1, t) & \beta^+ & & \\
 & \hat{V}_{n_v 1}(x_2, R) & & & & & \beta^- & & \ddots & \\
 & & & \ddots & & & & & \ddots & \\
 (0) & & & & \hat{V}_{n_v 1}(x_{n_x}, R) & & & & & \beta^+ \\
 & & & & & & (0) & & \beta^- & \alpha_{n_v}(x_{n_x}, t)
 \end{array} \right)$$

avec

$$\alpha(x_i, t) = \langle \chi_j | \hat{V}_{Ne}(x_i) | \chi_j \rangle + \frac{1}{\Delta x^2} \quad (\text{II.51})$$

et

$$\beta^+(t) = -\frac{1}{2\Delta x^2} - i\frac{\mathcal{A}(t)}{2c\Delta x} \quad \text{et} \quad \beta^-(t) = -\frac{1}{2\Delta x^2} + i\frac{\mathcal{A}(t)}{2c\Delta x},$$

chaque bloc étant de rang $(2n_x + 1)$, la taille de la matrice est $n_v \times (2n_x + 1)$, diminuant significativement par rapport au modèle sur grille $((n_R \times (2n_x + 1)))$. En outre, les blocs $\hat{H}_n(x, t)$ ressemblent à la matrice définie dans le cas à une dimension (voir équation II.10). La structure tridiagonale de l'ensemble $\hat{H}_1(x, t)$ de ces blocs peut donc être résolue par l'algorithme de Crank-Nicholson. Les autres blocs sont non nuls et constituent l'ensemble des termes hors diagonaux $\hat{V}_2(x, R)$.

Il s'ensuit que le propagateur peut s'exprimer comme le produit de trois termes :

$$e^{-i[\hat{H}_1(x, t + \frac{\Delta t}{2}) + \hat{V}_2(x, R)]\Delta t} = e^{-i\hat{V}_2(x, R)\frac{\Delta t}{2}} e^{-i\hat{H}_1(x, t + \frac{\Delta t}{2})\Delta t} e^{-i\hat{V}_2(x, R)\frac{\Delta t}{2}} \quad (\text{II.52})$$

Pour appliquer l'hamiltonien hors diagonal, il est nécessaire d'effectuer un changement de base de façon à le rendre diagonal dans la nouvelle représentation. On effectue une diagonalisation, c'est-à-dire :

$$\exists \mathbf{P} \text{ (matrice inversible) et } \hat{D}_2(x, R) \text{ (matrice diagonale) telle que } \hat{V}_2(x, R) = \mathbf{P} \hat{D}_2(x, R) \mathbf{P}^{-1}$$

de sorte que

$$e^{-i\hat{V}_2(x, R)\frac{\Delta t}{2}} = \mathbf{P} e^{-i\hat{D}_2(x, R)\frac{\Delta t}{2}} \mathbf{P}^{-1} \quad (\text{II.53})$$

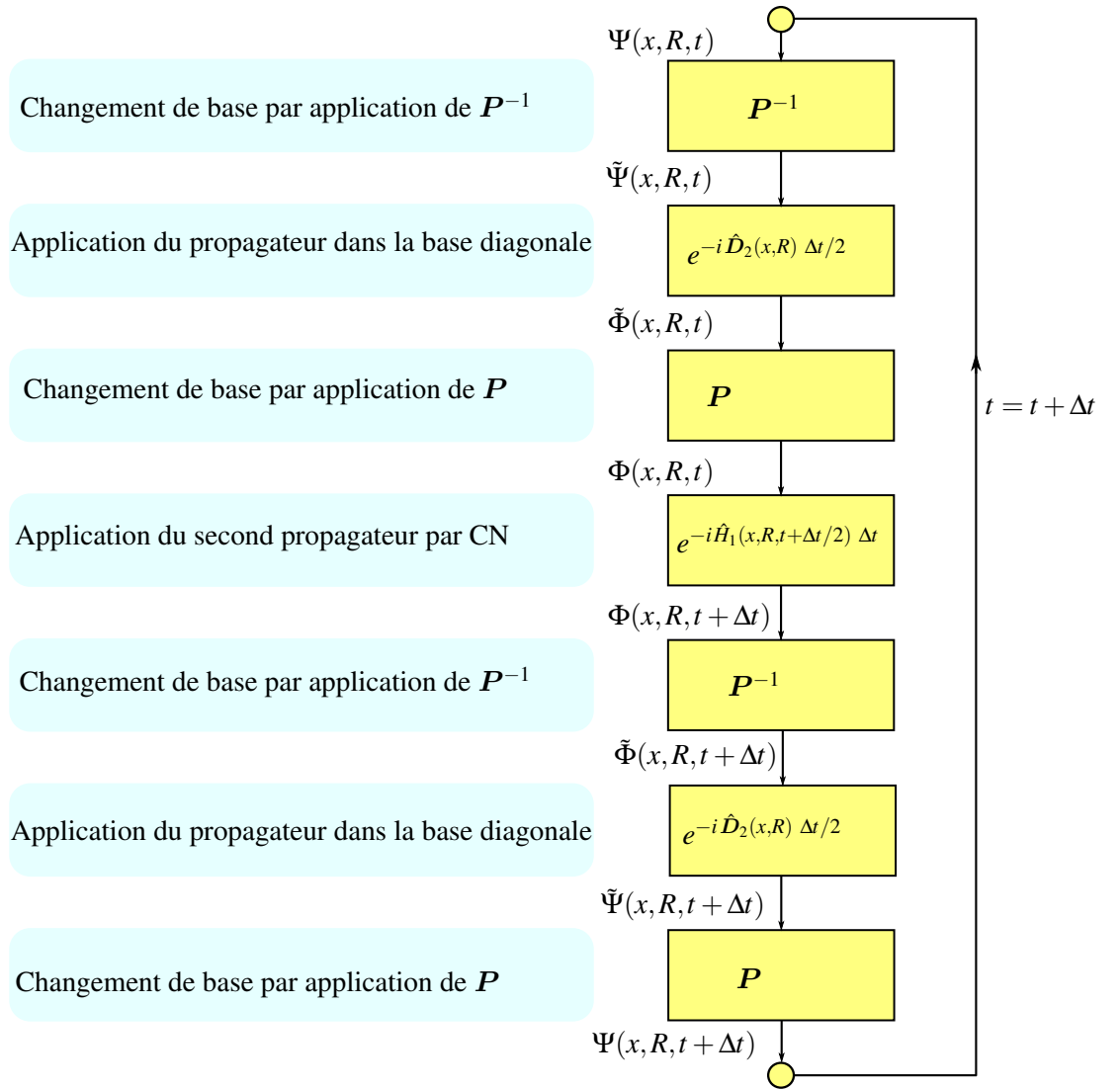


Figure II.7 – Algorithme de résolution de la TDSE dans le modèle MOLBIT. L'hamiltonien est séparé en trois parties de manière à optimiser la propagation.

Le schéma de principe de résolution de la TDSE est proposé figure II.7. Cette astuce de développement de la fonction d'onde fonctionne très bien pour des courbes d'énergie potentielle de l'ion liées, c'est-à-dire pour des états ioniques non dissociatifs. Dans ce dernier cas, même en négligeant les couplages vibroniques, la zone FC contient une quasi-infinité d'états dissociatifs, rendant le développement sur base équivalent à un développement sur grille. Ceci constitue la première version du code, qui nous a permis d'interpréter de nombreux phénomènes de corrélations vibroniques dans les études de retards d'ionisation (voir chapitres III et IV). Dans la suite, nous allons voir comment ce code a été amélioré pour y incorporer un phénomène de corrélation supplémentaire, les corrélations électroniques.

II.2 Propagation de la TDSE

II.2.4 Code de dynamique électronique corrélée

a) Corrélations électroniques : l'hypothèse des canaux d'ionisation couplés

Dans le code MOLBIT décrit dans la partie précédente, seule la dynamique vibronique sur une PEC était réalisée. Pourtant dans de nombreux systèmes moléculaires (comme N_2 par exemple [18]), divers états électroniques se retrouvent proche en énergie pour certaines géométries. Cette proximité peut engendrer (comme vu en chapitre I) des corrélations entre les états adiabatiques du système, la dynamique sur les différentes courbes étant dorénavant couplées. Dans ce contexte, il devenait nécessaire de tenir compte de ces couplages par notre code. L'approximation de l'unique électron actif posant des problèmes non négligeables dans le but de reproduire des phénomènes de couplages multi-électroniques, il a fallu trouver une astuce pour les inclure. Repartant du modèle précédent, il est possible de suivre la dynamique nucléaire sur une courbe d'énergie potentielle de l'ion $E_a^+(R)$ (ou d'un état excité convergeant vers cet état), les couplages entre états vibrationnels étant pris en compte. Par deux simulations distinctes, il est donc possible de suivre la dynamique sur deux surfaces $E_a^+(R)$ et $E_b^+(R)$ de façon indépendante. La matrice d'un hamiltonien dans la base constituée par les deux canaux d'ionisation ($|\Psi_a(t)\rangle, |\Psi_b(t)\rangle$) décrivant ces deux dynamiques indépendamment peut se mettre sous la forme :

$$\begin{pmatrix} \hat{H}_a(x, R, t) & 0 \\ 0 & \hat{H}_b(x, R, t) \end{pmatrix} \quad (\text{II.54})$$

Si maintenant on ajoute un terme de couplage supplémentaire $\hat{V}_c$ (dont la forme reste à définir) entre ces deux surfaces, il devient possible de coupler les deux canaux d'ionisation entre eux. On autorise ainsi les échanges de population et d'énergie entre ces deux surfaces, ce qui va de par le fait modifier leur dynamique respective.

La forme de ce potentiel de couplage peut être adaptée phénoménologiquement afin de décrire les phénomènes d'intérêt. Pour exemple, on peut considérer deux courbes "adiabatiques" $E_a^+(R)$ et $E_b^+(R)$ qui se croisent pour une géométrie R_c donnée, et peuvent induire une dynamique corrélée au voisinage de ce point. Cette situation est illustrée figure II.8.

Comme vu précédemment, ces deux états ne possèdent pas la même symétrie ou résultent de la représentation diabatique. Ils sont liés par un terme de couplage potentiel dont la forme peut être approchée par un développement de Taylor autour de R_c :

$$V_c(R) = V_c(R_c) + \left[\left\langle \Phi_a^{dia} \left| \frac{\partial \hat{H}_{el}^{ab}}{\partial R} \right| \Phi_b^{dia} \right\rangle \right]_{R=R_c} \cdot (R - R_c) + V_c^{(2)}(R - R_c)^2 + \dots \quad (\text{II.55})$$

où $\hat{H}_{el}^{ab}$ représente l'hamiltonien électronique dans la base des états diabatiques. Le développement à l'ordre 1 donne, dans l'hypothèse que $\hat{H}_{el}^{ab}$ varie de façon douce en fonction de R , par exemple une fonction en cloche (de type gaussienne ou lorentzienne), ou bien encore une fonction avec un noeud en $R = R_c$. Dans tous les cas, une forme simple peut être trouvée pour $\hat{V}_c$ dans le but de reproduire la dynamique de croisement évité entre ces deux états.

De la même manière, dans un système atomique (voir chapitre I), un état autoionisant peut se trouver isoénergétique avec une voie d'ionisation directe, résultant en un profil de Fano sur le spectre de photoélectron. Ce phénomène peut être modélisé par notre approche de canaux

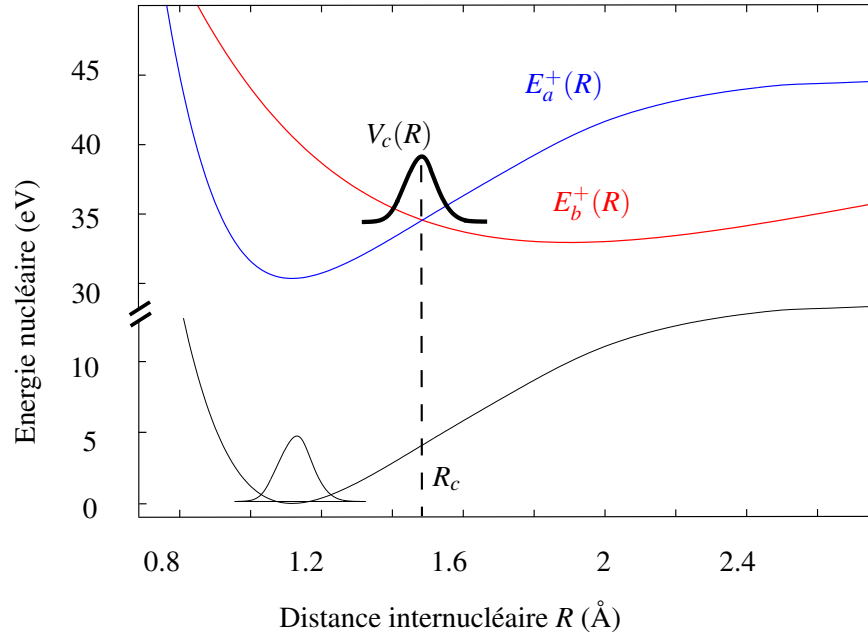


Figure II.8 – Courbes d’énergie potentielle du système modèle A décrit dans le chapitre III. L’état fondamental du neutre est représenté en noir, les deux états ioniques en bleu et rouge respectivement.

d’ionisation couplés. En effet, comme illustré figure II.9, les deux canaux sont accessibles à partir de l’état fondamental, et un terme supplémentaire $V_c(x)$ est appliqué pour coupler le tout. Ce terme est considéré (voir l’article original de Fano [59]) comme indépendant de l’énergie du photoélectron dans la zone d’énergie autour de la résonance. Néanmoins, il dépend de la coordonnée de l’électron x puisque ce couplage n’a d’intérêt physique que dans la zone d’extension spatiale de l’état autoionisant. Dans ce contexte, l’expression de $V_c(x)$ est :

$$V_c(x) = A_c \frac{\kappa^{2p}}{x^{2p} + \kappa^{2p}} \quad (\text{II.56})$$

Pour de grandes valeurs de l’exposant p , cette fonction s’apparente à une fonction fenêtre de largeur 2κ comme illustré figure II.9. Ainsi, il est possible de moduler la forme de ce couplage pour satisfaire au processus étudié.

Toutefois, le couplage entre les deux canaux d’ionisation s’applique entre des états vibroniques bien défini. En conséquence, aucune considération physique ne permet de considérer que les états fondamentaux (du système neutre) des différents canaux sont couplés lors d’un processus d’autoionisation ou de croisement évité sur les surfaces ioniques. La description de notre modèle se faisant dans le domaine spatial et non énergétique (comme c’est le cas dans les modèles de *Time-Dependent Configuration Interaction* [93]), il convient d’ajouter une étape de filtrage supplémentaire. A cette fin, deux possibilités ont été implémentées dans le code, la première se débarrassant de la projection de la fonction d’onde sur l’état fondamental, et la seconde impliquant un filtrage en énergie.

II.2 Propagation de la TDSE

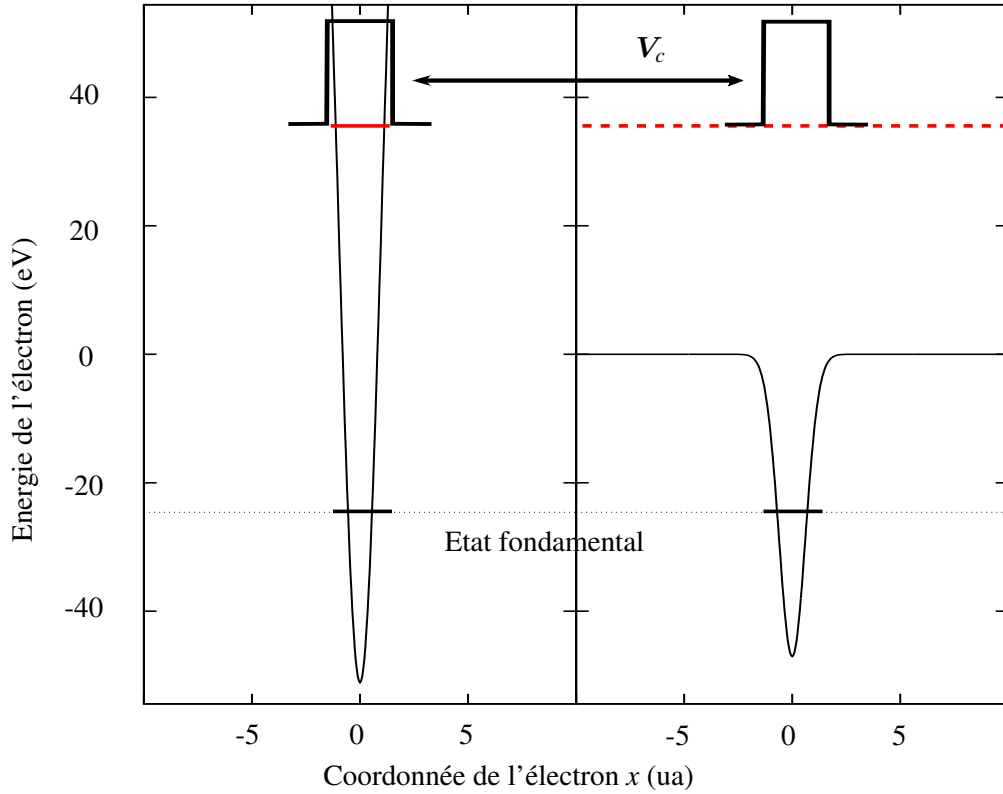


Figure II.9 – Potentiel d’interaction électron-coeur ionique pour deux voies d’ionisation, à droite la voie d’ionisation directe et à gauche la résonance associée à l’autoionisation. Ces deux voies sont couplées par un terme V_c d’extension spatiale limitée autour de l’origine, et considéré indépendant de l’énergie.

b) Filtrage de la fonction d’onde

En absence de perturbations extérieures, les états propres $(\Phi_n)_{n \in \mathbb{N}}$ d’un système $\hat{H}_0$ sont orthogonaux les uns aux autres. De plus, le champ étant perturbatif, il ne mélange pas énormément les états propres de sorte que cette base peut être conservée pour le développement. La fonction d’onde totale peut donc se mettre sous la forme :

$$|\Psi\rangle(t) = \sum_{\alpha,i} c_{\alpha,i}(t) |\Phi_{\alpha,i}\rangle + \sum_{\alpha} \int dE' g_{\alpha}(E',t) |\Phi_{\alpha,E'}\rangle \quad (\text{II.57})$$

α court sur le nombre de canaux d’ionisation considérés (deux ici). La fonction possède deux parties distinctes, une partie liée projetée sur les états propres liés de la voie d’ionisation α , et une autre constituée d’un continuum d’état au dessus du seuil. La première approche consiste à retirer la contribution de l’état fondamental à la fonction d’onde. Cette méthode est synthétisée dans le livre de C. Cohen-Tannoudji [38]. Concrètement, on va considérer P_1 le projecteur sur le sous-espace E_1 (qui représente l’ensemble des états propres à part l’état fondamental) :

$$P_1 = 1 - |\Phi_{a,0}\rangle\langle\Phi_{a,0}| - |\Phi_{b,0}\rangle\langle\Phi_{b,0}| \quad (\text{II.58})$$

Toutes les fonctions $(\Phi_n)_{n \in \mathbb{N}}$ étant orthogonales les unes aux autres, on peut exprimer la restriction du potentiel de couplage $\hat{V}_c$ au sous-espace E_1 :

$$\hat{V}_c^1 = P_1 \hat{V}_c P_1, \quad (\text{II.59})$$

ce qui donne lorsqu'on l'applique à la fonction d'onde $\Psi(t)$:

$$\hat{V}_c^1 |\Psi(t)\rangle = P_1 \hat{V}_c |\Psi_1(t)\rangle \quad \text{avec} \quad |\Psi_1(t)\rangle = P_1 |\Psi(t)\rangle \quad (\text{II.60})$$

Plus précisément, la fonction totale peut s'écrire à un temps t donné (non explicité pour plus de lisibilité) :

$$|\Psi\rangle = c_{a,0} |\Phi_{a,0}\rangle + c_{a,1} |\Psi_{a,1}\rangle + c_{b,0} |\Phi_{b,0}\rangle + c_{b,1} |\Psi_{b,1}\rangle \quad (\text{II.61})$$

La projection de la fonction d'onde sur l'espace $E_1 = \{|\Psi_{a,1}\rangle, |\Psi_{b,1}\rangle\}$ donne :

$$|\Psi_1\rangle = P_1 |\Psi\rangle = c_{a,1} |\Psi_{a,1}\rangle + c_{b,1} |\Psi_{b,1}\rangle \quad (\text{II.62})$$

L'application du potentiel de couplage dans le sous-espace amène à :

$$\hat{V}_c |\Psi_1\rangle = V'_{ab} |\Phi_{a,0}\rangle + V_{ab} |\Psi_{a,1}\rangle + V''_{ba} |\Phi_{b,0}\rangle + V_{ba} |\Psi_{b,1}\rangle \quad (\text{II.63})$$

Cette étape peut projeter une partie de la fonction d'onde sur le sous-espace des états fondamentaux. Il s'en suit donc une seconde projection de la fonction qui conduit à l'expression de l'opérateur $\hat{V}_c$ restreint au sous-espace E_1 :

$$P_1 \hat{V}_c |\Psi_1\rangle = V_{ab} |\Psi_{a,1}\rangle + V_{ba} |\Psi_{b,1}\rangle \quad (\text{II.64})$$

Une renormalisation de la fonction d'onde est nécessaire de sorte que :

$$|\langle P_1 \hat{V}_c \Psi_1 \rangle|^2 = |\langle \Psi_1 \rangle|^2 \iff |V_{ab}|^2 + |V_{ba}|^2 = |c_{a,1}|^2 + |c_{b,1}|^2 = N_1 \quad (\text{II.65})$$

Ensuite, la fonction d'onde peut être recombinaée pour obtenir :

$$|\Psi\rangle = c_{a,0} |\Phi_{a,0}\rangle + \frac{V_{ab}}{\sqrt{N_1}} |\Psi_{a,1}\rangle + c_{b,0} |\Phi_{b,0}\rangle + \frac{V_{ba}}{\sqrt{N_1}} |\Psi_{b,1}\rangle \quad (\text{II.66})$$

Le même genre de procédure peut être réalisé dans le cas d'un filtre en énergie de $|\Psi(t)\rangle$. Cette méthode est plus rigoureuse que la précédente car elle assure que le couplage ne s'appliquera qu'à la partie de la fonction d'onde se trouvant dans la région d'énergie désirée. Néanmoins, elle est plus coûteuse en temps de calcul car l'application du filtre énergétique prend plus de temps que la projection de la fonction d'onde. Le sous espace concerné est cette fois-ci E_w tel que tous les états propres de ce sous-espace possèdent une énergie située dans la fenêtre choisie $[E_w - \gamma : E_w + \gamma]$. Nous verrons quelle forme prend l'opérateur de filtrage dans la suite lorsque nous détaillerons la méthode *window* permettant de calculer les spectres de photoélectron. Finalement, le propagateur peut s'écrire comme suit :

$$e^{-i[\hat{H}_1(x,t+\frac{\Delta t}{2}) + \hat{V}_2(x,R) + \hat{V}_c(x,R)]\Delta t} = e^{-i\hat{V}_2 \frac{\Delta t}{4}} e^{-i\hat{V}_c \frac{\Delta t}{2}} e^{-i\hat{V}_2 \frac{\Delta t}{4}} e^{-i\hat{H}_1 \Delta t} e^{-i\hat{V}_2 \frac{\Delta t}{4}} e^{-i\hat{V}_c \frac{\Delta t}{2}} e^{-i\hat{V}_2 \frac{\Delta t}{4}} \quad (\text{II.67})$$

L'algorithme de propagation est détaillé figure II.10.

II.2 Propagation de la TDSE

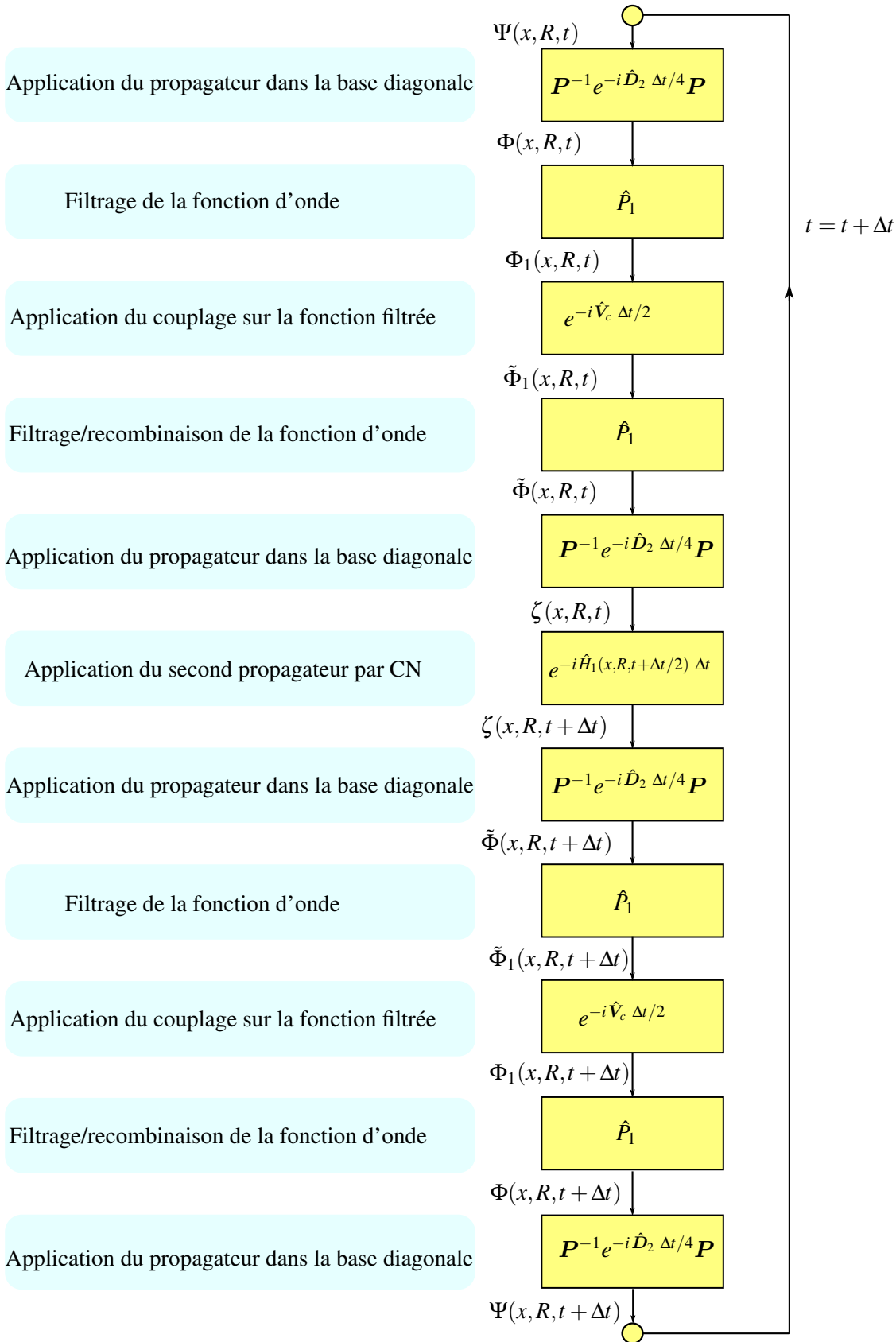


Figure II.10 – Algorithme de résolution de la TDSE dans le modèle MOLBIT avec corrélation. L'hamiltonien est séparé en sept parties de manière à optimiser la propagation

c) **Avantages/inconvénients du modèle**

Ce modèle est certes plus coûteux en temps de calcul que le cas sans prise en compte des couplages intercanaux, mais il permet de restituer la dynamique corrélée avec une grande efficacité. C'est ce modèle qui est par exemple utilisé afin de sonder les dynamiques d'autoionisation dans le chapitre V.

II.3 Outils d'analyse de la fonction d'onde

Les modèles détaillés précédemment permettent tous de résoudre la TDSE, et donc de propager la fonction d'onde d'un système donné, sans pour autant obtenir des informations sur cette dynamique. Dans le but de déduire ces informations, il est nécessaire de mesurer des observables à partir de la fonction d'onde. Dans cette section, les différents outils permettant d'avoir accès à ces données vont être détaillées, ceci dans le but de justifier les interprétations qui suivront dans les chapitres IV et V.

II.3.1 Population des états excités et ionisés

La fonction d'onde totale voit sa norme se conserver tout au long de la durée de propagation. Ceci dit, en présence d'un champ rayonnant (ou autres perturbations), les populations des états propres du système $\hat{H}_0$ peuvent varier au cours du temps. Considérant une fonction d'onde $|\Psi(t)\rangle$ qui peut s'exprimer dans la base des états propres $(\Phi_n)_{n \in \mathbb{N}}$ d'un hamiltonien $\hat{H}_0$ comme

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_i c_i(t) |\Phi_i\rangle \quad \text{avec} \quad \sum_i |c_i(t)|^2 = 1, \quad (\text{II.68})$$

il est possible de suivre en temps réel les populations des différents états liés en effectuant une projection de la fonction d'onde sur cet état :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_n(t) &= |\langle \Phi_n | \Psi(t) \rangle|^2 \\ &= \left| \sum_i c_i(t) |\langle \Phi_n | \Phi_i \rangle| \right|^2 \\ &= |c_n(t) |\langle \Phi_n | \Phi_n \rangle||^2 \\ &= |c_n(t)|^2 \end{aligned} \quad (\text{II.69})$$

Ainsi, il est possible de suivre l'évolution de la population d'un état autoionisant qui décroît exponentiellement, ou encore de l'état fondamental qui se dépeuple au profit des états excités en présence d'un champ rayonnant. La figure II.11 montre les populations des premiers états propres dans le cas d'une transition résonante vers le premier état excité $|\Phi_1\rangle$ ainsi que dans un cas non résonant, ionisant ou non le système.

Dans le cadre a), on identifie fort transfert de population entre l'état fondamental et le premier état excité, cela parce que le laser est résonant avec la transition entre ces deux états. La somme des deux contributions est bien constante à 1. Dans le cadre b), on observe qu'une petite partie de la population est transférée dans le continuum. La population ionisée au cours du

II.3 Outils d'analyse de la fonction d'onde

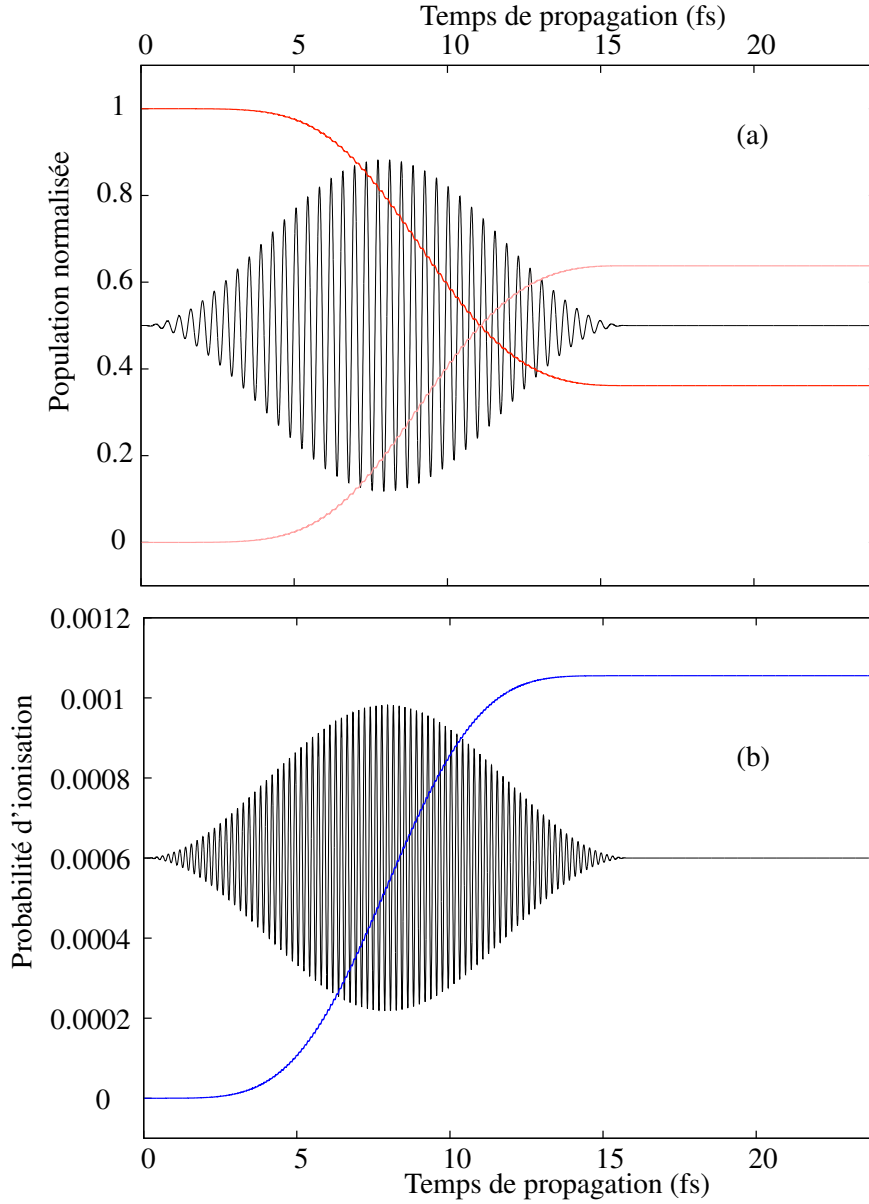


Figure II.11 – a) Population de l'état fondamental (en rouge) et du premier excité (en orange) d'un potentiel 1D coulombien régularisé ($a = 1$ ua). L'énergie du photon est résonante avec la différence d'énergie entre les deux états ($\Delta E = 10.6$ eV). b) Population ionisée au cours d'une interaction du même système avec un rayonnement de fréquence $h\nu = 21.8$ eV. Le potentiel d'ionisation étant de 17.96 eV. L'impulsion laser, d'une durée de 15.8 fs dans les deux cas, est représentée ($I_L = 10^{12}$ W.cm⁻²) pour information et superposée aux probabilités.

temps s'obtient en projetant la fonction d'onde sur tous les états propres du continuum d'ionisation, ce qui n'est pas faisable d'un point de vue numérique. Il est toutefois envisageable de la déduire en soustrayant à la norme totale la population des états liés. Une autre possibilité est l'intégration du flux de photoélectron, qui sera détaillé plus loin dans cette section. Il est aussi possible d'observer des couplages entre états vibroniques par l'étude des populations. En effet, des oscillations de Rabi [38] dans l'évolution temporelle des populations $\mathcal{P}_n(t)$ témoignent

des couplages inter-états. La distribution de la fonction d'onde sur les différents canaux vibrationnels est elle aussi accessible au cours du temps.

II.3.2 Distribution énergétique de la fonction d'onde

Obtenir la répartition en énergie de la fonction d'onde à la fin de la propagation, ou encore au cours du temps, est une information de grande importance pour interpréter des phénomènes de photoionisation. A cette fin, diverses méthodes théoriques sont considérées dans ce rapport, comme l'utilisation du spectre à temps de vol (flux), une approche utilisant la transformée de Fourier de la fonction d'onde, et la méthode du *window operator* [94].

a) Méthode “expérimentale” : flux de photoélectrons

A l'instar des études expérimentales de photoionisation (type pompe-sonde [95]) qui passe d'une échelle en temps de vol à une échelle en énergie cinétique, il est possible d'approcher le spectre de photoélectrons en considérant le flux de particules numérique à une position de détecteur donnée (décrit chapitre III.1.1). Partant du flux en fonction du temps de propagation, on peut effectuer une transformation de l'axe temporel en axe énergétique, en considérant les particules semi-classiques. L'énergie cinétique du photoélectron peut donc être reliée au temps de vol par :

$$E_c(t) = \frac{v_c^2(t)}{2} = \frac{(x_d - x_0)^2}{2(t - t_0)^2}. \quad (\text{II.70})$$

Ici, x_d représente la position du détecteur, souvent considérée expérimentalement comme la longueur du tube à temps de vol, x_0 est la position moyenne de l'électron au temps d'émission de ce dernier et t_0 représente le temps moyen d'émission des photoélectrons. Il correspond généralement à la moitié de la durée de l'impulsion lumineuse $t_0 = \tau_L/2$. Le principe de cette méthode est illustré figure II.12.

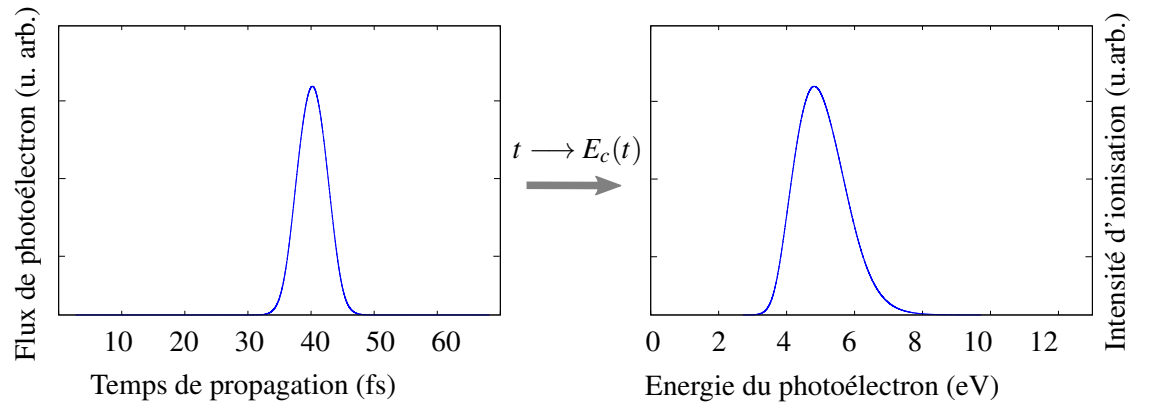


Figure II.12 – Transformation du profil de flux de photoélectron en spectre d'énergie cinétique. Simulations réalisées sur le système A décrit dans le chapitre V.

II.3 Outils d'analyse de la fonction d'onde

Plusieurs approximations fortes sont toutefois à considérer. En effet, le photoélectron est considéré classique, ce qui entraîne que la durée d'impulsion doit être proche d'une fonction de Dirac, c'est à dire très petite par rapport à la durée de propagation du photoélectron. Dans ce cas particulier, $t \gg \tau_L$ et t_0 représente quasiment le moment unique de la photoionisation. De plus, les variations de la position initiale de l'électron doivent être faible devant la distance que ce dernier parcourt jusqu'au détecteur. On a ainsi $x_0 \ll x_d$ et on peut considérer que tous les photoélectrons partent de la même position. Comme cela peut se comprendre, cette méthode, qui fonctionne très bien pour des phénomènes de l'ordre de la picoseconde, ne va pas pouvoir être appliquée à des études attosecondes comme les retards d'ionisation, puisque ici la durée d'impulsion est plus longue que le retard mesuré. Il faut donc utiliser des outils différents pour déterminer ce spectre énergétique à une échelle aussi petite.

b) Transformée de Fourier de la fonction d'onde finale

Dans le cas de MOLBIT tout d'abord, en partant du développement II.48, on peut projeter la fonction d'onde $\Psi(x, R, t)$ sur un état du continuum $\phi_E(x)$. Il vient :

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_E | \Psi(t) \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_E^*(x) \Psi(x, R, t) dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_E^*(x) \sum_{n=0}^{n_v} \psi_n(x, t) \chi_n(R) dx \\
 &= \sum_{n=0}^{n_v} \chi_n(R) \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_E^*(x) \psi_n(x, t) dx \\
 &\approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{n=0}^{n_v} \chi_n(R) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ik_x x} \psi_n(x, t) dx \\
 &\approx \sum_{n=0}^{n_v} \chi_n(R) \tilde{\psi}_n(k_x, t)
 \end{aligned} \tag{II.71}$$

Grâce au développement sur la bases des états vibrationnels $(\chi_n)_{n \in [[0:n_v]]}$ de l'ion, il est possible d'obtenir par transformée de Fourier ($x \rightarrow k_x$), les contributions dans les différents canaux vibrationnels de la fonction d'onde dans l'espace des impulsions. Ensuite, le changement d'échelle vers l'énergie cinétique du photoélectron se fait par $E_c = k_x^2/2$. On obtient donc le spectre de photoélectron avec une résolution vibrationnelle dans le cas de systèmes moléculaires (voir figure II.13), le cas atomique pouvant correspondre à $n_v = 0$. Dans le cas du développement sur grille selon les deux coordonnées, la même méthode peut être appliquée pour passer dans l'espace des impulsions $(x, R) \rightarrow (k_x, k_R)$, ce qui permet d'obtenir le spectre d'énergie corrélée électron-noyaux, ou simplement $(x, R) \rightarrow (k_x, R)$ puis intégration sur R pour obtenir le spectre de photoélectron total.

Dans tous les cas, une approximation fondamentale est réalisée, on considère que les fonctions du continuum peuvent être approchées par des ondes planes. Ceci est valide dans une zone spatiale où le potentiel d'interaction est nul (ou négligeable), puisque suffisamment loin du potentiel, on peut considérer que le système peut se séparer en un électron libre et un coeur ionique indépendants. Afin de satisfaire cette condition, il est nécessaire de propager durant un temps très long de sorte que tout le paquet d'ondes électronique se situe très loin ($x > 1000$ ua) du potentiel à l'instant final, tout en restant dans la boîte de propagation. Or ce paquet est très

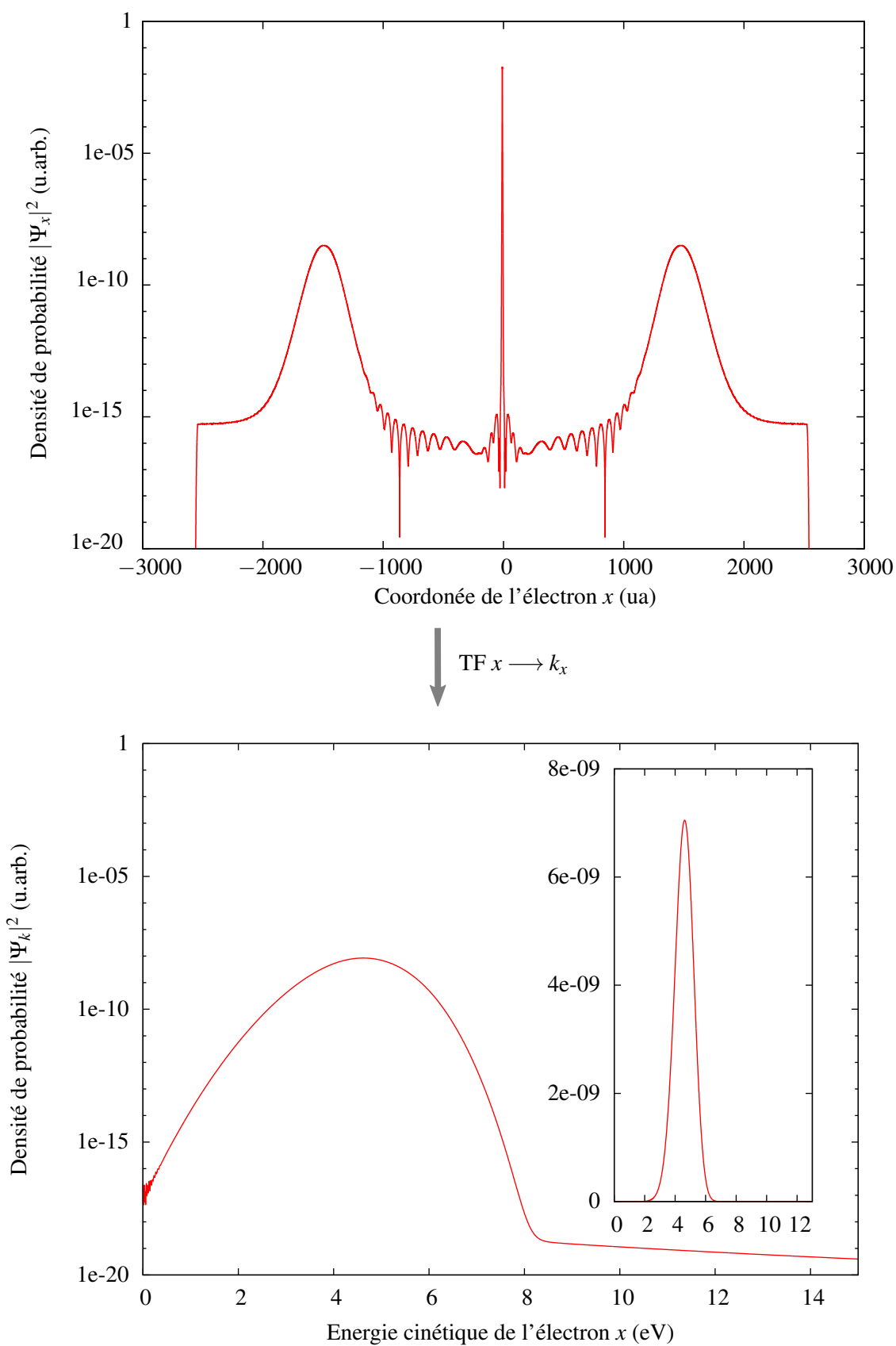


Figure II.13 – Illustration de la transformée de Fourier $(x, R) \longrightarrow (k_x, R)$ de la fonction d'onde finale afin de remonter au spectre de photoélectron. Résultats issus de la même simulation que la figure II.12.

II.3 Outils d'analyse de la fonction d'onde

étalé en vitesse et position du fait de la durée finie de l'impulsion. Finalement, on doit propager longtemps sur une boîte grande, ce qui augmente considérablement le temps de calcul. De plus, la durée de l'impulsion doit être suffisamment importante pour obtenir une bonne résolution en énergie (Heisenberg : $\tau_L \cdot \Delta E \geq 1/2$), ce qui allonge le temps de calcul.

c) Méthode du *window operator*

Afin de conserver des temps de calcul raisonnables pour la partie propagation, une autre méthode est employée pour les codes de propagation 1D et MOLBIT. Cette méthode d'opérateur fenêtre (ou *window operator*) a été proposée par Schäfer *et al* [94] dans le but de calculer la distribution en énergie d'une fonction d'onde. On définit un opérateur fenêtre comme suit :

$$\hat{W}(E, n, \gamma) = \frac{\gamma^{2^n}}{(\hat{H}_0 - E)^{2^n} + \gamma^{2^n}} \quad (\text{II.72})$$

Cette opérateur va agir sur la fonction d'onde comme un filtre en énergie centré sur l'énergie E de largeur 2γ . Après application, il ne restera donc uniquement que la partie de la fonction d'onde qui possède une énergie située dans cette fenêtre. C'est cette même méthode qui est utilisé pour filtrer la fonction d'onde avant d'appliquer le couplage dans la partie précédente. On veut calculer la valeur moyenne de cet opérateur $\langle \Psi(t) | \hat{W} | \Psi(t) \rangle$, qui peut se décomposer sur la base des états propres $(\Phi_m)_{m \in \mathbb{N}}$:

$$\langle \Psi(t) | \hat{W} | \Psi(t) \rangle = \sum_m |\langle \Psi(t) | \Phi_m \rangle|^2 \underbrace{\left(\frac{\gamma^{2^n}}{(E_m - E)^{2^n} + \gamma^{2^n}} \right)}_{w(E_m, E, n, \gamma)}. \quad (\text{II.73})$$

Il est ensuite possible de balayer l'énergie centrale E depuis des valeurs négatives (états liés) vers les énergies positives (ionisation) pour obtenir le spectre d'absorption/photoélectron du système. La résolution en énergie est directement liée à la valeur de γ . Plus ce dernier est petit, meilleure sera la résolution. Néanmoins, cette résolution est limitée par les inégalités de Heisenberg. En effet, $\Delta E = k_x \Delta k_x = \frac{2\pi}{L_x} k_x$ doit être inférieur à γ , sinon des oscillations non-physiques apparaissent sur le spectre. Il faut donc une boîte très grande pour pouvoir obtenir une meilleure résolution. Ceci peut être réalisé en ajoutant artificiellement des zéros aux extrémités de la fonction d'onde avant le calcul du spectre, et ne nécessite donc pas que la boîte de propagation soit aussi étendue. Cet opérateur permet donc d'obtenir la distribution en énergie de la fonction d'onde, et ce à n'importe quel moment de la propagation (lorsque le champ extérieur est nul), comme illustrée sur la figure II.14.

Toutefois, le calcul de $\langle \Psi(t) | \hat{W} | \Psi(t) \rangle$ n'est pas trivial car $\hat{W}(E, n, \gamma)$ n'est pas un opérateur linéaire. Pour palier à ce problème, on va chercher une fonction d'onde $|\xi(t)\rangle$ telle que

$$\langle \Psi(t) | \hat{W} | \Psi(t) \rangle = \langle \xi(t) | \xi(t) \rangle. \quad (\text{II.74})$$

On a alors

$$\left[(H_0 - E)^{2^{n-1}} + i\gamma^{2^{n-1}} \right] |\xi(t)\rangle = \gamma^{2^{n-1}} |\Psi(t)\rangle. \quad (\text{II.75})$$

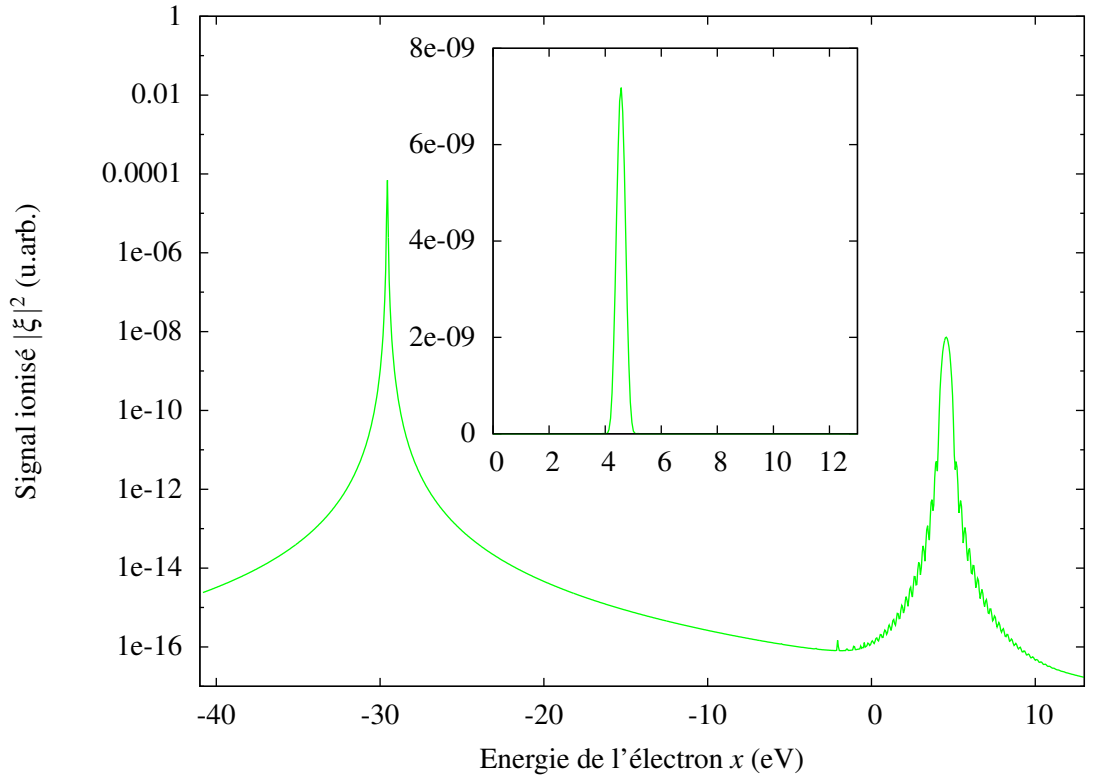


Figure II.14 – Spectre de distribution énergétique de la fonction d'onde après interaction avec le rayonnement ionisant. Résultats issus de la même simulation que la figure II.12.

Considérant par exemple $n = 2$ (ce qui est le cas pour réaliser les spectres dans nos simulations), on a :

$$\begin{aligned} & \left[(H_0 - E)^2 + i\gamma^2 \right] |\xi(t)\rangle = \gamma^2 |\Psi(t)\rangle \\ \Leftrightarrow & \left((H_0 - E) - \sqrt{i\gamma} \right) \underbrace{\left((H_0 - E) + \sqrt{i\gamma} \right) |\xi(t)\rangle}_{|\xi(t)\rangle} = \gamma^2 |\Psi(t)\rangle \end{aligned} \quad (\text{II.76})$$

Ainsi, il faut inverser deux fois un système linéaire (par itération inverse pour un système tridiagonal ou avec la librairie MUMPS[®] dans le cas de MOLBIT) pour obtenir la fonction filtrée. La norme de cette fonction donne ensuite l'intensité du spectre. L'ordre n choisi va affecter la forme de la fenêtre en énergie. Plus n est grand, plus la queue de la fenêtre hyperlorentzienne tombe rapidement à zéro. Ceci est illustré figure II.15. Lorsque la fonction d'onde est filtrée durant la propagation (pour y appliquer un couplage ou suivre l'évolution d'une portion spécifique), on privilégie $n = 3$ pour s'assurer de ne sélectionner uniquement que la zone en énergie désirée. L'opérateur fenêtre est donc une méthode très puissante pour déduire des informations sur la répartition énergétique de la fonction d'onde. Mais il permet aussi de remonter à des données de phase ou encore de suivre en temps réel la construction du spectre de photoélectron, comme nous le verrons dans le chapitre V.

II.4 Approches stationnaires pour l'étude de la fonction d'onde

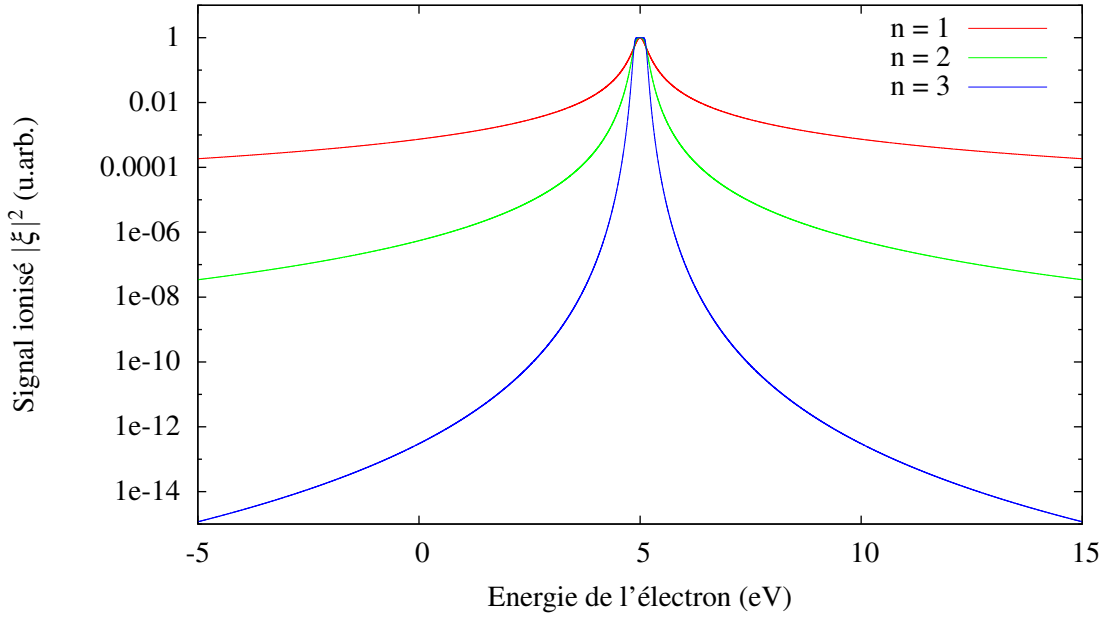


Figure II.15 – Forme de la fenêtre de filtrage pour plusieurs valeurs de l'exposant n .

II.4 Approches stationnaires pour l'étude de la fonction d'onde

L'équation de Schrödinger dépendant du temps permet d'obtenir de nombreuses informations sur la fonction d'onde du système, aussi bien temporelle que énergétique, la principale restriction étant sur la zone énergétique sondée au cours d'une simulation, complètement dépendante de l'énergie du photon incident. Le complémentaire de la TDSE permet lui aussi d'avoir accès à des données pertinentes pour l'analyse des processus d'ionisation, et ce sur toute la gamme d'énergie désirée, le pendant étant que l'impulsion lumineuse n'est pas explicitement prise en compte. Pour exemple, la diagonalisation de l'hamiltonien indépendante du temps (revenant à résoudre la TISE) permet d'obtenir toutes les énergies et fonctions des états propres, aussi bien liés que du continuum. Ici, nous allons voir d'autres méthodes donnant accès à la densité d'états, visant à dévoiler les résonances du système ou encore à obtenir le module et la phase du dipôle de transition. Pour ce faire, nous avons considéré, pour illustration, un système formé à partir d'un potentiel coulombien régularisé et deux barrières hyper gaussiennes [84] situées de part et d'autre du puit. Les paramètres sont disponibles dans le tableau II.1. Le potentiel d'ionisation du système avec ou sans barrière est de $I_p = 15.64$ eV, les barrières n'influençant pas l'état fondamental. Ce potentiel est représenté, de même que le potentiel sans barrière, sur la figure II.16.

a	x_B	w_B	V_B
0.635 Å	3.97 Å	136.05 eV	13.6 eV
1.2 ua	7.5 ua	5 ua	0.5 ua

Table II.1 – Valeurs des paramètres du potentiel prototype utilisé pour introduire divers quantités. La forme du potentiel est décrite dans [84].

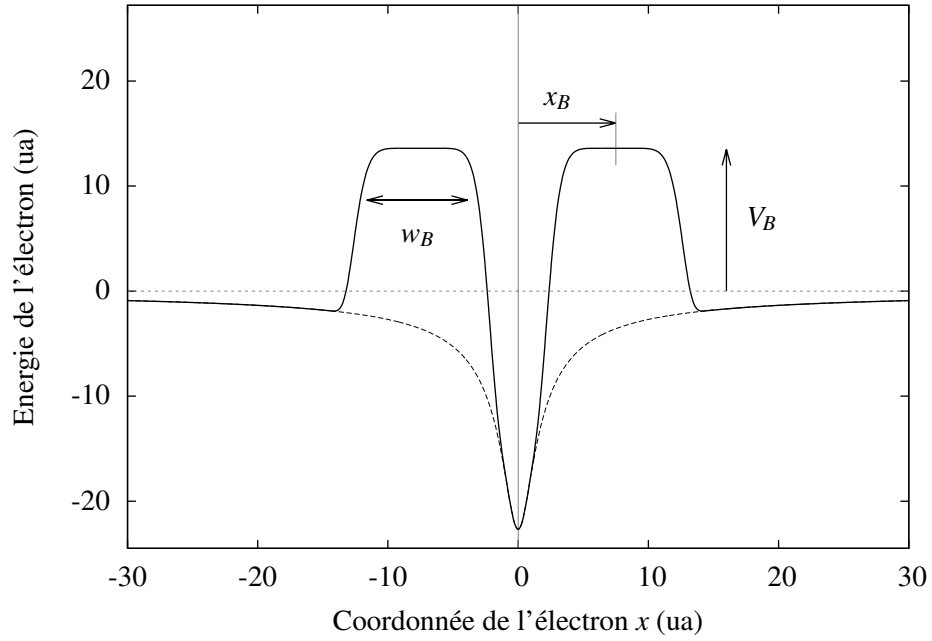


Figure II.16 – Potentiel modèle utilisé pour les simulations de DOS, *R-box* et AES. Il se construit à partir du potentiel coulombien régularisé de référence (en pointillés), et de deux barrières hyper-gaussiennes [84] de part et d'autre du puit, avec $a = 1.2$ ua, $x_B = 7.5$ ua, $w_B = 5$ ua et $V_B = 0.5$ ua.

II.4.1 Densité d'états d'un hamiltonien donné

La densité d'états $\rho(E)$ (DOS pour *Density Of State*) représente le nombre d'états par unité d'énergie. Elle peut s'écrire :

$$\rho(E) = \frac{\partial N(E)}{\partial E} \quad (\text{II.77})$$

avec $N(E)$ le nombre d'états à l'énergie E . Dans le cas de la résolution de la TISE, il convient de prendre comme référence l'étude d'une particule dans une boîte à une dimension, pour laquelle le potentiel peut être considéré infini à l'extérieur de la boîte et nul à l'intérieur. De ce fait, la discrétisation spatiale (de pas Δx) permet d'exprimer l'énergie des états du système [38] :

$$E_n = \frac{2}{\Delta x^2} \sin^2 \left(\frac{n\pi}{2L} \Delta x \right) \xrightarrow{\Delta x \rightarrow 0} \frac{n^2 \pi^2}{2L^2}, \quad n \in \mathbb{N} \quad (\text{II.78})$$

Ici, L représente la taille de boîte et n le nombre quantique qui est à l'origine de la discrétisation en énergie. Dans la limite où $\Delta x \rightarrow 0$, l'énergie des états tend vers l'expression habituelle (analytique).

Dans le cadre de cette formule analytique, les états délocalisés sur toute la boîte peuvent être approchés par des ondes planes avec comme conditions aux limites d'être nuls en bord de boîte. A 1D, le continuum est doublement dégénéré (pour un potentiel symétrique, on a des états pairs et des états impairs).

II.4 Approches stationnaires pour l'étude de la fonction d'onde

A l'énergie E_n , le nombre d'état est ainsi $N(E_n) = n = L\sqrt{2E}/\pi$. En outre, plus L est grand, plus $N(E_n)$ est grand et plus la densité d'états est importante. Ainsi, la DOS peut s'exprimer :

$$\rho_{th}(E) = \frac{L}{\pi\sqrt{2E}} \quad (\text{II.79})$$

La densité d'état évolue donc comme $1/\sqrt{E}$. Cette dépendance en énergie est une bonne approximation, comme illustré en figure II.17 a) et c), les écarts étant dûs à la non prise en compte de la discrétisation spatiale dans la formule analytique.

En outre, dans le système avec barrières [cadre b)], on identifie des résonances paires et impaires entre 10 et 35 eV. Elles sont nettement mises en évidence dans le cadre d), en soustrayant la densité d'états du système de référence sans barrière.

Cette méthode est une première approche qualitative pour l'étude de la structuration du continuum d'un système donné. Nous allons voir par la suite des méthodes quantitatives de détermination des paramètres d'une résonance (énergie et durée de vie).

II.4.2 Informations détaillées sur les résonances : la *R-box*

L'approche de la *R-box* a été proposée par Maier et al. [96] afin de sonder en détail les résonances d'un système. Concrètement, la diagonalisation de l'hamiltonien est effectuée pour des tailles de boîte L de plus en plus grande, donnant accès aux variations de $E_n(L)$. Si le potentiel possède un continuum lisse, l'énergie des états décroît en $1/L^2$ (voir équation II.78). Sur la figure II.18 a), on observe ainsi un grand nombre d'états dont l'énergie diminue avec L . Les états pairs (vert) et impairs (rouge) s'alternent pour de faibles tailles de boîte jusqu'à se trouver quasi-dégénérés quand L est suffisamment grand. Aucun croisement n'est visible sur la figure II.18 a) car chaque état de même parité évolue parallèlement aux autres. Si maintenant un état résonant de parité donnée est présent dans le continuum [fenêtre b)], on s'attend à ce que son énergie E_r soit constante avec la taille de boîte, comme c'est le cas pour les états liés (d'énergie négative), du fait de leur localisation spatiale. On identifie clairement des structures (à 11 et 15 eV) plus ou moins marquées dues aux résonances pour le potentiel avec barrière, qui ne sont pas présentes dans le cas du potentiel sans barrière. Lorsqu'un état du continuum de même parité que cet état voit son énergie se rapprocher de E_r , on va observer un changement brusque de pente dans cette région (voir figure II.18 b). Ceci est dû au mélange de l'état résonant avec l'état du continuum n . L'énergie de la résonance correspond au point d'inflexion situé dans la zone de couplage (à $L = L_r$), tandis que la durée de vie peut être approchée par l'intermédiaire de la pente de la courbe [96] :

$$\tau_r = \frac{1}{\Gamma_r} = - \frac{L_r + 2E_r (\partial E_n / \partial L|_{L_r})^{-1}}{2\sqrt{2E_r}} \quad (\text{II.80})$$

Cette méthode est valable pour un hamiltonien indépendant du temps, mais peut aussi être appliquée en ajoutant l'interaction avec un champ électrique (statique) intense dans le but de sonder les résonances induites par la présence du champ, dans la génération d'harmoniques d'ordre élevé par exemple (voir thèses des anciens doctorants François Risoud [97] et Marie Labeye [86]). Nous verrons en chapitre V comment cette méthode est utilisée pour mettre en évidence les résonances de Fano dans notre modèle de canaux d'ionisation couplés.

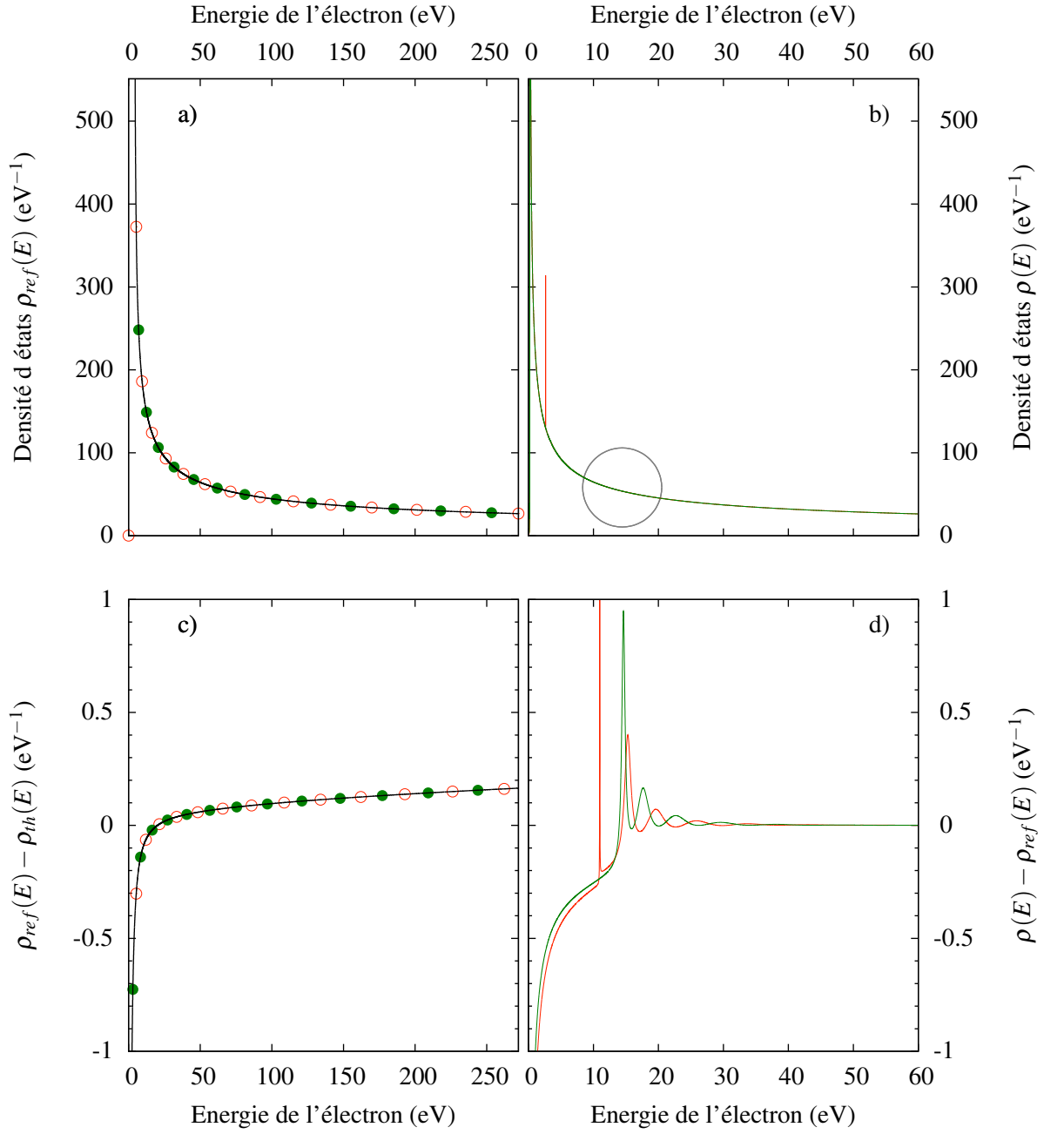


Figure II.17 – Densité d'états pour les deux systèmes de la figure III.5, avec $L = 10000$ ua, $\Delta x = 0.05$ ua. a) Densité d'états ρ_{ref} pairs (rouge) et impairs (vert) d'un potentiel coulombien régularisé ($a = 1.2$ ua). La courbe noire correspond à $\rho_{th}(E)$ donnée par l'équation II.79. b) DOS ρ pour un potentiel coulombien avec barrière de part et d'autre du puit. c) Différence $\rho_{ref} - \rho_{th}$ en fonction de l'énergie. d) Différence $\rho - \rho_{ref}$ en fonction de l'énergie.

II.4 Approches stationnaires pour l'étude de la fonction d'onde

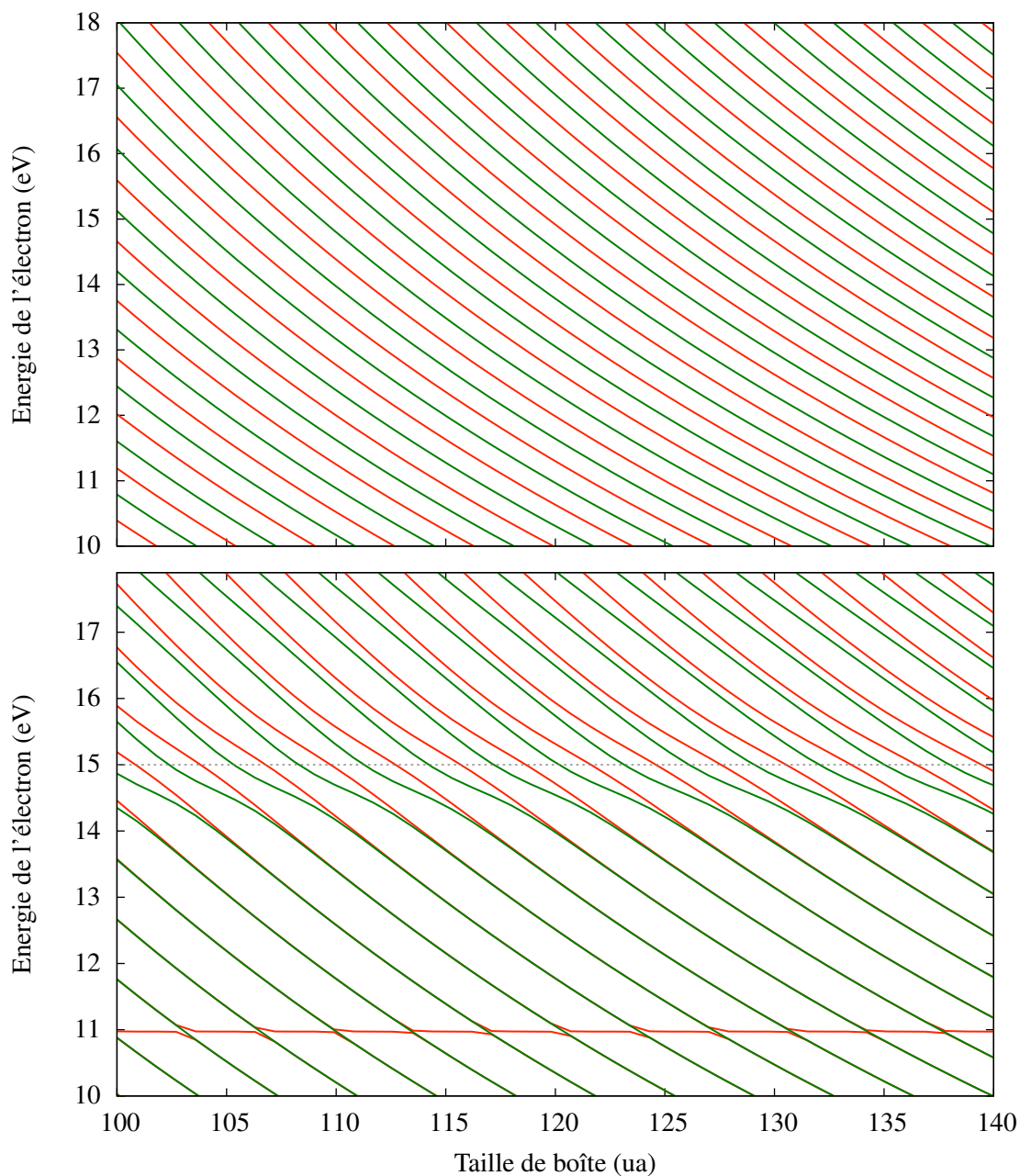


Figure II.18 – Variation de l'énergie des états du continuum en fonction de la taille de boîte pour les deux potentiels de la figure III.5 : a) coulombien simple et b) coulombien avec barrières. Les états paires sont représentés en rouge et impaires en vert.

II.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé les diverses méthodes permettant de résoudre l'équation de Schrödinger dépendant du temps pour les différents modèles qui ont été développés et utilisés durant cette thèse. Ces modèles nous permettent de suivre en temps réel la propagation d'un paquet d'onde soumis à un hamiltonien qui prend en compte l'interaction avec le rayonnement de façon non perturbative. En outre, différents systèmes peuvent être considérés pour étudier des phénomènes de corrélations vibroniques dans les molécules (voir chapitres [III-IV](#)), ainsi qu'électronique liées à la présence de résonances dans les atomes (voir chapitre [V](#)). Les outils théoriques donnant accès aux observables physiques à partir de la fonction d'onde ont aussi été développés. Ainsi, il est possible de calculer le spectre de photoélectron du système, ou encore de remonter aux retards d'ionisation par le calcul du flux. Ces résultats sont à comparer avec ceux obtenus par des modèles de résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, de sorte à dégager le plus d'informations pertinentes possibles, mais aussi à donner une interprétation physique "simple et efficace" des phénomènes d'ionisation étudiés. Nous verrons dans les chapitres suivants les nombreux résultats obtenus grâce à ces méthodes.

II.5 Conclusion

Chapitre III

Etude de la dynamique d'ionisation de molécules diatomiques asymétriques : Couplages vibroniques

L'idée consistant à considérer la photoionisation comme un processus instantané, dans le but de décrire le photoélectron ainsi libéré indépendamment du coeur ionique, est admise depuis bien longtemps. Elle permet de décrire expérimentalement et théoriquement les phénomènes d'émission dans les atomes, molécules et solides avec une très bonne précision, cela même pour des processus ultra rapides de l'ordre de la femtoseconde comme les expériences pompe-sonde [6, 7]. Néanmoins, depuis une dizaine d'années, il est devenu technologiquement possible de sonder la dynamique temporelle de photoionisation de divers systèmes (atomes [71, 41], molécules ou encore surfaces dans les solides [72, 22]) à l'échelle sub-femtoseconde. Plus précisément, des mesures interférométriques (de type RABBIT) dans l'Argon en phase gaz [17] ont montré l'existence d'un retard entre les processus d'ionisation d'un électron 3s et d'un électron 3p. Cette différence de temps (de l'ordre de la centaine d'attosecondes) montre que le processus même de photoionisation peut ne pas être instantané, et posséder un temps lié aux caractéristiques des états électroniques sondés. Sur la figure III.1 issue de cette référence, on observe de plus que ce décalage est fonction de l'énergie du photoélectron. Comme détaillé dans le chapitre I.2.2 b), la valeur du temps mesuré par la méthode RABBIT possède plusieurs contributions dont une (τ_{cc}) liée à l'interaction avec le laser sonde. Ces premières études ont ouvert la voie à de nombreuses autres sur divers systèmes. On peut citer par exemple les retards d'ionisation dans des systèmes anioniques tels que F^- et Cl^- [98], ou encore ceux induits par des couplages spin-orbite dans le Xenon et le Krypton [99]. Dans les systèmes atomiques, il existe bien une différence de temps d'ionisation mesuré selon le canal d'ionisation emprunté. Pour aller plus loin, il a été envisagé que cette quantité dépend aussi de la direction d'émission du photoélectron. Heuser *et al* [28] ont étudié, à partir de mesures RABBIT, la valeur du retard d'ionisation à deux photons dans l'hélium (depuis l'orbitale 1s vers un état du continuum de symétrie s ou d) en fonction de l'angle d'émission du photoélectron. L'état initial étant de symétrie s , le temps d'émission à 1 photon est isotrope, et c'est donc la sonde (le second photon) qui induit l'anisotropie via le terme τ_{cc} . Ils ont ainsi observé (voir figure III.2 issue de [28]) une

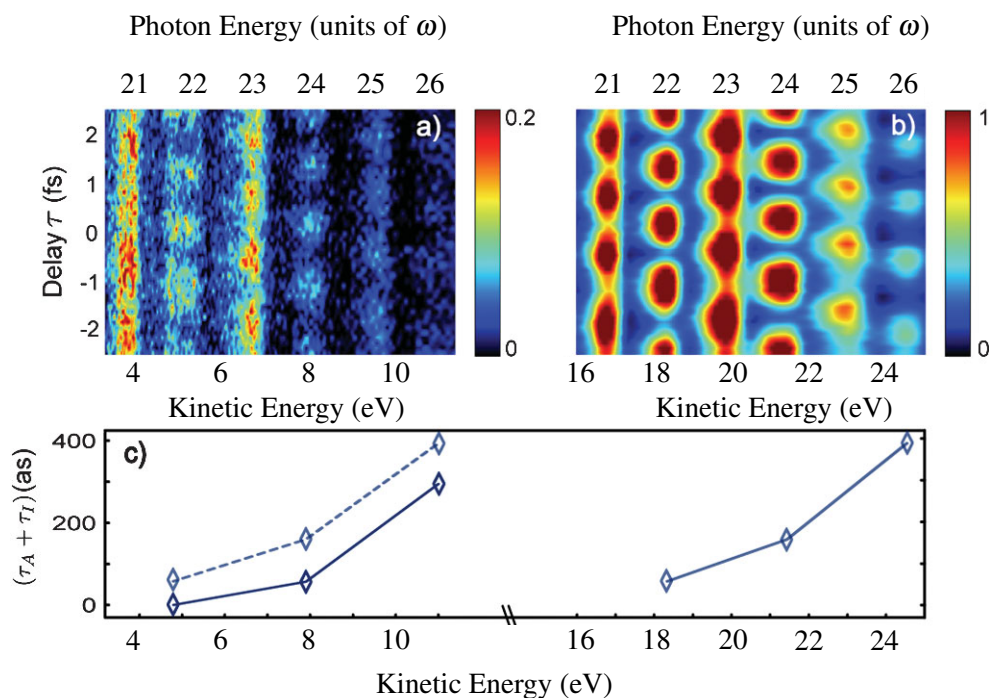


Figure III.1 – Spectrogramme Energie cinétique vs retard τ pour un électron ionisé à partir de l'orbitale 3s (a) et 3p (b). c) Retards correspondants pour les deux canaux d'ionisations précédents. Les valeurs associées à l'orbitale 3p sont décalées vers les basses énergies (en pointillés) pour comparer avec celles de l'orbitale 3s. Figure issue de [17].

anisotropie du retard d'ionisation allant jusqu'à 25 as pour un angle d'émission (par rapport à la direction de polarisation des lasers pompe et sonde) d'environ 65° . Cette asymétrie se trouve une fois de plus dépendre de l'énergie cinétique de l'électron émis [100, 22]. De la même manière, une asymétrie du temps d'ionisation a été observée dans les molécules [101, 102, 103] selon l'angle d'émission du photoélectron. Plusieurs études théoriques à dimension réduite ont mis en évidence ce phénomène dans des systèmes moléculaires modèles [85, 104, 74, 18]. Il a notamment été montré [85] que l'asymétrie du potentiel d'interaction électron-noyaux, dans le cas d'une molécule hétéronucléaire comme CO, engendre une asymétrie commensurable du retard d'ionisation selon la direction d'émission (ici gauche-droite) de l'électron. Ce retard d'ionisation anisotropique peut exhiber un comportement marqué à certaines énergies, mais est toujours attendu à tendre vers zéro lorsqu'on va vers les grandes énergies. La différence entre le phénomène d'ionisation à un photon et celui accessible expérimentalement via une transition à deux photons, visible particulièrement pour des énergies proches du seuil d'ionisation (due au τ_{cc}), peut aussi être mise en évidence par ces études théoriques [85, 84].

Dans les molécules diatomiques hétéronucléaires, il est donc possible de mesurer, pour une énergie cinétique donnée, une différence du temps d'ionisation entre les deux directions d'émission appartenant à l'axe de la molécule (correspondant à des angles de 0 et 180°). Toutefois, ces études théoriques ont été réalisées en fixant la géométrie des noyaux durant la propagation du photoélectron, le mouvement nucléaire n'étant pas pris en compte. Cela peut s'avérer légitime puisque les grandeurs d'intérêt (de l'ordre de la centaine d'attosecondes) sont très

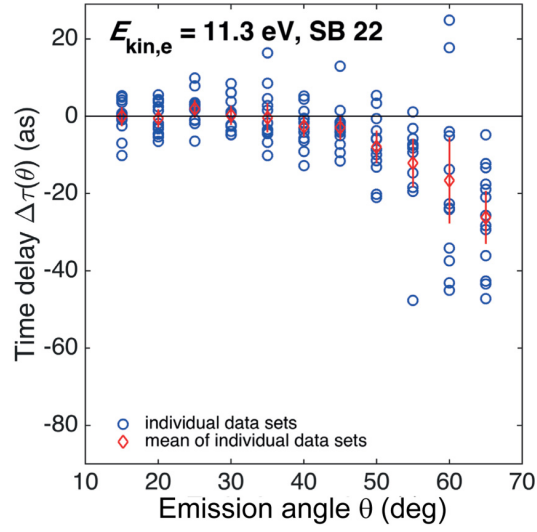


Figure III.2 – Retards d’ionisation extraits de mesures résolues angulairement dans l’hélium pour la SB 22 d’un laser IR Ti :saphire. Les données acquises sont montrées en bleu, tandis que la valeur moyenne de ces données pour chaque angle d’émission est représentée en rouge avec sa barre d’erreur. Figure issue de [28].

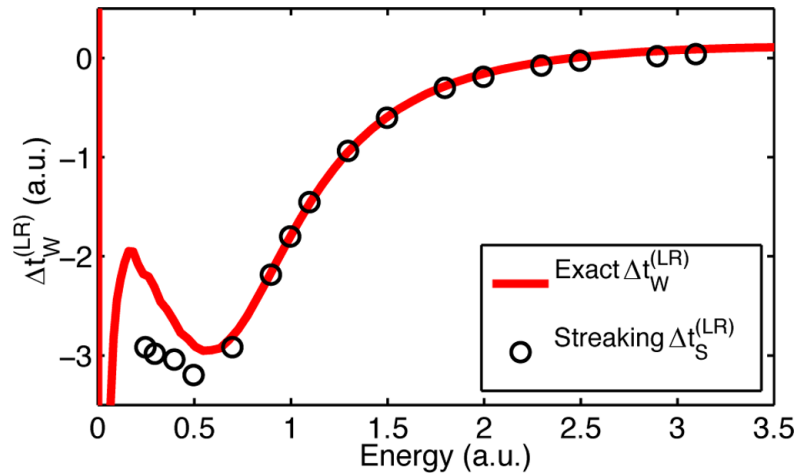


Figure III.3 – Retards d’ionisation gauche-droite simulés en fonction de l’énergie du photoélectron, simulés dans un système modèle type CO. La valeur du retard à un photon $\Delta t_W^{(L,R)}$ est représenté en rouge, tandis que les points noirs correspondent au temps obtenu par la technique de *Streaking* $\Delta t_S^{(L,R)}$. Figure issue de [85].

nettement inférieures aux temps caractéristiques de vibration d’une molécule (la dizaine de femtoseconde). Toutefois, aussi faibles soient ces retards d’ionisation, ils portent intrinsèquement en eux la signature d’une possible dynamique corrélée électron-noyaux. Ainsi, comme il est rappelé dans le chapitre I.3.1, la dynamique complète d’ionisation d’une molécule ne peut se réduire au mouvement indépendant d’un photoélectron et d’un coeur ionique, en particulier si on cherche à caractériser la dynamique du processus à l’échelle attoseconde. Il semble important d’étudier les corrélations vibroniques (entre électrons et noyaux) pour restituer la dynamique du photoélectron. Les premières études expérimentales d’une telle dynamique cou-

III.1 Outils numériques d'extraction des retards d'ionisation

plée ont été réalisées sur CO dans le groupe d'Ursula Keller à l'ETH Zürich [34]. Dans cette étude, des retards d'ionisation ont été mesurés pour un électron partant du côté de l'oxygène et du carbone et une différence de quelques attosecondes a été mise en évidence selon la dynamique vibrationnelle du cœur ionique, établissant de ce fait la preuve de l'influence des couplages vibroniques à l'échelle attoseconde.

Dans ce contexte, nous allons décrire dans un premier temps les outils d'analyse numériques et théoriques qui permettent d'avoir accès aux retards d'ionisation dans des systèmes tels que ceux présentés dans [85] ou [74]. Deux approches drastiquement différentes vont être comparées : une impliquant l'étude de la dynamique temporelle du paquet d'ondes électronique par résolution de la TDSE, et une autre analysant les états stationnaires du continuum obtenus par résolution de la TISE. Ensuite, nous nous pencherons sur les travaux effectués pour plusieurs types de molécules modèles, au travers de simulations de dynamique d'ionisation à un et deux photons. Ces études ont été réalisées à partir des modèles corrélés de résolution de la TDSE décrits en chapitre II.2.3). Plus précisément, nous avons considéré une molécule (librement inspirée de CO) dont les noyaux possèdent des masses et des électronégativités très différentes, et envisagé diverses courbes d'énergie potentielle ioniques (impliquant diverses dynamiques nucléaires de l'ion), de façon à mettre en évidence les couplages entre photoélectron et noyaux dans les retards “mesurés”. Dans une autre étude, nous avons défini une molécule “type H₂” et ses isotopes dont le potentiel d'interaction électron-noyaux est rigoureusement symétrique, mais en variant les masses des atomes (dans des rapports 1/1, 2/1 et 3/1). Ainsi, nous espérons souligner l'effet du mouvement des noyaux sur celui du photoélectron. Les conditions dans lesquelles les approches stationnaires et dépendantes du temps correspondent seront évoquées tout au long de ce chapitre, et amèneront à des interprétations simplifiées de la dynamique d'ionisation et des effets vibroniques dans des systèmes asymétriques, laissant envisager l'étude de molécules de taille plus conséquente.

III.1 Outils numériques d'extraction des retards d'ionisation

Dans cette première partie, les différents outils permettant d'extraire des retards d'ionisation dans des simulations quantiques sont détaillés. En particulier, deux approches seront comparées tout au long de ce chapitre : l'approche dépendant du temps, basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps et le calcul du flux de photoélectrons qui permet de remonter à un “temps de vol” numérique, et l'approche stationnaire qui fournit une analyse (basée sur les outils standards de la physique ondulatoire) des états du continuum et définit un retard de groupe.

Afin d'introduire les différentes méthodes d'extraction des retards d'ionisation, nous avons étudié un système prototype à une dimension (déjà utilisé au chapitre II pour exposer les grandes lignes de la densité d'états et *R-box*), formé à partir d'un potentiel coulombien régularisé (dont les paramètres sont décrits dans le tableau II.1. C'est sur ce type de potentiel modèle qu'a été testé l'accord entre les approches dépendant du temps et stationnaires [74, 84], et cela va ainsi nous permettre de définir clairement ces deux approches. Le potentiel d'ionisation du système (avec ou sans barrière) est égal à $I_p = 15.64$ eV. Ces barrières ont été introduites de sorte à structurer le continuum de façon notable et contrôlée, comme en atteste l'étude des den-

Chapitre III. Ionisation dans les molécules : couplages vibroniques

sités d'états au chapitre II.4.1. Les études de retard d'ionisation nécessitant l'utilisation d'une référence, nous définirons logiquement le système sans barrière comme telle. La durée d'impulsion considérée est $\tau_L = 10.00$ fs pour une énergie de photon $\hbar\omega_L = 35.64$ eV et une intensité $I_L = 10^{12}$ W.cm⁻². L'interaction du système avec le rayonnement génère ainsi des photoélectrons d'énergie cinétique aux alentours de $E_c^e = 20$ eV, gamme d'énergie qui nous intéressera pour notre comparaison.

III.1.1 Approche dépendant du temps : analyse des flux

En se basant sur les modèles de propagation de paquet d'ondes détaillés dans le chapitre II, on considère une fonction d'onde $\Psi(x, t)$ se propageant au cours du temps selon TDSE. Il est possible de calculer le flux de particule (ici un électron) dans la direction (Ox) à la position d'un détecteur virtuel x_D donnée :

$$j_s(x_D, t) = \Re \left\{ -\frac{i\hbar}{m} \Psi^*(x_D, t) \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=x_D} \right\} \times \frac{x_D}{|x_D|} \quad (\text{III.1})$$

où $j_s(x_D, t)$ représente le flux sortant de photoélectron à la position x_D et au temps t . Le détecteur est placé suffisamment loin pour que le photoélectron ne l'atteigne qu'une fois la fin de l'impulsion, mais suffisamment proche du coeur ionique pour pouvoir négliger l'étalement du paquet d'ondes entre sa formation et sa détection [38]. Nous avons choisi $x_D = 370.44$ Å (= 700 ua). Le flux sortant est ainsi calculé pour le système étudié et la référence, et montré sur la figure III.4. La largeur temporelle du flux est directement reliée à la durée de l'impulsion lumineuse qui ionise le système. Le paquet d'ondes dure 10 fs environ (soit 5 fs à mi-hauteur). Le paquet d'ondes s'étale spatialement, ce qui entraîne un étalement du flux associé dans le domaine temporel. Typiquement, pour deux détecteurs placés à $x_D = 370.44$ Å (= 700 ua) et $x_D = 476.28$ Å (= 900 ua), le flux gagne 30 as de largeur à mi-hauteur. Néanmoins, cet étalement est le même pour le paquet sondé et celui de référence, cela n'a donc pas d'impact sur les temps caractéristiques considérés dans la suite. Les flux à deux positions différentes de détecteur sont donc une quasi-parfaite réplique l'un de l'autre. Par ailleurs, la forme du flux n'est pas nécessairement gaussienne symétrique selon la structuration du continuum sondé. Comme en témoigne l'encart de la figure III.4, le flux peut s'avérer être légèrement asymétrique, et dans ce cas deux quantités peuvent décrire le temps d'arrivée du photoélectron : le temps de vol $\overline{\text{TOF}}$ (*Time of Flight*) moyen du photoélectron, donné par :

$$\overline{\text{TOF}}(x_D) = \frac{\int t \times j(x_D, t) dt}{\int j(x_D, t) dt}, \quad (\text{III.2})$$

et le temps de vol pris au maximum du flux $\text{TOF}_m(x_D)$. Ces deux quantités sont identiques dans le cas où le paquet d'ondes est symétrique et pseudo-gaussien (ce qui est le cas du flux associé au système de référence), mais peuvent différer. Du fait d'une faible asymétrie aux temps longs du flux associé au système sondé, les deux valeurs diffèrent de 50 as ici. Cette différence $\Delta_{\text{tof}}(x_D) = \overline{\text{TOF}}(x_D) - \text{TOF}_m(x_D)$ constituera la **barre d'erreur** de nos mesures tout au long de ce chapitre. Nous verrons dans la suite du chapitre que l'asymétrie du paquet d'ondes peut aussi provenir de l'asymétrie de l'état initial. Nous pourrions encore une fois définir les deux grandeurs définies plus haut.

III.1 Outils numériques d'extraction des retards d'ionisation

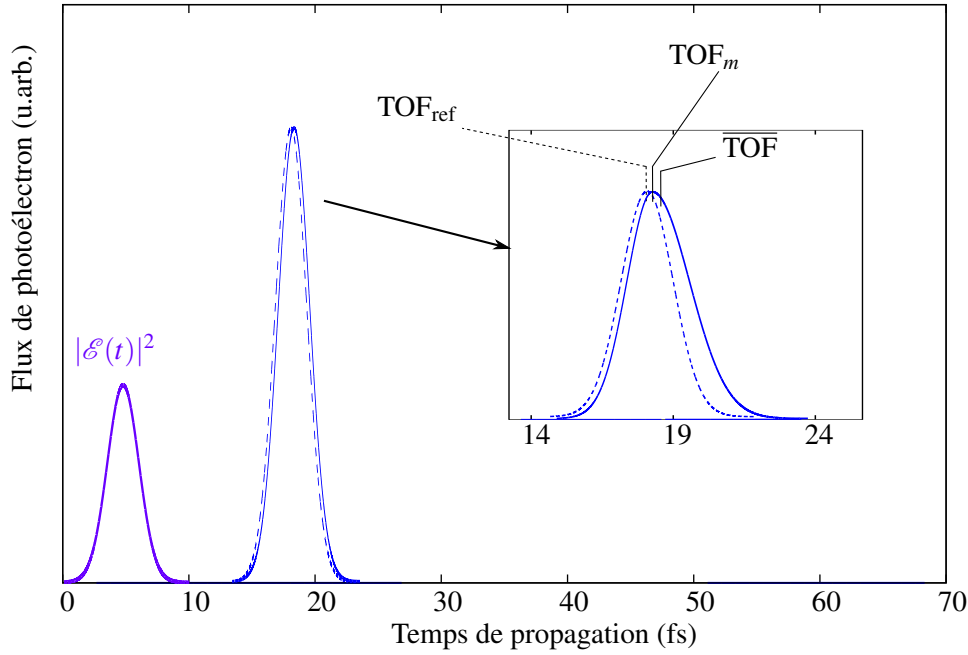


Figure III.4 – Flux de photoélectron (en bleu) enregistré à $x_D = 370.44 \text{ \AA}$ ($= 700 \text{ ua}$), suite à l'ionisation d'un système atomique modèle construit à partir du potentiel coulombien régularisé de référence (dont le flux est représenté en pointillé), et de deux barrières hyper-gaussiennes [84] de part et d'autre du puit, avec les paramètres décrits dans le tableau II.1. L'enveloppe de l'impulsion laser $|\mathcal{E}(t)|^2$ est représentée en violet pour information, et $\tau_L = 10 \text{ fs}$ et $\hbar\omega_L = 35.64 \text{ eV}$.

Ce temps de vol nous renseigne sur le temps mis par l'électron pour atteindre le détecteur, à partir du début de l'impulsion. Néanmoins, comme discuté au chapitre I, ce n'est pas une quantité absolue et doit être comparée à une référence pour en dégager un sens physique. La grandeur importante est donc $\Delta\text{TOF}(x_D) = \text{TOF}(x_D) - \text{TOF}_{\text{ref}}(x_D)$, qui vaut environ 100 as dans le cas présent. Cette grandeur est elle indépendante de la position du détecteur, puisque le profil temporel des flux considérés est considéré constant (l'étalement des deux flux étant similaires).

Pour la majorité des études réalisées au cours de ce chapitre impliquant les flux de photoélectrons, nous avons été amenés à comparer le temps de vol de part et d'autre d'une molécule diatomique (modélisée par un double puit coulombien régularisé). L'utilisation d'un système de référence différent n'est donc plus nécessaire puisque nous nous intéressons à la valeur relative entre les deux directions d'émissions, d'une même molécule modèle. Si les détecteurs sont placés symétriquement de part et d'autre du centre de charge initial du système, le paquet d'ondes effectue la même distance pour les atteindre et les deux temps peuvent être comparés $\Delta\text{TOF}^{g-d}(x_D) = \text{TOF}(-x_D) - \text{TOF}(x_D)$. On notera que dans le cas présent le potentiel étant symétrique, $\Delta\text{TOF}^{g-d}(x_D) = 0$.

Une autre observable pouvant être déduite du calcul du flux est la probabilité d'ionisation, décrite dans le chapitre II.3.1. Il est possible de retrouver cette grandeur par intégration du flux :

$$\bar{\mathcal{P}}_{\text{ion}}(x_D) = \int dt j_s(x_D, t) \quad (\text{III.3})$$

Chapitre III. Ionisation dans les molécules : couplages vibroniques

La probabilité est ici obtenue, non pas à un instant t donné, mais pour une position de détecteur x_D . Cette quantité est indépendante de la position x_D si elle est choisie suffisamment loin pour négliger l'influence du coeur ionique. Nous avons évidemment équivalence entre cette quantité et la probabilité d'ionisation $\mathcal{P}_{\text{ion}}(E)$ aux temps longs définie dans le chapitre II.3.1 :

$$\tilde{\mathcal{P}}_{\text{ion}}(E) = \mathcal{P}_{\text{ion}}(E) \quad (\text{III.4})$$

Puisque le flux est calculé des deux côtés de la molécule, il est possible d'observer l'influence de la direction de photoionisation sur la probabilité d'ionisation. Le flux est donc un outil très puissant pour dégager des informations sur l'ionisation d'un système moléculaire ou atomique.

III.1.2 Approche indépendant du temps : analyse des états du continuum

Nous avons vu ci-dessus que l'analyse du flux de photoélectron en fonction du temps permettait de remonter à des “temps de vol” associés à l'ionisation. Dans un système atomique, il est possible de recourir aux méthodes stationnaires impliquant l'analyse des états propres du continuum de TISE. Toutefois, il existe une infinité de bases possibles pour définir le continuum d'ionisation d'un système atomique ou moléculaire à une dimension [105, 106]. En particulier, de par la nature du phénomène de photoionisation (décrite dans le chapitre I.2.2 b) comme une demi-collision), il est possible d'exprimer le continuum dans la base des ondes de diffusion dites “entrantes” [107, 108]. Ces fonctions complexes (équivalentes aux ondes planes qui décrivent un continuum libre), permettent de décrire le processus de photoionisation, mais de façon peu intuitive. En effet, par ce développement, la phase de diffusion des fonctions d'onde (de laquelle on peut extraire l'information de retard de groupe) va se retrouver dans l'argument de l'amplitude de transition dipolaire, depuis l'état initial vers l'état du continuum. Or cette quantité étant complexe, la phase de diffusion est apparentée à la phase du dipôle, menant à interpréter le retard de groupe comme le “temps nécessaire à l'absorption du photon”, au lieu du retard de diffusion lié au potentiel d'interaction.

Une autre approche plus riche de sens physique et transparente vis-à-vis de la dynamique du paquet d'ondes [74] a donc été développée dans notre groupe, à savoir l'étude de la fonction d'onde sélectionnée par la transition (SCWF pour *Selected Continuum Wave-Function*). Dans cette approche, la fonction d'onde $|\Psi_{E,\text{sel}}\rangle$ atteinte par la transition à un photon depuis l'état lié $|\Phi_{\text{ini}}\rangle$ ($E = E_{\text{ini}} + h\nu$), est projetée sur une base de fonctions $|\phi_{E,v}\rangle$ solutions de la TISE. On a :

$$|\Psi_{E,\text{sel}}\rangle = \int_v \langle \phi_{E,v} | \hat{\mathbf{d}} | \Phi_{\text{ini}} \rangle |\phi_{E,v}\rangle \quad (\text{III.5})$$

en unité atomique. $\hat{\mathbf{d}}$ est l'opérateur dipolaire, associé à la transition. Cette fonction d'onde $|\Psi_{E,\text{sel}}\rangle$ a la particularité d'être réelle, indépendante de la base $(\phi_{E,v})_{v \in \mathbb{N}}$ choisie, et d'**encoder** toutes les informations liées au **processus d'ionisation**, à savoir la phase et l'amplitude du dipôle de transition $\langle \Psi_E | \hat{\mathbf{d}} | \Phi_{\text{ini}} \rangle$. Ainsi, pour chaque système (représenté par un potentiel $V(x)$), la démarche détaillée dans les annexes A.5 et A.6 est appliquée et on en déduit la fonction d'onde sélectionnée par l'équation III.5. La résolution de la TISE est réalisée par un algorithme de Runge-Kutta d'ordre 4 (annexe A.5) avec des conditions initiales qui dépendent du système, puis les fonctions d'onde sont normalisées sur l'échelle des énergies (tout cela est détaillé en annexe A.6).

III.1 Outils numériques d'extraction des retards d'ionisation

Comme toute mesure de phase, cette dernière n'est pas absolue et il est nécessaire de définir une référence. On définit la même référence que pour les calculs TDSE ce qui assure le même comportement asymptotique que le système prototype. On obtient ainsi, après résolution de la TISE, les trois fonctions d'intérêt pour l'analyse des : $|\Psi_{E,sel}\rangle$ (en trait vert plein) correspondant au système avec barrières, $|\Psi_{E,ref}\rangle$ (en pointillé vert) et $|\Psi_{E,cpl}\rangle$ (non représenté) correspondant respectivement à la fonction de référence impaire (paire) du système sans barrière. Ces fonctions sont représentées sur la figure III.5 pour une énergie $E = 17.073$ eV.

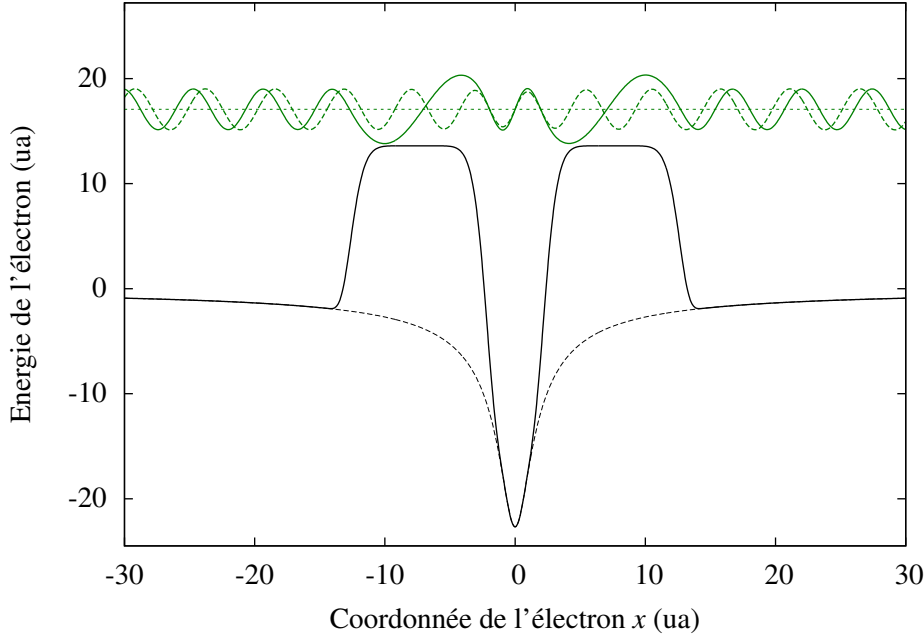


Figure III.5 – Potentiel modèle utilisé pour les simulations. Il se construit à partir du potentiel coulombien régularisé de référence (en pointillé noir), et de deux barrières hyper-gaussiennes [84] de part et d'autre du puits, les paramètres sont disponibles dans le tableau II.1. La fonction d'onde sélectionnée par la transition depuis l'état fondamental, à 17.073 eV au dessus du seuil est montrée (trait plein vert), de même que la fonction de référence impaire à la même énergie (pointillés vert).

Dans la région asymptotique telle que $\forall x > x_d$, $V(x) \approx V_{ref}(x)$, la fonction de référence oscille à la même fréquence spatiale $k_x \approx \sqrt{2E}$ constante que la fonction d'onde sélectionnée, mais ces deux fonctions possèdent un déphasage $\vartheta_E(x) \approx \vartheta_E(x_d) = \eta_E$ (dans la région asymptotique, le déphasage peut être considéré constant), qui peut se calculer :

$$\eta_E = -\arctan \frac{W[\Psi_{E,sel}; \Psi_{E,ref}]|_{x_d}}{W[\Psi_{E,sel}; \Psi_{E,cpl}]|_{x_d}} \quad (\text{III.6})$$

$W[f;g] = fg' - f'g$ représente le Wronskien des fonctions f et g [109]. A partir de ce déphasage, il est possible de déduire le retard de groupe τ_E associé à l'ionisation, par analogie avec la définition pour les collisions de Wigner [39], par :

$$\tau_E = \frac{\partial \eta_E}{\partial E}. \quad (\text{III.7})$$

Chapitre III. Ionisation dans les molécules : couplages vibroniques

De plus, on peut accéder à la probabilité de transition en calculant la norme de la fonction d'onde sélectionnée sur la base orthonormée $(\phi_{E,v})_{v \in \mathbb{N}}$:

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_{ion}(E) &= \langle \Psi_{E,sel} | \Psi_{E,sel} \rangle \\ &= \sum_{v'} \sum_v \langle \phi_{E,v'} | \hat{\mathbf{d}} | \Phi_{ini} \rangle \langle \Phi_{ini} | \hat{\mathbf{d}} | \phi_{E,v} \rangle \langle \phi_{E,v} | \phi_{E,v'} \rangle \\ &= \sum_v |\langle \phi_{E,v} | \hat{\mathbf{d}} | \Phi_{ini} \rangle|^2\end{aligned}\tag{III.8}$$

Ces quantités ont été comparées aux résultats issus de calculs TDSE dans [74, 84] pour des systèmes atomiques exhibant soit une structuration forte du continuum, soit un continuum quasi-lisse. Dans tous les cas de figure, un très bon accord est trouvé entre les méthodes stationnaires et dépendant du temps, justifiant notre comparaison tout au long de ce chapitre. Dans cette étude justement, l'analyse de la fonction d'onde sélectionnée donne accès à toutes les informations liées à la photoionisation pour une énergie E donnée. Les retards de diffusion, ainsi que les probabilités d'ionisation sont montrés figure III.6 pour le système décrit ci-dessus. On identifie clairement les positions et les largeurs des différentes structures du continuum déjà mises en évidence dans les densités d'états au chapitre II.4.1. En effet, on voit augmenter le retard de groupe τ_E ainsi que la probabilité $\mathcal{P}_{ion}(E)$ dans certaines zones d'énergie. La probabilité $\mathcal{P}_{ion}(E)$ restitue ce comportement de façon moins tranchée. Plus la densité d'états est importante, plus le nombre d'états participant à la transition est important et plus la probabilité l'est aussi, ce qui explique l'évolution similaire des grandeurs. Pour une énergie $E = 20$ eV, on trouve $\tau_E = 100$ as, c'est-à-dire exactement la même valeur que pour le calcul des flux. En plus de l'accord parfait entre ΔTOF et τ_E pour toute la gamme d'énergie représentée figure III.6, cette méthode d'analyse des états stationnaires (AES) nous permet de reconstruire l'évolution du retard de groupe en fonction de l'énergie pour un temps de calcul nettement moindre que les simulations TDSE. C'est donc un très bon point pour l'approche stationnaire, particulièrement lorsque la résolution de la TDSE implique une grande boîte de propagation et de nombreux degrés de liberté. Une étude plus détaillée de ce type de système est disponible dans [74].

Dans la suite, nous nous intéresserons à des systèmes non symétriques, et pourrions, tout comme pour les calculs TDSE, considérer la différence de retard gauche-droite

$$\Delta\tau_E^{g-d} = \tau_E^g - \tau_E^d,\tag{III.9}$$

ce qui permet de se défaire de la dépendance au système de référence. Les grandeurs stationnaires $\Delta\tau_E^{g-d}$ et

$$\kappa_E^{d/g} = \mathcal{P}_{ion}^d(E) / \mathcal{P}_{ion}^g(E)\tag{III.10}$$

seront comparés tout au long de ce chapitre aux grandeurs dépendant du temps issus du calcul des flux ΔTOF^{g-d} et $\bar{\mathcal{P}}_{ion}^d / \bar{\mathcal{P}}_{ion}^g$. Nous allons ainsi mettre en avant les points communs et les différences entre les deux approches pour des systèmes moléculaires.

III.1 Outils numériques d'extraction des retards d'ionisation

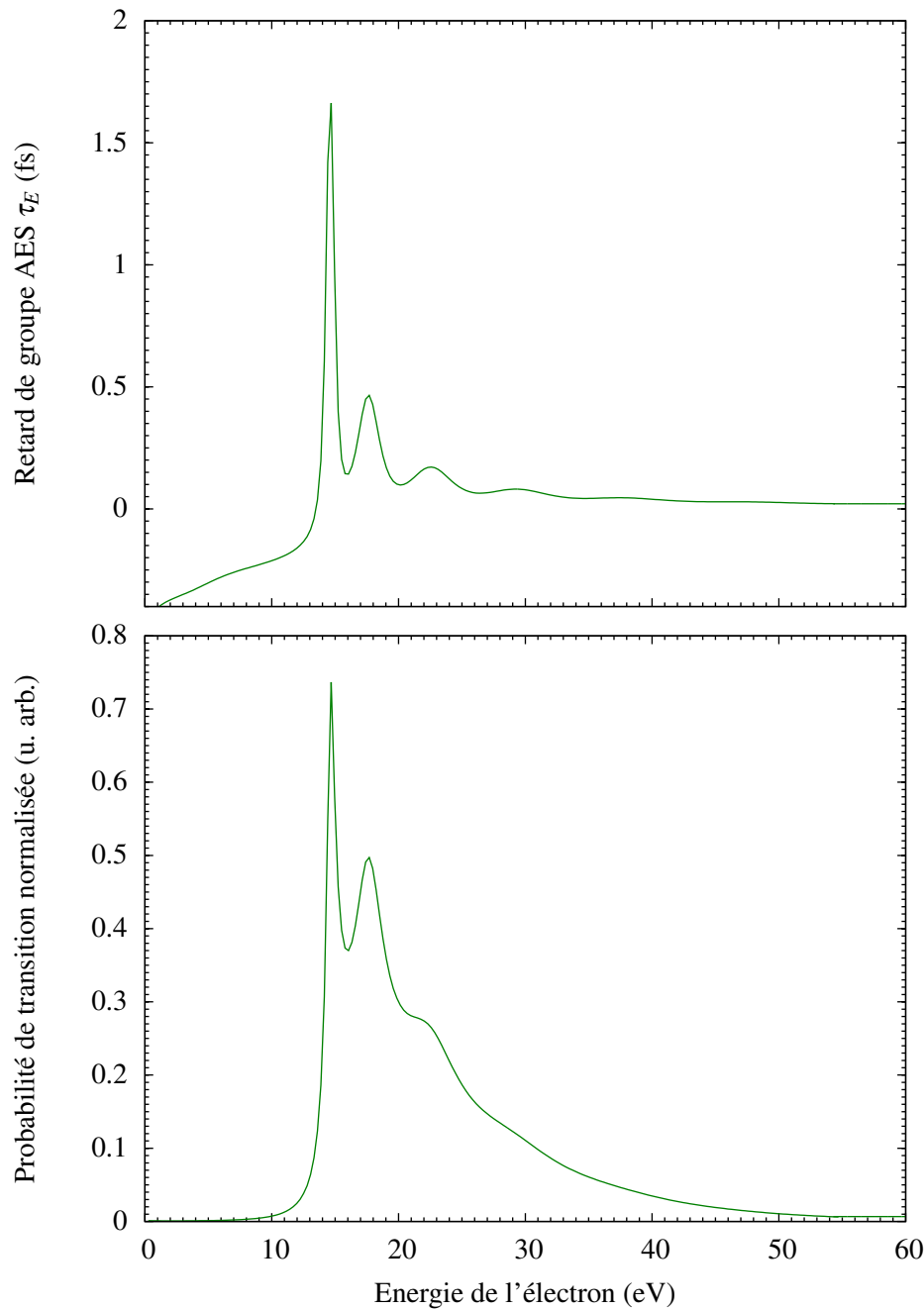


Figure III.6 – Retard de groupe τ_E et probabilité de transition $\mathcal{P}_{\text{ion}}(E)$ associée en fonction de l'énergie au dessus du seuil d'ionisation, déduit de la fonction d'onde sélectionnée par la transition en partant de l'état fondamental du système.

III.2 Diatomiques hétéronucléaires : Effet de l'asymétrie du potentiel sur la dynamique d'ionisation à un photon

Dans cette première étude, nous considérons un système moléculaire, inspiré de celui utilisé en [85], qui vise à reproduire le comportement d'une molécule de monoxyde de carbone dont l'asymétrie est renforcée. Cette étude a été initiée suite à des échanges avec l'équipe d'Ursula Keller à l'ETH Zürich, qui travaille sur la mesure expérimentale RABBIT du retard d'ionisation dans des molécules diatomiques comme CO ou H₂ [34, 33]. La comparaison entre les résultats dépendant du temps (par résolution de la TDSE) et stationnaires à géométrie fixe (méthode AES) va nous permettre de fournir une interprétation simple des phénomènes liés au retard d'ionisation se produisant dans cette molécule. Dans le chapitre IV, les résultats liés à l'ionisation à un photon seront confrontés aux quantités à deux photons (accessibles expérimentalement par l'intermédiaire de mesures RABBIT), dans l'optique d'explicitier le terme de correction τ_{cc} (défini dans le chapitre I.5.2) en fonction de la direction d'émission du photoélectron.

III.2.1 Paramètres de simulation

a) Molécules modèles

De façon à décrire la molécule type CO, le potentiel d'interaction électron-noyaux s'écrit sous la forme :

$$V_e(x, R) = -\frac{Z_1}{\sqrt{a_1^2(R) + (x - \mu_1 R)^2}} - \frac{Z_2}{\sqrt{a_2^2(R) + (x + \mu_2 R)^2}}. \quad (\text{III.11})$$

Par abus de la comparaison, l'atome 1 sera appelé par la suite carbone C, tandis que l'atome 2 sera appelé oxygène O. On a $Z_1 = 0.33$ ua, $Z_2 = 0.67$ ua, ce qui permet de rendre compte de la différence de densité électronique sur les deux atomes dans l'état électronique d'intérêt (voir annexe A.7 pour le détail sur la molécule de dioxyde de carbone). De plus, la géométrie d'équilibre de CO dans l'état fondamental du neutre est de 1.128 Å. Le potentiel d'ionisation à cette géométrie d'équilibre du neutre est défini pour se trouver dans la fenêtre d'énergie sondée expérimentalement dans CO [110, 34] : $I_p(R_{eq}) = 29.81$ eV, et qui correspond quasiment au potentiel d'ionisation vertical de l'état E²Π, comme détaillé dans l'annexe A.7. Le potentiel d'interaction électron-noyaux $V_{Ne}(x, R)$ voit sa forme varier en fonction de la coordonnée R décrivant la distance internucléaire. Ce modèle de corrélation a été décrit au chapitre II.2.2 d). En bref, l'hamiltonien du système est composé d'une partie nucléaire et d'une partie électronique :

$$\hat{H}_0(x, R, t) = \hat{T}_e(x) + \hat{V}_{Ne}(x, R) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{T}_N(R),$$

permettant ainsi de décrire la dynamique corrélée du photoélectron et des noyaux. En effet, le terme $\hat{V}_{NN}(R)$ correspond à la courbe d'énergie potentielle de l'ion moléculaire $E_N^+(R)$ (décrit dans cette partie pour les différents modèles sur la figure III.7). La forme du potentiel d'interaction $\hat{V}_{Ne}(x, R)$ est ajustée afin de satisfaire l'équation II.45 rappelée ici :

$$E_N^0(R) - E_N^+(R) = -I_p(R)E_0(R).$$

III.2 Diatomiques hétéronucléaires

Les masses réduites considérées ici sont respectivement $\mu_1 = \frac{m_2}{m_1+m_2} = 7.47/28.00$ et $\mu_2 = \frac{m_1}{m_1+m_2} = 20.53/28.00$, et ont été exagérées pour obtenir un rapport de masse environ deux fois plus important que dans CO, dans le but d'amplifier l'asymétrie des couplages vibroniques. L'origine de l'axe (0x) est définie à la position du centre de masse du système, ce qui place le centre de charge (correspondant à la position moyenne de l'état fondamental) dans les valeurs négatives (vers l'atome O) à $x_0(R_{eq}) = -0.15645 \text{ \AA}$ [voir la forme de l'état fondamental sur la figure III.7 a)]. Par soucis d'isoler l'influence des facteurs Z_1 et Z_2 sur la dynamique vibronique, on a considéré la même variation de la forme des deux puits atomiques $a_1(R) = a_2(R)$. Cette hypothèse sera discutée en conclusion de ce chapitre. En outre, plusieurs dynamiques de l'ion moléculaire ont été considérées. Ainsi, quatre systèmes modèles, définis au travers du terme d'interaction noyau-noyau $E_N^+(R)$ représentés sur la figure III.7 b), et de ce fait dans lesquels la dynamique nucléaire est différente, sont étudiés dans les simulations :

- **Modèle A (en noir) :** La courbe d'énergie potentielle de l'ion est identique à celle du neutre (en gris), elle est uniquement décalée vers les hautes énergies : $E_N^+(R) = E_N^0(R) + 29.81 \text{ eV}$. Le potentiel d'ionisation est donc constant, quelque soit la valeur de R . Partant de l'état vibrationnel fondamental du neutre, on s'attend donc à ce qu'uniquement le facteur Franck-Condon associé à l'état vibrationnel fondamental de l'ion soit non nul (transition $v = 0 \rightarrow v^+ = 0$) (tableau III.1). **Aucune dynamique nucléaire effective** n'est donc envisagée, même si le degré de liberté associé est bien pris en compte.
- **modèle B (en orange) :** La PEC de l'ion est la même que celle du neutre mais est cette fois-ci décalée en énergie et en distance internucléaire de sorte que sa position d'équilibre est située aux plus grandes valeurs de R , $R_{eq}^+ = 1.214 \text{ \AA}$. La transition FC est dirigée principalement sur $v = 0 \rightarrow v^+ = 1$, et est négligeable pour $v^+ > 7$ (tableau III.1). On s'attend donc à une dynamique d'**élongation** de la molécule dès les premiers instants de l'ionisation de l'électron.
- **Modèle C (en bleu) :** La PEC de l'ion est la même que celle du neutre mais est cette fois-ci décalée en énergie et en distance internucléaire de sorte que sa position d'équilibre est situé aux plus petites valeurs de R , $R_{eq}^+ = 1.042 \text{ \AA}$. La transition FC est centrée sur $v = 0 \rightarrow v^+ = 1, 2$ et est négligeable pour $v^+ > 4$ (tableau III.1). On s'attend donc à une dynamique de **contraction** de la molécule dès les premiers instants de l'ionisation de l'électron.
- **Modèle D (en rose) :** La dernière dynamique est une dynamique de **dissociation**, le cas le plus représentatif de la dynamique réelle de CO^+ dans cette gamme d'énergie. On peuple un continuum d'états vibrationnels dissociatifs situés dans la gamme d'énergie accessible par la transition. Les noyaux vont ainsi s'éloigner durant toute la durée de propagation de l'électron dans le continuum.

Ces différents cas couvrent l'ensemble des dynamiques nucléaires que l'on peut rencontrer dans une molécule diatomique, garantissant une approche globale du problème de corrélation et d'échange d'énergie entre le photoélectron et les noyaux. Les quatre PEC de l'ion se croisent en $R = R_{eq}$ de sorte que le potentiel d'ionisation vertical est le même à la géométrie d'équilibre du neutre.

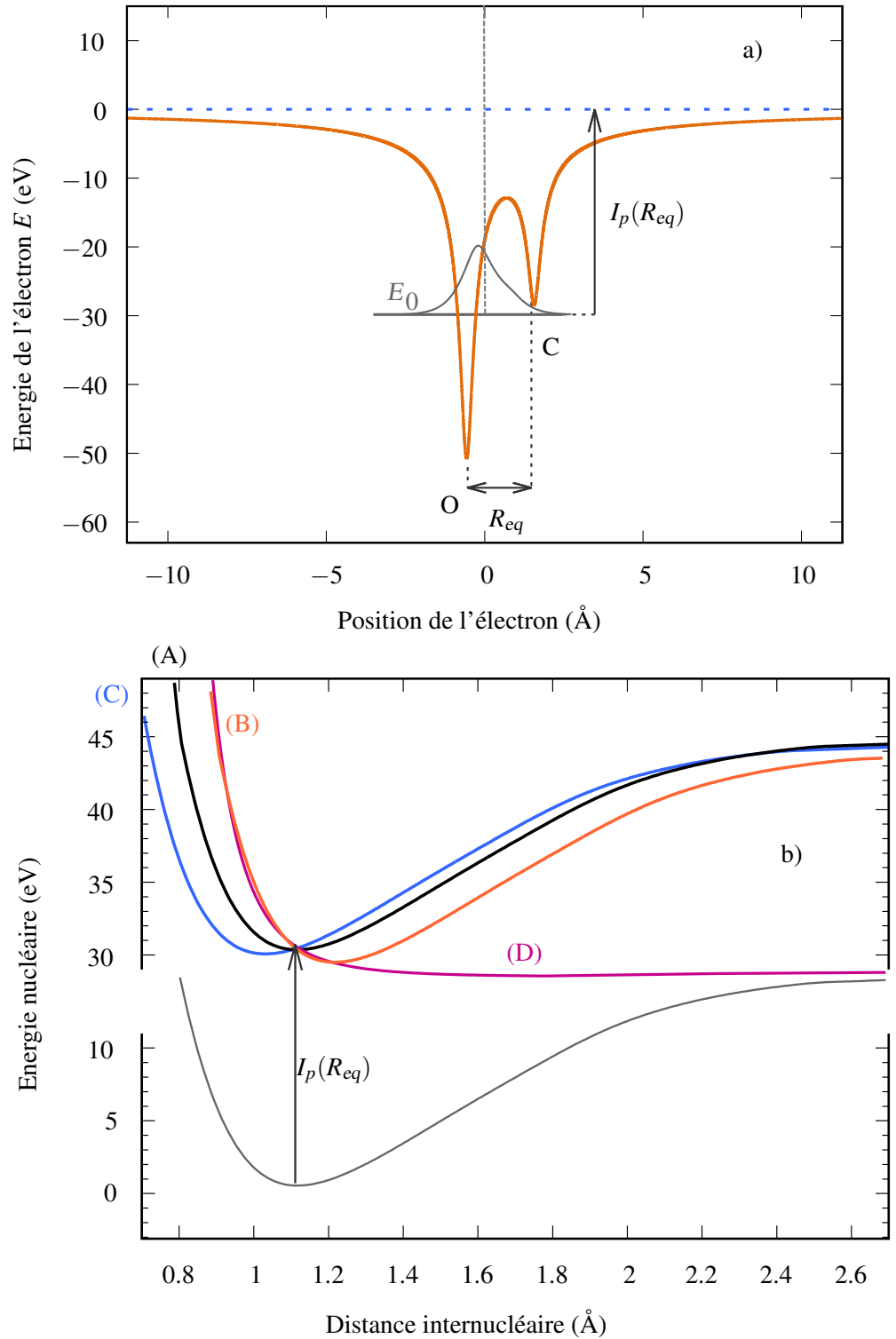


Figure III.7 – a) Potentiel d'interaction photoélectron-noyaux $V_{Ne}(x, R)$ pour le système modèle CO. C'est un potentiel coulombien régularisé de paramètre $Z_1 = 0.33$ ua, $Z_2 = 0.67$ ua, $\mu_1 = \frac{m_2}{m_1+m_2} = 7.47/28$ et $\mu_2 = \frac{m_1}{m_1+m_2} = 20.53/28$. Les valeurs de $a_1(R) = a_2(R)$ varient avec la distance internucléaire R tel que $I_p(R) = E_N^0(R) - E_N^+(R)$. La position moyenne de l'état électronique fondamental à la géométrie d'équilibre est $x_0(R_{eq}) = -0.15645$ Å. b) Courbes d'énergie potentielle du neutre $E_N^0(R)$ et de l'ion $E_N^+(R)$ pour les différentes dynamiques nucléaires envisagées. Modèle A en noir, B en orange, C en bleu et D en rose.

III.2 Diatomiques hétéronucléaires

v^+	FC cas a)	FC cas b)	FC cas c)
0	1.00	$2.262454 \cdot 10^{-1}$	$2.142255 \cdot 10^{-1}$
1	0.00	$3.089847 \cdot 10^{-1}$	$3.525882 \cdot 10^{-1}$
2	0.00	$1.750894 \cdot 10^{-1}$	$3.201268 \cdot 10^{-1}$
3	-	$1.156370 \cdot 10^{-1}$	$9.602202 \cdot 10^{-2}$
4	-	$7.593178 \cdot 10^{-2}$	$1.617060 \cdot 10^{-2}$
5	-	$4.897178 \cdot 10^{-2}$	$8.097798 \cdot 10^{-4}$
6	-	$2.720099 \cdot 10^{-2}$	$2.030361 \cdot 10^{-5}$
7	-	$1.229811 \cdot 10^{-2}$	$9.554234 \cdot 10^{-8}$
8	-	$5.381568 \cdot 10^{-3}$	-
9	-	$2.183816 \cdot 10^{-3}$	-
10	-	$9.467885 \cdot 10^{-4}$	-
11	-	$4.687979 \cdot 10^{-4}$	-
12	-	$2.779989 \cdot 10^{-4}$	-
13	-	$1.838560 \cdot 10^{-4}$	-
14	-	$1.222409 \cdot 10^{-4}$	-
15	-	$7.582684 \cdot 10^{-5}$	-

Table III.1 – Valeurs des facteurs Franck-Condon obtenus dans les différents modèles de dynamique nucléaire.

L'étude de la dynamique du système à géométrie fixe $R = R_{eq}$, sans tenir compte du degré de liberté nucléaire, constitue ainsi une approche préliminaire aux quatre modèles de dynamique corrélée.

b) Paramètres du rayonnement

Dans le souci de comparer les résultats issus de l'ionisation à un et deux photons (accessibles par des mesures RABBIT), les fréquences des rayonnements considérés correspondent aux harmoniques d'un laser Ti :Sapphire centré en $\hbar\omega_{IR} = 1.55$ eV ($\lambda_{IR} = 800$ nm). Les dynamiques sont initiées par une impulsion de durée équivalente à six cycles du laser IR, soit 15.87 fs de durée totale. L'intensité du rayonnement est fixée à 10^{12} W.cm⁻², ce qui confère une probabilité d'ionisation suffisante tout en restant dans le domaine perturbatif. L'énergie des photons incidents est variable selon les simulations, balayant ainsi de l'harmonique 21 ($\hbar\omega_L = 32.57$ eV) à l'harmonique 29 ($\hbar\omega_L = 44.98$ eV). A la géométrie d'équilibre, $I_p(R_{eq}) = 29.81$ eV, les photoélectrons produits sont attendus dans une gamme d'énergie cinétique entre 1 et 16 eV, une région suffisamment proche du seuil d'ionisation pour que l'asymétrie gauche-droite soit marquée.

III.2.2 Signatures de l'asymétrie du potentiel

Nous avons effectué une étude graduelle de l'asymétrie de la dynamique d'ionisation due au potentiel d'interaction $V_{Ne}(x, R)$, en commençant par des simulations 1D (avec le code présenté en section II.2.1) à distance internucléaire gelée à R_{eq} , puis en débloquant le degré de liberté nucléaire pour les simulations (effectués par les codes de dynamique corrélée détaillés au chapitre II.2.3 et II.2.2) de dynamique couplée photoélectron-noyaux. La molécule A étant très proche du modèle préliminaire gelé, nous comparerons dans un premier temps ces deux systèmes.

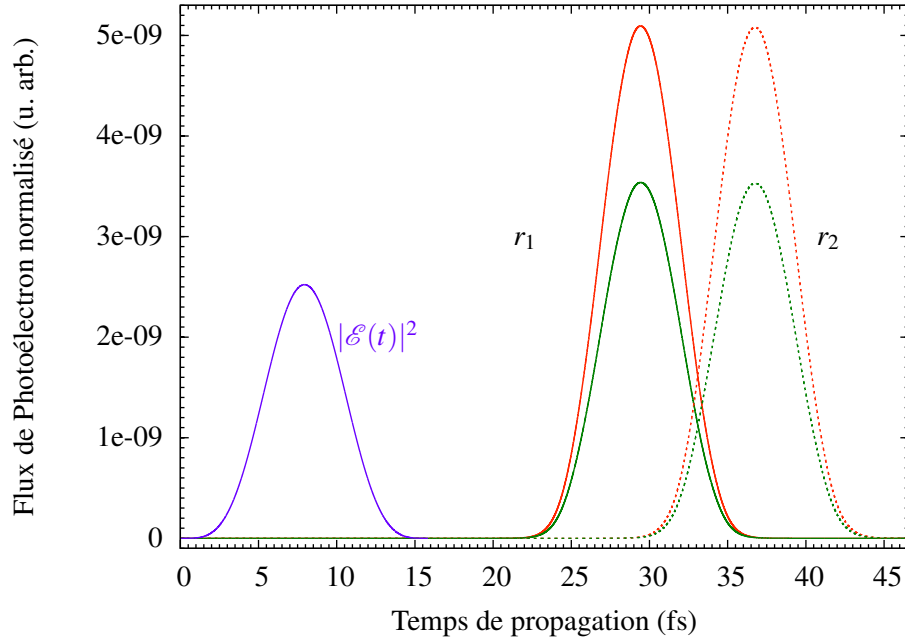


Figure III.8 – Flux de photoélectrons sortant pour une énergie de photon de 35.67 eV ($I_L = 10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$) enregistrés en fonction du temps de propagation pour des détecteurs placés aux distances : $r_1 = 317.52 \text{ \AA}$ ($= 600.00 \text{ ua}$) en trait plein, $r_2 = 423.36 \text{ \AA}$ ($= 800.00 \text{ ua}$) en pointillé. Le flux à gauche ($x_{g1} = -r_1$) est représenté en rouge et celui à droite ($x_{d1} = r_1$) en vert. Le profil de l’enveloppe $|E(t)|^2$ de l’impulsion laser est représenté à titre indicatif (en violet).

a) Préliminaire : modèle à géométrie gelée / molécule A

Modèle gelé - dynamique électronique 1D : La première approche de notre étude consiste à simuler l’ionisation d’un système gelé à la géométrie d’équilibre, à l’aide du code de propagation électronique à une dimension. Le potentiel est :

$$V_e(x) = -\frac{Z_1}{\sqrt{a_1^2(R_{eq}) + (x - \mu_1 R_{eq})^2}} - \frac{Z_2}{\sqrt{a_2^2(R_{eq}) + (x + \mu_2 R_{eq})^2}} \quad (\text{III.12})$$

avec $a_1(R_{eq}) = a_2(R_{eq}) = 0.37337 \text{ ua}$ et $R_{eq} = 1.128 \text{ \AA}$ ($= 2.1315 \text{ ua}$). L’état fondamental de ce potentiel est bien situé à $E_0 = -29.81 \text{ eV}$.

Dans l’optique de calculer les flux de photoélectron sortant, des détecteurs virtuels sont placés **de part et d’autre du centre de masse** de la molécule, à une distance de $r_1 = |x_{g1,d1}| = 317.52 \text{ \AA}$ ($= 600.00 \text{ ua}$) et $r_2 = |x_{g2,d2}| = 423.36 \text{ \AA}$ ($= 800.00 \text{ ua}$). Partant de l’état fondamental, le paquet d’ondes électronique est créé par interaction avec le photon et quitte le cœur ionique avec une vitesse asymptotique moyenne $\langle v_e^{g,d} \rangle \approx \sqrt{2(\hbar\omega_L - I_p)}$ ($\langle v_e^g \rangle < 0$ et $\langle v_e^d \rangle > 0$). Le flux de photoélectron est enregistré aux quatre détecteurs et montré sur la figure III.8, pour une énergie de photon $\hbar\omega_L = 35.67 \text{ eV}$ (correspondant à l’harmonique 23).

Plusieurs éléments sont à relever. Premièrement, le flux sortant à droite (côté “carbone” $x > 0$ en vert sur la figure) est inférieur au flux sortant à gauche (côté “oxygène” $x < 0$ en rouge), et les deux quantités sont de largeur égale, correspondant à la largeur de l’impulsion XUV (16

III.2 Diatomiques hétéronucléaires

fs environ). Par ailleurs, tant que le laser est actif, le flux reste bien nul, et n'arrive que bien plus tard au niveau des détecteurs. L'équation III.3) nous permet de déduire que la probabilité d'ionisation est plus importante côté O (avec un rapport 0.701 avec celle côté C). Ceci est en accord avec une densité électronique plus importante de ce côté dans l'état fondamental [figure III.7 a)].

De plus, on peut s'intéresser à l'évolution du flux dans une même direction de propagation, en fonction de la position du détecteur. Le flux est équivalent pour les différents détecteurs même si il s'élargit en se propageant, comme cela est attendu au cours de la propagation d'un paquet d'ondes électronique (discuté en section III.1.1 de ce chapitre). Cet étalement du paquet d'ondes est toutefois encore ici similaire à gauche et à droite et n'impacte donc pas les résultats qui suivent.

Les mesures de flux ont été effectuées pour plusieurs simulations impliquant différentes énergies de photons. Les flux peuvent ensuite être traités de façon à obtenir le temps de vol moyen gauche (resp. droite) $\overline{\text{TOF}}_i^{g,d}$ ainsi que la probabilité d'ionisation gauche (resp. droite) $\bar{\mathcal{P}}_{ion}(x_{g,d})$.

Toutefois, les valeurs obtenues des temps de vol nécessitent une correction dans le cas d'une molécule hétéronucléaire. En effet, les détecteurs sont positionnés à égale distance du **centre de masse** du système, qui ne coïncide plus avec le **centre de charge** (situé à x_0) pour un potentiel asymétrique. Or, c'est bien par rapport au centre de charge du système que les détecteurs doivent être placés symétriquement, ce afin de garantir une distance égale de propagation à gauche comme à droite du paquet d'ondes électronique jusqu'au détecteur.

Deux solutions ont été envisagées. Premièrement, il est possible de placer les détecteurs à égale distance du centre de charge, c'est-à-dire à $x_{g,d} = x_{g,d}^i + x_0$. Le problème principal de cette méthode réside dans la discrétisation de la grille, dont le pas Δx n'est en général pas suffisamment petit pour décrire avec précision la position x_0 . Il est donc nécessaire d'interpoler, à chaque pas de temps, la valeur de la fonction d'onde et de sa dérivée en $x_{g,d}$, ce qui peut participer à allonger le temps de calcul. La seconde approche, totalement équivalente à la première dans la grande majorité des cas (la comparaison des deux approches sera rediscutée pour l'étude de la molécule D), consiste à appliquer un facteur correctif après calcul des TOF. En d'autres termes, le calcul des flux est effectué à r (situé à égale distance du centre de masse), puis les TOF en sont déduits. Ensuite, puisque le paquet d'ondes se propageant à gauche a effectué une distance moindre (de $2x_0$) par rapport au paquet d'ondes se propageant à droite pour atteindre le détecteur, on corrige le retard d'arrivée ΔTOF^{g-d} comme suit :

$$\Delta\text{TOF}^{g-d} = \Delta\text{TOF}_i^{g-d} - \frac{2x_0}{\sqrt{2(\hbar\omega_L - I_p)}} \quad (\text{III.13})$$

x_0 étant négatif, le temps de vol à gauche est décalé d'une quantité traduisant le temps que met un électron classique de vitesse $\sqrt{2(\omega_L - I_p)}$ à parcourir une distance $2x_0$. Le schéma de la figure III.9 résume cette correction classique.

Ceci est valide car l'énergie de l'électron est la même à gauche et à droite du potentiel, mais aussi parce qu'on considère les détecteurs suffisamment loin du coeur ionique pour que l'effet du potentiel sur l'électron puisse être négligé à ces grandes distances. L'électron se comporte ainsi comme une particule libre classique à l'approche des détecteurs (le paquet

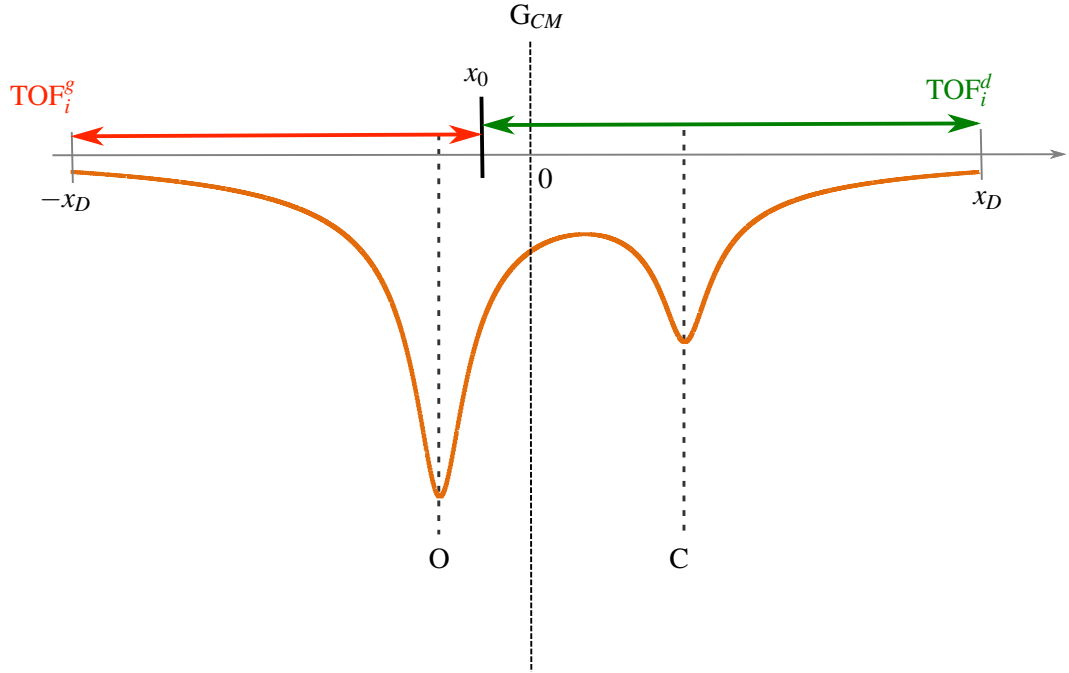


Figure III.9 – a) Schéma illustrant la nécessité de corriger les temps de vol enregistrés $TOF_i^{g,d}$ lorsque les détecteurs sont placés à égale distance du centre de masse G_{CM} . L'électron partant de la position initiale x_0 , il parcourt plus de distance pour atteindre le détecteur à droite (en $x = x_D$) qu'à gauche (en $x = -x_D$). Les distances ne sont pas fidèles à la réalité sur ce schéma, en particulier la position des détecteurs.

d'onde s'étalant très peu sur la durée de propagation correspondant à $2x_0$). Nous discuterons la validité d'une telle correction lors de l'étude de la molécule D qui induit une dynamique nucléaire de dissociation [section III.2.4 b)].

La correction des temps de vol donne ainsi les valeurs représentées par des points sur les figures III.10 a) et III.10 b). Nous avons appliqué la méthode AES pour calculer $\Delta\tau_E^{g-d}$ et $\kappa_E^{d/g} = \mathcal{P}_{ion}^d(E)/\mathcal{P}_{ion}^g(E)$ à la géométrie d'équilibre $R = R_{eq}$ [courbes noires des figures III.10a) et III.10 b)] et comparé aux résultats TDSE. Tant au niveau retard d'ionisation, où les écarts sont inférieurs à la barre d'erreur de mesure des temps de vol (présentée dans l'encart comme la différence Δ_{tof}), que rapport des probabilités (avec des variations inférieures à 0.2 %), l'accord est excellent entre les deux méthodes, comme c'était le cas dans [39, 74].

Le paquet d'ondes électronique, à gauche comme à droite, est très peu structuré (de forme pseudo-gaussienne) et est de ce fait relativement bien décrit par une vitesse moyenne (apparenté à la vitesse de groupe) v_g . Sa distribution en énergie cinétique peut ainsi être représentée par l'énergie cinétique moyenne $E = v_g^2/2$, ce qui permet une comparaison directe avec la méthode AES à une énergie E donnée. Toutefois, comme il est visible sur l'encart de figure III.10 a), la valeur du retard gauche-droite n'est pas identique selon que l'on considère le temps d'arrivée moyen ou à la valeur maximum du flux. Cela signifie que le flux de photoélectron est tout de même faiblement asymétrique (et donc structuré à l'échelle attoseconde), ce qui est cohérent avec la forme du paquet d'ondes à l'instant initial [visible sur la figure III.7 a)].

III.2 Diatomiques hétéronucléaires

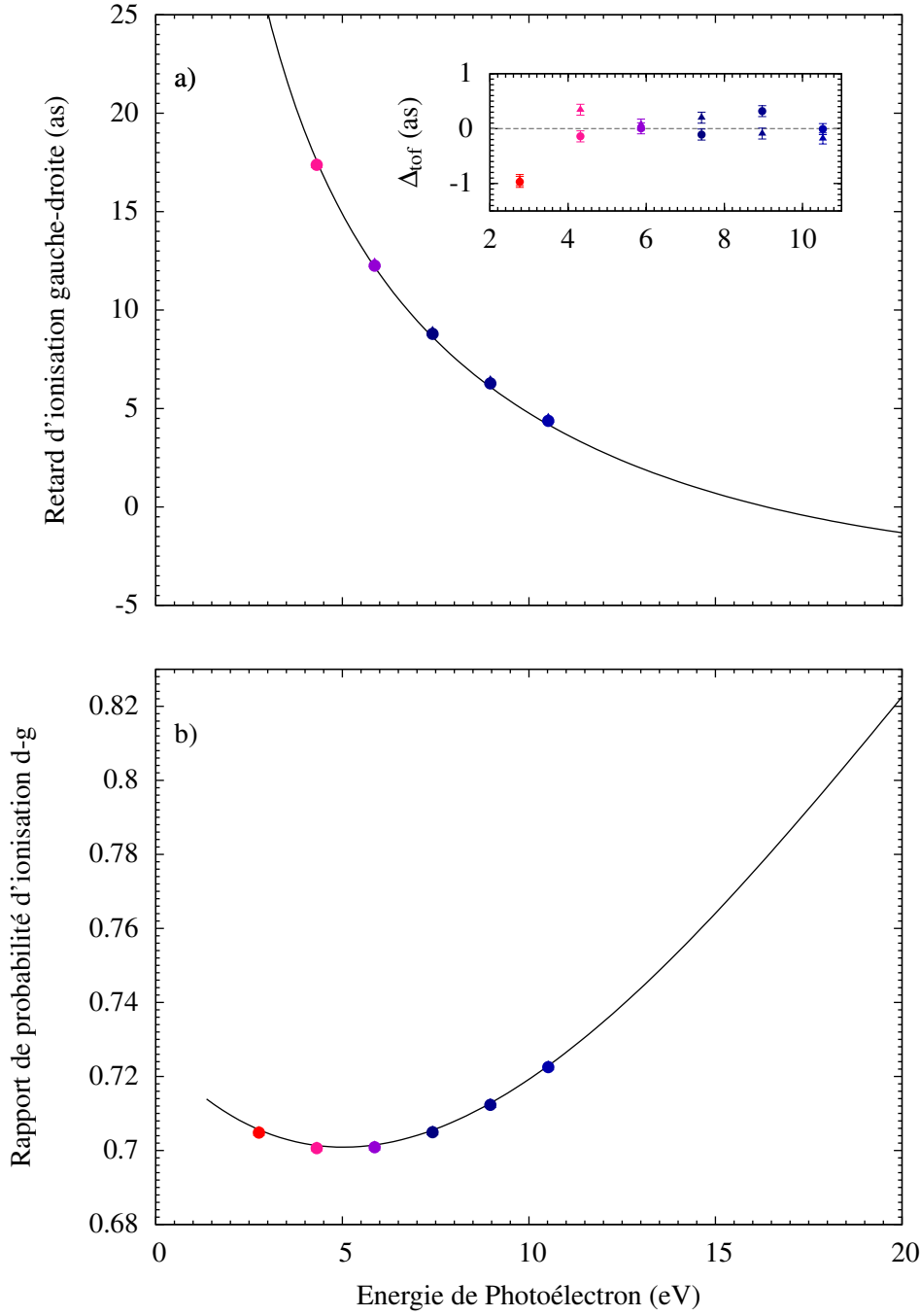


Figure III.10 – a) valeurs moyennes du ΔTOF^{g-d} pour plusieurs énergies de photons en $r_1 = 317.52 \text{ \AA}$ (points) et en $r_2 = 423.36 \text{ \AA}$ (triangle). Les valeurs calculées aux différents détecteurs sont indiscernables sur leur échelle d'évolution. Evolution du retard de groupe $\Delta\tau_E^{g-d}$ en fonction de l'énergie de photoélectron obtenue par AES (ligne noire). Dans la fenêtre incrustée est représentée la différence Δ_{tof} entre la valeur moyenne $\overline{\text{TOF}}$ et la valeur prise au maximum des flux TOF_m pour comparaison. b) rapport des probabilités d'ionisation droite-gauche $\bar{\mathcal{P}}_{\text{ion}}(x_d)/\bar{\mathcal{P}}_{\text{ion}}(x_g)$ correspondants. Cette quantité ne varie pas avec la position du détecteur. Evolution du rapport de probabilité de transition $\kappa_E^{d/g} = \mathcal{P}_{\text{ion}}^d(E)/\mathcal{P}_{\text{ion}}^g(E)$ en fonction de l'énergie de photoélectron obtenue par AES (ligne noire).

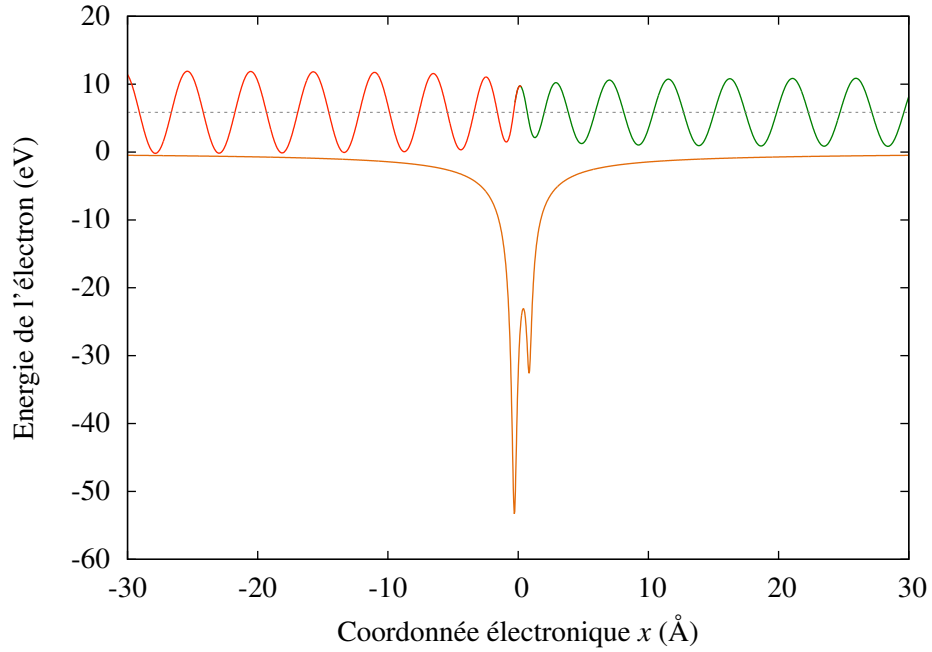


Figure III.11 – Fonction d’onde sélectionnée calculé à $E = 5.86$ eV pour la molécule gelée à géométrie d’équilibre. En rouge est représenté la partie gauche de la fonction, et en vert la partie droite. Le potentiel d’interaction électron-noyaux est montré en orange.

La valeur du temps de vol au maximum du flux $\text{TOF}_m^{g,d}$ évolue avec la position r du détecteur (contrairement à la valeur moyenne) et cette différence va définir la barre d’erreur de nos mesures.

Les quantités stationnaires (retard de groupe $\Delta\tau_E^{g-d}$ et rapport $\kappa_E^{d/g}$) et dynamiques (différence des temps de vol ΔTOF^{g-d} et rapport $\tilde{\mathcal{P}}_{ion}^d / \tilde{\mathcal{P}}_{ion}^g$) permettent de rendre compte de l’ionisation asymétrique gauche-droite d’une molécule gelée. Comme on peut s’y attendre pour la tendance de ce genre de courbe, le retard d’ionisation diminue (et tend vers 0) lorsque l’énergie du photoélectron augmente, et le rapport de probabilité possède un minimum local puis tend vers 1. Cela est cohérent avec le fait qu’à haute énergie E , le photoélectron est insensible à l’asymétrie de la molécule et les quantités à gauche comme à droite sont les mêmes.

En outre, nous avons vu que l’approche indépendante du temps donne accès à la fonction d’onde sélectionnée par la transition à une énergie E donnée. Cette fonction est représentée sur la figure III.11 pour la molécule gelée. La fonction d’onde tracé oscille avec le même nombre d’onde $\sqrt{2E}$ de part et d’autre du potentiel, les deux composantes étant uniquement déphasées d’une quantité dont dérive le retard de groupe τ_E^{g-d} . On identifie de plus une différence d’intensité entre gauche et droite, avec une plus forte contribution côté oxygène (en rouge), comme en témoigne la valeur de $\kappa_E^{d/g}$ à cette énergie (figure III.10). Cette fonction contient toute l’information de la dynamique, et permet en particulier le calcul du dipôle de transition électronique $\mathcal{M}_{ion}^{g,d}(E)$:

$$\mathcal{M}_{ion}^{g,d}(E) = \langle \Psi_E^{g,d} | \hat{\mathbf{d}} | \Phi_0 \rangle \Big|_{R=R_{eq}} \quad (\text{III.14})$$

III.2 Diatomiques hétéronucléaires

Les bornes d'intégration sur la coordonnée x sont à modifier selon que l'on veut $\mathcal{M}_{\text{ion}}^g(E)$ (de $-\infty$ à 0) ou $\mathcal{M}_{\text{ion}}^d(E)$ (de 0 à $+\infty$). Nous avons ici accès à l'élément de matrice de transition à géométrie fixe $R = R_{\text{eq}}$, la variable R jouant le rôle dans cette approche stationnaire de paramètre. L'étude préliminaire à géométrie gelée a permis de montrer que l'asymétrie du potentiel ionique se traduit de façon claire dans l'anisotropie des retards d'ionisation. Nous allons voir maintenant, à l'aide d'une description complète 2D (en incluant le degré de liberté vibrationnel) de notre molécule modèle A, comment cette dynamique est affectée par la prise en compte du degré de liberté nucléaire.

Molécule A - dynamique électron-noyaux 2D : La même étude que précédemment (même position de détecteur, énergie de photon, etc) a été réalisé sur la molécule modèle A qui n'induit pas de dynamique nucléaire effective, avec des codes de dynamique 2D corrélée décrits dans le chapitre II. Ce modèle n'engendrant pas de dynamique nucléaire effective, les résultats issus de la molécule gelée et de la molécule sans dynamique nucléaire effective sont comparées en détail sur la figure III.12. La forme, ainsi que l'intensité des flux des photoélectron est semblable à celle du modèle gelé (figure III.8).

Le traitement des flux donne les points représentés sur la figure III.12. Les résultats des retards et des rapports d'ionisation se situent dans les mêmes gammes que pour la molécule gelée. En outre, les valeurs moyennes ΔTOF^{g-d} (symboles pleins) et au maximum du flux ΔTOF_m^{g-d} (symboles vides) ne correspondent pas (avec un écart de l'ordre de 7 as dans la gamme énergétique sondée). Ces dernières varient entre les deux détecteurs r_1 et r_2 de 15 as. Les valeurs moyennes sont elles indépendantes de la position du détecteur. Nous considérerons donc par la suite uniquement les valeurs moyennes $\Delta\text{TOF}^{g-d} = \Delta\overline{\text{TOF}}^{g-d}$.

Les résultats de l'approche stationnaire à géométrie d'équilibre (représenté en pointillé noir) sont en bon accord avec les valeurs des temps de vol mesurées. L'écart entre les quantités $\Delta\tau_E^{g-d}$ calculé à $R = R_{\text{eq}}$ (qui correspond parfaitement aux différences de temps de vol de la molécule gelée) et ΔTOF^{g-d} se voit, non pas dans un décalage constant, mais dans une variation de la pente, les résultats TDSE de la molécule A tendant plus lentement vers 0.

Pour affiner la comparaison, les calculs AES ont été réalisées à différentes géométries comprises dans le domaine d'élongation spatiale de l'état vibrationnel fondamental du neutre $\chi_0(R)$. Une tendance est observée dans l'évolution de $\Delta\tau_E^{g-d}$ et $\kappa_E^{d/g}$ en fonction de la distance inter-nucléaire considérée. Ainsi, plus le paramètre R diminue, plus le retard de groupe est faible. On observe que ΔTOF^{g-d} se situe bien dans la gamme de valeurs définie par les calculs indépendant du temps à ces géométries. En outre, les rapport de probabilité d'ionisation $\bar{\mathcal{P}}_{\text{ion}}^d / \bar{\mathcal{P}}_{\text{ion}}^g$ diffèrent quelque peu de ceux associées à la molécule gelée, étant inférieur mais augmentant plus rapidement. Pour les calculs AES, plus R augmente, plus le rapport de probabilité est faible. La courbe bleue qui se rapproche le plus des résultats TDSE correspond à une géométrie $R = 1.1332 \text{ \AA}$. Il semble donc que des géométries légèrement plus grandes contribuent à la dynamique d'ionisation. En fait, on a pour le canal d'ionisation associé à la transition vibrationnel : $v = 0 \longrightarrow v^+ = 0$:

$$I_p^{0+} = I_p(R_{\text{eq}}) = I_p(R), \quad (\text{III.15})$$

le photoélectron possède donc la même énergie cinétique moyenne E , quelque soit la géométrie

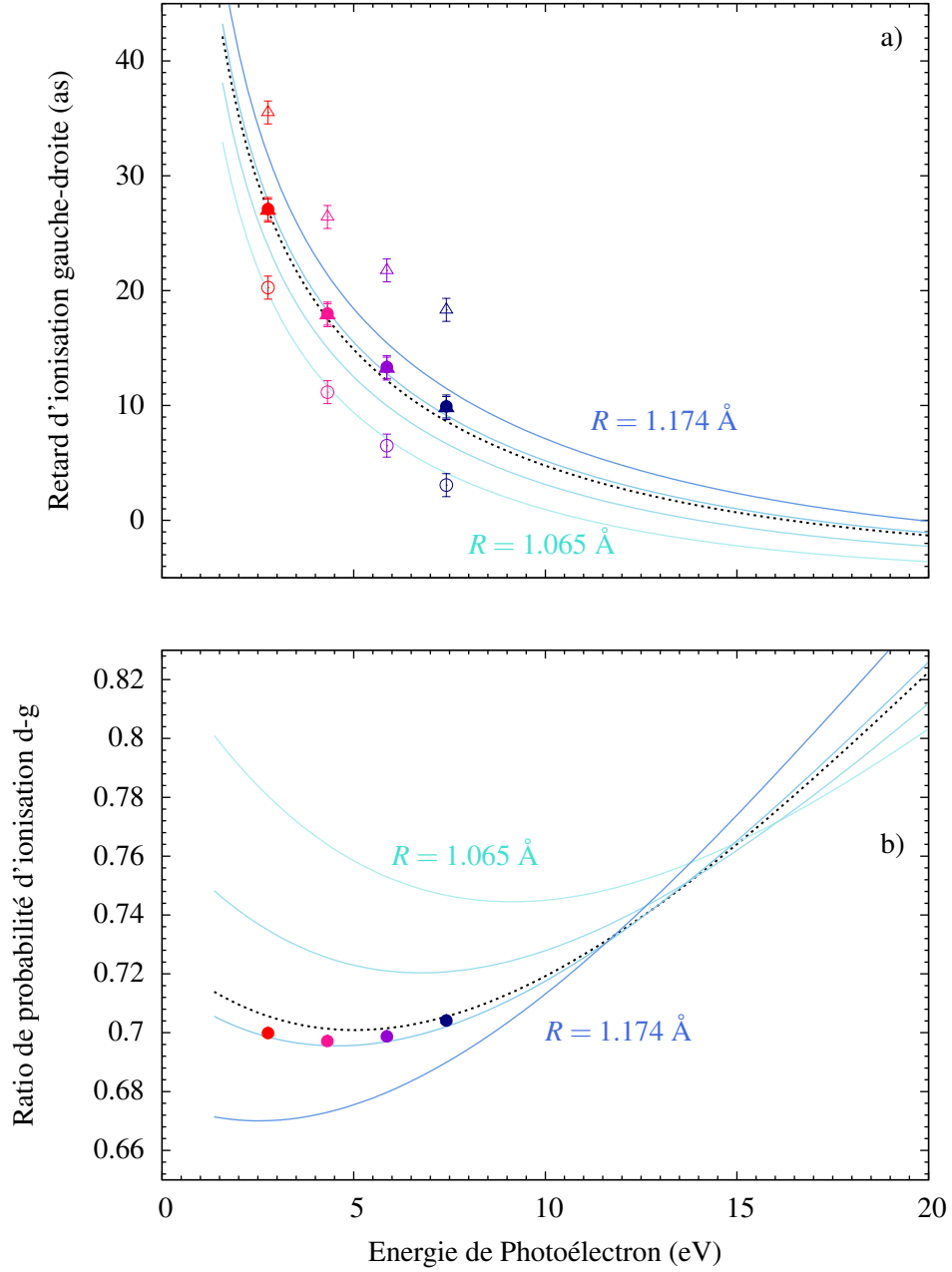


Figure III.12 – a) valeurs moyennes $\overline{\Delta\text{TOF}}_m^{g-d}$ (symboles pleins) et au maximum du flux ΔTOF_m^{g-d} (symboles vides) pour plusieurs énergies de photons en $r_1 = 423.36 \text{ \AA}$ (rond) et $r_2 = 529.20 \text{ \AA}$ (triangle). b) Rapport des probabilités d'ionisation droite gauche $\bar{\mathcal{P}}_{ion}(x_d)/\bar{\mathcal{P}}_{ion}(x_g)$ correspondants. Les valeurs pour $r_2 = 529.20 \text{ \AA}$ sont indiscernables et de fait non représentées sur la figure. Les résultats AES du cas à géométrie d'équilibre sont représentés par la ligne pointillée noire, et ces mêmes calculs à des géométries proches décrivant le domaine d'élongation spatiale de $\chi_0(R)$ (de $R = 1.0788$ à $R = 1.1740 \text{ \AA}$ par pas de $0.0272 \text{ \AA}$) sont représentés en camaïeu de bleu.

III.2 Diatomiques hétéronucléaires

R des noyaux. Or, ici nous considérons la coordonnée nucléaire R explicitement, de sorte que le potentiel effectif ressenti par l'électron n'est pas uniquement constitué du potentiel électron-noyaux à R_{eq} , mais bel et bien d'une moyenne pondérée à différentes géométries, données par la distribution radiale en R de l'état fondamental. On a ainsi :

$$\begin{aligned} \langle \chi_{0+} | \hat{V}_{Ne} | \chi_{0+} \rangle (x) &= \int dR \chi_{0+}(R) V_{Ne}(x, R) \chi_{0+}(R) \\ &= \int dR V_{Ne}(x, R) |\chi_{0+}(R)|^2 \\ &\neq V_{Ne}(x; R_{eq}) \end{aligned} \quad (III.16)$$

L'état fondamental possédant une certaine largeur en distance internucléaire R , on obtient une différence dans la forme du potentiel ressenti par le photoélectron, même si le potentiel d'ionisation est le même. Cette différence explique les écarts faibles (inférieurs à 1 as sur la figure III.12) entre les temps de vol ΔTOF^{g-d} ainsi que les rapports de probabilité $\bar{\mathcal{P}}_{ion}^d / \bar{\mathcal{P}}_{ion}^g$ dans les deux systèmes. Par ailleurs, la distribution en R de la molécule A participe, en modifiant le potentiel d'interaction, à faire dévier les valeurs au maximum ΔTOF_m^{g-d} et à asymétriser le profil temporel du paquet d'ondes. Finalement, on peut conclure que malgré les différences la méthode indépendante du temps à géométrie fixe $R = R_{eq}$ permet tout de même assez bien de rendre compte des résultats obtenus en considérant la coordonnée nucléaire explicitement, et de ce fait décrit avec une bonne qualité la dynamique d'ionisation d'un tel système.

b) Molécules B, C et D : problème des temps de vol

Pour mettre en évidence de façon marquée l'influence des couplages vibroniques sur la dynamique d'ionisation asymétrique des molécules modèles, des simulation TDSE visant à calculer le temps de vol de part et d'autre de la molécule ont été effectuées sur les modèles induisant différentes dynamiques nucléaires détaillées en section III.2.1. Les détecteurs sont placés aux même distance r_1 et r_2 du centre de masse que pour la molécule à géométrie gelée. Le flux global est ensuite calculé et présenté sur la figure III.13.

Tout comme dans le cas à géométrie gelée, le flux de photoélectron à gauche est supérieur à celui à droite, ce pour les quatre molécules modèles. L'asymétrie dans les probabilités d'ionisation semble donc être principalement guidée par l'asymétrie de la fonction d'onde provenant du potentiel d'interaction $V_{Ne}(x, R)$. A contrario, la forme du flux est fortement modifiée dans ces nouvelles simulations. En particulier, alors que le flux A semble reproduire un profil pseudo-gaussien, comme c'était le cas de la molécule gelée, ceci n'est plus vrai pour les autres modèles, puisque le flux, à gauche comme à droite, possède une asymétrie temporelle particulièrement marquée pour les molécule B et D, et légère pour la molécule C.

En outre, on pourra remarquer que la probabilité d'ionisation totale est assez bien conservée entre les différentes molécules, avec une valeur à droite de 6×10^{-5} et à gauche de 8.5×10^{-5} .

Sur la figure III.14) sont représentés les temps de vol associés aux quatres molécules modèles, pour deux positions de détecteurs $r_1 = 423.36 \text{ \AA}$ et $r_2 = 529.20 \text{ \AA}$. Nous avons déjà discuté des différences existant entre le modèle à géométrie gelé et la molécule A.

Les autres dynamiques nucléaires nécessitent plus d'attention. En effet, on peut observer une forte différence entre ΔTOF_m^{g-d} et ΔTOF^{g-d} (pouvant atteindre la centaine d'attosecondes dans la molécule B), ce qui s'explique par l'asymétrie des flux (voir figure III.13).

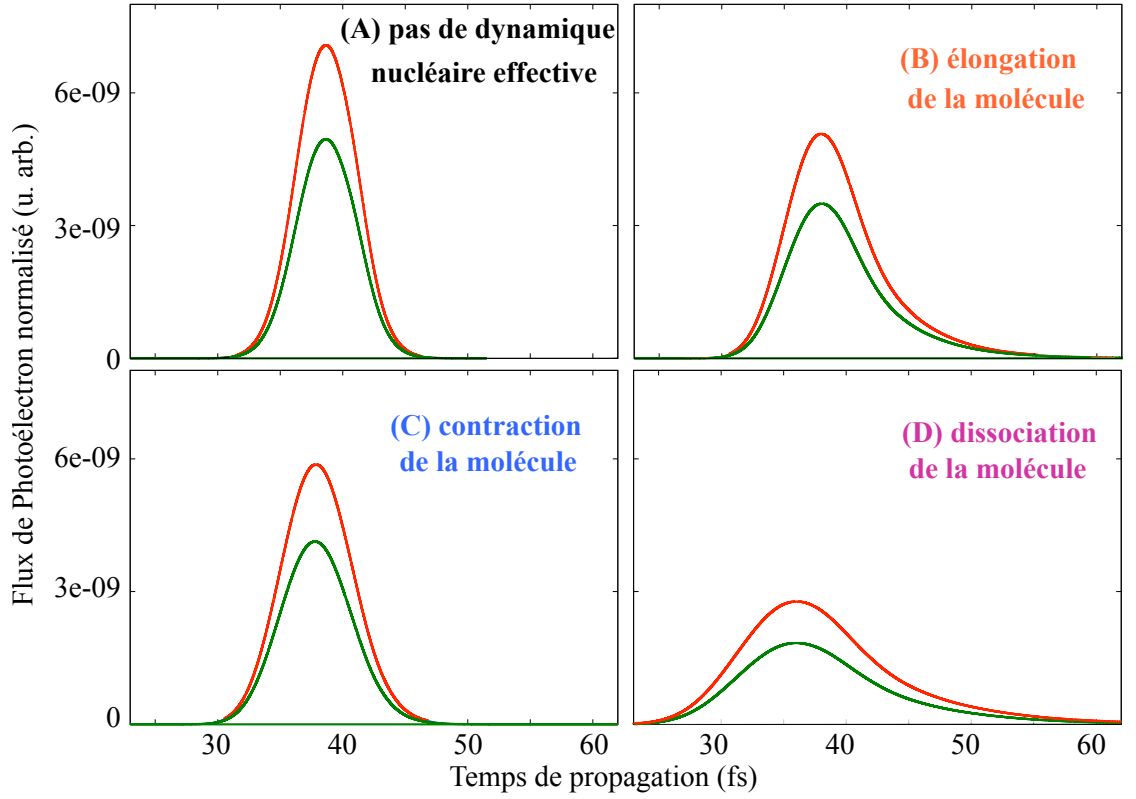


Figure III.13 – Flux de photoélectrons pour une énergie de photon de 35.67 eV enregistrés en fonction du temps de propagation aux détecteurs situés à la distance $r_2 = 423.36 \text{ \AA}$, pour le cas sans dynamique nucléaire effective (A), d'élongation de la molécule (B), de contraction de la molécule (C) et de dissociation de la molécule (D). Pour chaque molécule modèle, la courbe verte représente le flux sortant à droite tandis que la courbe rouge représente le flux sortant à gauche.

De plus, la valeur des retards au maximum ΔTOF_m^{g-d} dépend de la position des détecteurs, ce qui n'est pas surprenant du fait de l'asymétrie, mais c'est aussi le cas des retards moyens $\overline{\Delta\text{TOF}}^{g-d}$. Ceci signifie que le paquet d'ondes électronique ne se propage pas avec la même **vitesse moyenne** de part et d'autre de la molécule. Par exemple, dans le cas d'une dynamique nucléaire de contraction (Molécule C), on a

$$\overline{\Delta\text{TOF}}^{g_2-d_2} > \overline{\Delta\text{TOF}}^{g_1-d_1} > 0.$$

En d'autres termes, le paquet d'ondes qui part à gauche de la molécule est retardé par rapport à celui qui part à droite, et ce retard augmente d'autant plus que le détecteur est positionné loin. On a donc : $|v_e^d| > |v_e^g|$ sur les vitesses moyennes respectives. Inversement, dans les dynamiques d'élongation de la molécule (Molécules B et D), on a

$$\overline{\Delta\text{TOF}}^{g_2-d_2} < \overline{\Delta\text{TOF}}^{g_1-d_1} < 0.$$

Le paquet sortant à gauche est en avance par rapport au paquet sortant à droite et $|v_e^d| < |v_e^g|$. On observe donc un comportement opposé selon la direction de mouvement des noyaux. Cette tendance peut être retrouvée par des considérations de dynamique classique.

III.2 Diatomiques hétéronucléaires

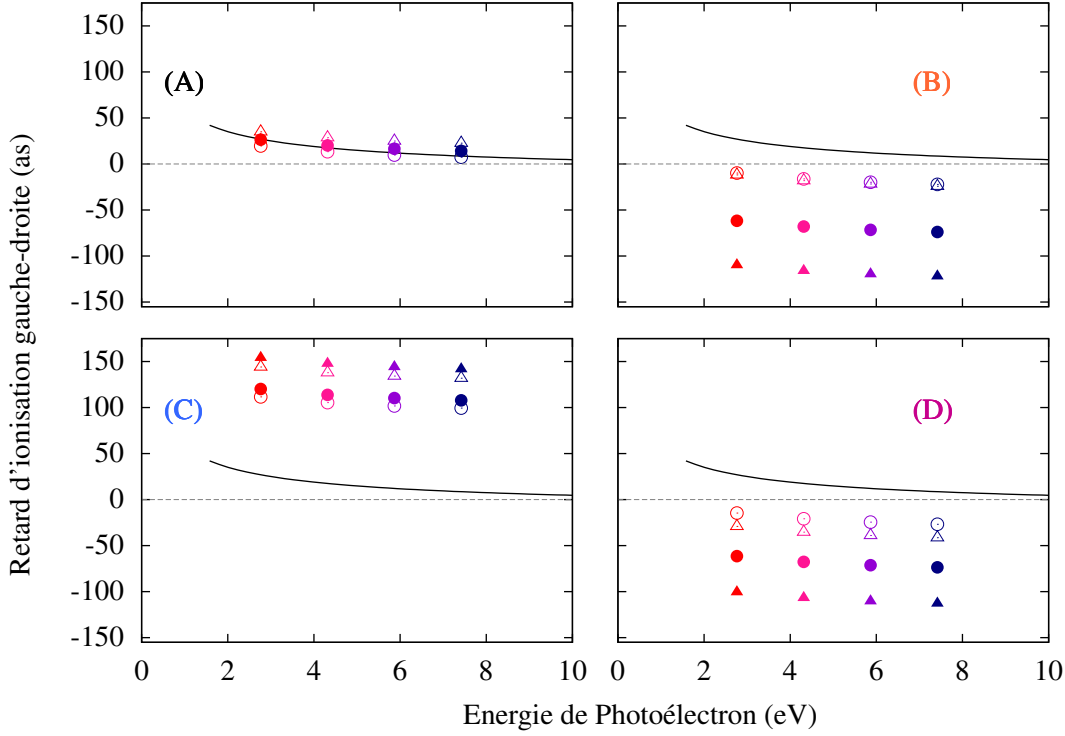


Figure III.14 – a) valeurs moyennes (symboles pleins) et au maximum du flux (symboles vides) de ΔTOF^{g-d} pour plusieurs énergies de photons en $r_1 = 423.36 \text{ \AA}$ (rond) et $r_2 = 529.20 \text{ \AA}$ (triangle). Les résultats AES du cas à géométrie gelée sont représentés par la ligne noire.

III.2.3 Interprétation classique de la dynamique d'ionisation

Pour intuiter de façon classique la dynamique d'ionisation de l'électron, on peut se focaliser sur la dynamique de contraction (représenté sur la figure III.15).

Si les noyaux bougent, on obtient une différence de vitesse non nulle $\Delta v_e^{d-g} \neq 0$, comme pour les simulations quantiques. L'interprétation de cette différence réside dans le **partage** de la **quantité de mouvement** entre les différents types de particule. Dans l'approximation où uniquement l'atome le plus léger, c'est-à-dire le carbone, est considéré en mouvement, on peut retrouver les tendances observées dans les simulations. L'électron et le carbone se partagent l'énergie cinétique E_c^{FC} initialement donné à l'électron

$$v_e^{g,d} + m_C v_C = \pm \underbrace{\sqrt{2E_c^{FC}}}_{v_e^0}. \quad (\text{III.17})$$

Ainsi, dans la molécule C ($v_C < 0$), l'électron partant à **droite** est **accéléré par le carbone**, puisque les deux vitesses sont anticolinéaires. A contrario, l'électron partant à **gauche** est dans un premier temps **ralenti par le carbone**. On trouve ainsi pour, la dynamique de contraction $v_e^d > v_e^0$ et $|v_e^g| < |v_e^0|$, et par la même logique pour la dynamique d'élongation $v_e^d < v_e^0$ et $|v_e^g| > |v_e^0|$.

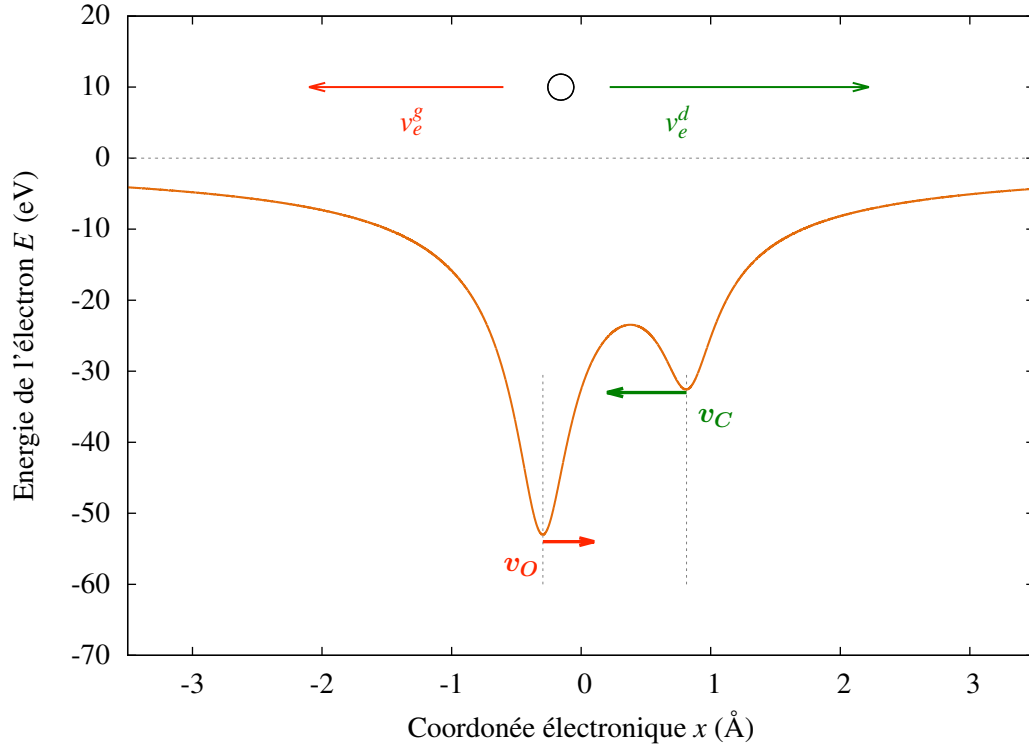


Figure III.15 – Potentiel d’interaction électron-noyaux associé à la molécule modèle C. L’électron est schématisé de façon classique par un rond noir, il peut aller à droite avec une vitesse v_e^d ou à gauche avec une vitesse v_e^g . Une dynamique d’elongation de la molécule est représentée ici, avec $|v_C| > |v_O|$ du fait des masses respectives. La vitesse du photoélectron diffère selon la direction de propagation $|v_e^g| \neq |v_e^d|$, du fait d’une interaction différente avec les noyaux en mouvement.

Cette image classique de la dynamique de l’électron va dans le même sens que les résultats des calculs quantiques. Bien entendu, il faut garder à l’esprit que les considérations classiques échouent à prévoir quantitativement les résultats TDSE, notamment puisque l’approche quantique implique une distribution spatiale du paquet d’ondes ionisé initial. Chaque composante de cette distribution part d’une position initiale x_0 différente, ce qui induit un comportement différent vis-à-vis de l’interaction avec les noyaux. L’approche classique constitue tout de même un bon modèle d’intuition de la dynamique couplée, et nous permet de mettre en évidence un effet de composition des vitesses selon le sens relatif de $v_e^{g,d}$ et v_C .

Finalement, la loi de composition des vitesses est la signature classique d’une redistribution dynamique de l’énergie totale du système entre le photoélectron et les noyaux, qui est caractéristique des couplages vibroniques. L’approximation d’une transition Franck-Condon [décrit dans le chapitre I.3.1 I.3.2], où l’électron prend toute l’énergie en excès ($E_c^{FC} = \hbar\omega_L - I_p(R)$) n’est pas valable dans cette situation. La différence de vitesse moyenne entre les deux côtés d’émission de la molécule témoigne, d’un point de vue quantique, d’une **distribution vibrationnelle** du paquet d’ondes électronique **différente entre droite et gauche**.

Dans le but de remonter à ces distributions et de s’affranchir des problèmes liés au com-

III.2 Diatomiques hétéronucléaires

portement “classique” du paquet d’ondes pour le calcul des retards d’ionisation, nous avons effectué une analyse des flux de photoélectron résolus vibrationnellement dans la molécule modèle C dans un premier temps, puis B et D.

III.2.4 Dynamique d’ionisation à un photon de la molécule C

Dans ce qui suit, nous allons nous focaliser sur la molécule C, et en déduire les grandes lignes des phénomènes observés, que nous appliquerons aux autres systèmes modèles.

L’absence de quantité globale concernant le retard d’ionisation gauche-droite $\Delta\text{TOF}_{v^+}^{g-d}$ nous pousse à raffiner notre analyse des flux mesurés. En particulier, afin de tenir compte de la dynamique nucléaire, les flux seront par la suite résolus vibrationnellement. Ainsi, comme on peut le voir sur le spectre de photoélectron associé à la dynamique de contraction (voir figure III.16), plusieurs bandes vibrationnelles sont présentes.

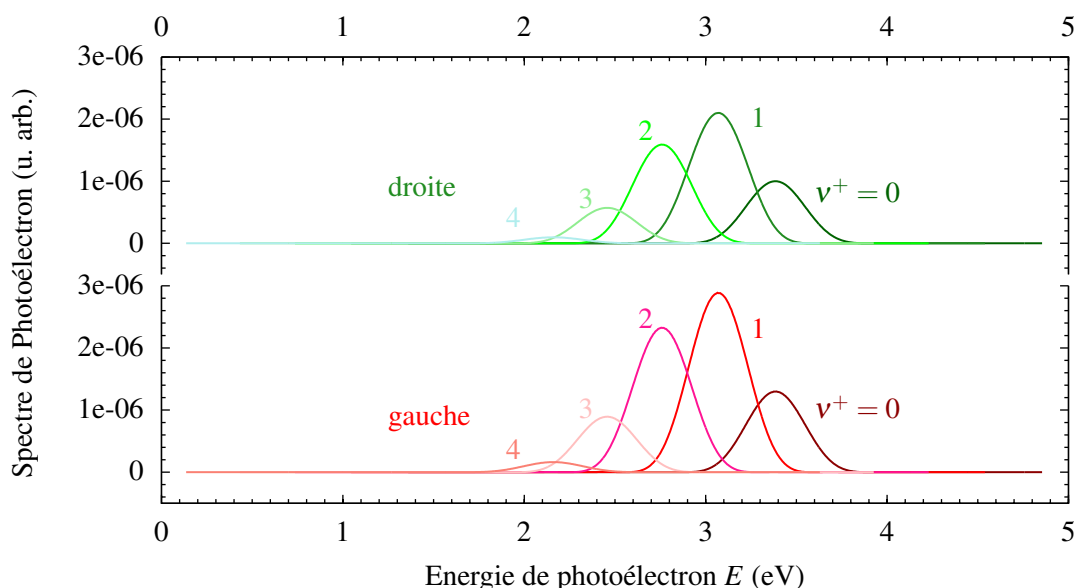


Figure III.16 – Spectres de photoélectrons obtenus pour une énergie de photon de 35.67 eV enregistrés pour la molécule C (dynamique nucléaire de contraction), à droite en vert et à gauche en rouge. Aux énergies faibles se trouvent les états de plus grand v^+ .

L’intégration de ces pics permet de retrouver la distribution vibrationnelle associée à l’ionisation, présentée sur la figure III.17.

On remarque d’abord que les distributions vibrationnelles à gauche et à droite, bien que semblables, sont différentes de la distribution FC. De plus, elles diffèrent légèrement entre elles. Ce dernier point est cohérent avec l’image classique présenté plus haut, car ces distributions vont se retrouver dans l’asymétrie des vitesses moyennes des électrons, du fait de la conservation de l’énergie. Cet effet est la signature de **l’asymétrie des couplages vibroniques** de part et d’autre de la molécule. En particulier, les états de grand v^+ sont d’avantage peuplés à gauche qu’à droite, au détriment des états de faible v^+ . Ainsi, le photoélectron est d’avantage ralenti à gauche qu’à droite, et on retrouve bien $v_e^d > |v_e^g|$.

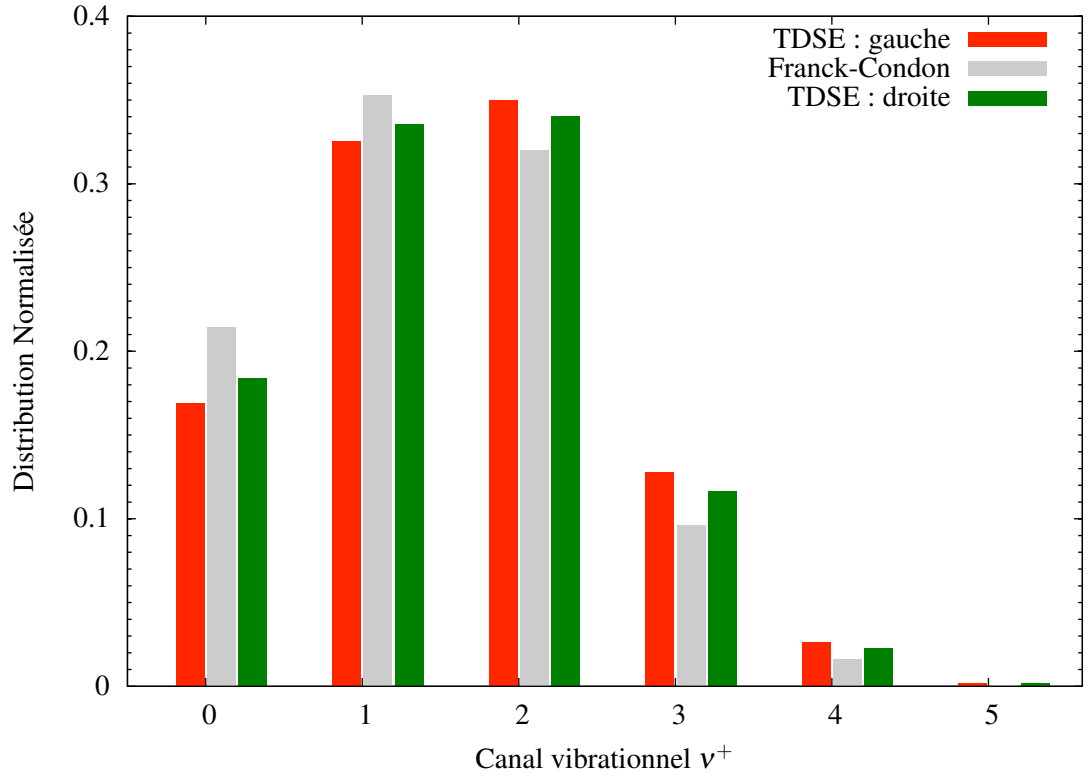


Figure III.17 – Distribution vibrationnelle normalisée par l’ionisation totale obtenue par suite de l’ionisation de la molécule C pour une énergie de photon de 35.67 eV, à droite en vert et à gauche en rouge. La distribution FC est représentée en gris I.17.

Dans le domaine temporel, le paquet d’ondes peut s’exprimer comme une somme de $n_v + 1$ contributions (équation II.48 rappelée ici) :

$$\Psi(x, R, t) = \sum_{n=0}^{n_v} \psi_n(x, t) \chi_n^+(R)$$

où chaque contribution vibrationnelle du paquet d’ondes électronique s’écrit :

$$\psi_n(x, t) = \int dR \chi_n^+(R) \Psi(x, R, t). \quad (\text{III.18})$$

De façon à remonter aux quantités relatives à l’ionisation, il est nécessaire de considérer les flux résolus vibrationnellement $j_{v^+}^{g,d}$, qui s’expriment en considérant l’équation III.1 avec les fonctions $\psi_n(x, t)$. Afin d’illustrer ces propos, ces quantités sont représentés pour la molécule C sur la figure III.18.

Aux temps courts se trouvent les états de plus faible v^+ , correspondant aux énergies cinétiques (de photoélectron) plus grandes. Le flux présenté sur la figure III.13 correspond ainsi à la somme des différents flux résolus vibrationnellement. Contrairement au flux total, chaque flux $j_{v^+}^{g,d}$ est quasi-symétrique et se déforme très peu au cours de la propagation, comme c’est le cas pour la molécule A. En effet, une fois loin de la zone d’interaction du potentiel, il n’y a plus aucun échange d’énergie entre électron et noyaux, les états v^+ sont maintenant états propres du système. L’énergie cinétique de l’électron est donc pleinement défini en considérant

III.2 Diatomiques hétéronucléaires

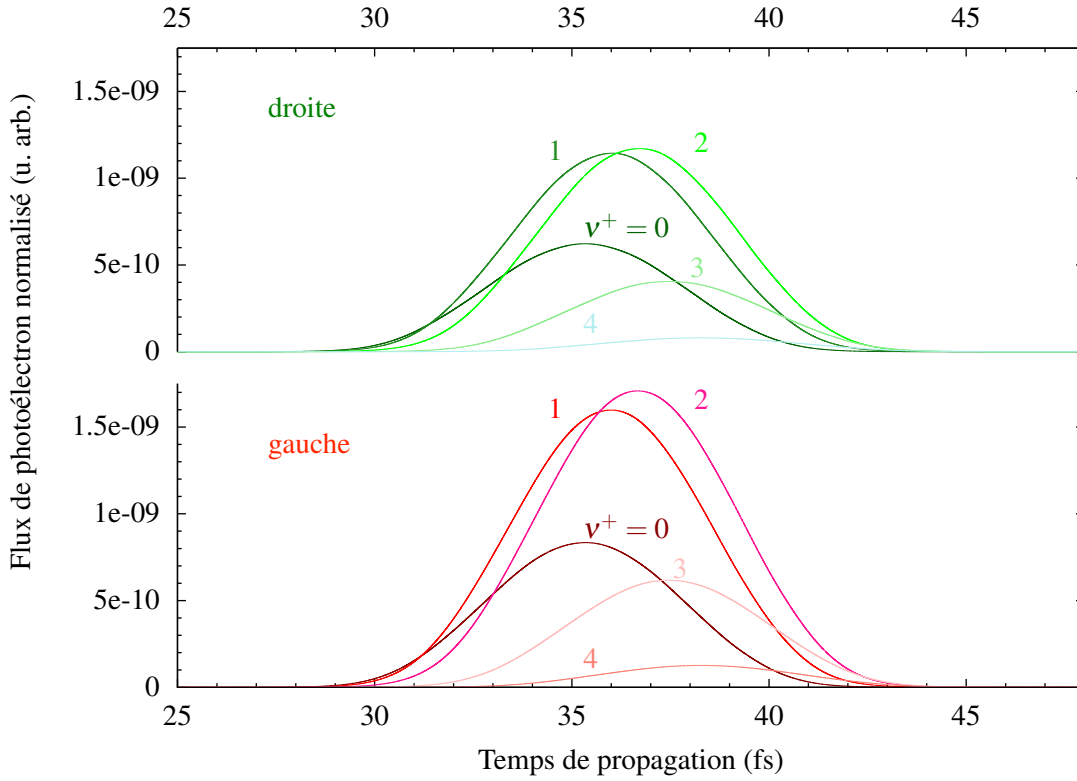


Figure III.18 – Flux de photoélectron résolu vibrationnellement $j_{v^+}^{g,d}$ enregistrés pour une énergie de photon de 35.67 eV en fonction du temps de propagation à : $r_2 = 423.36 \text{ \AA}$, à droite en vert et à gauche en rouge, pour la molécule C.

la conservation de l'énergie totale dans un canal spécifique. En d'autres termes, on peut définir une dynamique d'ionisation propre à un canal, et donc un retard gauche-droite spécifique $\Delta\text{TOF}_{v^+}^{g-d}$, de même qu'un rapport de probabilité $\tilde{\mathcal{P}}_{v^+}^d / \tilde{\mathcal{P}}_{v^+}^g$. Nous allons voir dans la suite comment se comportent ces quantités en fonction de l'énergie du photon incident.

a) Interprétation des flux résolus vibrationnellement

Les flux $j_{v^+}^{g,d}$ sont donc traités de façon à obtenir $\Delta\text{TOF}_{v^+}^{g-d}$ et $\tilde{\mathcal{P}}_{v^+}^d / \tilde{\mathcal{P}}_{v^+}^g$, qui sont représentés sur la figure III.19. Il convient tout d'abord de mentionner que les valeurs de $\Delta\text{TOF}_{v^+}^{g-d}$ et $\tilde{\mathcal{P}}_{v^+}^d / \tilde{\mathcal{P}}_{v^+}^g$ sont effectivement indépendantes de la position du détecteur, ce qui rend possible la définition d'un retard d'ionisation spécifique à un canal vibrationnel. Pour chaque canal vibrationnel, on identifie la même tendance que dans la molécule A pour les deux grandeurs représentées en fonction de l'énergie. La décroissance du retard d'ionisation des différents canaux est assez semblable. Cependant, plus l'état vibrationnel est haut en énergie, plus ce retard est grand. Une différence moyenne de 3 as environ est visible entre deux états consécutifs pour une énergie de photon de 35.67 eV (en rose). De la même manière, plus v^+ augmente, plus le rapport de probabilité droite/gauche est faible, avec un écart de pas loin de 5% entre les différents canaux.

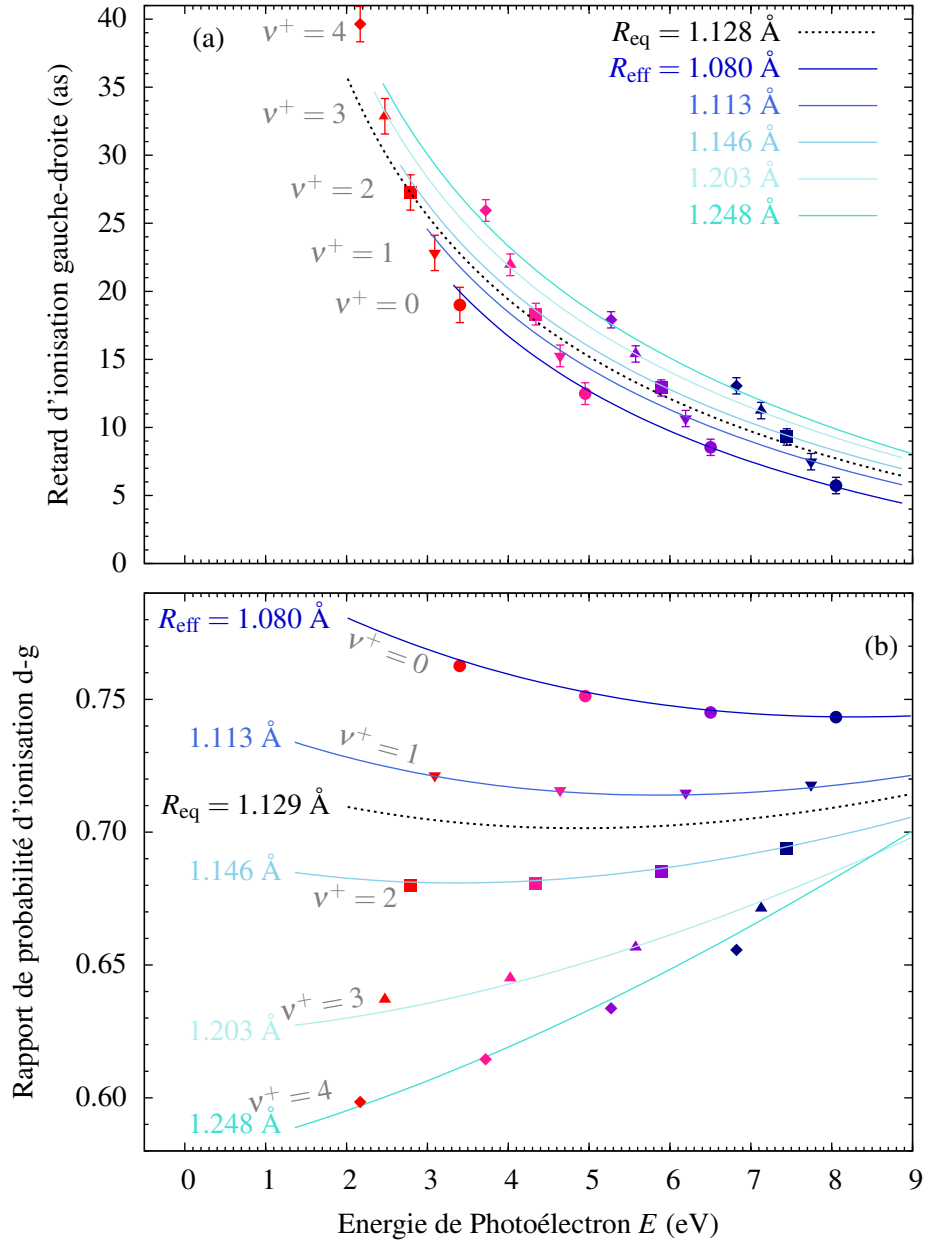


Figure III.19 – a) valeurs moyennes du $\Delta\text{TOF}_{v^+}^{g-d}$ pour plusieurs énergies de photons correspondant aux harmoniques 21 à 24 (une couleur de point = une énergie de photon) en $r_1 = 423.36$ Å pour la molécule C. Chaque symbole correspond à un canal vibrationnel v^+ : $v^+ = 0$ (rond), $v^+ = 1$ (triangle bas), $v^+ = 2$ (carré), $v^+ = 3$ (triangle haut) et $v^+ = 4$ (losange). L'évolution du retard de groupe $\Delta\tau_{E,R}^{g-d}$ en fonction de l'énergie de photoélectron obtenue par AES pour différentes géométries fixes (lignes en camaïeu de bleu). b) rapport des probabilités d'ionisation droite-gauche $\mathcal{P}_{v^+}^d / \mathcal{P}_{v^+}^g$ associé. Le même code qu'au dessus est utilisé. Evolution du rapport de probabilité de transition $\kappa_E^{d/g}$ obtenue par AES (ligne en camaïeu de bleu). Le résultat AES à géométrie d'équilibre $R = R_{\text{eq}}$ est représenté en pointillé noir.

III.2 Diatomiques hétéronucléaires

Le fait sans doute le plus important concerne la comparaison des quantités dépendant du temps résolues vibrationnellement $\Delta\text{TOF}_{v^+}^{g-d}$ et $\bar{\mathcal{P}}_{v^+}^d / \bar{\mathcal{P}}_{v^+}^g$ avec les résultats stationnaires $\Delta\tau_{E,R}^{g-d}$ et $\kappa_E^{d/g}$ obtenus à géométrie fixe $R = R_{\text{eq}}$, représentés en pointillé noir sur les figures III.19. En effet, contrairement au cas de la molécule A qui n'induisait pas de dynamique nucléaire effective, aucun canal vibrationnel de la molécule C ne voit ses résultats TDSE reproduits par le calcul à la géométrie d'équilibre. Le calcul des retards d'ionisation à **géométrie d'équilibre fixe** (par TDSE ou AES) n'est donc plus pertinent pour décrire **quantitativement** la dynamique vibronique (vibrationnelle et électronique couplées) du système moléculaire.

b) Mise en évidence d'une géométrie effective

Approche empirique : géométrie effective Considérer la géométrie d'équilibre fixe pour le calcul ne permet plus de restituer la dynamique d'ionisation des molécules modèles induisant des corrélations entre le photoélectron et les noyaux marquées. Néanmoins, les tendances sont semblables à celles de la molécule A.

En conséquence, nous avons effectué des calculs AES pour plusieurs géométries R appartenant au domaine d'extension de la fonction d'onde vibrationnel de l'état fondamental du neutre $\chi_0(R)$ ($1.05 < R < 1.22 \text{ \AA}$), qui correspond de ce fait à la zone Franck-Condon. Nous voyons sur la figure III.19 qu'une géométrie effective $R_{\text{eff}}^{v^+}$ peut être définie pour chaque canal vibrationnel de façon à reproduire les caractéristiques de l'asymétrie (retard d'ionisation et rapport de probabilité). Les faibles différences existant entre $\Delta\text{TOF}_{v^+}^{g-d}$ et $\Delta\tau_E^{g-d}(R_{\text{eff}}^{v^+})$ sont plus marquée à faible énergie E , et ne dépasse pas 0.8 as, restant ainsi dans les barres d'erreur. De même des écarts maximums de 0.05 % sont visibles entre $\kappa_E^{d/g}(R_{\text{eff}}^{v^+})$ et $\bar{\mathcal{P}}_{v^+}^d / \bar{\mathcal{P}}_{v^+}^g$ (pour $v^+ = 3$).

Ces géométries sont spécifiques à l'état vibrationnel et sont répertoriés dans le tableau III.2. Nous allons analyser une telle observation, d'abord en terme énergétique, puis à l'aide des recouvrements des fonctions d'onde.

Correspondance énergétique : Potentiel d'ionisation Afin d'expliquer ce fait, nous traçons sur la figure III.20 la courbe du potentiel d'ionisation vertical $I_p(R)$ défini dans l'équation II.45, et positionnons un point pour chaque état v^+ à l'énergie $\tilde{I}_p^{v^+} = \varepsilon_{v^+} - \varepsilon_0$. On voit clairement une parfaite correspondance entre son abscisse et la valeur de $R_{\text{eff}}^{v^+}$ trouvée empiriquement (voir tableau III.2). On a ainsi :

$$I_p(R_{\text{eff}}^{v^+}) = \tilde{I}_p^{v^+}. \quad (\text{III.19})$$

En premier lieu, cette géométrie correspond donc à la géométrie pour laquelle la transition **verticale** est **isoénergétique** à la transition **adiabatique** $v = 0 \rightarrow v^+$. Dans la molécule C, cette géométrie est d'autant plus grande que v^+ est grand, puisque $I_p(R)$ est monotone croissant.

Cela nous permet donc d'interpréter la différence de tendance observée dans les quantités calculées par l'approche dépendant du temps [voir partie III.2.4 a)]. Une telle interprétation est validée pour les quatres premiers états vibrationnels de la molécule C, qui, réunis, constituent plus de 96% de la population ionisée. L'accord est moins satisfaisant si on considère les états

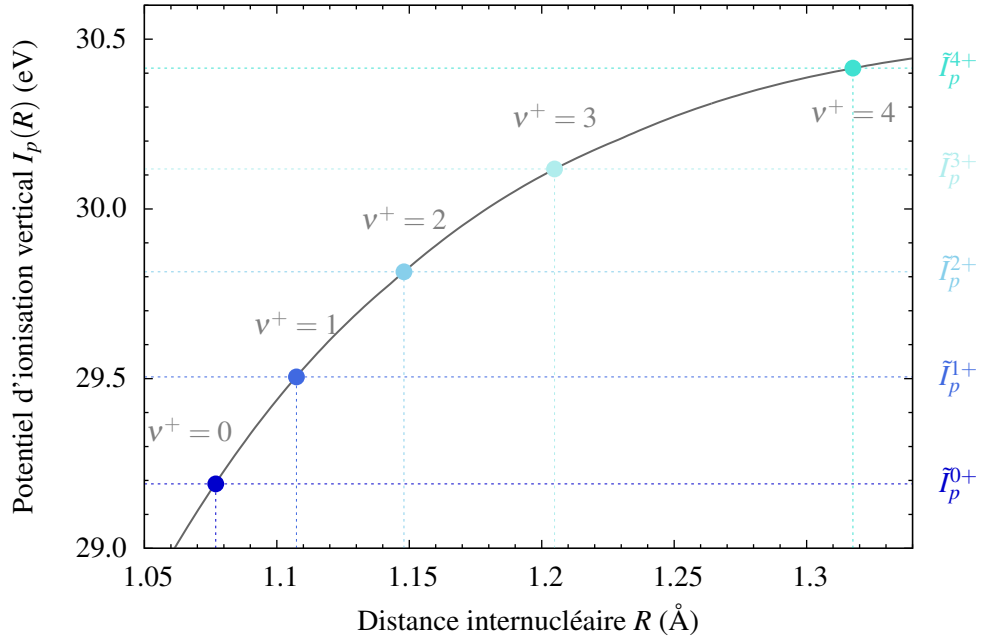


Figure III.20 – Variation du potentiel d'ionisation vertical $I_p(R)$ en fonction de la distance internucléaire R (ligne grise) pour la molécule C. Les points en camaïeu de bleu représentent les différentes valeurs des potentiels d'ionisation adiabatiques $\tilde{I}_p^{v^+}$.

de v^+ supérieurs. Ceci est dû à la variation de $I_p(R)$. En effet, dans la zone en R des quatre premiers états, la variation du potentiel d'ionisation est monotone et de pente conséquente (figure III.20). Ainsi, une variation de R implique une variation marquée de $I_p(R)$. Cela n'est plus vrai aux distances internucléaires plus grandes $R > 1.22 \text{ \AA}$, où la variation du potentiel d'ionisation est nettement plus faible avec R . Ainsi, une valeur donnée de I_p n'est plus représentée de façon significative par une seule valeur de R , et il devient plus difficile de définir une géométrie effective associée à $\tilde{I}_p^{v^+}$.

Correspondance spatiale : recouvrement $\mathcal{O}_{v^+}(R)$ Le critère de correspondance énergétique est donc valable pour des géométries situées dans la zone FC. Dans l'optique de sonder plus en détail les particularités de cette gamme de géométrie, nous avons observé le profil spatial des états propres vibrationnels de l'ion $\chi_{v^+}(R)$ et de l'état fondamental du neutre $\chi_0(R)$, ces états vibrationnels étant impliqués dans la transistion Franck-Condon. Ceux-ci sont représentés sur la figure III.21a).

La fonction propre $\chi_0(R)$ (en noir) est proche d'une gaussienne centrée en $R_{\text{eq}} = 1.128 \text{ \AA}$ et de largeur à mi-hauteur $\Delta R = 0.058 \text{ \AA}$. La fonction propre $\chi_{0^+}(R)$ (en bleu foncé) possédant exactement la même forme mais est centrée en $R_{\text{eq}}^+ = 1.042 \text{ \AA}$, il existe donc un fort recouvrement spatial des deux fonctions. Il en est de même pour les premiers états propres vibrationnels de l'ion représentés sur la figure III.21a). En dehors de cette gamme de distance internucléaire, le recouvrement entre les fonctions vibrationnels (du neutre et de l'ion) est trop faible, résultant en une valeur très faible du facteur FC et donc de la population associée à ce canal d'ionisation.

III.2 Diatomiques hétéronucléaires

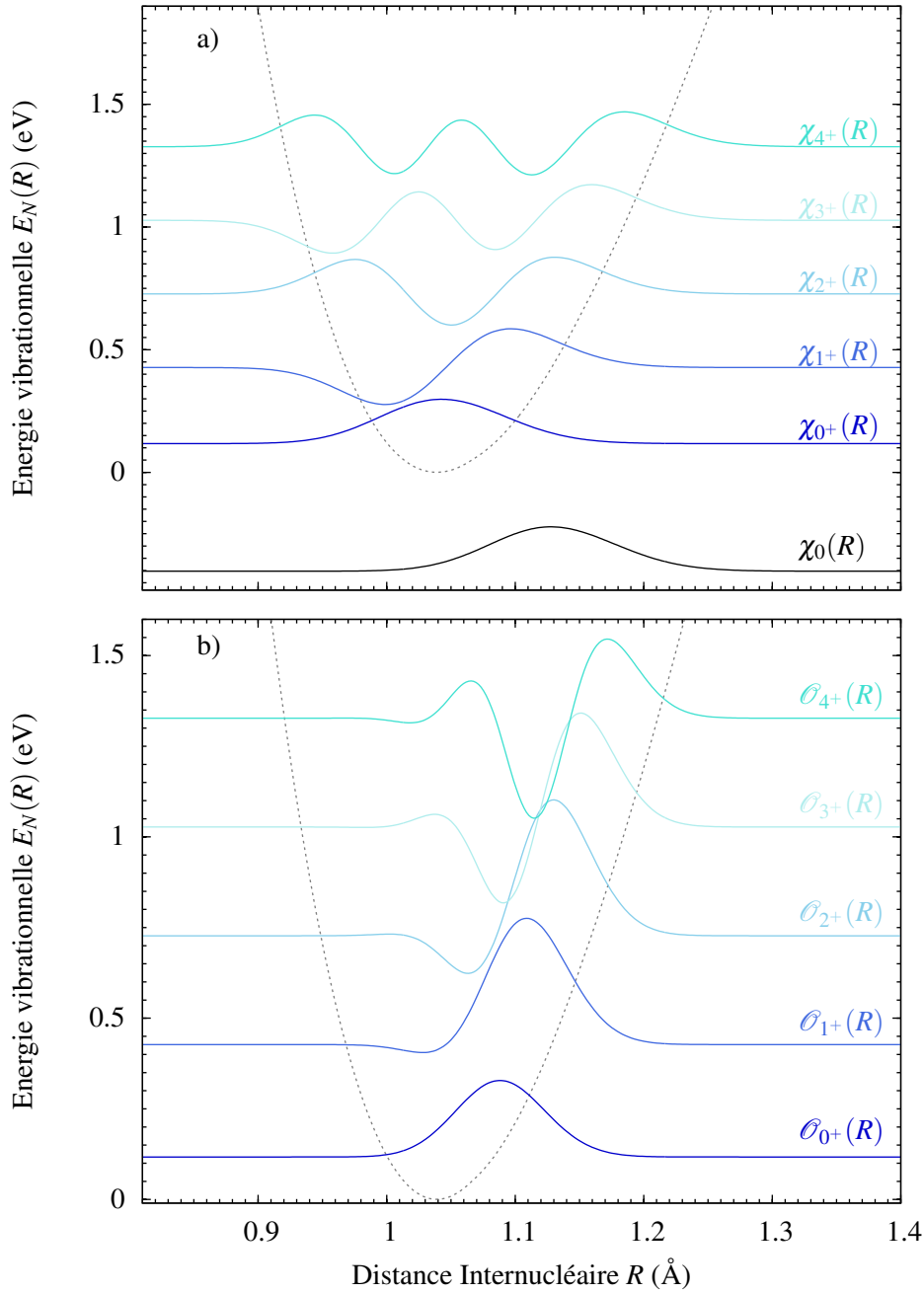


Figure III.21 – a) Fonctions d'onde vibrationnelles du neutre $\chi_0(R)$ (en noir), et de l'ion moléculaire C $\chi_{v+}(R)$ en camaïeu de bleu. La courbe d'énergie potentielle de l'ion est représentée en gris pointillées. b) Fonction de recouvrement $\mathcal{O}_{v+}(R)$ pour les différents états de l'ion moléculaire C.

Pour aller plus loin, il faut considérer la fonction de recouvrement radial associée à un canal d'ionisation v^+ :

$$\mathcal{O}_{v+}(R) = \chi_{v+}(R) \cdot \chi_0(R) \quad (\text{III.20})$$

Ces fonctions sont représentées sur la figure III.21b) pour les cinq premiers canaux d'ioni-

Chapitre III. Ionisation dans les molécules : couplages vibroniques

	v^+	$R_{\text{eff}}^{v^+}$ à partir de SCWF	$I_p(R)$	moyenne de $O_{v^+}(R)$	max de $O_{v^+}(R)$
cas a	0	1.128	1.128	1.128	1.128
cas c	0	1.084	1.077	1.084	1.079
	1	1.113	1.107	1.107	1.107
	2	1.146	1.148	1.127	1.128
	3	1.203	1.205	1.137	1.147
	4	1.248	1.317	1.136	1.167

Table III.2 – Valeurs des géométries effectives $R_{\text{eff}}^{v^+}$ obtenues par différentes approches dans la molécule C, et pour la molécule A pour information.

sation vibrationnels associés à la molécule C. On observe une augmentation de la position correspondant au maximum de la fonction $\mathcal{O}_{v^+}(R)$ en fonction de v^+ . Plus encore, celle-ci est non structurée pour les 3-4 premiers canaux, c'est-à-dire qu'elle est bien représentée par sa position centrale, en l'occurrence $R_{\text{eff}}^{v^+}$. Dans cette situation en effet, la position du maximum de la fonction de recouvrement coïncide avec sa position moyenne, qui correspond directement à $R_{\text{eff}}^{v^+}$. C'est à cette géométrie que le recouvrement $\mathcal{O}_{v^+}(R)$ est maximal, et en première approximation, il est de ce fait légitime de considérer

$$\mathcal{O}_{v^+}(R) \approx \delta(R - R_{\text{eff}}^{v^+}) \quad (\text{III.21})$$

Pour $v^+ = 4$, on identifie clairement des oscillations de cette fonction, dû au fait que l'état $|\chi_{4^+}\rangle$ oscille dans la zone d'élongation FC. Pour les états de grand nombre vibrationnel v^+ , il n'est donc pas possible d'isoler une géométrie qui représente bien la transition.

Les géométries effectives obtenues pour la molécule C à la valeur moyenne et au maximum de la fonction recouvrement sont indiquées dans le tableau III.2. Pour les trois premiers états vibrationnels, un très bon accord est trouvé entre les différentes approches, confirmant le sens physique de cette géométrie effective. Des différences de 0.01 Å environ sont constatées entre la valeur moyenne de $\mathcal{O}_{v^+}(R)$ et la valeur telle que $I_p(R_{\text{eff}}^{v^+}) = \tilde{I}_p^{v^+}$, et peuvent être expliquées en partie par la discretisation spatiale en R utilisée lors des simulations $dR = 9.79 \cdot 10^{-3}$ Å. Au delà, pour $v^+ = 3$, les limitations apparaissent pour l'interprétation basée sur la fonction de recouvrement, puisque cette fonction se structure de plus en plus (voir figure III.21). La correspondance énergétique (équation III.19) est elle toujours assurée et il faut considérer l'état $v^+ = 4$ pour voir apparaître une différence marquée (de 0.058 Å) avec la valeur de $R_{\text{eff}}^{v^+}$ trouvée empiriquement (figure III.19), la variation du potentiel d'ionisation vertical étant trop faible pour assigner une seule géométrie.

La correspondance pour cette molécule modèle des différences $\Delta\text{TOF}_{v^+}^{s-d}$ et rapports de probabilité $\tilde{\mathcal{P}}_{v^+}^d / \tilde{\mathcal{P}}_{v^+}^s$ obtenus par des calcul dépendant du temps des flux de photoélectron résolus vibrationnellement d'une part, et des retards de groupe $\Delta\tau_E^{s-d}(R_{\text{eff}}^{v^+})$ et rapports d'intensité $\kappa_E^{d/g}(R_{\text{eff}}^{v^+})$ calculés par analyse des états stationnaires à une géométrie $R_{\text{eff}}^{v^+}$ fixée d'autre part, nous conforte dans l'interprétation physique de la fonction d'onde sélectionnée par la transition $\Psi_E(x; R_{\text{eff}}^{v^+})$.

III.2 Diatomiques hétéronucléaires

c) Calcul du dipôle de transition : distribution vibrationnelle

Nous avons vu précédemment (équation III.14) que pour la molécule A n'induisant pas de dynamique nucléaire effective, l'élément de matrice de transition électronique associé à la transition $v = 0 \longrightarrow v^+ = 0$ pouvait s'exprimer comme l'élément de matrice à géométrie d'équilibre fixe. Cette correspondance fonctionnait bien pour décrire la dynamique d'ionisation de cette molécule.

Traditionnellement, dans une transition de "type Franck-Condon" (voir chapitre I.3.1 I.3.2), l'élément de matrice de transition total $\mathcal{M}(E)$ peut s'exprimer comme la somme d'un terme électronique à géométrie $R = R_{\text{eq}}$ et d'un terme nucléaire :

$$\mathcal{M}(E) = \left(\sum_{v^+} \text{FC}_{v^+} \right) \times \langle \Psi_E | \hat{\mathbf{d}} | \Phi_0 \rangle \big|_{R=R_{\text{eq}}} \quad (\text{III.22})$$

Cependant, nous avons mis en évidence que considérer les quantités électroniques à R_{eq} n'étaient pas suffisant ici, en présence de dynamique nucléaire. De plus nous avons vu qu'il existait une géométrie effective $R_{\text{eff}}^{v^+}$ pour chaque v^+ . Il est donc possible d'écrire l'élément de matrice associé à la transition $v = 0 \longrightarrow v^+$ par l'intermédiaire de la fonction d'onde sélectionnée :

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_{v^+}^{g,d}(E) &= \langle \chi_{v^+} | \Psi_E^{g,d} | \hat{\mathbf{d}} | \chi_0 \Phi_0 \rangle \\ &= \int dR \left[\int dx \chi_{v^+}(R) \Psi_E^{g,d}(x, R) d(x) \chi_0(R) \Phi_0(x, R) \right] \\ &= \int dR \left[\chi_{v^+}(R) \chi_0(R) \int dx \Psi_E^{g,d}(x, R) d(x) \Phi_0(x, R) \right] \\ &\approx \int dR \left[\chi_{v^+}(R) \chi_0(R) \right] \times \int dx \Psi_E^{g,d}(x, R_{\text{eff}}^{v^+}) \cdot d(x) \cdot \Phi_0(x, R_{\text{eff}}^{v^+}) \\ &\approx \underbrace{\langle \chi_{v^+} | \chi_0 \rangle}_{\text{FC}_{v^+}} \times \langle \Psi_E^{g,d} | \hat{\mathbf{d}} | \Phi_0 \rangle \big|_{R=R_{\text{eff}}^{v^+}} \end{aligned} \quad (\text{III.23})$$

La distribution vibrationnelle associée à la dynamique d'ionisation de part et d'autre de la molécule peut ainsi être calculée en multipliant le facteur FC par l'élément de matrice dipolaire à la géométrie effective

$$\mathcal{M}(E) = \sum_{v^+} \left(\text{FC}_{v^+} \times \langle \Psi_E | \hat{\mathbf{d}} | \Phi_0 \rangle \big|_{R=R_{\text{eff}}^{v^+}} \right). \quad (\text{III.24})$$

De ce fait, la probabilité d'ionisation $\mathcal{P}_{v^+}^{g,d}$ associée à un canal vibrationnel v^+ peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{v^+}^{g,d} &= \left| \text{FC}_{v^+} \times \langle \Psi_E^{g,d} | \hat{\mathbf{d}} | \Phi_0 \rangle \big|_{R=R_{\text{eff}}^{v^+}} \right|^2 \\ &= |\text{FC}_{v^+}|^2 \times \left| \langle \Psi_E^{g,d} | \hat{\mathbf{d}} | \Phi_0 \rangle \big|_{R=R_{\text{eff}}^{v^+}} \right|^2 \end{aligned} \quad (\text{III.25})$$

A partir de cette dérivation, nous avons calculé les distributions vibrationnelles normalisées (tirées de l'équation III.25) et comparé aux distributions obtenues en intégrant les flux de photoélectron TDSE résolus vibrationnellement (qui donne accès à $\tilde{\mathcal{P}}_{v^+}^{g,d}$). Ces données sont présentées sur la figure III.22. Les distributions tracées sont normalisées telle que $\sum \mathcal{P}_{v^+}^{g,d} = 1$ (resp. $\sum \tilde{\mathcal{P}}_{v^+}^{g,d} = 1$ pour TDSE). Plusieurs interprétations peuvent être faites. Tout d'abord, la

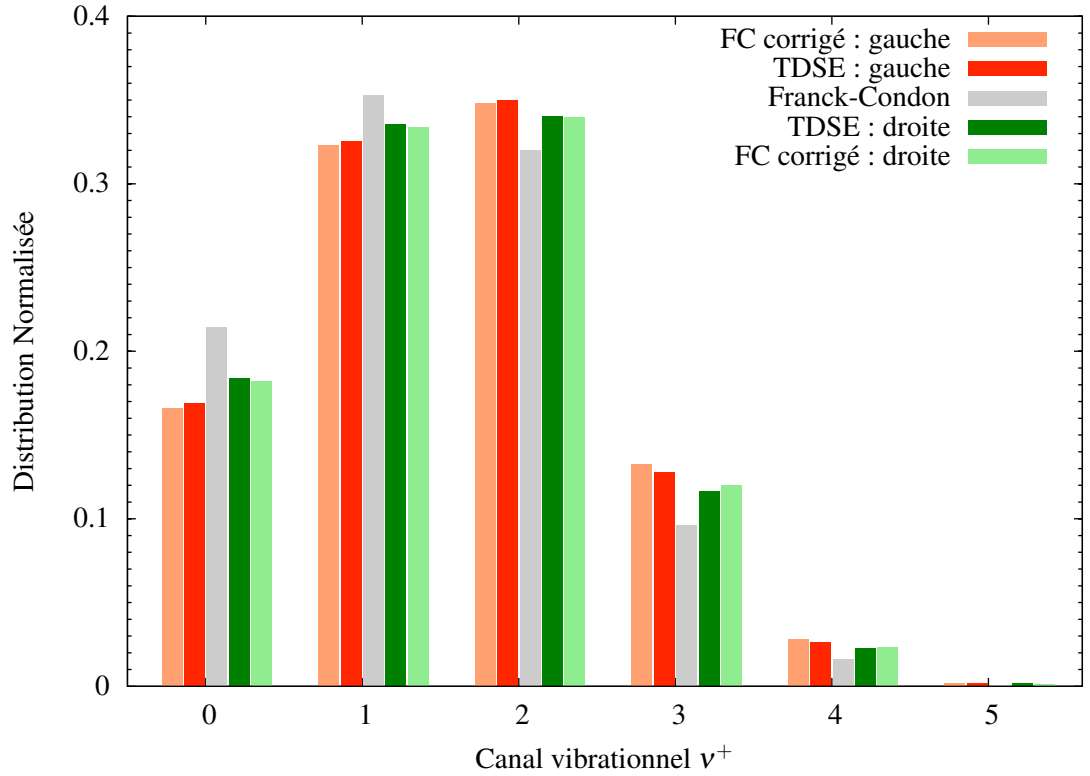


Figure III.22 – Distribution vibrationnelle normalisée gauche (en rouge) et droite (en vert) pour les deux modèles TDSE et AES (équation III.25) dans le cas de la molécule C, pour une énergie de photon de 35.67 eV. Ces distributions sont comparées à la distribution FC (en gris).

distribution gauche et droite calculée $\mathcal{P}_{v^+}^{g,d}$ colle très bien avec la distribution issue des simulations TDSE $\tilde{\mathcal{P}}_{v^+}^{g,d}$. On retrouve ici encore le fait que la dynamique d’ionisation du système dans un canal vibrationnel est bien décrite par le calcul indépendant du temps du dipôle de transition à la géométrie effective $\mathcal{M}_{v^+}^{g,d}(E)$. Cela garantit le fait que la fonction d’onde sélectionnée (calculée à $R_{\text{eff}}^{v^+}$) contient toutes les informations liées à l’ionisation d’un canal v^+ du système.

Les distributions vibrationnelles sont tracées pour une énergie de photon incidente de $\hbar\omega_L = 35.67$ eV. Le terme $\langle \Psi_E^{g,d} | \hat{\mathbf{d}} | \Phi_0 \rangle |_{R=R_{\text{eff}}^{v^+}}$ étant fonction de E , on a bien une évolution des distributions vibrationnelles selon l’énergie du photoélectron E . Comme on peut s’y attendre, l’écart entre les probabilités $\tilde{\mathcal{P}}_{v^+}^{g,d}$ et $|\text{FC}_{v^+}|^2$ diminue avec l’énergie du photon, et donc E . Par exemple pour la molécule C, on passe à droite d’un écart de 4.6% pour $v^+ = 0$ à $\hbar\omega_L = 35.67$ eV, à 4.2% pour $\hbar\omega_L = 38.77$ eV. Cette variation trouve son origine dans les interprétations communément acquises des études de retards d’ionisation, à savoir que plus l’énergie cinétique de l’électron est élevée, moins il est sensible à l’effet du potentiel d’interaction avec le coeur ionique. De ce fait, les couplages vibroniques disparaissent aux énergies E élevées, ce qui est cohérent avec les variations des retards et rapport de probabilité gauche-droite mesurés sur les figures III.19, et l’effet des corrélations entre le photoélectron et les noyaux n’est pertinent à considérer que proche du seuil d’ionisation. Nous verrons que cela peut poser des problèmes pour la comparaison entre les quantités liées à l’ionisation à un photon et celles accessibles expérimentalement par des mesures d’ionisation à deux photons (par la méthode RABBIT).

III.2 Diatomiques hétéronucléaires

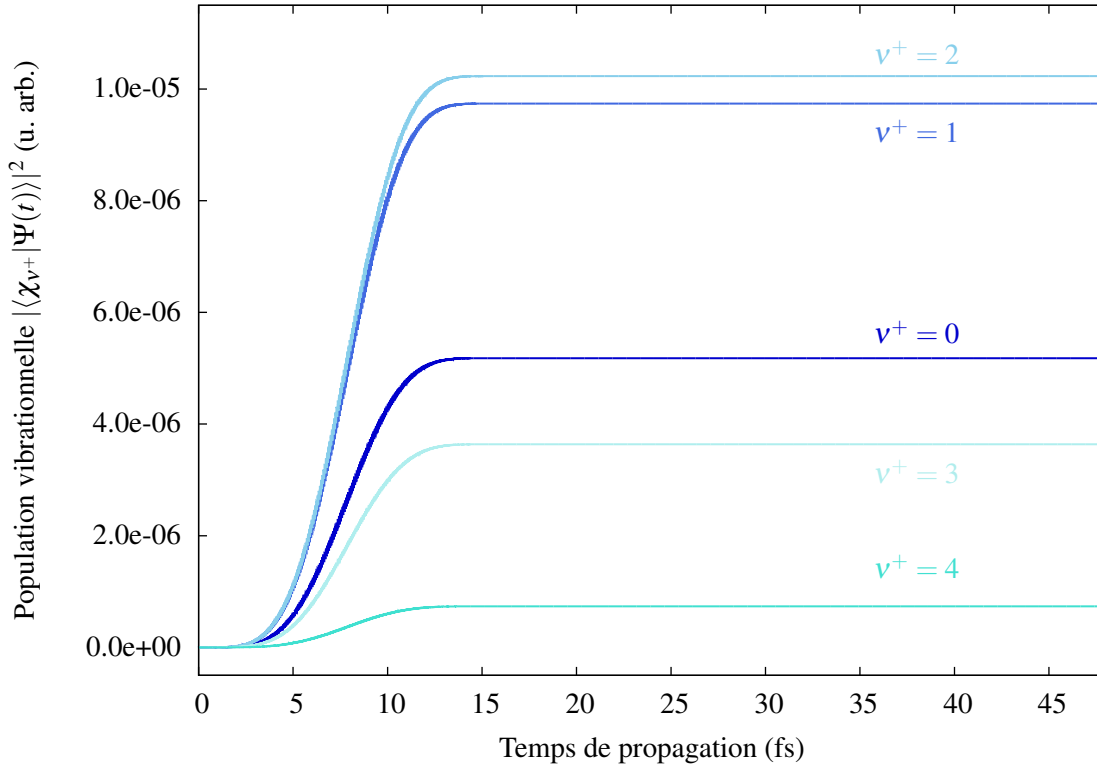


Figure III.23 – Population de différents états vibrationnels de la molécule C $|\langle\chi_{v^+}|\Psi(t)\rangle|^2$, pour une énergie de photon de 35.67 eV. La durée de l’impulsion est $\tau_L = 15.83$ fs.

Par ailleurs, il faut garder à l’esprit que le photoélectron se retrouve loin du coeur ionique assez rapidement au cours de sa propagation, et il peut donc être considéré indépendant après seulement quelques fs suivant le laser. Pour exemple, lors de l’ionisation de la molécule C par une impulsion d’énergie $\hbar\omega_L = 35.67$ eV et de durée $\tau_L = 15.83$ fs, les noyaux se retrouvent à leur distance extrême (minimale pour la molécule C) vers $t_R = 14.7$ fs. Durant le temps moyen de mouvement nucléaire ($t_R - \tau_L/2 = 6.79$ fs), le photoélectron a déjà parcouru une distance moyenne de 90 Å. Cela le place déjà dans une région où les variations de la forme du potentiel $V_{Ne}(x, R)$ impacte très peu sa dynamique. Ainsi, juste après la fin de l’impulsion, les populations $|\langle\chi_{v^+}|\Psi(t)\rangle|^2$ associées aux différents canaux d’ionisation v^+ peuvent déjà être considérées constantes, comme le montre la figure III.23 pour la molécule C. On identifie pour tous les canaux vibrationnels, une évolution comme celle attendue par la théorie des perturbations (voir chapitre II.3.1). Une fois l’impulsion terminée (vers 16 fs), les diverses quantités vibrationnelles sont constantes et directement égale à la valeur issue de l’intégration des flux $|\langle\chi_{v^+}|\Psi(t)\rangle|^2 = \tilde{\mathcal{P}}_{v^+}$, cela étant valable à droite comme à gauche.

Nous allons voir dans la suite que toutes les interprétations développées sur la molécule C s’appliquent parfaitement à la molécule B induisant une dynamique d’élongation. Enfin, nous verrons que la molécule D, qui induit une dynamique de dissociation, se comporte quelque peu différemment des molécules étudiées jusqu’alors, notamment du fait de sa dynamique nucléaire non liée.

	v^+	$R_{\text{eff}}^{v^+}$ à partir de SCWF	$I_p(R)$	moyenne de $O_{v^+}(R)$	max de $O_{v^+}(R)$
cas a	0	1.128	1.128	1.128	1.128
cas b	0	1.166	1.162	1.169	1.166
	1	1.153	1.138	1.150	1.152
	2	1.127	1.118	1.139	1.138
	3	1.108	1.100	1.131	1.126
	4	1.098	1.083	1.124	1.117

Table III.3 – Valeurs des géométries effectives $R_{\text{eff}}^{v^+}$ obtenues par différentes approches dans la molécule B, et pour la molécule A pour information.

III.2.5 Dynamique d’ionisation des molécules B et D

a) Dynamique d’élargissement : molécule B

Toute cette étude a aussi été réalisée sur la molécule B correspondant à une dynamique liée d’élargissement. Les résultats associés sont montrés figure III.24. Ici aussi, il est possible de définir un retard d’ionisation et un rapport de probabilité spécifique à un canal vibrationnel. Les canaux $v^+ = 5, 6, 7$ ne sont pas représentés ici car l’intensité du flux de photoélectron $j_{v^+}^{g,d}$ est faible et de ce fait pollué par le bruit numérique, rendant ainsi la déduction des quantités d’ionisation trop incertaine. Pour cette dynamique d’élargissement de l’ion moléculaire, la différence entre canal vibrationnel est nettement moins importante que pour la molécule C impliquant une contraction. Les courbes d’évolution de $\Delta\text{TOF}_{v^+}^{g-d}$ sont quasiment confondus (écart inférieur à 1 as), mais cette fois-ci ce sont les états de v^+ faibles qui se situent aux plus grandes valeurs de retards. De même, les rapports de probabilité $\mathcal{P}_{v^+}^d / \mathcal{P}_{v^+}^g$ sont plus resserrés (avec des écarts aux environs de 1% à l’énergie $\hbar\omega_L = 35.67$ eV). Les différentes quantités vibrationnelles se resserrent énormément pour l’énergie $\hbar\omega_L = 38.77$ eV (aux alentours de $E = 8 - 9$ eV sur la figure). L’ordre est encore une fois inversé puisque les canaux de faible v^+ se retrouvent à des rapports $\mathcal{P}_{v^+}^d / \mathcal{P}_{v^+}^g$ plus faibles.

Nous avons vu précédemment, au travers du flux global représenté sur la figure III.13 mais aussi à l’aide d’une interprétation classique, que selon la dynamique nucléaire considérée, on a un changement de signe dans la comparaison des vitesses moyennes : $|v_e^d| > |v_e^g|$ (pour une contraction) ou $|v_e^d| < |v_e^g|$ (pour une élargissement). Ces deux dynamiques nucléaires étant de sens contraire, il n’est pas aberrant de trouver une tendance opposée dans les quantités résolues vibrationnellement. Les géométries effectives sont répertoriées dans le tableau III.3.

La variation du potentiel d’ionisation $I_p(R)$ est représentée sur la figure III.25. La fonction $I_p(R)$ est bien monotone décroissante pour cette molécule, mais la pente est bien plus élevée que pour la molécule C. Les géométries effectives $R_{\text{eff}}^{v^+}$ associées sont donc nettement plus resserrées au niveau de la géométrie d’équilibre. De ce fait, la forme du potentiel effectif $V_{Ne}(x, R_{\text{eff}}^{v^+})$ change très peu, ce qui change peu l’asymétrie droite-gauche dans la gamme d’énergie considérée, et qui explique les valeurs proches trouvées sur la figure III.24.

Il est aussi possible d’isoler des géométries effectives par la correspondance spatiale pour les premiers canaux vibrationnels, correspondant bien aux critères énergétiques et de recouvrement détaillés ci-dessus. Toutes ces valeurs sont résumées dans le tableau III.3. Contrairement

III.2 Diatomiques hétéronucléaires

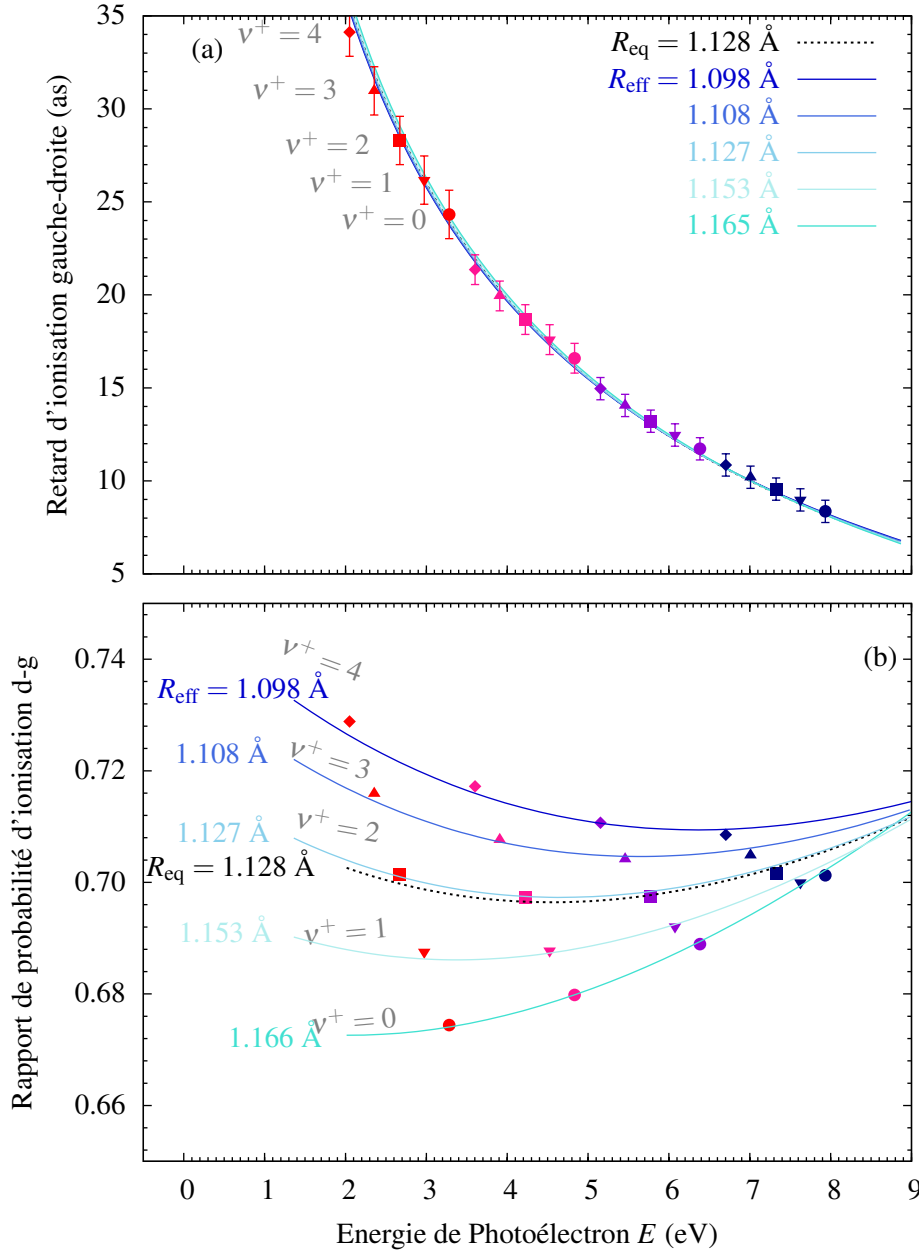


Figure III.24 – a) valeurs moyennes du $\Delta\text{TOF}_{v^+}^{g-d}$ pour la molécule B. Légende détaillée sur la figure III.19. Evolution du retard de groupe $\Delta\tau_{E,R}^{g-d}$ en fonction de l'énergie de photoélectron obtenue par AES. b) rapport des probabilités d'ionisation droite-gauche $\bar{\mathcal{P}}_{v^+}^d / \bar{\mathcal{P}}_{v^+}^g$ associé. Le même code qu'au dessus est utilisé. Evolution du rapport de probabilité de transition $\kappa_E^{d/g}$ obtenue par AES. Le résultat AES à géométrie d'équilibre $R = R_{\text{eq}}$ est représenté en pointillé noir.

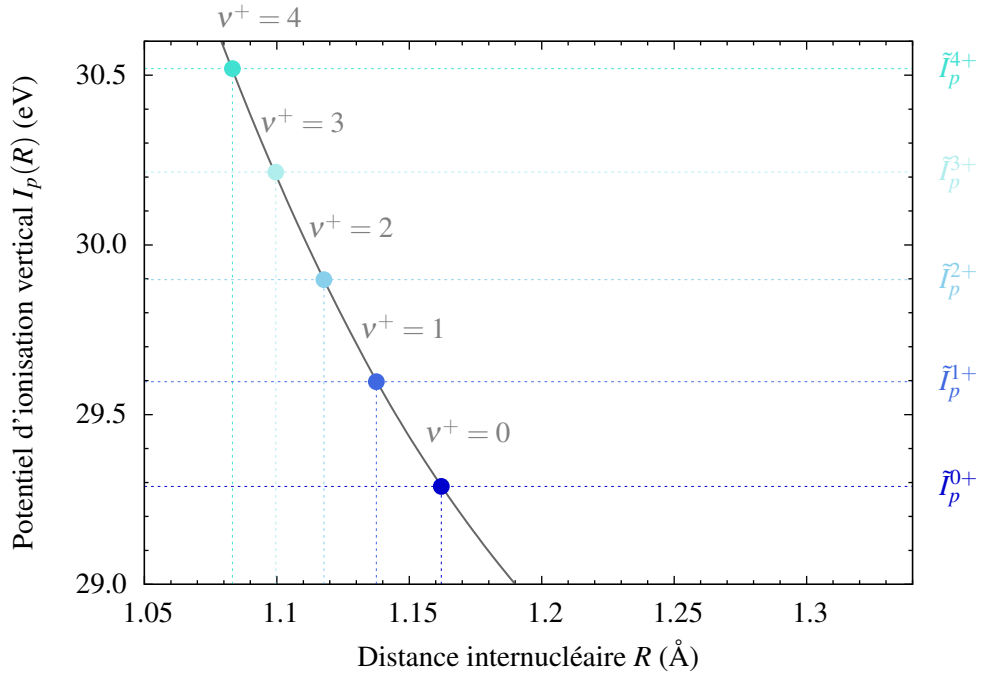


Figure III.25 – Variation du potentiel d’ionisation vertical $I_p(R)$ en fonction de la distance internucléaire R (ligne grise) pour la molécule B. Les points en camaïeu de bleu représentent les différentes valeurs des potentiels d’ionisation $\tilde{I}_p^{v^+}$.

à la molécule C, plus l’état vibrationnel de l’ion possède un nombre quantique v^+ élevé, plus sa géométrie effective est faible. Ceci est cohérent avec la localisation de la fonction recouvrement de plus en plus décalée aux basses valeurs de R .

Les distributions vibrationnelles sont comparées pour cette molécule qui induit une dynamique nucléaire d’élongation (figure III.26). La différence entre les calculs TDSE et les FC corrigés est plus marquée que pour la molécule C, tandis que l’écart à la distribution FC est lui moins perceptible. Ceci s’explique par la faible variation des $R_{\text{eff}}^{v^+}$ dans cette dynamique (expliquée précédemment) qui donne des éléments de matrice dipolaire électronique proches $\langle \Psi_E^{g,d} | \hat{\mathbf{d}} | \Phi_0 \rangle |_{R=R_{\text{eff}}^{v^+}}$ pour les différents canaux vibrationnels. L’ionisation de la molécule B se rapproche donc d’avantage d’une transition FC que pour la molécule C. Toutefois, les grandeurs TDSE $\tilde{\mathcal{P}}_{v^+}^{g,d}$ montrent tout de même un écart à cette distribution de 1% pour le canal $v^+ = 0$ à gauche. Une autre raison de l’écart entre $\tilde{\mathcal{P}}_{v^+}^{g,d}$ et $\mathcal{P}_{v^+}^{g,d}$ provient du fait que plus d’états vibrationnels sont impliqués dans la transition. Or passé l’état $v^+ = 4$, il n’est plus possible de définir une géométrie effective représentative puisque la fonction recouvrement n’est plus piquée. Les contributions des derniers états sont donc sans doute exagérées puisque les éléments de matrice de transition sont calculés à R_{eq} , ce qui impacte celles des premiers du fait de la normalisation. Ici, ce sont les états de v^+ faible qui sont d’avantage peuplés au cours de la propagation, au détriment des autres. Le photoélectron est donc accéléré en moyenne, et ce d’autant plus à gauche qu’à droite, d’où $|\langle v_e^g \rangle| > |\langle v_e^d \rangle|$.

III.2 Diatomiques hétéronucléaires

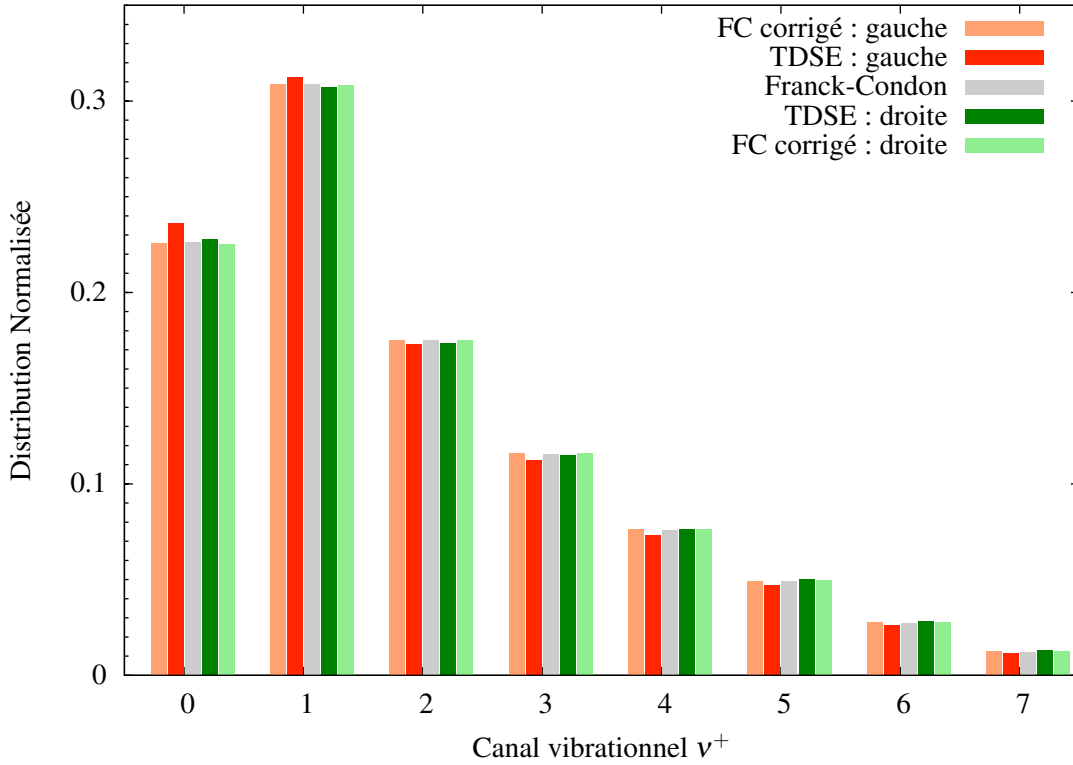


Figure III.26 – Distribution vibrationnelle normalisée gauche (en rouge) et droite (en vert) pour les deux modèles TDSE et AES (équation III.25) dans le cas de la molécule B, pour une énergie de photon de 35.67 eV. Ces distributions sont comparées à la distribution FC (en gris).

b) Dynamique d’ionisation dissociative : molécule D

La molécule D (qui induit une dynamique dissociative suivant l’ionisation) est le système modèle qui ressemble le plus au cas réel dans CO. En effet, la courbe d’énergie potentielle de l’ion moléculaire $E_N^+(R)$ a été construite pour s’approcher des états électroniques de CO^+ présent dans la gamme d’énergie 25-30 eV au dessus de l’énergie du neutre fondamental à R_{eq} (détaillé en annexe A.7). Nous espérons donc pouvoir appliquer les considérations mises en évidence pour les molécules B et C à cette molécule modèle. Pourtant, alors que la dynamique d’ionisation des molécules B et C impliquaient une dizaine d’états vibrationnels espacés en énergie d’environ $\delta E^+ = 300$ meV, ici la distribution vibrationnelle est répartie sur un continuum “discrétisé” d’états dissociatifs caractérisés par leur énergie d’ionisation $\tilde{I}_p^{v+}$, tel que :

$$E_e^{v+} = \hbar\omega_L - \tilde{I}_p^{v+}. \quad (\text{III.26})$$

Du fait de la taille finie de la boîte de propagation en R ($L_R = 21.17$ Å), nous obtenons un quasi-continuum avec une différence d’énergie d’environ $\delta E^+ = 7$ meV entre deux états consécutifs.

Ainsi, plus de 525 états $|\chi_{v+}\rangle$ sont présents dans la zone FC qui s’étend de $27.5 < \tilde{I}_p^{v+} < 30.5$ eV, ce qui rend les simulations à l’aide du code MOLBIT (qui projette sur les fonctions propres vibrationnelles de l’ion moléculaire comme détaillé en chapitre II.2.3) peu efficace en comparaison du code de propagation sur grille en x, R (détaillé dans la partie II.2.2). C’est

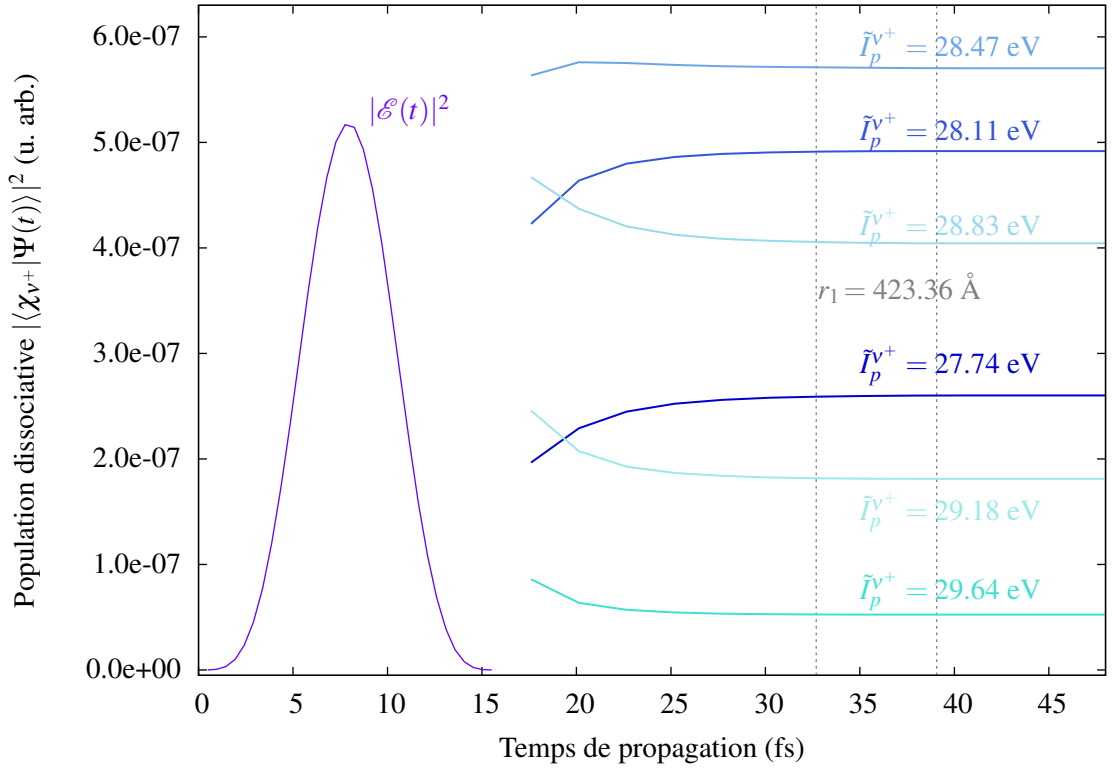


Figure III.27 – Population de différents états dissociatifs $|\langle \chi_{v+} | \Psi(t) \rangle|^2$ (en bleu), suite à l’ionisation de la molécule D par une impulsion d’énergie de photon de 35.67 eV, et de durée $\tau_L = 15.87$ fs. L’enveloppe de l’impulsion est représenté en violet pour information. La zone comprise entre les pointillés gris correspond au temps d’arrivée au détecteur $r_1 = 423.36$ Å, selon le canal d’ionisation dissociatif considéré.

donc ce dernier qui est utilisé pour les simulations de dynamique TDSE de la molécule D. Tout comme pour la molécule B ou C (présentée en figure III.23), il est possible de projeter le paquet d’onde ionisé sur les états propres dissociatifs afin d’obtenir les populations $|\langle \chi_{v+} | \Psi(t) \rangle|^2$. Sur la figure III.27, les populations ionisées de quelques états dissociatifs distribués le long de la zone FC sont représentées en fonction du temps, après la fin de l’impulsion ($\tau_L = 15.87$ fs, $\hbar\omega_L = 35.67$ eV). Les quantités ne sont calculés qu’une fois la fin de l’impulsion pour économiser le coût de calcul.

La population des différents états dissociatifs $|\langle \chi_{v+} | \Psi(t) \rangle|^2$ n’est pas constante suite à l’impulsion (dès 16 fs), et allant jusqu’à 35 fs, ce qui met en évidence une signature marquée des couplages vibroniques. Les états de potentiel d’ionisation faible (v^+ grand en clair sur la figure III.27) voient leur population diminuer au profit de ceux de $\tilde{I}_p^{v+}$ faible. De ce fait, on peut s’attendre à un photoélectron plus rapide (en moyenne) que prévu dans le cas d’une dynamique d’ionisation de type Franck-Condon.

Ces couplages sont marqués sur une vingtaine de fs suivant l’impulsion, correspondant (pour une énergie de photon à 35.67 eV) à des distances électron-coeur ionique de l’ordre de $r_{nE} = 400$ Å (pour un potentiel d’ionisation moyen à 29.81 eV). Les états dissociatifs sont encore couplés par les corrélations vibroniques puisque l’électron sent encore l’effet du

III.2 Diatomiques hétéronucléaires

potentiel $V_{Ne}(x, R)$ lorsqu'il est situé à des distances inférieures à r_{nE} . En effet, à des distances de l'ordre de $r = x - R = 100 \text{ \AA}$, on peut considérer que l'effet de la queue coulombienne du potentiel ($\propto 1/r$) est de 150 meV environ, ce qui est bien inférieur, dans les molécules B et C, à la différence d'énergie vibrationnelle $\delta E^+ = 300 \text{ meV}$. On peut ainsi faire l'hypothèse que les différents états vibrationnels ne sont pas couplés entre eux à de telles distances. Ce n'est plus le cas pour la molécule D qui possède un quasi-continuum d'états dissociatifs espacés de $\delta E^+ = 7 \text{ meV}$ environ. Il faut donc que l'électron atteigne des distances $r_{nE} > 400 \text{ \AA}$ pour pouvoir considérer l'effet de la queue coulombienne comme "négligeable" devant δE^+ .

En pratique, la zone de corrélation photoélectron-noyaux est bien très diffuse, mais il est possible de placer les détecteurs suffisamment loin pour obtenir des valeurs de $\Delta\text{TOF}_{v^+}^{g-d}$ et $\tilde{\mathcal{P}}_{v^+}^d / \tilde{\mathcal{P}}_{v^+}^g$ pertinentes. Ainsi, les flux de photoélectrons sont calculés pour plusieurs positions de détecteur allant de $r_1 = 423.36 \text{ \AA}$ ($= 800.00 \text{ ua}$) jusqu'à $r_2 = 952.56 \text{ \AA}$ ($= 1800.00 \text{ ua}$).

Les valeurs des retards d'ionisation, ainsi que des rapports de probabilité associés à différents canaux d'ionisation vibrationnels issus des calculs TDSE sont montrées sur la figure III.28.

Les rapport de probabilités ainsi que les valeurs moyennes $\overline{\Delta\text{TOF}_{v^+}^{g-d}}$ sont bien trouvées indépendantes de la position du détecteur (comprises dans la barre d'erreur).

De plus, on observe que pour chaque canal dissociatif v^+ (correspondant à une couleur de courbe sur la figure III.28), l'évolution est semblable à celle des calculs stationnaires à géométrie d'équilibre $R = R_{eq}$ fixe. On obtient bien une décroissance du retard $\Delta\text{TOF}_{v^+}^{g-d}$ vers 0, ainsi qu'une courbe possédant un minimum pour $\tilde{\mathcal{P}}_{ion}^{v^+}(x_d) / \tilde{\mathcal{P}}_{ion}^{v^+}(x_g)$ en fonction de l'énergie du photoélectron E .

Ensuite, lorsque $\tilde{I}_p^{v^+}$ augmente (courbe de plus en plus claire), la différence de temps de vol augmente, ainsi que le rapport de probabilité. Les mêmes tendances étaient observés sur la molécule B qui induit aussi une dynamique d'élongation et les valeurs trouvées ici pour la molécule D sont proches du calcul stationnaire à R_{eq} . Toutefois, on pourrait s'attendre par analogie à ce que ce calcul AES corresponde aux résultats des états dissociatifs à $\tilde{I}_p^{v^+} \approx 29.81 \text{ eV} = I_p(R_{eq})$. Ce n'est pas le cas ici puisque la correspondance est plutôt pour des états de $\tilde{I}_p^{v^+} \approx 28 \text{ eV}$. Cela constitue la première différence principale avec les résultats issus des molécules B (figure III.24 et C (figure III.19).

Les résultats obtenus des $\Delta\text{TOF}_{v^+}^{g-d}$ sont très proches les uns des autres du fait de la faible différence d'énergie $\tilde{I}_p^{v^+}$ entre deux canaux dissociatifs représentés ($\delta E_*^+ = 105 \text{ meV}$ sur la figure III.28) ce qui induit très peu de changement dans la forme du potentiel d'interaction $V_{Ne}(x, R)$ associé aux canaux.

Pour aller un peu plus loin, il est possible de considérer la géométrie effective $R_{eff}^{v^+}$ associée à chaque état dissociatif. Dans le cas d'une dynamique de dissociation, cette géométrie doit pouvoir être définie comme précédemment (équation III.19) telle que

$$\tilde{I}_p^{v^+} = E_N^+(R_{eff}^{v^+}) - E_0(R_{eff}^{v^+}) = I_p(R_{eff}^{v^+}).$$

La courbe $I_p(R)$ étant monotone décroissante, on peut associer une et une seule géométrie $R_{eff}^{v^+}$ à une énergie d'ionisation $\tilde{I}_p^{v^+}$ donnée. Plus l'énergie de l'état dissociatif est élevée, plus la géométrie associée est faible, comme c'était le cas de la molécule B. Il est de ce fait légitime de considérer cette géométrie comme géométrie effective probable. Néanmoins, les calculs

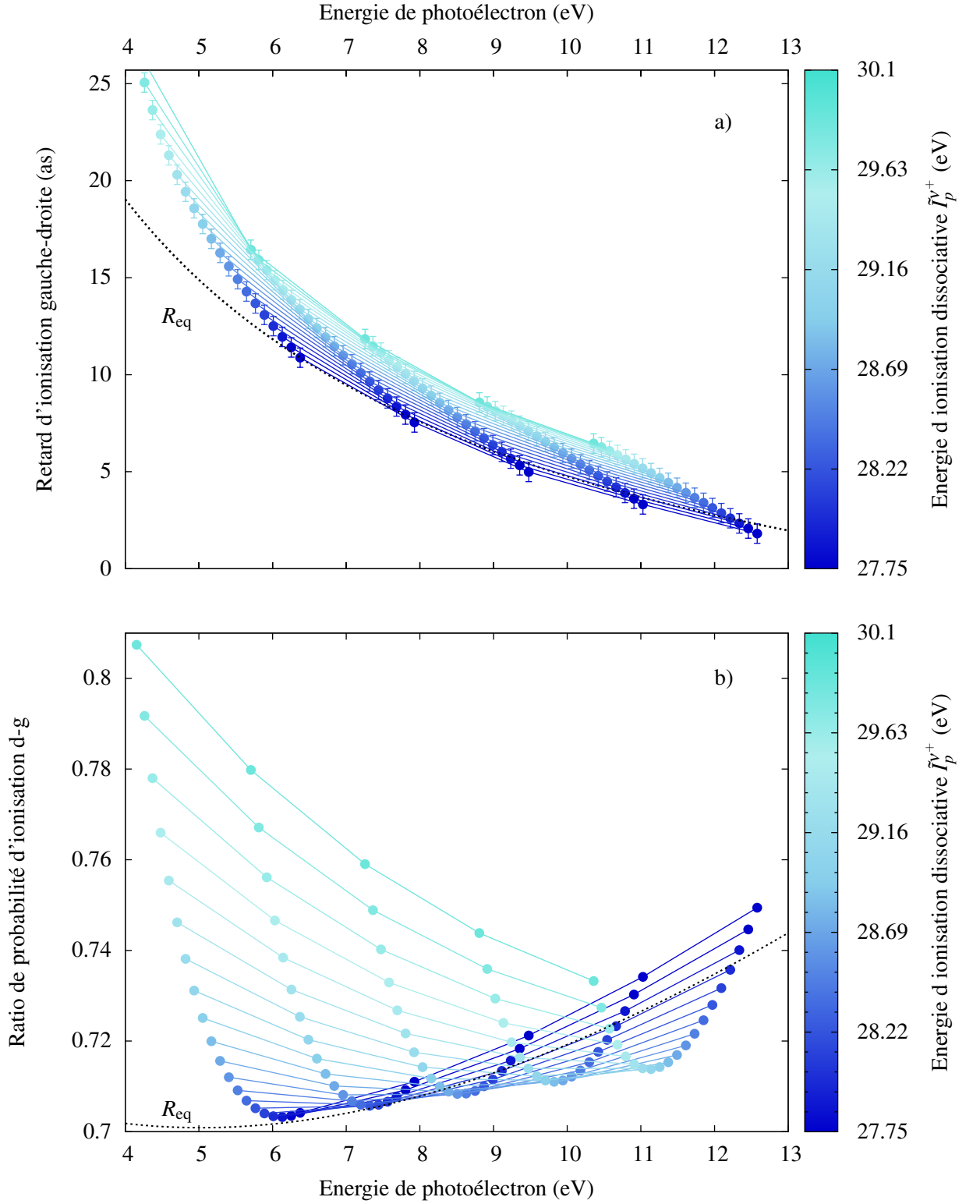


Figure III.28 – a) valeurs moyennes du $\Delta\text{TOF}_{v^+}^{g-d}$ pour plusieurs énergies de photons, pour la molécule D en $r_2 = 952.56 \text{ \AA}$ ($= 1800.00 \text{ ua}$). b) rapports des probabilités d'ionisation droite-gauche $\tilde{\mathcal{P}}_{v^+}^d / \tilde{\mathcal{P}}_{v^+}^g$ associés. En pointillé figurent les résultats AES à géométrie d'équilibre. A chaque canal dissociatif v^+ correspond une couleur.

III.2 Diatomiques hétéronucléaires

indépendants du temps (par AES) à ces géométries fixées ne sont pas satisfaisants, comme l'atteste la figure III.29.

Tout comme pour les résultats dépendant du temps (présentés sur la figure III.28), la tendance des retards et des rapport de probabilité est cohérente en fonction de l'énergie E . Lorsque R augmente (courbe de plus en plus foncée), le potentiel d'ionisation $I_p(R)$ diminue et $\Delta\tau_E^{g-d}(R_{\text{eff}}^{v+})$ est plus faible. De même, $\kappa_E^{d/g}(R_{\text{eff}}^{v+})$ diminue à basse énergie ($E < 7$ eV) quand R_{eff}^{v+} augmente.

En outre, les deux approches conduisent à des valeurs différentes des retards d'ionisation. En l'occurrence, les valeurs de $\Delta\text{TOF}_{v+}^{g-d}$ se trouvent au dessus du calcul AES à géométrie d'équilibre, alors que les $\Delta\tau_E^{g-d}(R_{\text{eff}}^{v+})$ sont bien positionnés de part et d'autre. Pour approfondir l'origine de cette différence, nous avons calculé, pour chaque énergie correspondant aux simulations TDSE, la différence entre $\Delta t_{\text{TDSE-AES}}^{v+} = \Delta\text{TOF}_{v+}^{g-d} - \Delta\tau_E^{g-d}(R_{\text{eff}}^{v+})$ associé à chaque canal dissociatif. Les résultats sont présentés sur la figure III.30.

La différence entre les résultats dépendant du temps et stationnaires $\Delta t_{\text{TDSE-AES}}^{v+}$ n'est pas anarchique et une diminution est observée en fonction de l'énergie. Plus l'état dissociatif possède une énergie d'ionisation $\tilde{I}_p^{v+}$ élevé, plus cette différence est grande. La cause d'un tel écart n'est pour lors pas encore expliquée mais il semblerait que l'approximation, détaillée dans l'équation III.13 sur le système à géométrie gelée, consistant à corriger la valeur du temps de vol de l'électron à cause du fait que les détecteurs (à gauche et droite) ne sont pas positionnés symétriquement par rapport au centre de charge (voir figure III.9), ne soit pas pertinente pour l'étude de cette molécule. En effet, cette approximation est établie en considérant les vitesses asymptotiques $|v_e^d|$ et $|v_e^g|$ égales, mais elles peuvent différer ici. Pour chaque canal dissociatif, un développement limité du terme de correction conduit à :

$$\mathcal{C}^{v+}(E) = \frac{2x_0}{\sqrt{2E}} - \frac{2x_0}{\sqrt{2E}} \times \frac{\alpha_{v+}}{E} \quad (\text{III.27})$$

Le premier terme du membre de droite est celui établi dans l'équation III.13. Le nouveau terme prend en compte la différence de vitesse asymptotique entre gauche et droite. Une modélisation de $\Delta t_{\text{TDSE-AES}}^{v+}$ par cette fonction de correction permet d'expliquer la tendance de certains états dissociatifs mais pas tous. Ce travail est de ce fait toujours en cours et de nouvelles simulations (durant une trentaine de jours) sont à effectuer en choisissant l'autre option qui est de définir la position des détecteurs par rapport au centre de charge et non de masse.

Outre ces problèmes de correspondance entre les méthodes dépendant du temps et stationnaires, il est possible de s'intéresser à la distribution vibrationnelle associée à l'ionisation dissociative de cette molécule D. Les résultats des distributions gauche et droite dérivées des flux TDSE $\tilde{\mathcal{P}}_{v+}^{g,d}$ sont représentés sur la figure III.31.

Comme on peut s'y attendre dans cette molécule où la signature des corrélations vibroniques est particulièrement marquée, les distributions gauche (rouge) et droite (vert) sont loins d'être équivalentes à la distribution FC (gris), mais la différence gauche-droite est elle très peu évidente. Les états de faible énergie d'ionisation $\tilde{I}_p^{v+}$ se trouvent nettement plus peuplés par l'intermédiaire des couplages vibroniques. On retrouve donc, comme pour la dynamique nucléaire d'élongation de la molécule B, une accélération du paquet d'ondes électronique, légèrement plus marquée à gauche qu'à droite. Cette accélération est très importante puisque l'énergie cinétique moyenne du photoélectron E passe de 6.17 eV à 7.27 eV pour une énergie

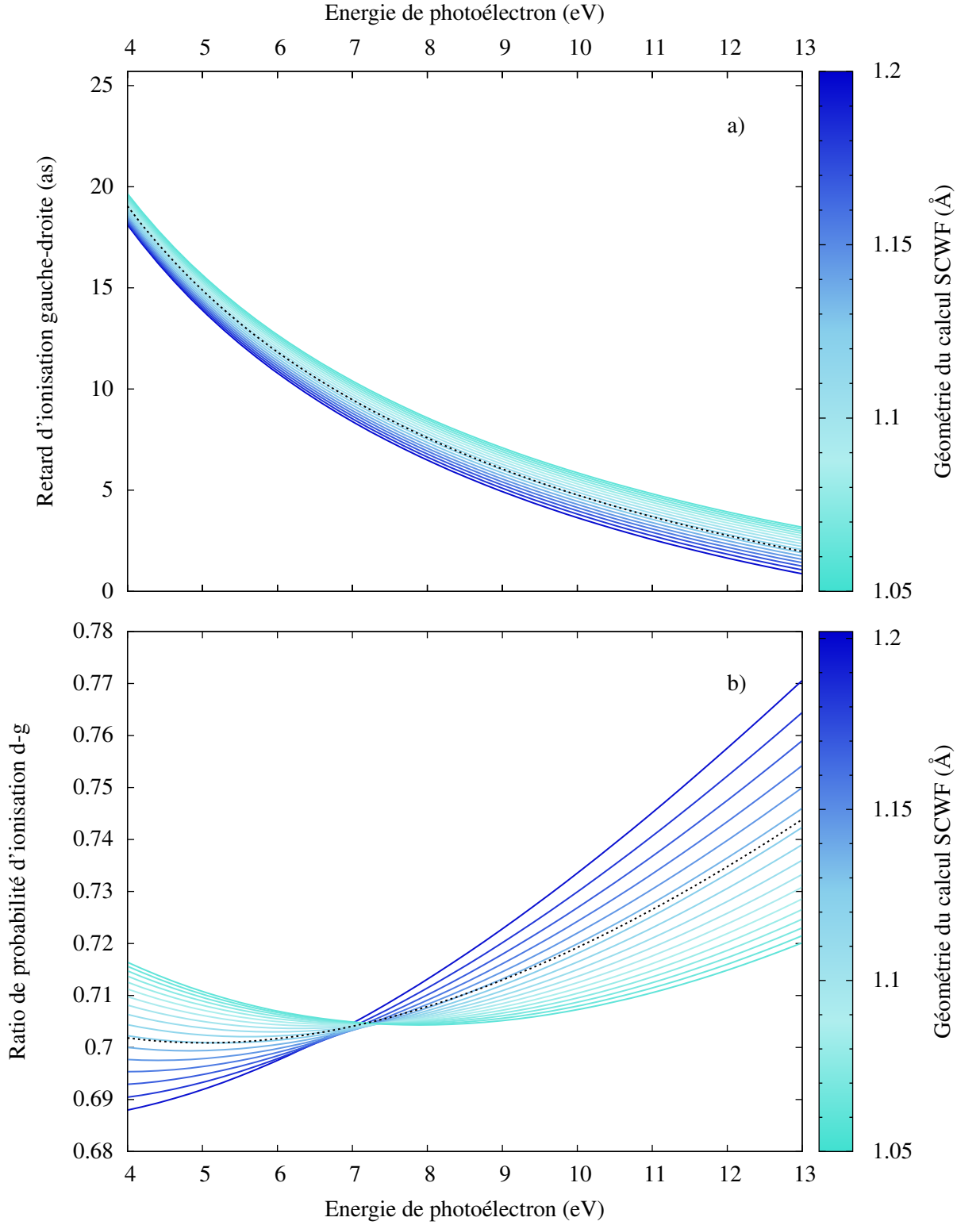


Figure III.29 – a) Evolution du retard de groupe $\Delta\tau_E^{g-d}(R_{\text{eff}}^{v+})$ avec l'énergie de photoélectron obtenue par AES à différentes géométries R_{eff}^{v+} de la région FC dans la molécule D. b) Evolution du rapport de probabilité de transition $\kappa_E^{d/g}(R_{\text{eff}}^{v+})$ associé. En pointillé noir figurent les résultats AES à géométrie d'équilibre $R = R_{\text{eq}}$. A une couleur de courbe correspond une géométrie effective R_{eff}^{v+} .

III.2 Diatomiques hétéronucléaires

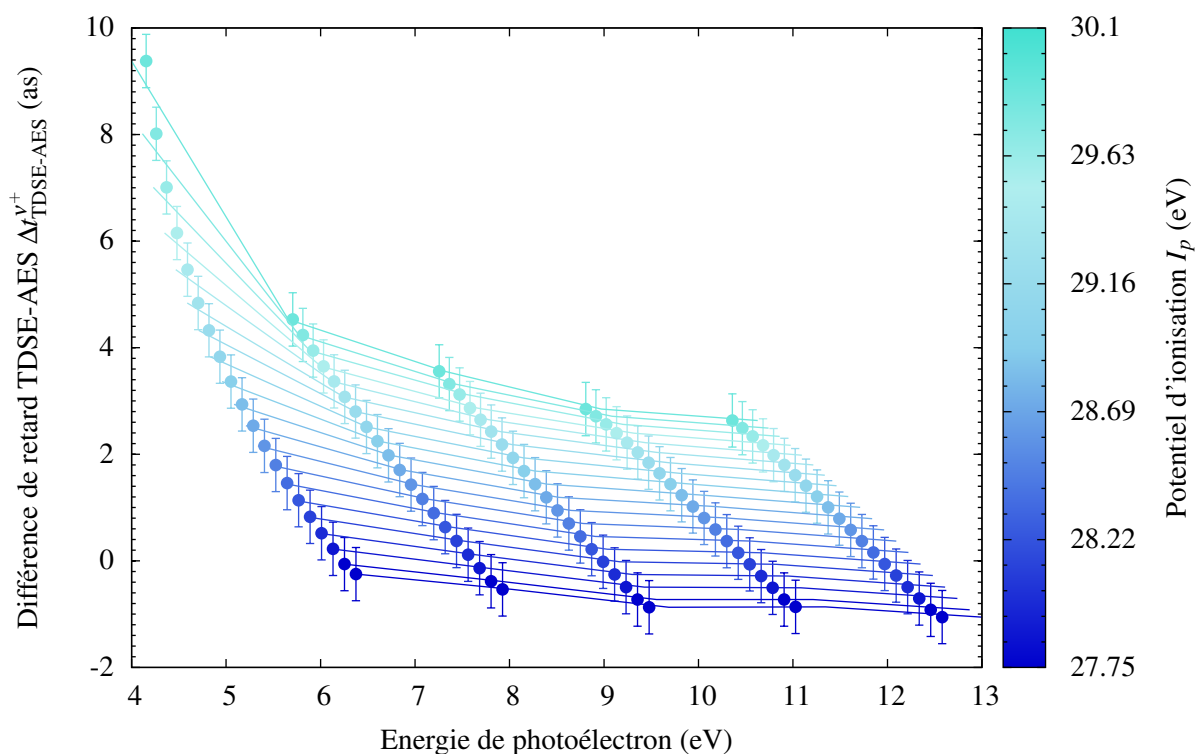


Figure III.30 – Evolution de la différence de retard $\Delta t_{\text{TDSE-AES}}^{v+}$ en fonction de l'énergie de photoélectron pour différents états dissociatifs v^+ de la région FC dans la molécule D. A une couleur de courbe correspond une géométrie effective R_{eff}^{v+} .

de photon de 35.67 eV, gagnant ainsi plus de 1 eV grâce aux couplages de sa dynamique avec celles des noyaux.

En outre, quand l'énergie de photon $\hbar\omega$ augmente, on assiste à un décalage de la distribution vibrationnelle vers les faibles énergies cinétiques E . Ce décalage est très faible, de l'ordre de 10 meV entre $\hbar\omega = 34.12$ et 40.32 eV, il faut donc aller très haut en énergie de photon pour que l'électron acquiert une vitesse suffisante pour ne pas ressentir la dissociation des noyaux et que l'on retrouve la distribution FC.

Finalement, plus la vitesse moyenne du photoélectron est basse, plus il est accélérée par les couplages vibroniques, cela quasiment autant à gauche qu'à droite. Cet écart conséquent à une transition Franck-Condon est bien la signature de couplages vibroniques forts, même si cela n'est pas vraiment caractéristique de l'asymétrie de la molécule.

L'étude de cette molécule qui induit une dynamique de dissociation suite à son ionisation est donc riche de signatures des couplages vibroniques. Le modèle de la géométrie effective R_{eff}^{v+} associée à un canal d'ionisation vibrationnel v^+ et les correspondance entre les approches dépendant du temps et stationnaires atteignent peut être leur limite dans un tel cas. Des études sont toujours en cours pour tenter de comprendre ces différences et d'interpréter cette dynamique corrélée. Il est notamment prévu de changer la courbe d'énergie potentielle de l'ion moléculaire D^+ pour voir l'influence de la vitesse de dissociation des noyaux sur la dynamique du photoélectron.

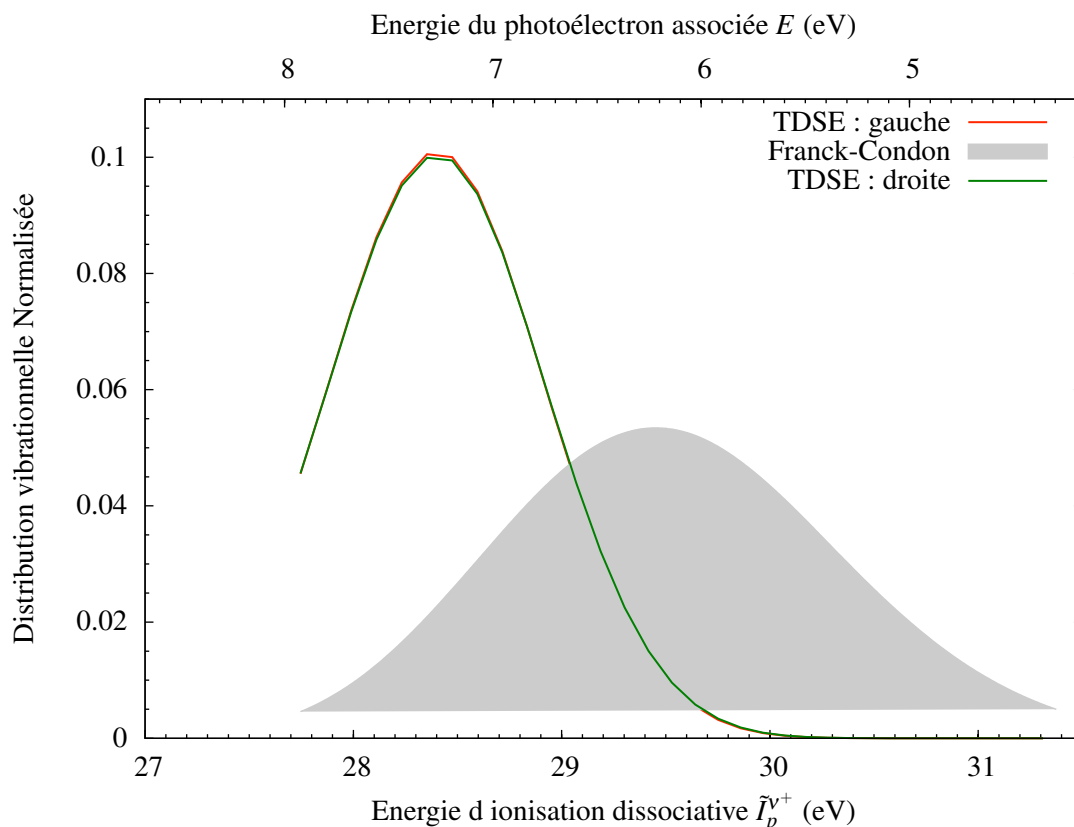


Figure III.31 – Distribution vibrationnelle gauche (en rouge) et droite (en vert) pour le modèle $\mathcal{P}_{v+}^{g,d}$, relatif à l’ionisation de la molécule D par un photon d’énergie 35.67 eV. Ces distributions sont comparées à la distribution FC (en gris).

III.2.6 Synthèse des résultats sur l’ionisation à un photon

La corrélation photoélectron-noyaux affecte de façon commensurable les dynamiques d’ionisation à l’échelle attoseconde. Par des études des retards d’ionisation de part et d’autre de molécules modèles, nous avons pu mettre en évidence l’asymétrie de ces couplages vibroniques et voir l’effet de la dynamique nucléaire de l’ion moléculaire sur celle du photoélectron. Ces modèles simples exhibant une asymétrie marquée à l’échelle attoseconde nous ont permis, au travers de la comparaison des simulations TDSE avec des calculs indépendant du temps à géométrie fixe, de fournir une interprétation des quantités résolues vibrationnellement liées à la dynamique d’ionisation. Ces deux approches sont en très bon accord dans le cas d’une dynamique nucléaire liée, pour les états vibrationnels situés dans la zone Franck-Condon. Il est ainsi possible de définir une géométrie effective de la molécule, propre à un canal vibrationnel spécifique, qui contient les informations relatives à l’ionisation à un photon. Cela peut être d’un grand intérêt lors d’études prochaines de molécules de taille plus conséquente, où les calculs TDSE ne sont pas envisageables du fait de leur coût élevé. La méthode d’analyse des états stationnaires à une géométrie effective fixe de la molécule, permettra de calculer la valeur des retards d’ionisation, ainsi que la distribution vibrationnelle associée à l’ionisation à un photon, ce pour un temps de calcul raisonnable.

III.3 Diatomiques homonucléaires : effet de la masse des noyaux

Dans la suite, nous allons étudier une nouvelle molécule modèle, qui ne possède pas d'asymétrie dans son potentiel d'interaction électron-noyaux, mais une asymétrie de masses des noyaux la constituant. Nous verrons ainsi qu'il est possible d'observer la signature d'une telle asymétrie purement "dynamique".

III.3 Diatomiques homonucléaires : effet de la masse des noyaux

Nous avons vu précédemment que l'asymétrie du potentiel d'interaction photoélectron-noyaux engendrait une asymétrie de la dynamique d'ionisation dans les molécules diatomiques hétéronucléaires. Dans cette partie, nous allons nous intéresser plus particulièrement à l'effet de l'asymétrie de masse sur les retards d'ionisation gauche-droite dans une molécule modèle homonucléaire. C'est suite aux multiples discussions avec le groupe d'Ursula Keller à l'ETH Zürich que nous avons eu l'idée conjointe de regarder les différences vis-à-vis du retard d'ionisation dans les systèmes H₂, HD et HT. Ces molécules possèdent les mêmes états électroniques et donc les mêmes courbes d'énergie potentielle. A géométrie fixe, il est attendu que le retard d'ionisation gauche droite soit nul, le potentiel d'interaction électron-noyaux étant symétrique. Toutefois, nous verrons que ce n'est plus le cas si on considère le degré de liberté nucléaire explicitement, les couplages vibroniques entrant ainsi en jeu. L'asymétrie de l'ionisation à un photon sera donc confrontée dans les trois molécules modèles de rapport de masse (1/1, 2/1 et 3/1).

III.3.1 Molécules modèles

De façon à décrire la molécule modèle type HX, le potentiel d'interaction électron-noyaux adopté se met sous la forme :

$$V_e(x, R) = -\frac{1/2}{\sqrt{a_H^2(R) + (x - \mu_1 R)^2}} - \frac{1/2}{\sqrt{a_H^2(R) + (x + \mu_2 R)^2}} \quad (\text{III.28})$$

Cette fois-ci, le potentiel est symétrique pour une géométrie R donnée. La densité électronique est donc la même sur les deux atomes. La distance internucléaire d'équilibre est de 0.74 Å dans l'état électronique fondamental du neutre, comme c'est le cas dans H₂ [111].

Les facteurs de masse dépendent de l'atome X considéré. Ainsi, pour X≡H, $\mu_1 = \mu_2 = 1/2$. Le centre de masse et le centre de charge sont donc confondus. Si X≡D (T), on a $\mu_1 = 2/3$ (3/4) et $\mu_2 = 1/3$ (1/4). Le centre de charge de la molécule est de ce fait décalé vers les valeurs positives (vers la droite) par rapport au centre de masse. Le potentiel de la molécule modèle type H₂ est représenté figure III.32.

La dynamique vibrationnelle dans H₂⁺ est très rapide (la période vibrationnelle est de 15 fs environ), et se rapproche ainsi des ordres de grandeurs liés à la dynamique électronique. De nombreux effets de couplage vibronique ont été observés dans ce système [112, 113, 114, 115, 116, 33], impliquant pour la plupart des phénomènes d'autoionisation et l'état dissociatif $2p\sigma_u$ ou $2p\pi_u$. Ici, nous avons considéré la courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental du neutre et $2p\sigma_u$ de l'ion (issues de [111]), ainsi que des états fictifs isoénergétiques à la géométrie d'équilibre du neutre.

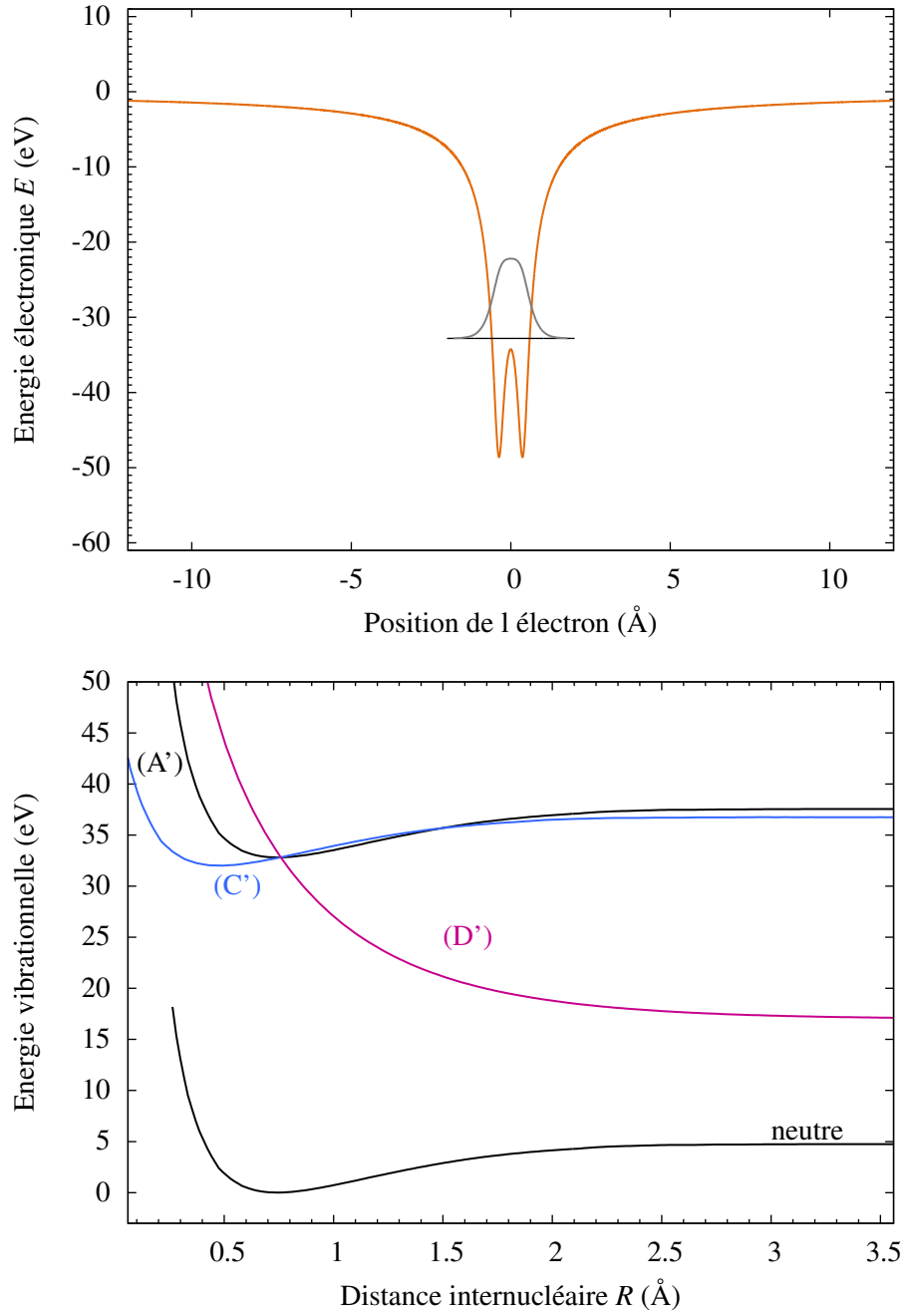


Figure III.32 – a) Potentiel d'interaction photoélectron-noyaux pour le système modèle H_2 . C'est un potentiel coulombien régularisé de paramètre $Z_1 = 0.5$ ua, $Z_2 = 0.5$ ua, $\mu_1 = \frac{m_2}{m_1+m_2} = 1/2$ et $\mu_2 = \frac{m_1}{m_1+m_2} = 1/2$. Les valeurs de $a_H(R)$ varient avec la distance internucléaire R tel que $I_p(R) = E_N^+(R) - E_N^0(R)$. La position moyenne de l'état électronique fondamental à la géométrie d'équilibre est $x_0(R_{eq}) = 0$ ua. b) Courbes d'énergie potentielle du neutre $E_N^0(R)$ et de l'ion $E_N^+(R)$ pour les différentes dynamiques envisagées. PEC associée à la molécule A' en noir, C' en bleu et D' en rose. Les trois PEC se croisent en $R = R_{eq}$ de sorte que le potentiel d'ionisation est le même à la géométrie d'équilibre du neutre.

III.3 Diatomiques homonucléaires : effet de la masse des noyaux

v^+	FC molécule TH C'	FC molécule DH C'	FC molécule H ₂ C'
0	6.641964 10 ⁻²	7.778694 10 ⁻²	1.102654 10 ⁻¹
1	3.056849 10 ⁻¹	3.358554 10 ⁻¹	4.067899 10 ⁻¹
2	4.207517 10 ⁻¹	4.181536 10 ⁻¹	3.909594 10 ⁻¹
3	1.887327 10 ⁻¹	1.580205 10 ⁻¹	9.071072 10 ⁻²
4	1.825789 10 ⁻²	9.878569 10 ⁻³	7.974130 10 ⁻⁴
5	5.366367 10 ⁻⁵	2.604363 10 ⁻⁴	4.641793 10 ⁻⁴
6	8.985525 10 ⁻⁵	3.248820 10 ⁻⁵	9.868463 10 ⁻⁶
7	9.292251 10 ⁻⁶	1.145440 10 ⁻⁵	1.391609 10 ⁻⁶
8	6.454512 10 ⁻¹⁰	5.614703 10 ⁻⁷	1.338716 10 ⁻⁶
9	2.970250 10 ⁻⁷	2.669968 10 ⁻⁸	3.755730 10 ⁻⁷
10	1.221391 10 ⁻⁷	8.401642 10 ⁻⁸	6.029034 10 ⁻⁸

Table III.4 – Valeurs des facteurs Franck-Condon obtenus dans les molécules H₂, DH et TH pour la dynamique de contraction (modèle C').

Les trois cas de dynamique nucléaires possibles sont :

- Molécule A' : La Courbe d'énergie potentielle de l'ion est parallèle à celle du neutre, et décalée en énergie de 32.807 eV. Le potentiel d'ionisation est donc constant et on s'attend à aucune dynamique nucléaire effective.
- Molécule C' pour contraction : La PEC est la même pour l'ion que pour le neutre, mais décalé en énergie et aux plus faibles distances internucléaires de sorte que $R_{eq}^+ = 0.48 \text{ \AA}$. Une dynamique de contraction de la molécule est à prévoir, avec une zone FC centrée sur les états $v^+ = 1, 2$ pour les trois molécules (H₂, DH et TH) et qui s'étend jusqu'à $v^+ = 6$ (voir tableau III.4)
- Molécule D' pour dissociatif : La PEC de l'ion correspond à l'état $2p\sigma_u$ [111]. Contrairement au cas de la molécule modèle CO, le gradient de la courbe d'énergie potentielle étant beaucoup moins élevé.

Les trois PEC de l'ion se croisent en R_{eq} de sorte que le potentiel d'ionisation est le même à la géométrie d'équilibre du neutre $I_p(R_{eq}) = 32.807 \text{ eV}$. Par manque de temps, nous n'avons pas pu effectuer de simulations sur la molécule D', une simulation avec le code de dynamique corrélée prenant en moyenne une trentaine de jour sur ce système. Nous nous sommes donc concentrés sur les dynamiques liées (molécule A' et C') dans H₂, DH et TH. Ces travaux seront réalisés dans un futur proche.

III.3.2 Analyse vibrationnelle de l'ionisation à un photon

Ce travail s'inscrivant dans le cadre d'une collaboration avec le groupe d'Ursula Keller, nous avons adapté les caractéristiques du rayonnement incident aux valeurs expérimentales. Ainsi, l'impulsion est d'une durée de six cycles d'un laser IR centré à 1.608 eV, soit 15.31 fs. L'intensité du rayonnement est de $10^{10} \text{ W.cm}^{-2}$. Nous avons effectué des simulations à quelques énergies de photon, correspondant de l'harmonique 22 ($\hbar\omega = 35.376 \text{ eV}$) à 36 ($\hbar\omega = 57.888 \text{ eV}$). Le potentiel d'ionisation étant $I_p(R_{eq}) = 32.807 \text{ eV}$, les photoélectrons produits sont attendus entre 3 et 25 eV en énergie cinétique. Nous avons vu dans l'étude des molécules hétéronucléaires (voir III.2.4) que le flux global ne permettait pas de déduire d'informations sur

les retards d'ionisations, mais qu'au contraire il faut considérer les quantités résolues vibrationnellement. Nous adaptons ici la même démarche et nous intéressons de ce fait uniquement aux quantités vibrationnelles.

a) Préliminaires : modèle à noyaux fixe / molécule A'

Comme cela a été effectué dans la molécule CO, nous allons dans un premier temps comparer les résultats issus des flux de photoélectron j_s calculé par TDSE dans la molécule à géométrie gelée (avec le code de propagation 1D détaillé section II.2.1) et la molécule A' (avec le code de dynamique corélée électron-noyaux MOLBIT détaillé section II.2.3). Le même traitement que dans l'étude de CO est appliqué au flux j_s défini dans l'équation III.1 pour déduire la probabilité d'ionisation à gauche et à droite $\tilde{\mathcal{P}}_{ion}^{g,d}$, ainsi que le temps de vol moyen du photoélectron $\text{TOF}^{g,d} = \overline{\text{TOF}}^{g,d}$, que nous avons pris pour référence. Comme attendu, les grandeurs ΔTOF^{g-d} et $\tilde{\mathcal{P}}_{ion}^d / \tilde{\mathcal{P}}_{ion}^g$ dans le modèle H₂ sont respectivement nulle et égale à 1 pour la molécule gelée ainsi que la molécule A'. En effet, le potentiel ressenti par l'électron est symétrique, conduisant à des retards d'ionisation gauche-droite nuls dans ce cas.

Dans le système DH, le centre de charge est situé à $x_0 = 0.1241 \text{ \AA}$, et les résultats associés à la molécule gelée à géométrie d'équilibre, ainsi qu'à la molécule A'(DH) sont présentés sur la figure III.33.

Dans la molécule gelée à géométrie d'équilibre (points noirs), on trouve des valeurs de ΔTOF^{g-d} nulles ainsi que de $\tilde{\mathcal{P}}_{ion}^d / \tilde{\mathcal{P}}_{ion}^g$ constant à 1. Cela signifie qu'il n'existe pas d'asymétrie tenant du potentiel. Ce n'est plus le cas lorsqu'on considère le mouvement nucléaire explicitement. En effet, les résultats présentés (points de couleurs) dévoilent une asymétrie gauche-droite marquée pour le retard ΔTOF^{g-d} qui atteint environ 800 as pour $E = 21 \text{ eV}$, ainsi que pour le rapport de probabilité $\tilde{\mathcal{P}}_{ion}^d / \tilde{\mathcal{P}}_{ion}^g$ qui passe de 1.45 à 0.73 en à peine 3 eV.

Comme les PEC du neutre et de l'ion sont parallèles dans la molécule A', on reste dans l'état vibrationnel $v^+ = 0$, c'est-à-dire qu'il n'existe aucune dynamique nucléaire effective, et pourtant l'analyse des états stationnaires du potentiel d'interaction électron-noyaux $V_{Ne}(x; R_{eq})$ échoue à restituer un tel comportement. Il semble donc que le degré de liberté des noyaux soit à l'origine de cette asymétrie. Pour tenter de comprendre ce phénomène, nous avons effectué l'AES sur le potentiel électron-noyaux moyenné sur l'états $v^+ \langle \chi_{0^+} | \hat{V}_{Ne} | \chi_{0^+} \rangle (x)$ (cf équation III.16), qui est représenté en ligne noire sur la figure III.34. On voit clairement que l'asymétrie de $v^+ = 0$ pour DH se transfère sur ce potentiel et est à l'origine des résultats de la figure III.33. De plus, l'accord est excellent avec les résultats TDSE, tant pour le retard $\Delta\tau_E^{g-d}$ que pour le rapport de probabilité $\kappa_E^{d/g} = \mathcal{P}_{ion}^d(E) / \mathcal{P}_{ion}^g(E)$.

En analysant plus en détail les origines de ce phénomène, nous avons mis en évidence une annulation du dipôle de transition dans cette zone en énergie, à des valeurs différentes à gauche et à droite. Ces grands retards seraient similaires à ceux observés pour un minimum de Cooper [117]. Des études supplémentaires sont en cours pour trouver l'origine physique d'une telle annulation.

Nous allons voir dans la suite comment se manifeste cette asymétrie de masse dans les quantités résolues vibrationnellement pour la molécule C'(DH).

III.3 Diatomiques homonucléaires : effet de la masse des noyaux

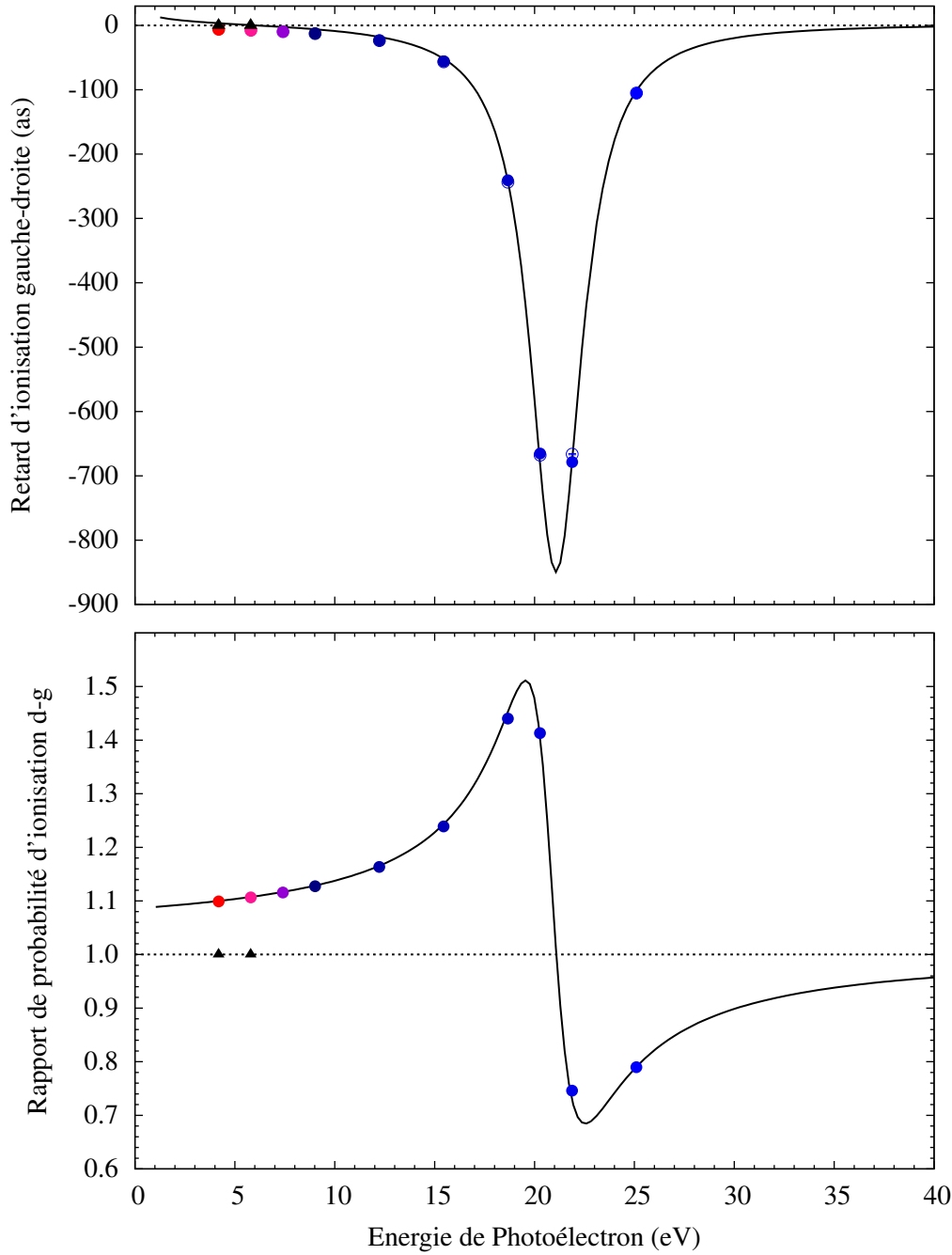


Figure III.33 – a) valeurs moyennes ΔTOF^{g-d} pour plusieurs énergies de photons en $r_1 = 423.36 \text{ \AA}$ (rond plein) et $r_2 = 529.20 \text{ \AA}$ (rond vide). b) Rapports des probabilités d'ionisation droite gauche $\bar{\mathcal{P}}_{ion}^d / \bar{\mathcal{P}}_{ion}^g$ associés. Le calcul stationnaire (par AES) avec le potentiel effectif $\langle \chi_{0+} | \hat{V}_{Ne} | \chi_{0+} \rangle (x)$ est représenté en noir. Les simulations du modèle à géométrie fixe sont représentés avec des triangles noirs pour information.

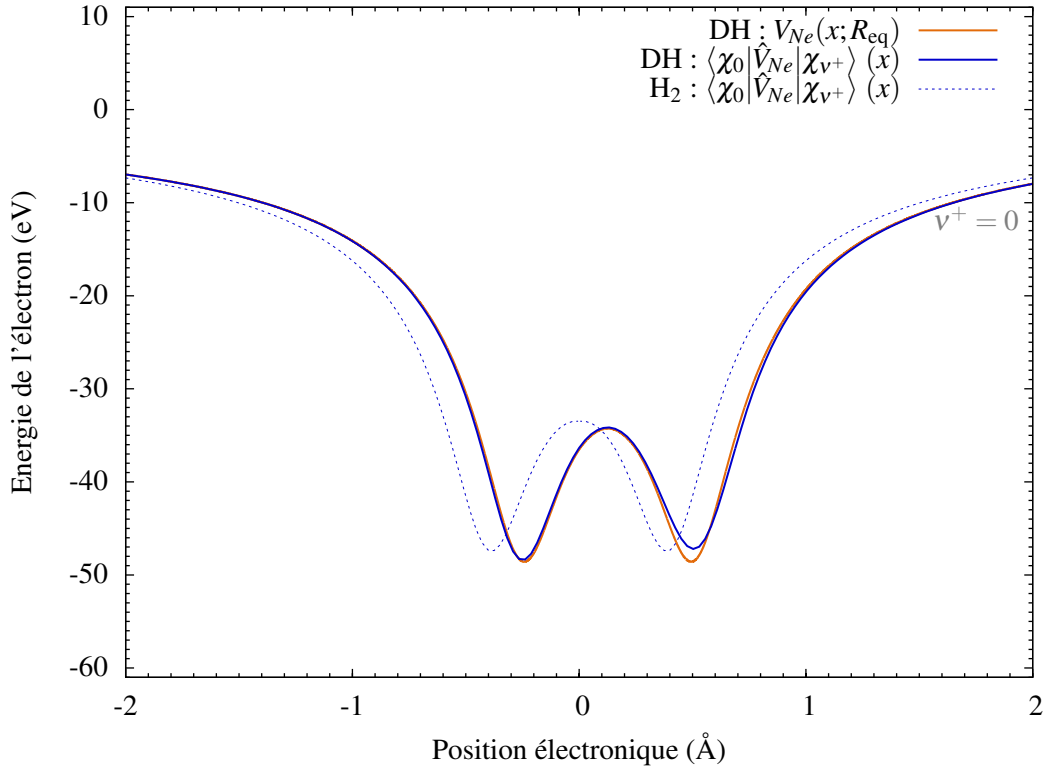


Figure III.34 – Potentiel d’interaction photoélectron-noyaux effectif $\langle \chi_{0+} | \hat{V}_{Ne} | \chi_{v^+} \rangle (x)$ pour le système modèle A' (H_2) (en pointillé bleu) et A'(DH) (en trait plein bleu). Le potentiel à géométrie d’équilibre $V_{Ne}(x; R_{eq})$ (issu de la formule III.28) est représenté en orange.

b) Dynamique d’ionisation de la molécule C’ résolue vibrationnellement

Dans la molécule C', les flux de photoélectron résolus vibrationnellement $j_{v^+}^{g,d}$ sont calculés par des simulations TDSE et traités de façon à déduire les retards d’ionisation $\Delta TOF_{v^+}^{g-d}$ et les rapports de probabilité $\bar{\mathcal{P}}_{v^+}^d / \bar{\mathcal{P}}_{v^+}^g$. Ici, la dynamique nucléaire est une contraction de la molécule, et implique principalement les trois premiers états vibrationnels de l’ion. Les résultats pour les trois système de masse H_2 , DH et TH sont représentés sur la figure III.35.

Alors que le système H_2 conserve bien la symétrie pour les différents états vibrationnels tracés $v^+ = 0, 1, 2$ (triangles hauts noirs), les systèmes DH et TH révèlent une asymétrie à la fois dans les retards d’ionisation $\Delta TOF_{v^+}^{g-d}$ que dans les rapports des probabilités $\bar{\mathcal{P}}_{v^+}^d / \bar{\mathcal{P}}_{v^+}^g$. Cette asymétrie est très marquée pour le canal vibrationnel $v = 0 \rightarrow v^+ = 2$ avec des retard allant jusqu’à 520 as. Pour $v^+ = 0, 1$, on a $|\Delta TOF_{v^+}^{g-d}| < 10$ as et $\bar{\mathcal{P}}_{v^+}^d / \bar{\mathcal{P}}_{v^+}^g \approx 1$. Cela provient vraisemblablement du fait que l’état $v^+ = 2$ possède un potentiel d’ionisation adiabatique très proche de celui de la molécule A' :

$$I_p^{2+} = 32.876 \text{ eV et } I_p(R_{eq}) = 32.807 \text{ eV}$$

Il semble que cela soit dû ici encore à un zéro du dipôle d’ionisation, positionné à une énergie faiblement différente entre droite et gauche.

III.3 Diatomiques homonucléaires : effet de la masse des noyaux

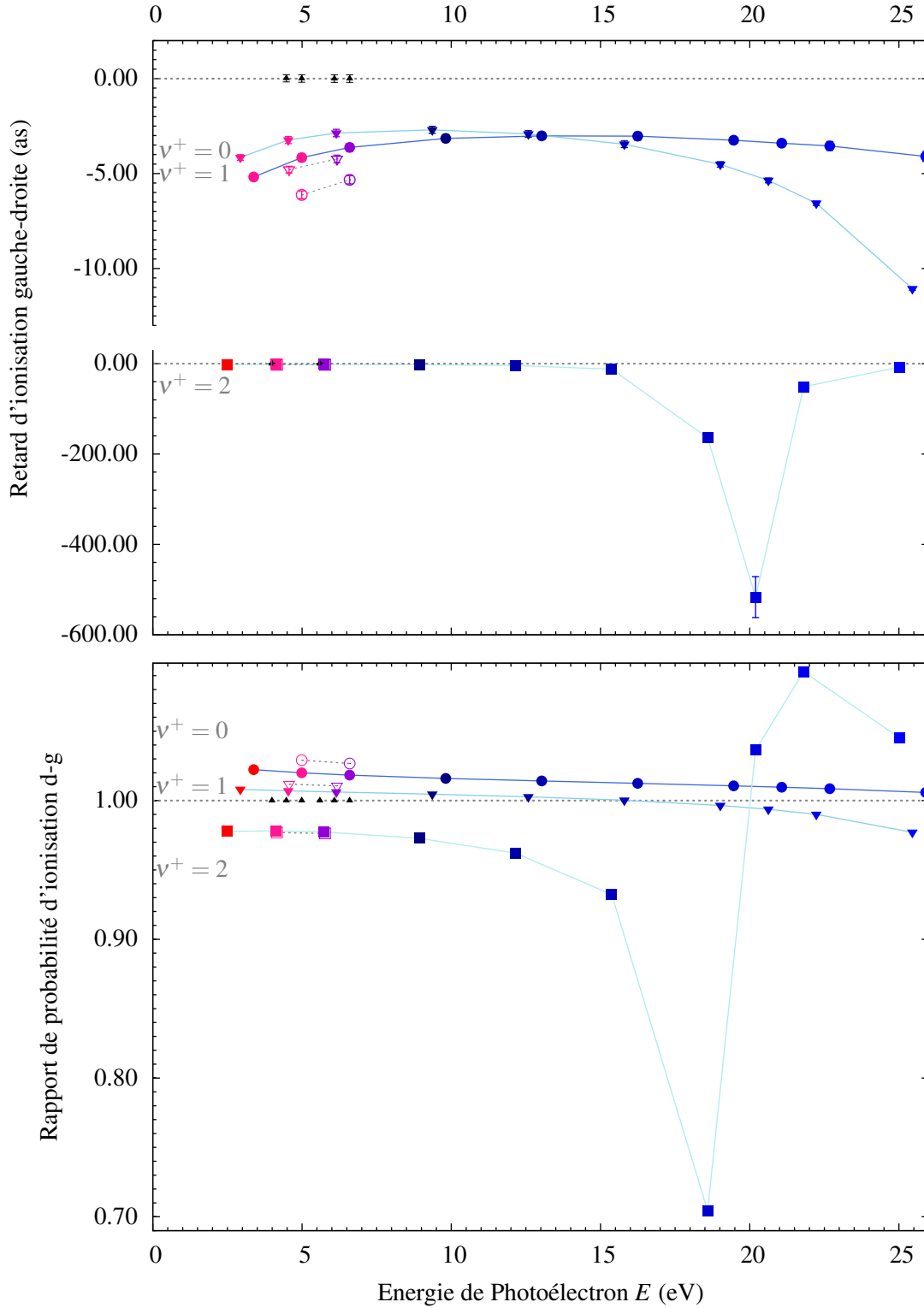


Figure III.35 – a) valeurs moyennes du $\Delta\text{TOF}_{v^+}^{g-d}$ pour plusieurs énergies de photons (une couleur de point = une énergie de photon) en $r_1 = 423.36 \text{ \AA}$ pour la molécule C^+ . Les mêmes quantités calculées en r_2 sont indiscernables de celles trouvées en r_1 . Chaque symbole correspond à un canal vibrationnel v^+ : $v^+ = 0$ (rond), $v^+ = 1$ (triangle bas), $v^+ = 2$ (carré). Les symboles pleins représentent DH tandis que les symboles vides représentent TH. Les triangles haut noirs représentent H_2 . b) rapports des probabilités d'ionisation droite-gauche $\bar{\mathcal{P}}_{v^+}^d / \bar{\mathcal{P}}_{v^+}^g$ associés.

Chapitre III. Ionisation dans les molécules : couplages vibroniques

Par ailleurs, il est possible de comparer DH (symbole plein) et TH (symbole vide). Le retard d'ionisation $\Delta\text{TOF}_{v^+}^{g-d}$ est trouvé négatif pour les états $v^+ = 0, 1, 2$, et plus grand de quelques as dans TH que dans DH. Cela signifie que le paquet gauche (côté X) est en avance par rapport au paquet droit (côté H), et cela est d'autant plus vrai que l'atome X est lourd. Par ailleurs, le rapport des probabilités $\mathcal{P}_{v^+}^d / \mathcal{P}_{v^+}^g$ est supérieur ou inférieur à 1 selon l'état vibrationnel, mais surtout l'effet étant encore une fois d'autant plus marqué que l'atome X est lourd.

Une analyse plus poussée est là aussi nécessaire pour comprendre les effets de masse.

On peut ensuite calculer par intégration des flux TDSE la distribution vibrationnelle finale à gauche et à droite et la comparer à la distribution FC. L'effet du mouvement des noyaux est très marqué, tant à gauche qu'à droite, et engendre une importante redistribution énergétique entre les états vibrationnels, comme l'atteste la figure III.36.

Comme c'était le cas pour CO, les distributions vibrationnelles TDSE sont très différentes de la distribution FC, ce pour les deux systèmes H_2 et DH. Toutefois, alors que les distributions à gauche et à droite sont identiques dans H_2 , un écart faible est bien observé dans DH, prouvant encore une fois l'asymétrie de la dynamique d'ionisation et des couplages vibroniques dans cette molécule.

Finalement, la prise en compte explicite du **mouvement nucléaire** induit une **asymétrie gauche-droite** du dipôle d'ionisation, même dans un système symétrique de charge comme DH. Plus particulièrement, c'est bien la différence de masse des noyaux qui est à l'origine de ce comportement. Plus un noyau est lourd, plus la densité de charge au cours du mouvement nucléaire est importante, et plus le potentiel ressenti par l'électron est concentré sur ce noyau. A contrario, un noyau léger vise à délocaliser la densité de charge au cours de son mouvement. Ainsi, **l'asymétrie de masse** est un effet purement corrélé. De ce fait, il n'est pas possible de relier ces résultats à une étude stationnaire à géométrie donnée (basée sur l'AES), comme c'était le cas dans la première partie sur CO.

III.4 Synthèse sur l'effet des caractéristiques de la molécule

Pour conclure ce chapitre, nous allons synthétiser les résultats obtenus dans les molécules modèles CO et HD. Les deux systèmes sont très différents du point de vue de leur asymétrie. La première est conçue avec une asymétrie électronique forte ($Z_C = 0.33$ ua, $Z_O = 0.67$ ua) qui va régir la dynamique d'ionisation. Dans ce système composé de noyaux lourds, l'asymétrie de masse peut être négligée en comparaison de cette dernière. Cette hypothèse est bien valable puisque il est possible de définir une géométrie effective $R_{\text{eff}}^{v^+}$ pour chaque canal d'ionisation v^+ telle que la dynamique d'ionisation corresponde à celle d'un système gelé à cette géométrie. Cela est parfaitement visible dans le cas d'une dynamique nulle des noyaux (voir figure III.12). Le potentiel d'interaction photoélectron-noyaux effectif et le potentiel à géométrie d'équilibre sont quasi égaux :

$$\langle \chi_{0+} | \hat{V}_{Ne} | \chi_{0+} \rangle (x) = V_{Ne}(x; R_{\text{eq}}).$$

L'intégration sur la coordonnée radiale R est donc équivalente à considérer uniquement la valeur centrale, les autres contributions étant négligeables.

III.4 Synthèse sur l'effet des caractéristiques de la molécule

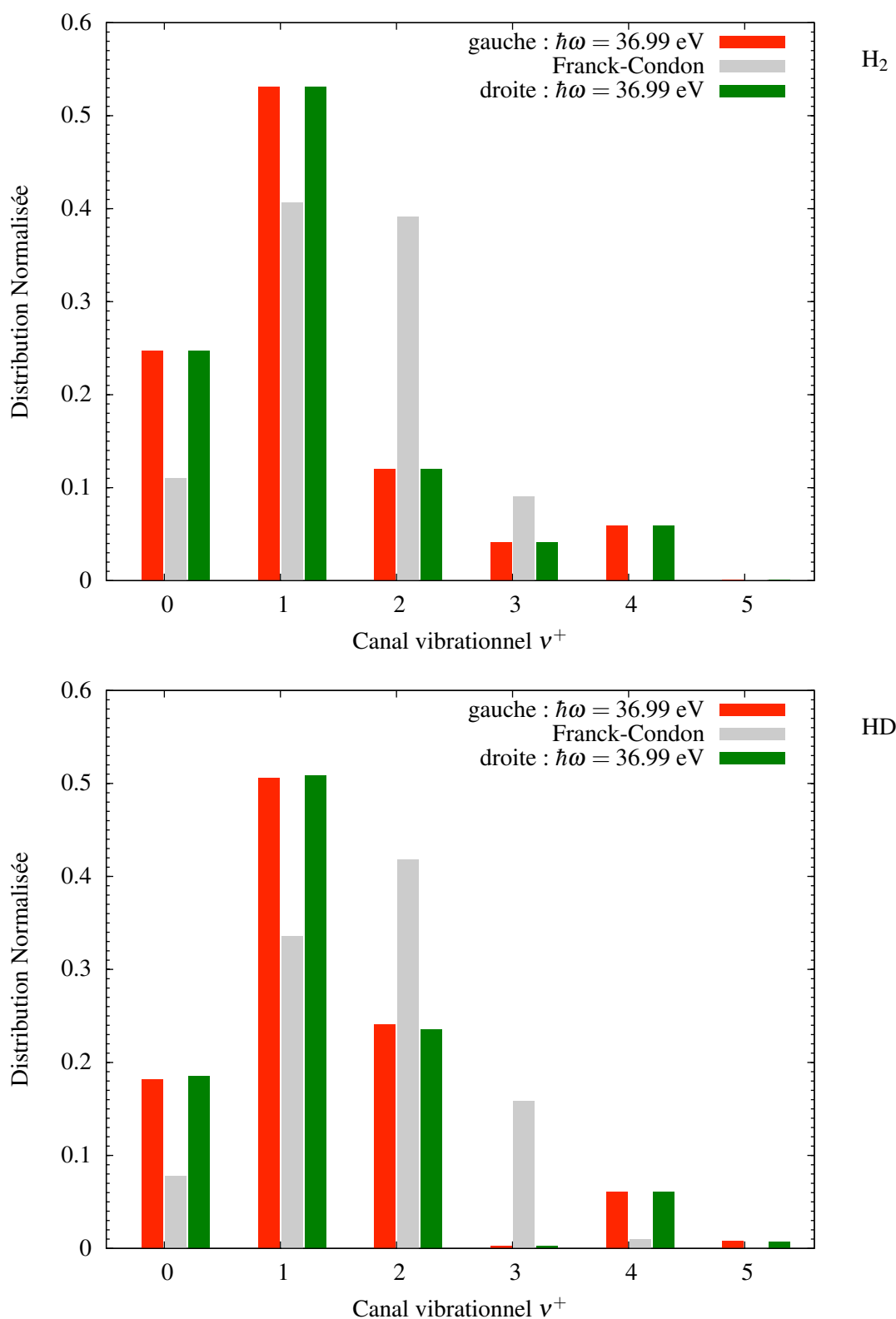


Figure III.36 – Distribution vibrationnelle normalisée TDSE $\tilde{\mathcal{P}}_{\nu^+}^{g,d}$ relatif à l'ionisation des systèmes H₂ (en haut) et DH en bas par une impulsion de durée $\tau_L = 15.31$ fs et d'énergie $\hbar\omega_L = 36.99$ eV. En gris figure la distribution Franck-Condon, en rouge (resp. vert) la distribution gauche (resp. droite).

Chapitre III. Ionisation dans les molécules : couplages vibroniques

De telles conclusions ne s'appliquent plus dans la deuxième molécule considérée HD, qui ne possède aucune asymétrie de charge, mais une asymétrie de masse marquée puisque les noyaux sont très légers et le rapport des masses important $m_1/m_2 = 1/2$. Ici, aucune asymétrie n'est visible sur la molécule gelée à R_{eq} . La distribution radiale en R des états vibrationnels est nettement plus diffuse que dans CO, elle n'est plus aussi piquée et il est nécessaire de considérer les valeurs intégrées. De ce fait,

$$\langle \chi_{0+} | \hat{V}_{Ne} | \chi_{0+} \rangle (x) \neq V_{Ne}(x; R_{eq}).$$

Plus précisément, le potentiel ressenti par le photoélectron est asymétrique du fait des différentes masses des noyaux. La prise en compte explicite de la coordonnée nucléaire R est à l'origine de l'asymétrie gauche-droite du phénomène d'ionisation. On peut donc conclure que dans CO cet effet, dû à la différence de masse, pourrait induire une légère différence entre les calculs TDSE et AES.

Pour tenter de répondre à cette question, des simulations de dynamique d'ionisation à un photon ont été réalisées sur la molécule CO', qui diffère de CO par le rapport de masse des deux noyaux. L'asymétrie de masse est ici complètement effacée en définissant la même masse sur l'atome de gauche et de droite, cela en conservant la masse réduite du système et donc les états vibrationnels v^+ . La dynamique de contraction est de ce fait rigoureusement la même que précédemment, mais les noyaux se meuvent de façon symétrique. Les différences des retards d'ionisation dans CO et CO' sont montrés sur la figure III.37.

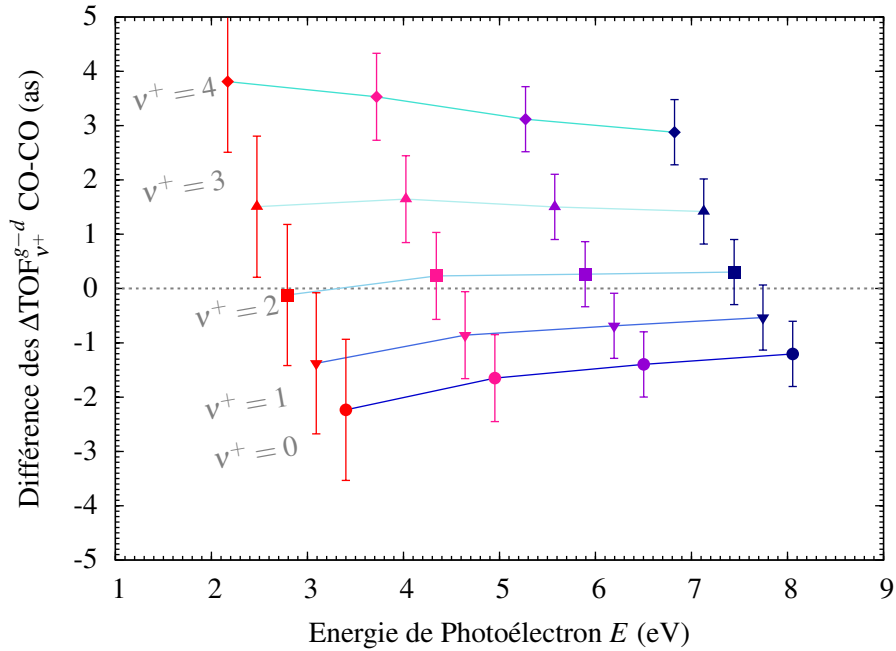


Figure III.37 – a) Différence du $\Delta TOF_{v^+}^{g-d}$ pour CO' et CO. Chaque symbole correspond à un canal vibrationnel v^+ : $v^+ = 0$ (rond), $v^+ = 1$ (triangle bas), $v^+ = 2$ (carré), $v^+ = 3$ (triangle haut) et $v^+ = 4$ (losange).

III.4 Synthèse sur l'effet des caractéristiques de la molécule

On atteint des différences aux alentours de deux à trois attosecondes, ordre de grandeur comparable aux résultats de HD (voir figure III.35) pour les états $v^+ = 0, 1$. Ces faibles différences, comparées aux retards dus à l'asymétrie du potentiel, justifie l'approche AES avec la géométrie effective $R_{\text{eff}}^{v^+}$.

Dans le cadre d'une asymétrie électronique marquée, il est légitime de définir ces géométries effectives $R_{\text{eff}}^{v^+}$ qui permettent de retrouver, par un moindre effort de calcul, le comportement de la fonction d'onde globale lors de la dynamique d'ionisation. Nous espérons aussi pouvoir définir un potentiel effectif associé à chaque canal vibrationnel de DH qui puisse permettre, au travers de calcul AES, de reproduire la dynamique d'ionisation observée dans les simulations TDSE. La correspondance de l'analyse stationnaire avec les simulations TDSE peut s'avérer d'une grande aide pour l'étude de systèmes moléculaires plus imposants, où les calculs TDSE nécessitent trop de ressources, ou bien font appel à un trop grand nombre d'approximations pour être quantitatif.

Nous allons voir dans le chapitre IV comment les mesures des temps d'ionisation à deux photons sont affectées par cette asymétrie, et si il est possible de remonter à la valeur du terme de correction $\Delta\tilde{\tau}_{cc}^{g-d}$.

Chapitre IV

Lien avec l'expérience : Etude RABBIT de l'ionisation des molécules diatomiques

Toute l'étude qui a été réalisée au cours du chapitre III portait sur la dynamique d'ionisation à un photon de systèmes moléculaires. Ces grandeurs, notamment les retards d'ionisation, font sens comme témoignant de la diffusion du photoélectron par le potentiel d'interaction dont il s'échappe. Ces temps, définis par Wigner [39], ont donc une signification physique claire. Toutefois, il faut garder à l'esprit que les données liées à l'ionisation à un photon ne sont pas directement accessibles expérimentalement. En pratique, il est possible d'utiliser les méthodes de mesure d'ionisation à deux photons [17] décrites dans le chapitre I.5.2) afin d'avoir accès indirectement à ces quantités. A cette fin, plusieurs techniques ont été développées, les plus connues et répandues à ce jour étant le *Streaking* et la méthode RABBIT pour *Reconstruction of Attosecond Beating By Two-photons transition*. Cette méthode, qui fait l'objet d'une description détaillée dans le chapitre I.5.2, est celle qui a été choisi pour simuler des mesures d'ionisation à deux photons. Ce choix se justifie par la collaboration avec l'équipe d'Ursula Keller à l'ETH Zürich sur l'exploration de la dynamique d'ionisation asymétrique dans les molécules diatomiques, qui utilise un dispositif de mesure des phases RABBIT pour remonter aux retards d'ionisation [34, 33].

Pour rappel, cette méthode interférométrique nécessite l'utilisation d'un laser IR d'intensité perturbative et d'un peigne d'harmoniques de ce laser. Le spectre de photoélectrons issu de l'ionisation d'un système (atomique ou moléculaire) par ce peigne d'harmoniques est constitué de plusieurs pics (positionnés aux énergies E_{2q+1} et espacés de $2\hbar\omega_{IR}$). En présence du laser fondamental IR, des bandes satellites apparaissent du fait de l'ionisation à deux photons aux énergies E_{2q} , par les deux transitions $HH_{2q+1} - \omega_{IR}$ et $HH_{2q-1} + \omega_{IR}$. Ces deux chemins conduisent au même état final, ce qui génère un phénomène d'interférence. L'intensité de la bande d'énergie satellite SB_{2q} intégrée spectralement peut donc s'écrire (voir équation I.28 rappelée ici) :

$$\bar{I}_{2q} = |T_{2q-1}|^2 + |T_{2q+1}|^2 + 2|T_{2q-1}T_{2q+1}| \cos(2\omega_{IR} \times \tau_{XUV-IR} + \Delta\bar{\theta}_{2q})$$

L'intensité $\bar{I}_{2q}$ oscille avec le retard τ_{XUV-IR} entre les impulsions pompe XUV et sonde IR, de

fréquence $2\omega_{IR}$ et avec une phase $\Delta\bar{\theta}_{2q}$ (les phases des harmoniques $\phi_{2q\pm1}$ de l'équation I.30 étant mis à zéro dans nos études théoriques) donnée par l'équation I.32 :

$$\Delta\bar{\theta}_{2q} = \eta_{2q+1} - \eta_{2q-1} + \underbrace{\phi_{2q+1}^{cc} - \phi_{2q-1}^{cc}}_{\Delta\phi^{cc}}$$

On obtient par dérivation en énergie (division par $2\omega_{IR}$) :

$$\tau_{2q} = \tau_{sc}(E_{2q}) + \tau_{cc}(E_{2q})$$

Le retard τ_{2q} , accessible par les mesures RABBIT, donne ainsi accès au retard de diffusion τ_{sc} à l'énergie E_{2q} , qui correspond directement à la quantité sondée lors des études de l'ionisation à un photon effectuée précédemment, ce à un facteur τ_{cc} représentant le couplage continuum-continuum induit par le laser sonde. Ceci vient de l'approximation faite dans [75], qui permet d'écrire l'élément de matrice de transition à deux photons $\mathcal{M}_{\text{ion}}^{(2\pm)}(E_{2q})$ (correspondant à la transition $\text{HH}_{2q+1} - \omega_{IR}$ ou $\text{HH}_{2q-1} + \omega_{IR}$) comme un produit de celui à un photon $\mathcal{M}_{\text{ion}}(E_{2q})$ et d'un terme universel $\mathcal{M}_{cc}^{g,d}(E_{2q})$.

$$\mathcal{M}_{\text{ion}}^{(2\pm)}(E_{2q}) = \mathcal{M}_{\text{ion}}(E_{2q}) \times \mathcal{M}_{cc}(E_{2q}) \quad (\text{IV.1})$$

La phase de l'élément de matrice $\mathcal{M}_{\text{ion}}^{(2\pm)}(E)$ est ainsi la somme de la phase de diffusion $\eta_{2q\pm1}$ et d'un terme $\phi_{cc}(E_{2q})$ (équation I.33). Ce terme est considéré comme indépendant du nombre quantique de moment angulaire l ou encore de la direction de propagation, ce qui permet le développement de l'équation I.33.

Nous allons voir dans la suite de ce chapitre dans quelles circonstances les résultats d'ionisation à deux photons correspondent à ceux à un photon, et en particulier comment le retard d'ionisation gauche-droite est affecté par la mesure (au travers du τ_{cc}). En effet, ce terme correctif est à haute énergie, indépendant du moment angulaire considéré, et donc aussi de la direction d'émission du photoélectron. la différence de temps entre gauche et droite devrait nous permettre de nous débarrasser de τ_{cc} et de retrouver le retard de diffusion τ_{sc}^{g-d} .

Afin de simuler les expériences RABBIT sur les différents systèmes moléculaires étudiés dans le chapitre précédent, nous avons considéré un laser IR ($\hbar\omega = 1.55$ eV) d'intensité $8 \times 10^{10} \text{ W.cm}^{-2}$, ainsi qu'un peigne d'harmoniques impaires de ce laser, allant de HH_{21} à HH_{29} d'intensité $10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$. L'intensité du laser IR est définie de sorte à n'obtenir que les SB (correspondant à $\text{HH}_{2q\pm1} \pm \hbar\omega$), et non les ordres supérieurs (ionisation à 3 photons ou plus). La durée des impulsions pompe XUV et sonde IR est ajustée afin d'obtenir une faible largeur spectrale ($\tau_L = 79.37$ fs donne $\text{FWHM}_E = 0.052$ eV). Les spectres de photoélectrons sont enregistrés via la méthode *window* une dizaine de fs après la fin de l'impulsion. Ainsi, nous avons vérifié que les corrélations vibroniques étaient négligeables à cet instant et donc que les spectres avaient atteint leur forme convergée.

Nous nous sommes encore une fois dans un premier temps intéressé au cas de la dynamique nucléaire gelée dans le but de sonder le système sans tenir compte des corrélations vibroniques, puis nous regarderons les cas de dynamiques liées. En effet, le cas de dynamique dissociative représenté par la molécule D ne permet pas l'utilisation du code de dynamique corrélée MOL-BIT (voir chapitre II.2.3) qui développe la fonction d'onde sur la base des états vibrationnel s

de l'ion, et de ce fait de la méthode *window*. En outre, il nécessite une très longue propagation si on souhaite obtenir le spectre de photoélectron (par transformée de Fourier) avec une bonne précision en énergie. Les simulations sont envisagées dans le futur.

IV.1 Mesures RABBIT de l'ionisation d'une diatomique hétéronucléaire

IV.1.1 Dynamique nucléaire gelée : pertinence du RABBIT à basse énergie

Nous avons considéré, dans un premier temps le système moléculaire figé à la géométrie d'équilibre $R_{eq} = 1.128 \text{ \AA}$ défini dans la partie III.2.2, à l'aide de simulations à une dimension. Pour l'étude de l'ionisation à un photon, nous étions en mesure de comparer les résultats gauche-droite dépendant du temps aux calculs stationnaires. Dans [84], cette méthode d'analyse indépendante du temps est adaptée dans le but de sonder la dynamique d'ionisation à deux photons dans des systèmes symétriques, ainsi que de la comparer aux résultats obtenus pour l'ionisation à un photon. Toutefois, le développement de l'approche se trouve fortement impacté par l'absence de symétrie du potentiel dans notre cas. Des travaux supplémentaires doivent donc être effectués dans cette thématique. Les résultats de [84] prouvant l'accord entre les deux approches dans le cas symétrique, nous considérerons donc les mesures des retards TDSE à géométrie fixe comme suffisantes.

Les spectres de photoélectron issus de l'ionisation à deux photons vers la gauche et vers la droite sont montrés sur la figure IV.1, pour plusieurs valeurs du retard τ_{XUV-IR} entre les deux impulsions. Tout d'abord, on observe bien quatre bandes satellites (22 à 28) espacées de $2\hbar\omega_{IR} = 3.1 \text{ eV}$ en énergie. La résolution utilisée pour le calcul des spectres est de 5.4 meV . La largeur des bandes satellites est de $\Delta E_{2q} = 50 \text{ meV}$, ce qui est en accord avec les caractéristiques (FWHM_E) des impulsions pompe XUV et sonde IR.

Comme observé lors de l'étude de l'ionisation à un photon sur les flux de photoélectrons, pour une même valeur de τ_{XUV-IR} , l'intensité des SB est plus élevée à gauche qu'à droite puisque l'état fondamental est plus localisé côté oxygène.

Chaque SB voit son intensité varier en fonction du retard τ_{XUV-IR} . L'intensité la plus faible est relevée pour un retard τ_{XUV-IR} proche de zéro, ce qui indique des phases RABBIT faibles, typiques d'un continuum lisse [84]. On retrouve cette même valeur d'intensité pour $\tau_{XUV-IR} = T_{IR}/2$, ce qui est cohérent avec la formule 1.28 donnant sa variation en fonction de τ_{XUV-IR} .

A partir de ces spectres, deux analyses peuvent être pratiquées, à savoir une analyse *Rainbow RABBIT* qui va regarder pour chaque SB la variation énergétique de $I_{2q}(E)$ (cette étude est détaillée en annexe A.8), et une analyse RABBIT qui s'intéresse à la valeur intégrée de $\bar{I}_{2q}$. Premièrement, l'étude de chaque SB intégrée est réalisée afin de déduire les phases $\Delta\bar{\theta}_{2q}^g$ et $\Delta\bar{\theta}_{2q}^d$. Sur la figure IV.2 est représentée la variation de $\bar{I}_{22}^g$ et $\bar{I}_{22}^d$ en fonction de τ_{XUV-IR} . La modélisation de $\bar{I}_{22}^{g,d}$ en fonction de τ_{XUV-IR} par une fonction cosinus

$$\bar{I}_{2q}^{g,d} = A_{2q}^{g,d} + B_{2q}^{g,d} \cos(2\omega_{IR} \tau_{XUV-IR} + \theta_{2q}^{g,d}) \quad (\text{IV.2})$$

permet d'avoir accès à la valeur du déphasage gauche-droite $\Delta\bar{\theta}_{2q}^{g-d} = \bar{\theta}_{2q}^g - \bar{\theta}_{2q}^d$ ainsi que la

IV.1 Mesures RABBIT de l'ionisation d'une diatomique hétéronucléaire

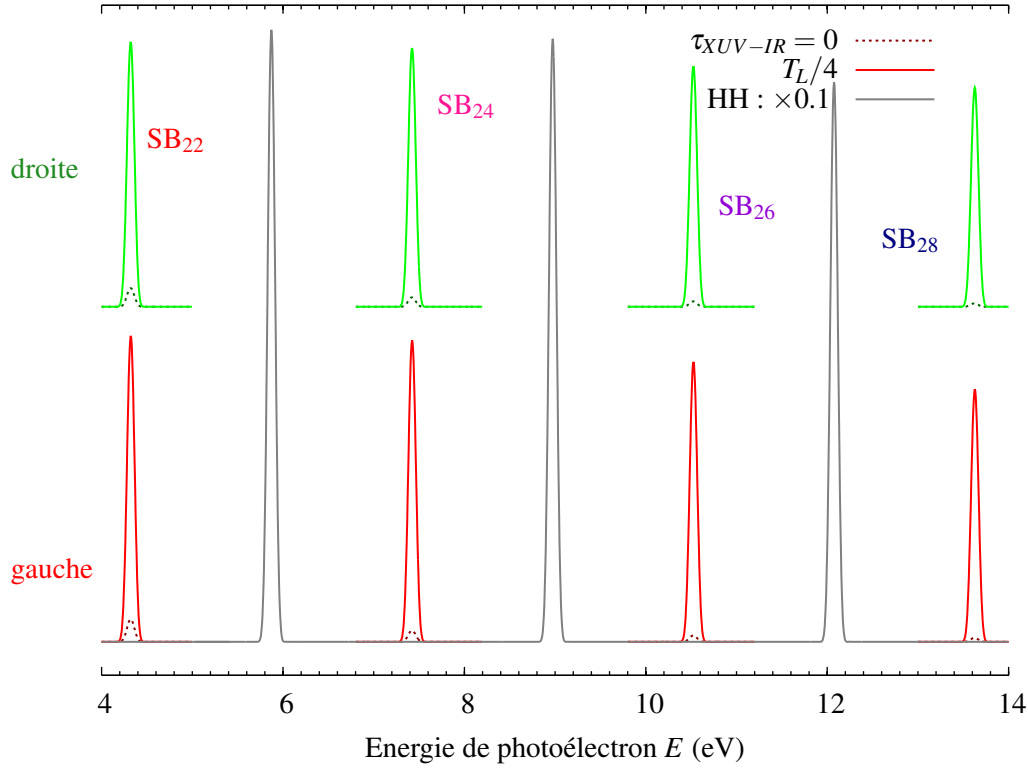


Figure IV.1 – Spectre de photoélectron enregistré après interaction avec un peigne d’harmoniques impaires et le laser fondamental, pour différentes valeurs de τ_{XUV-IR} (du plus clair au plus foncé), à gauche en rouge et droite en vert. Pour plus de lisibilité sur le spectre, les signaux correspondant aux harmoniques impairs sont divisés par 10.

probabilité d’ionisation

$$A_{2q}^{g,d} = |T_{2q-1}^{g,d}|^2 + |T_{2q+1}^{g,d}|^2 \quad (IV.3)$$

pour chaque SB indépendamment. Ensuite, il est possible de remonter à un retard gauche-droite $\Delta\tau_{2q}^{g-d}$ en divisant ce déphasage par $2\omega_L$ (voir équation I.33). Les valeurs des retards pour les SB 22 à 28 sont montrées figure IV.3 et comparées aux résultats d’ionisation à un photon obtenus par analyse des états stationnaires AES. On retrouve la courbe d’évolution du retard de groupe $\Delta\tau_E^{g-d}$ obtenue par AES sur le système à géométrie d’équilibre présentée sur la figure III.10. Cette courbe tend vers 0 aux grandes énergies de photoélectron. Les résultats $\Delta\tau_{2q}^{g-d}$ obtenus par extraction de la phase RABBIT sont représentés avec les différents symboles. La quantité à deux photons tend aussi vers 0 aux grandes énergies E , mais varie beaucoup moins proche du seuil d’ionisation.

La différence entre ces deux quantités est représentée dans l’encart de la figure IV.3. Elle correspond, d’après ce qui a été dit précédemment, au terme de correction $\Delta\tau_{cc}^{g-d}$. On voit très nettement que la courbe semble diverger lorsque E tend vers zéro, et a contrario qu’elle converge vers les valeurs nulles (aux incertitudes près) à haute énergie. Les barres d’erreur sont celles obtenues par la modélisation de $\tilde{I}_{22}^{g,d}$ en fonction de τ_{XUV-IR}/T et sont suffisamment faibles pour considérer les résultats à deux photons comme fiables.

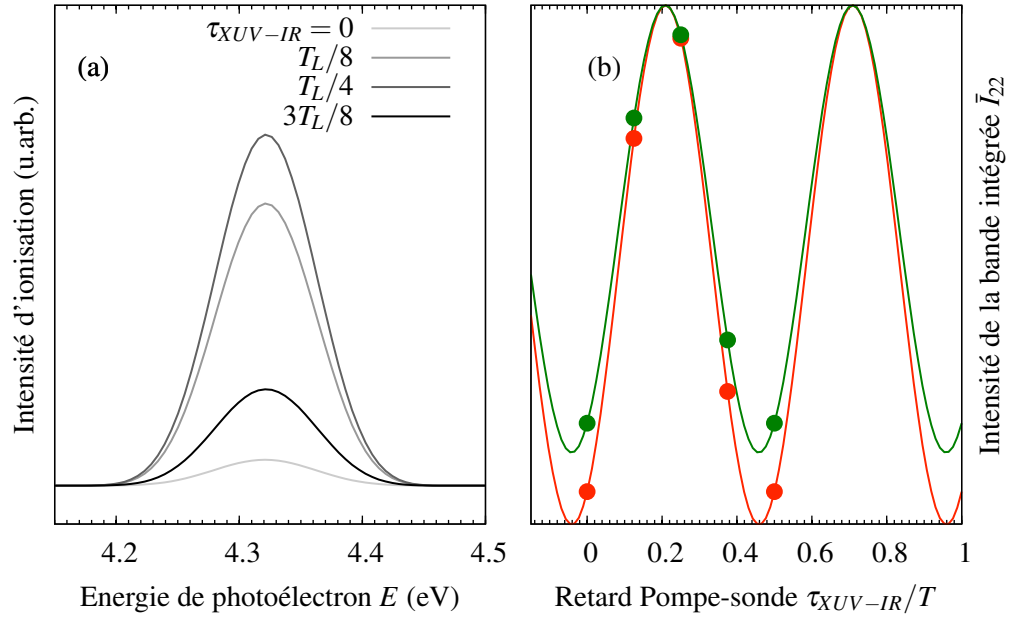


Figure IV.2 – a) Spectre de photoélectrons centré sur la SB_{22} , pour différentes valeurs de τ_{XUV-IR} (du plus clair au plus foncé) à gauche. b) Variation de l'intensité intégrée $\bar{I}_{22}$ en fonction de τ_{XUV-IR}/T , pour le paquet gauche en rouge et droit en vert (à droite). Les points correspondent au spectre tandis que les lignes représentent la fonction cosinus modélisée (équation IV.2).

Alors que dans les cas étudiés dans [84] les temps mesurés sont suffisamment élevés pour considérer la correction τ_{cc} comme négligeable, les valeurs des retards d'ionisation gauche-droite $\Delta\tau_E^{g-d}$ à un photon sont ici du même ordre de grandeur que le terme de correction à basse énergie, ce qui rend très difficile la comparaison des quantités à un et deux photons dans cette région.

L'étude de l'ionisation à deux photons du système gelé à géométrie d'équilibre $R = R_{eq}$ a permis de définir les observables d'intérêt pour la suite. Nous avons vu au cours de cette étude que les quantités intégrées du RABBIT caractérisant l'asymétrie gauche-droite lors de l'ionisation à deux photons ne sont pas directement comparables aux grandeurs à un photon. Dans la suite, les trois molécules induisant différentes dynamiques nucléaires liées seront étudiées avec la méthode RABBIT résolue vibrationnellement. Nous verrons ainsi si il reste pertinent de définir les géométries effectives pour l'étude des processus d'ionisation multiphotoniques. Finalement, ces résultats seront comparés aux grandeurs liées à l'ionisation à un photon pour expliciter le terme de correction τ_{cc} en présence de corrélation vibronique.

IV.1.2 Dynamique nucléaires liées : géométrie effective

Dans la suite, nous nous intéressons à l'étude RABBIT de photoionisation accompagnée de dynamiques nucléaires liées symbolisées par les molécules A (pas de dynamique nucléaire effective), B (dynamique d'élongation) et C (dynamique de contraction).

IV.1 Mesures RABBIT de l'ionisation d'une diatomique hétéronucléaire

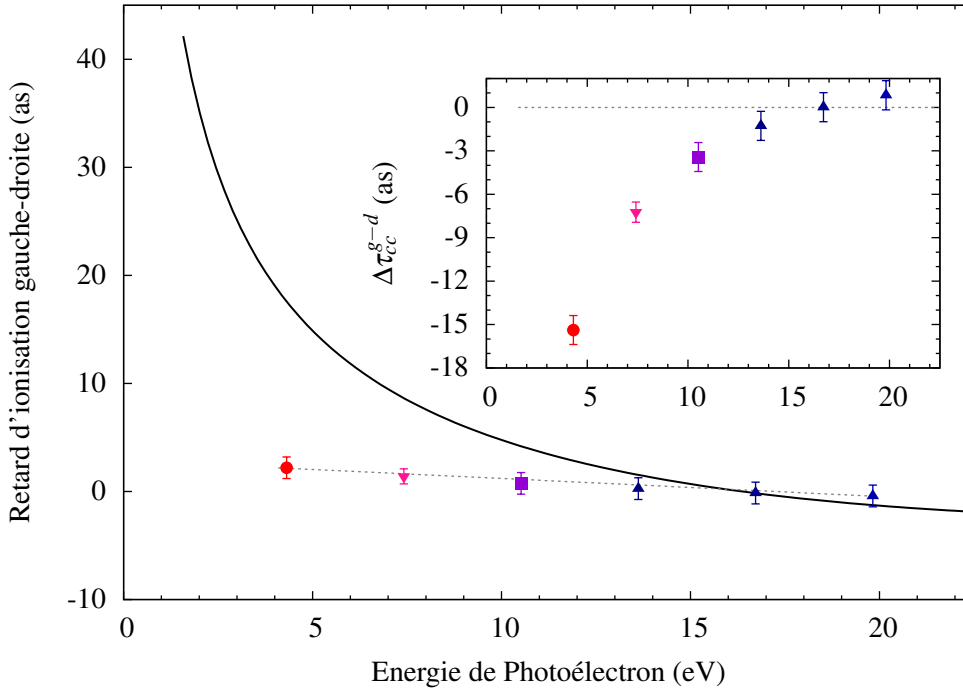


Figure IV.3 – Retard d'ionisation gauche-droite dans la molécule à géométrie gelée à un photon $\Delta\tau_E^{g-d}$ obtenue par AES (ligne noire) et deux photons $\Delta\tau_{2q}^{g-d}$ obtenus par extractions des phases RABBIT (symboles). Une courbe de tendance est montrée en pointillé gris. Dans l'encart est tracé la différence entre les résultats à deux et un photons, ce qui correspond à $\Delta\tau_{cc}^{g-d}$. Les barres d'erreur sont celles obtenues par la modélisation de $\bar{I}_{22}^{g,d}$ en fonction de τ_{XUV-IR} .

Les résultats obtenus par les simulations de dynamiques corrélées (à l'aide du code MOL-BIT détaillé au chapitre II.2.3) ont été comparés aux simulations de dynamique électronique à une dimension à géométrie R fixe.

a) Molécule A - géométrie d'équilibre :

Tout d'abord dans le cas de la molécule A n'induisant pas de dynamique nucléaire effective (voir section III.2.2), les résultats TDSE incluant le degré de liberté nucléaire sont comparés aux résultats TDSE (à l'aide du code à une dimension) obtenus à géométrie d'équilibre R_{eq} fixe sur la figure IV.4. Premièrement, on peut voir que le retard d'ionisation $\Delta\tau_{2q}^{g-d}$ diminue avec l'énergie de la SB_{2q} , et passe même par les valeurs négatives. L'accord entre les résultats issus des deux modèles est très satisfaisant. Comme explicité dans l'étude de l'ionisation à un photon (voir section III.2.2) le potentiel d'interaction moyenné sur le domaine d'élongation de $\chi_{0+}(R)$ est très proche du potentiel défini à géométrie d'équilibre fixe (voir équation III.16) :

$$\langle \chi_{0+} | \hat{V}_{Ne} | \chi_{0+} \rangle (x) \approx V_{Ne}(x; R_{eq}),$$

et les résultats des quantités d'ionisation à deux photons sont donc semblables, ce qui légitime bien le fait de considérer la molécule à la géométrie d'équilibre $R = R_{eq}$ fixée pour décrire la dynamique d'ionisation de la molécule A. Un faible écart est observé pour les rapports de

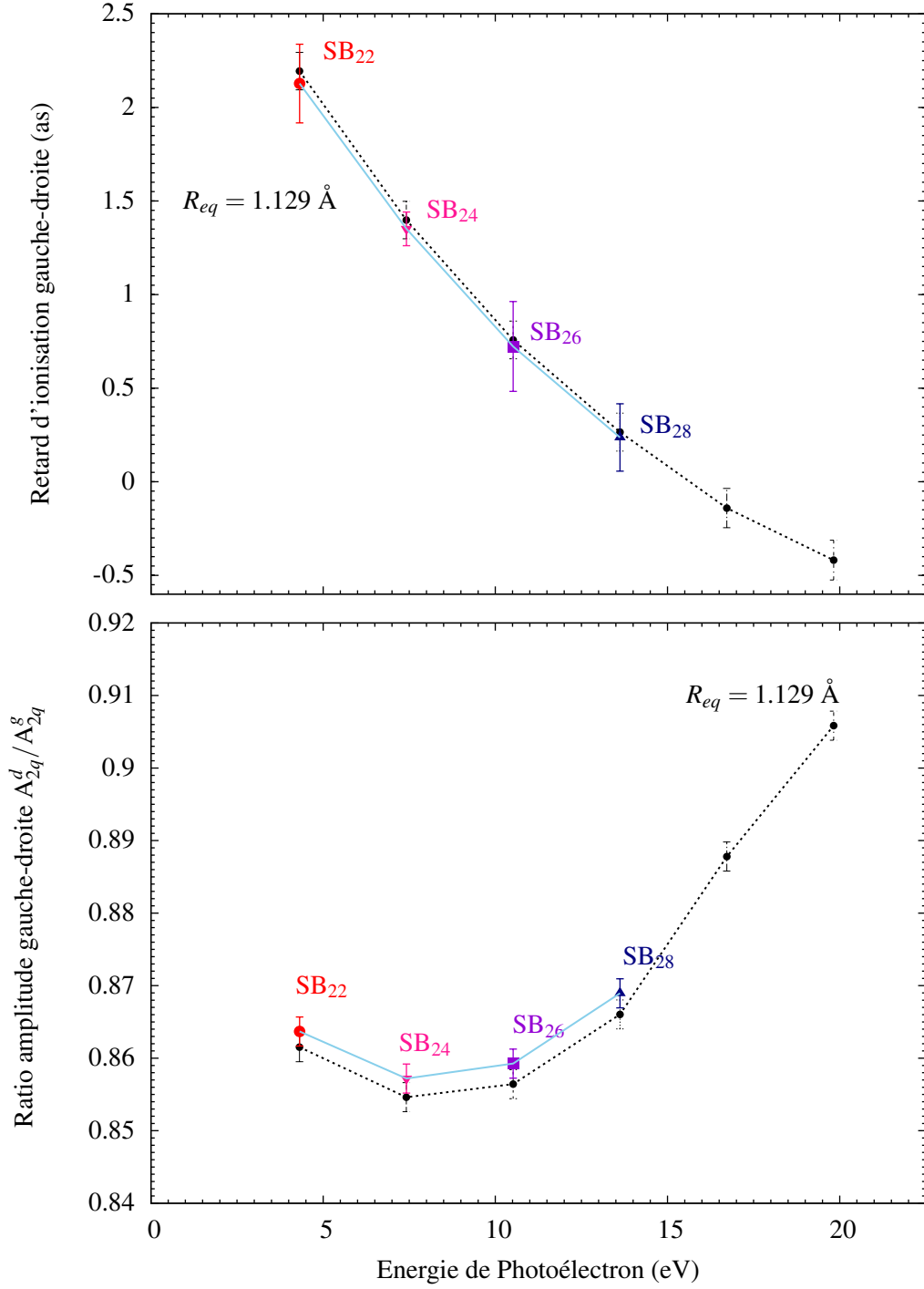


Figure IV.4 – Retard d'ionisation gauche-droite $\Delta\bar{\tau}_{2q}^{g-d}$ (en haut) et rapport de probabilité $\bar{\mathcal{P}}_{(2)}^d / \bar{\mathcal{P}}_{(2)}^g$ (en bas) à deux photons obtenus par la méthode RABBIT. Les points de couleurs correspondent à la molécule A tandis que les points noirs sont issus de simulation 1D à R_{eq} fixe.

IV.1 Mesures RABBIT de l'ionisation d'une diatomique hétéronucléaire

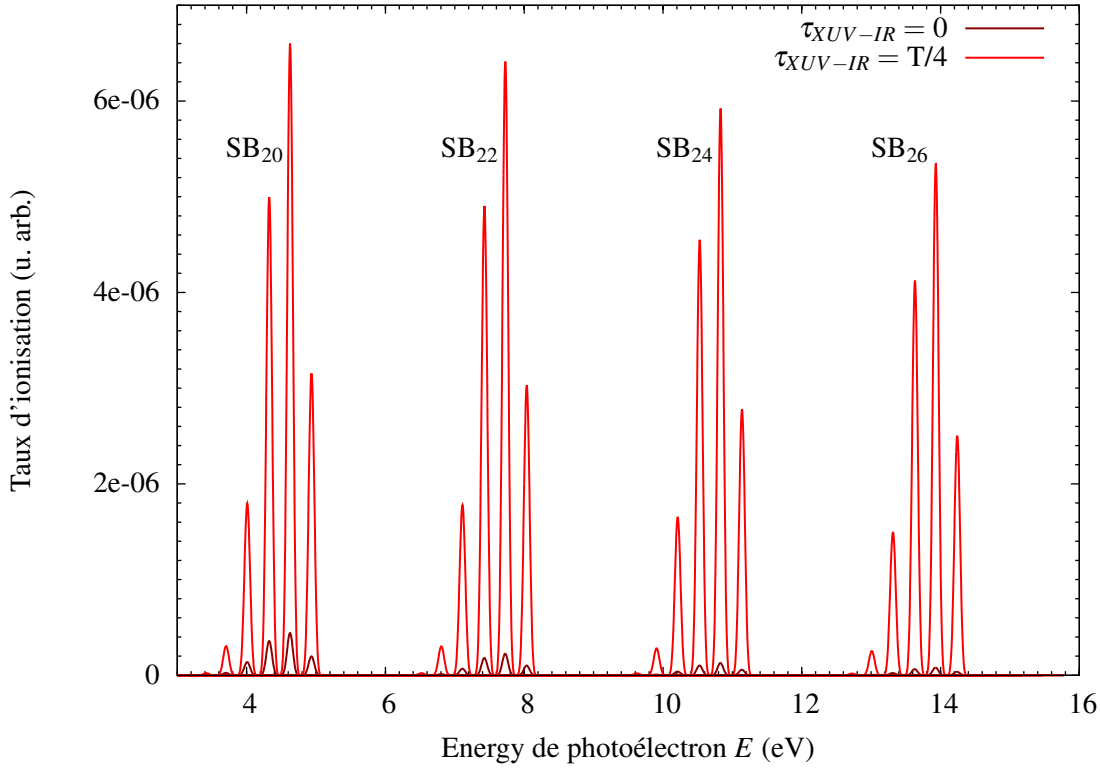


Figure IV.5 – Spectres de photoélectron enregistrés vers la gauche après interaction de la molécule C avec un peigne d'harmoniques impaires et le laser fondamental, pour différentes valeurs de τ_{XUV-IR} . Pour plus de lisibilité, les signaux harmoniques sont omis. Les spectres enregistrés vers la droite sont de forme semblable.

probabilité mais il reste dans la barre d'erreur numérique de la détermination de l'amplitude RABBIT.

Il est intéressant à ce stade de noter que le rapport de probabilité d'ionisation à deux photons $\mathcal{P}_{(2)}^d / \mathcal{P}_{(2)}^g$ est très différent de celui trouvé à un photon $\mathcal{P}_{(1)}^d / \mathcal{P}_{(1)}^g$ (figure III.12), puisque ce dernier se situe vers 0.70 tandis que celui à deux photons fluctue aux alentours de 0.87. Toutefois, la même tendance à tendre vers 1 aux hautes énergie est observée avec la grandeur à un photon et un minimum est visible vers 7.5 eV, alors qu'il était situé vers 5 eV pour les résultats à un photon. L'élément de matrice de transition à deux photons $\mathcal{M}_{(2\pm)}^{g,d}(E_{2q})$ semble donc bien varier différemment de celui à un photon en ce qui concerne la direction d'émission du photoélectron. Nous reviendrons sur cette observation plus tard dans le chapitre.

b) Molécule B, C - géométrie effective :

Tout comme pour l'étude de l'ionisation à un photon (explicité dans la section b)), seules les quantités résolues vibrationnellement font sens pour l'étude de ces molécules induisant une dynamique nucléaire liée, le spectre de photoélectron global n'étant qu'une combinaison de plusieurs signaux vibrationnels [18], comme il est montré pour la molécule C sur la figure IV.5. La résolution du spectre est de 5.4 meV. Chaque état vibrationnel est espacé de $\delta E^+ = 309$

Chapitre IV. Etude RABBIT de l'ionisation des molécules diatomiques

meV, ce qui est bien supérieur à la largeur FWHM (pour *Full Width Half Maximum*) des champs XUV et IR. Ces largeurs sont donc bien résolues dans nos spectres. De ce fait, chaque bande satellite vibrationnelle (notée SB_{2q}^{v+}) peut être sondée indépendamment des autres en fonction du retard pompe-sonde τ_{XUV-IR} .

Pour chaque bande SB_{2q}^{v+} , on observe une variation de l'intensité $\bar{I}_{2q}^{v+}$ en fonction du retard pompe-sonde τ_{XUV-IR} . De plus, pour une même valeur de τ_{XUV-IR} , chaque groupe de SB_{2q}^{v+} est d'intensité relative semblable, et donne une distribution vibrationnelle associée à la transition à deux photons.

L'étude RABBIT résolue vibrationnellement de l'ionisation de la molécule C permet d'accéder aux retards d'ionisation gauche-droite $\Delta\bar{\tau}_{2q,v+}^{g-d}$ ainsi qu'aux rapports de probabilité d'ionisation $\bar{\mathcal{P}}_{(2),v+}^d / \bar{\mathcal{P}}_{(2),v+}^g$, présentés sur la figure IV.6. Aucune surprise n'est observée sur les tendances des différentes courbes de retard ou de rapport de probabilité. En outre, on retrouve, tant au niveau de $\bar{\mathcal{P}}_{(2),v+}^d / \bar{\mathcal{P}}_{(2),v+}^g$ que $\Delta\bar{\tau}_{2q,v+}^{g-d}$, des valeurs proches de celles obtenues par une simulation 1D à géométrie effective R_{eff}^{v+} fixe, ce pour tous les états vibrationnels tels que $v^+ < 4$. Les écarts observés sur les retards d'ionisation sont compris dans les barres d'erreur numérique liée à la détermination de la phase RABBIT, de même que ceux observés sur les rapports de probabilité sont compris dans les barres d'erreur numérique liée à la détermination de l'amplitude RABBIT de la SB.

Il semble donc pertinent de considérer la dynamique d'ionisation à deux photons à géométrie effective R_{eff}^{v+} pour décrire les quantités résolues vibrationnellement liées à l'ionisation de la molécule C.

Pour information, les mesures RABBIT de l'ionisation de la molécule B induisant une dynamique d'élongation sont comparés aux simulations 1D à géométrie effective R_{eff}^{v+} sur la figure IV.7. A l'échelle de variation des retards d'ionisation RABBIT $\Delta\bar{\tau}_{2q,v+}^{g-d}$, il est ici possible de distinguer les différentes quantités vibrationnelles, ce qui n'était pas le cas de l'ionisation à un photon (voir figure III.24. De plus, les rapports de probabilité $\bar{\mathcal{P}}_{(2),v+}^d / \bar{\mathcal{P}}_{(2),v+}^g$ mettent en évidence une structuration vers 9-10 eV (déjà présente sur les résultats à un photon de la figure III.24) qui inverse l'ordre des canaux vibrationnels.

Dans les trois molécules modèle induisant des dynamiques nucléaires liées, la simulation 1D à géométrie effective R_{eff}^{v+} fixée permet d'accéder aux grandeurs résolues vibrationnellement $\Delta\bar{\tau}_{2q,v+}^{g-d}$ et $\bar{\mathcal{P}}_{(2),v+}^d / \bar{\mathcal{P}}_{(2),v+}^g$. Cela légitime donc le fait que la géométrie effective, décrite section b) pour les résultats de l'ionisation à un photon, est aussi pertinente pour décrire les mesures RABBIT et de ce fait la dynamique d'ionisation à deux photons.

Par ailleurs, les valeurs associées aux rapports de probabilité sont très différentes entre les résultats de l'ionisation à un et deux photons obtenus par les calculs TDSE (code de dynamique corrélée vs 1D à géométrie fixe). Il en est de même pour les retards d'ionisation qui exhibent une variation énergétique nettement plus faible que pour les résultats à un photon. Dans ce qui suit, nous allons tenter de fournir une interprétation à cet écart et expliquer les approximations qui peuvent être faite lors du développement de l'élément de matrice de transition à deux photons.

IV.1 Mesures RABBIT de l'ionisation d'une diatomique hétéronucléaire

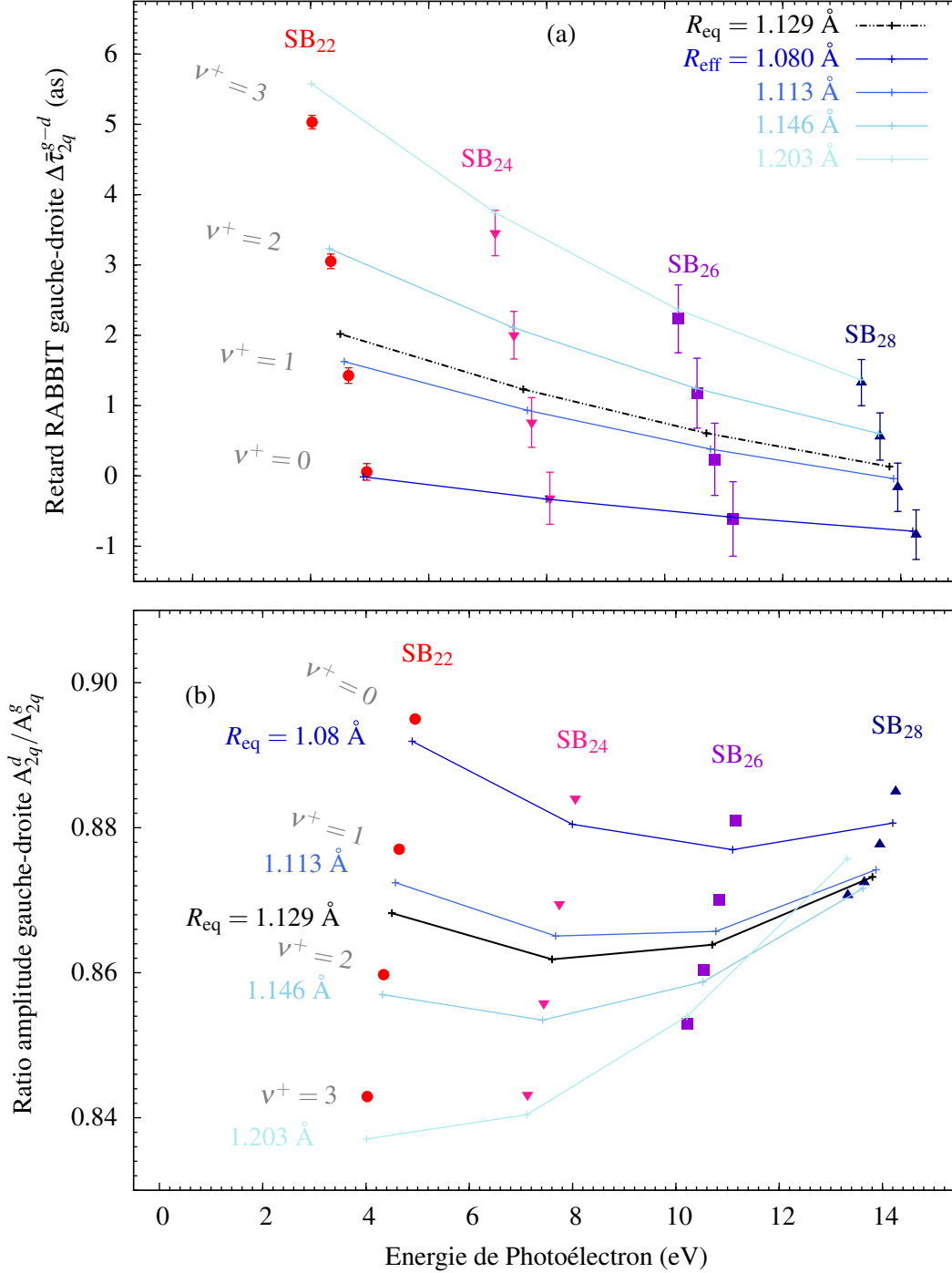


Figure IV.6 – a) Retards d'ionisation gauche-droite à deux photons $\Delta\tau_{2q,\nu^+}^{g-d}$ obtenus par la méthode RABBIT. Les points de couleurs correspondent aux grandeurs résolues vibrationnellement tandis que les points noirs sont issus de simulations 1D à $R_{\text{eff}}^{\nu^+}$ fixe. b) Rapports de probabilité d'ionisation $\mathcal{P}_{(2),\nu^+}^d / \mathcal{P}_{(2),\nu^+}^g$ obtenus par la méthode RABBIT.

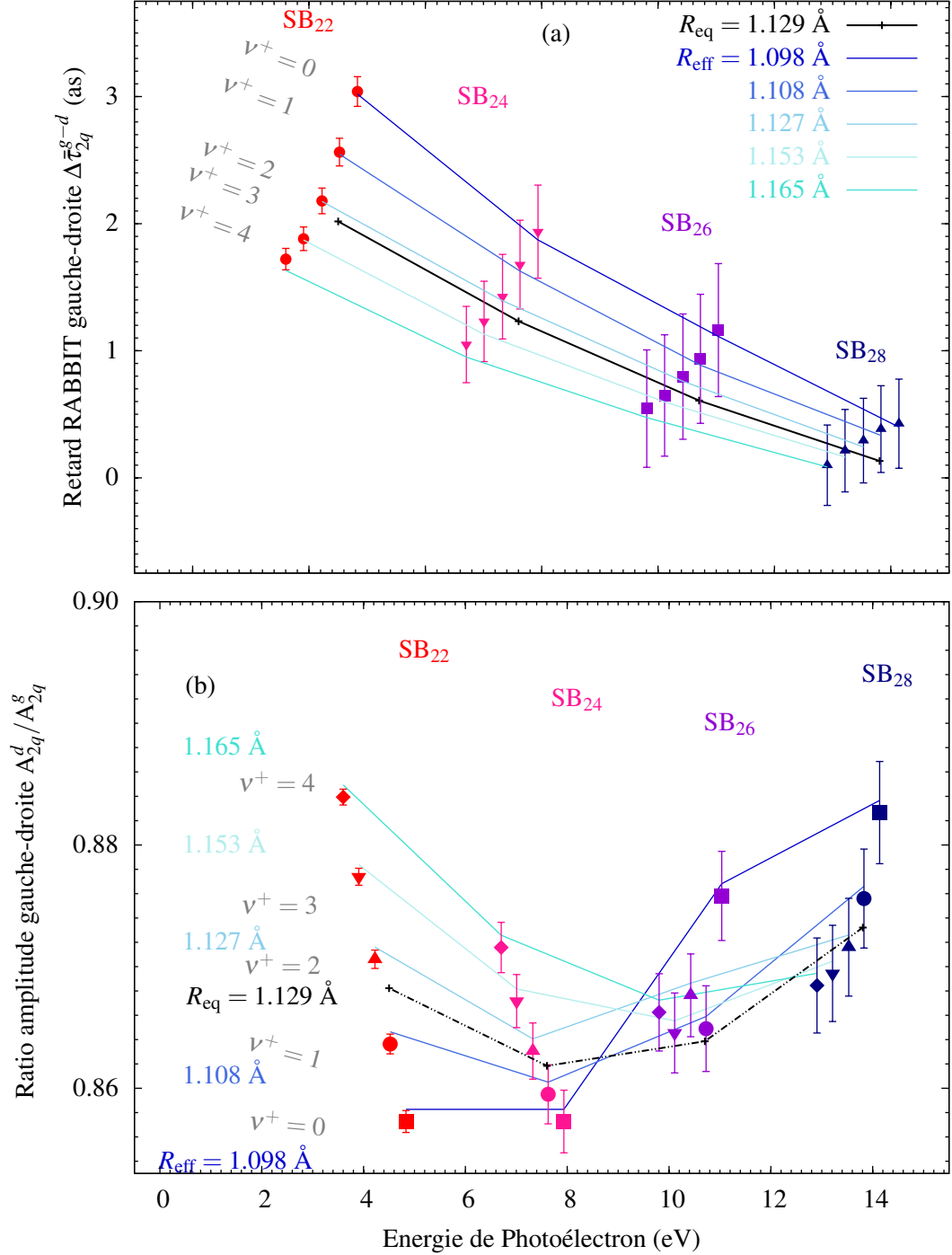


Figure IV.7 – a) Retards d'ionisation gauche-droite à deux photons $\Delta\tau_{2q,v^+}^{g-d}$ obtenus par la méthode RABBIT. Les points de couleurs correspondent aux grandeurs résolues vibrationnellement tandis que les points noirs sont issus de simulations 1D à $R_{\text{eff}}^{v^+}$ fixe. b) Rapports de probabilité d'ionisation $\mathcal{P}_{(2),v^+}^d / \mathcal{P}_{(2),v^+}^g$ obtenus par la méthode RABBIT.

IV.1 Mesures RABBIT de l'ionisation d'une diatomique hétéronucléaire

c) Interprétation des résultats RABBIT :

Les mesures RABBIT de l'ionisation à deux photons des molécules A, B et C, mais aussi du système gelé à géométrie d'équilibre, confirment la présence d'une asymétrie de la dynamique d'ionisation, déjà mise en évidence lors de l'étude de l'ionisation à un photon. Toutefois, le comportement de cette asymétrie, tant au niveau retard d'ionisation $\Delta\tau_{2q,v^+}^{g-d}$ que rapport de probabilité de transition $\bar{\mathcal{P}}_{(2),v^+}^d / \bar{\mathcal{P}}_{(2),v^+}^g$, diffère des quantités à un photon $\Delta\tau_{v^+}^{g-d}$ et $\bar{\mathcal{P}}_{(1),v^+}^d / \bar{\mathcal{P}}_{(1),v^+}^g$. Pour expliquer cette différence, il nous faut considérer le développement de l'élément de matrice à deux photons (voir équation IV.1), qui s'écrit à gauche comme à droite :

$$\mathcal{M}_{(2\pm)}^{g,d}(E) \approx \mathcal{M}_{\text{ion}}^{g,d}(E) \times \mathcal{M}_{cc}^{g,d}(E). \quad (\text{IV.4})$$

Cette approximation suggère que le terme à deux photons ressemble à celui à un photon, ce qui est légitime puisque l'hypothèse de la géométrie effective $R_{\text{eff}}^{v^+}$, déjà valable pour les quantités à un photon (voir équation III.23), peut s'appliquer dans le contexte de l'ionisation à deux photons. Le terme de correction du dipôle $\mathcal{M}_{cc}^{g,d}(E)$ est défini, dans le cadre d'application de [75], indépendant du moment angulaire du photoélectron, et ainsi de sa direction d'émission. Si tel était le cas, cette correction se simplifierait dans les valeurs des retards d'ionisation $\Delta\tau_{2q,v^+}^{g-d}$ de même que dans le rapport de probabilité $\bar{\mathcal{P}}_{(2),v^+}^d / \bar{\mathcal{P}}_{(2),v^+}^g$, et on retrouverait les grandeurs à un photon. Il est de ce fait évident, par l'écart observé à ces grandeurs, que le terme $\mathcal{M}_{cc}^{g,d}(E)$ n'est pas le même de part et d'autre de la molécule dans la gamme énergétique considérée (0-20 eV).

Il nous reste à sonder la dépendance de ce terme avec le nombre quantique v^+ . Pour ce faire, la différence des retards d'ionisations calculés par l'approche dépendant du temps entre les valeurs à un et RABBIT deux photons (correspondant à $\Delta\tau_{cc}^{g-d}(E)$) est comparée pour les différentes molécules modèles, ainsi que pour les canaux vibrationnels associée, sur la figure IV.8. Les résultats en rouge correspondent aux différents canaux vibrationnels associés à la molécule B, tandis que ceux en bleu sont issus de la molécule C. Quelque soit la dynamique nucléaire considérée, ou encore le canal vibrationnel, $\Delta\tau_{cc}^{g-d}(E)$ varie avec la même tendance en fonction de l'énergie, et suit même la courbe trouvée pour l'ionisation du modèle à géométrie d'équilibre gelée (qui fournit les mêmes résultats que pour la molécule A).

Cela justifie le caractère universel de ce terme, qui ne semble être fonction que des facteurs Z_1 et Z_2 du potentiel d'interaction électron-noyaux $V_{Ne}(x, R)$ (responsables du comportement à longue portée). Ainsi, il est possible de retrouver les quantités vibrationnelles liées à l'ionisation à un photon par l'intermédiaire d'une étude à géométrie gelée de l'état électronique. Une fois déterminé le terme d'asymétrie $\Delta\tau_{cc}^{g-d}(E)$ par l'étude du système gelé, les mesures RABBIT de l'ionisation à deux photons suffisent à remonter à la dynamique d'ionisation à un photon.

Par ailleurs, on retrouve ce terme de correction $\Delta\tau_{cc}^{g-d}(E)$ dans toutes les molécules modèles étudiées, laissant penser qu'il est aussi présent dans la molécule D qui se dissocie. Cette dernière demande un trop important temps de calcul (pour obtenir le spectre de photoélectron par FFT) ou une trop grande mémoire vive (pour effectuer le spectre par *window*) pour que les résultats soient convergés. Néanmoins, l'étude de l'ionisation à deux photons de cette molécule D constitue une continuation directe de mon travail et sera réalisée dans un futur proche.

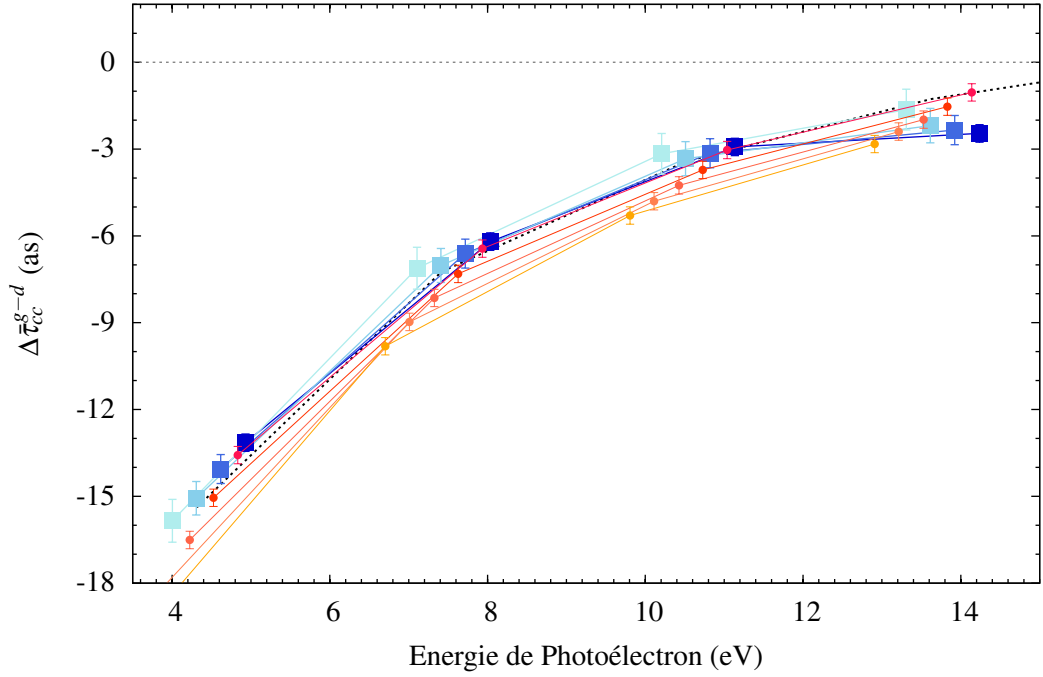


Figure IV.8 – Différence entre les résultats à deux et un photons, ce qui correspond à $\Delta\tau_{cc}^{g-d}(E)$. Plus v^+ augmente, plus le bleu est clair pour la molécule C, et plus le rouge l'est pour la molécule B). Les résultats associés au modèle gelé à R_{eq} sont représentés en pointillé noir.

IV.1.3 Conclusion sur la molécule asymétrique hétéronucléaire

Au cours de cette étude, nous avons sondé la dynamique corrélée photoélectron-noyaux d'une série de molécules modèles basées sur CO. Ces molécules diatomiques ont été pensées avec une asymétrie électronique ($Z_1 = 0.67$, $Z_2 = 0.33$) et de masse ($m_1/m_2 = 20.53/7.47$) bien marquées, de manière à mettre en évidence l'asymétrie gauche-droite dans une molécule diatomique hétéronucléaire.

Les deux observables principales pour quantifier cette asymétrie sont le rapport de probabilité $\mathcal{P}_{ion}^d(E;R)/\mathcal{P}_{ion}^g(E;R)$ et le retard d'ionisation gauche-droite $\Delta\tau_{E,R}^{g-d}$. Ces deux quantités sont directement reliées au moment de transition $\mathcal{M}_{ion}^{g,d}(E)$ vers le continuum, qui dépend des états vibroniques initiaux et finaux du systèmes. Les résultats résolus vibrationnellement (obtenus par TDSE) ont été comparés à une approche d'analyse des états stationnaires, basée sur la détermination de la fonction d'onde sélectionnée par la transition (voir section III.1.2) qui permet de calculer le moment dipolaire associé à l'ionisation ainsi que les retards de diffusion (définis par Wigner [39]) à une énergie E donnée, pour une géométrie R donnée.

L'accord entre les deux approches nous a permis de définir une géométrie effective $R_{eff}^{v^+}$ qui dépend du canal d'ionisation vibrationnel v^+ considéré, et qui satisfait aux conditions énergétiques ($\tilde{I}_p^{v^+} = E_N^+(R_{eff}^{v^+}) - E_0(R_{eff}^{v^+})$) et vibrationnelles ($\mathcal{O}_{v^+}(R)$ centrée en $R_{eff}^{v^+}$). La dynamique d'ionisation vibrationnelle d'une molécule peut donc être retrouvée par l'intermédiaire d'une analyse stationnaire qui nécessite un faible temps de calcul, laissant envisager l'étude de systèmes moléculaires de taille plus conséquente dans un futur proche.

IV.2 Mesures RABBIT de l'ionisation d'une diatomique homonucléaire

La définition de telles géométries restent valables pour la plupart des dynamiques nucléaires considérées, et se retrouve aussi bien dans les résultats de l'ionisation à un et deux photons. Ces derniers trouvent tout leur sens dans les études RABBIT des signaux intégrés. La comparaison entre un et deux photon nous permet d'ailleurs de remonter à la valeur de l'asymétrie du terme de correction dû à l'interaction avec le laser sonde $\Delta\bar{\tau}_{cc}^{g-d}(E)$. Nous allons voir dans la suite comment toutes les interprétations faites dans cette parties sont influencées par l'annihilation de l'asymétrie électronique. Nous pourrions ainsi souligner l'effet de l'asymétrie des masses dans une molécule diatomique.

IV.2 Mesures RABBIT de l'ionisation d'une diatomique homonucléaire

IV.2.1 Molécule A' : pas de dynamique nucléaire effective

Ici encore, nous avons considéré un peigne d'harmoniques impaires, allant de HH₂₁ à HH₃₇ d'intensité 10^{12}W.cm^{-2} , ainsi que le laser IR fondamental associé ($\hbar\omega = 1.608\text{ eV}$) d'intensité $8 \times 10^{10}\text{W.cm}^{-2}$. L'intensité du laser IR est définie de sorte à n'obtenir que les SB (correspondant à $\text{HH}_{2q\pm 1} \pm \hbar\omega$). La durée des impulsions pompe XUV et sonde IR est ajustée afin d'obtenir une faible largeur spectrale ($\tau_L = 76.54\text{ fs}$ donne $\text{FWHM}_E = 0.054\text{ eV}$).

Les résultats issus de la molécule gelée et de la molécule A' (DH) et (H₂) qui n'induit pas de dynamique nucléaire effective sont montrés figure IV.9.

Comme il est attendu pour la molécule gelée, le retard gauche-droite à deux photons $\Delta\bar{\tau}_{2q}^{g-d}$ est nul, ce qui est déjà le cas à un photon (voir figure III.33). Le système est en effet symétrique.

Si on considère maintenant la dynamique nucléaire de la molécule A', on observe toujours une asymétrie. Celle-ci reproduit bien la tendance (du continuum structuré) des résultats à un photon de la figure III.33 et reproduite en pointillé ici, avec un écart témoignant à basse énergie d'un terme de correction non-équivalent de part et d'autre de la molécule $\Delta\bar{\tau}_{cc}^{g-d}$. Cela est cohérent puisque le potentiel ressenti par l'électron n'est plus symétrique, ce qui engendre une asymétrie du $\bar{\tau}_{cc}^{g,d}$. Cette correction est toutefois bien faible en comparaison de la gamme de retard $\Delta\tau_E^{g-d}$ atteint, ce qui permet aux mesures RABBIT de déduire des informations pertinentes sur la dynamique d'ionisation à un photon.

De même, les rapport de probabilité $\bar{\mathcal{P}}_{(2),v+}^d / \bar{\mathcal{P}}_{(2),v+}^g$ sont de tendance comparable aux résultats de l'ionisation à un photon, en diminuant toutefois l'amplitude de l'asymétrie.

IV.2.2 Molécule C' : mesures RABBIT résolues vibrationnellement

De la même manière, les résultats de la molécule C' induisant une dynamique de contraction sont différents à un et deux photons, comme il est visible sur la figure IV.10.

La tendance dans l'évolution du rapport de probabilité d'ionisation à deux photons $\bar{\mathcal{P}}_{(2),v+}^d / \bar{\mathcal{P}}_{(2),v+}^g$ est similaire à celui à photon $\bar{\mathcal{P}}_{(1),v+}^d / \bar{\mathcal{P}}_{(1),v+}^g$ obtenu par les calculs TDSE (figure III.35). De ce fait, on peut réécrire l'élément de matrice à deux photons (décrit dans l'équation IV.4) avec l'approximation que le terme de correction se développe comme un module indépendant de la

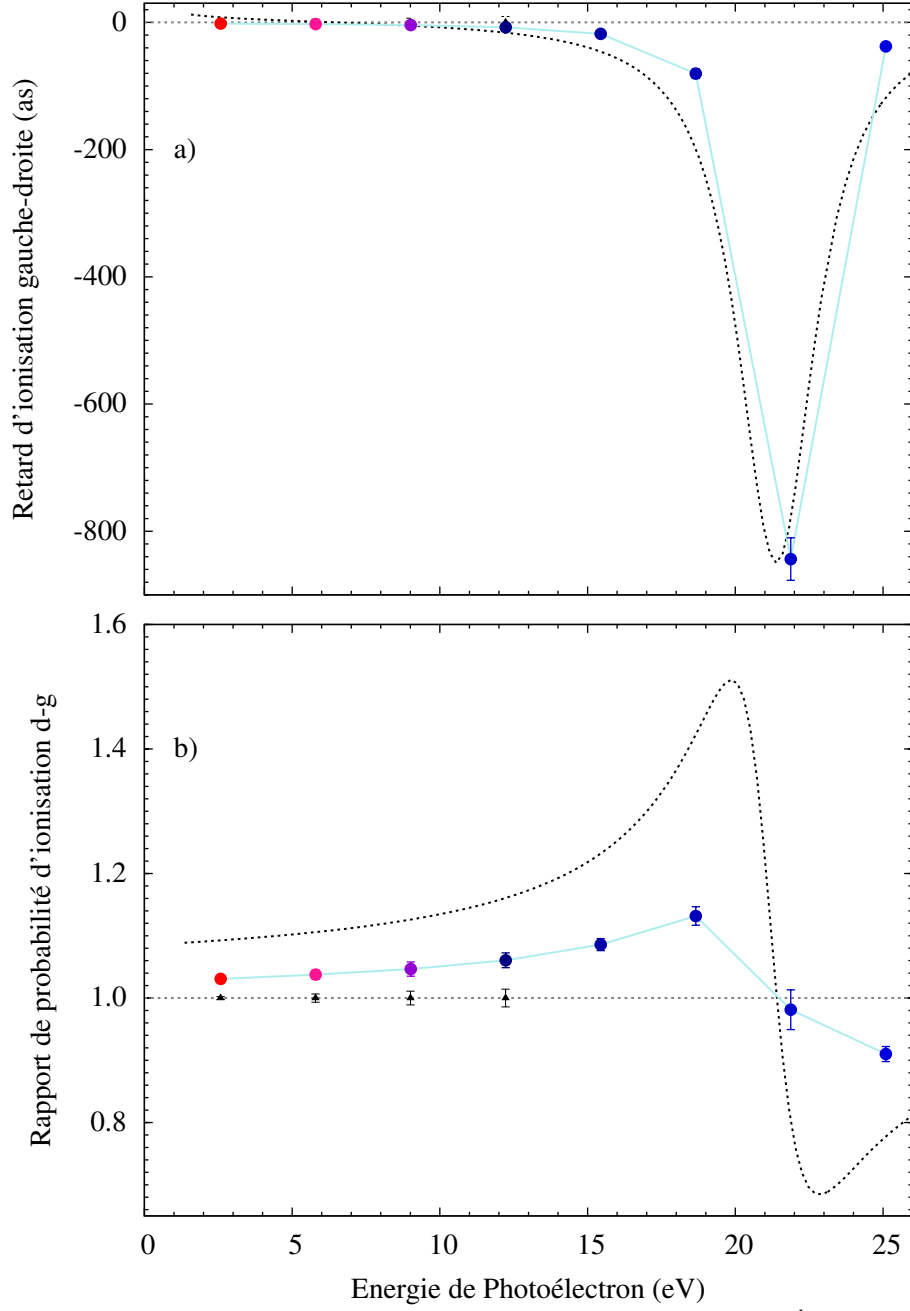


Figure IV.9 – a) Retard d'ionisation gauche-droite à un photon $\Delta\tau_E^{g-d}$ obtenue par AES avec le potentiel effectif de la molécule A' (ligne noire) et deux photons $\Delta\tau_{2q}^{g-d}$ obtenus par extraction des phases RABBIT (symboles). Les triangles hauts noirs correspondent à H₂ et les points colorés à DH. Les barres d'erreur sont celles obtenues par la modélisation de $\bar{I}_{22}^{g,d}$ en fonction de τ_{XUV-IR}/T . b) Rapports de probabilité d'ionisation $\bar{\mathcal{P}}_{(2),v+}^d / \bar{\mathcal{P}}_{(2),v+}^g$ obtenus par la méthode RABBIT. En pointillé noir figurent les résultats à un photon $\Delta\tau_E^{g-d}$ et $\kappa_E^{d/g}$ présenté à la figure III.33.

IV.2 Mesures RABBIT de l'ionisation d'une diatomique homonucléaire

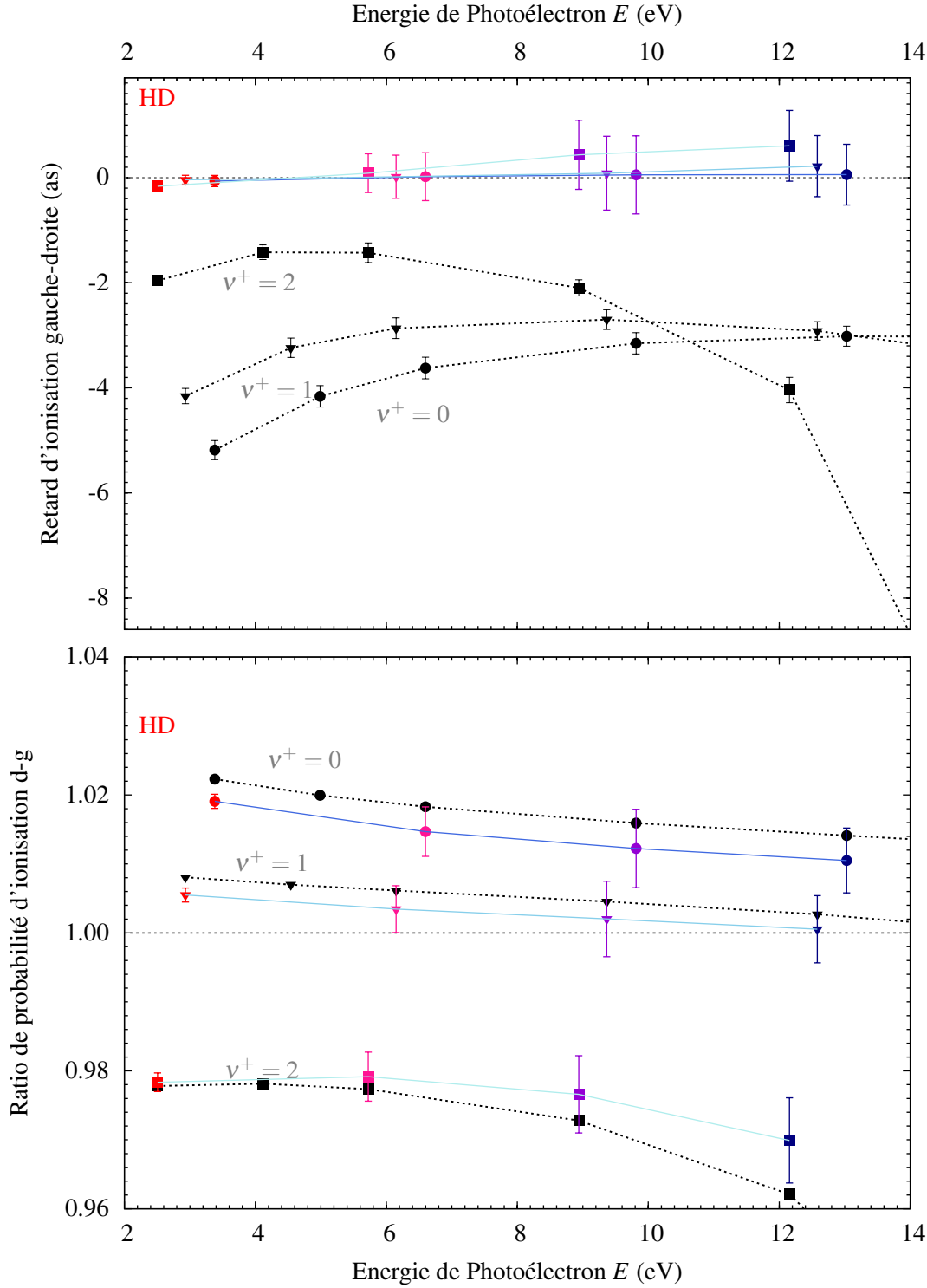


Figure IV.10 – a) Retards d'ionisation gauche-droite à deux photons $\Delta\bar{\tau}_{2q,v^+}^{g-d}$ obtenus par la méthode RABBIT sur la molécule C'(DH). Les points de couleurs correspondent aux grandeurs résolues vibrationnellement à deux photons. Les points noirs représentent les grandeurs à un photon ΔTOF^{g-d} . Chaque symbole correspond à un canal vibrationnel v^+ : $v^+ = 0$ (rond), $v^+ = 1$ (triangle bas), $v^+ = 2$ (carré). b) Rapports de probabilité d'ionisation $\bar{\mathcal{P}}_{(2),v^+}^d / \bar{\mathcal{P}}_{(2),v^+}^g$ obtenus par la méthode RABBIT. En noir est représenté les rapport issus de l'ionisation à un photon $\bar{\mathcal{P}}_{ion}^d / \bar{\mathcal{P}}_{ion}^g$.

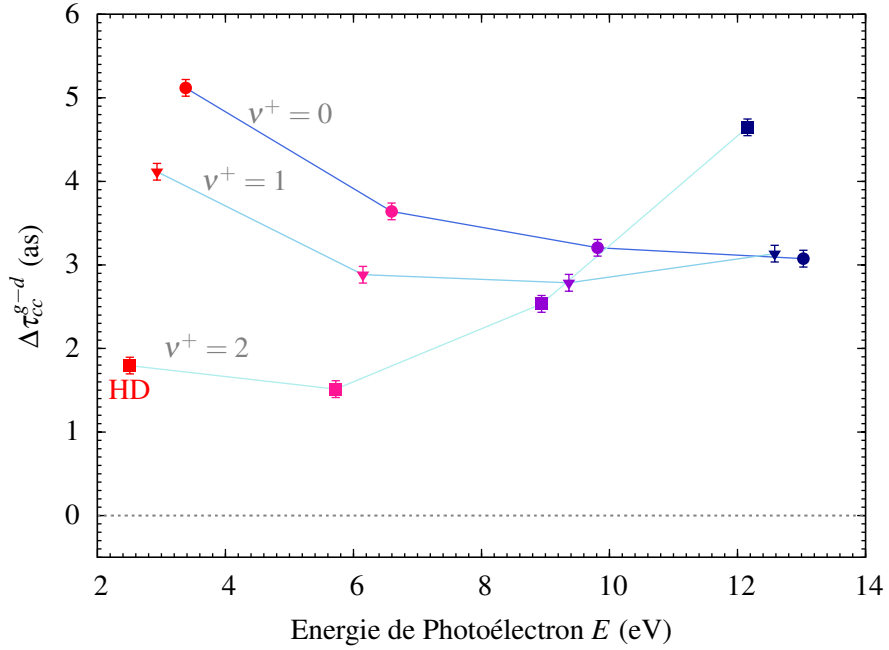


Figure IV.11 – Différence entre les résultats à deux et un photons pour la molécule C' (DH), ce qui correspond à $\Delta\tau_{cc}^{g-d}(v^+, E)$. Chaque symbole correspond à un canal vibrationnel v^+ : $v^+ = 0$ (rond), $v^+ = 1$ (triangle bas), $v^+ = 2$ (carré). Sur la gamme énergétique sondée, cette quantité varie pas avec la dynamique de la molécule et le canal vibrationnel v^+ (plus v^+ augmente, plus le bleu est clair).

direction de propagation et un terme de phase lui qui en dépend :

$$\mathcal{M}_{cc}^{g,d}(E) \approx |\mathcal{M}_{cc}^0(E)| \times e^{-i\phi_{cc}^{g,d}(E)} \quad (\text{IV.5})$$

Par conséquent, le rapport de probabilité d'ionisation à un et deux photons est pratiquement le même, le terme $\mathcal{M}_{cc}^0(E)$ se simplifiant.

En outre, les retards d'ionisation gauche-droite à deux photons $\Delta\tau_{2q,v^+}^{g-d}$ diffèrent bien d'avec l'ionisation à un photon $\Delta\text{TOF}_{v^+}^{g-d}$. Toutefois, les deux résultats ont le même comportement vibrationnel. Pour l'ionisation à un photon, plus v^+ est grand, plus le retard est décalé vers le haut (proche de zéro). A deux photons, ce comportement est aussi observé même si il existe un décalage vers les valeurs positives. Les deux jeux de donnée correspondent par l'intermédiaire d'un terme de correction $\Delta\tau_{cc}^{g-d}$. Cette quantité est tracée en fonction de l'énergie E sur la figure IV.11 pour la molécule C' (DH). On voit ainsi que chaque canal vibrationnel v^+ est affublé d'un terme de correction $\Delta\tau_{cc}^{g-d}(v^+, E)$ propre. Des simulations RABBIT pour les SB supérieurs sont en cours pour voir l'évolution de $\Delta\tau_{cc}^{g-d}(v^+, E)$. Ce terme dépend en effet de l'asymétrie de système, directement relié à l'état vibrationnel considéré. Le terme $\Delta\tau_{cc}^{g-d}(v^+, E)$ n'est donc plus universel dans le cas d'une asymétrie de masse, alors qu'il l'était dans le cas de CO, dont l'asymétrie était dictée par la différence de charge.

IV.3 Synthèse sur l'ionisation à deux photons d'une molécule diatomique

IV.2.3 Conclusion sur l'étude de l'ionisation asymétrique dans HD

Au cours de cette étude, nous avons sondé la dynamique corrélée photoélectron-noyaux d'une molécule modèle basée sur HD. Cette molécule diatomique a été pensée avec une asymétrie de masse ($m_1/m_2 = 1/2$) bien marquée, de manière à mettre l'accent sur cet effet indépendamment de l'asymétrie électronique. Les deux observables principales pour quantifier cette asymétrie sont une fois encore le ratio des probabilités d'ionisation $\bar{\mathcal{P}}_{ion}^d(E)/\bar{\mathcal{P}}_{ion}^g(E)$ et le retard d'ionisation gauche-droite ΔTOF^{g-d} .

Contrairement à CO, aucune différence de ces quantités n'est observée dans le cas d'une molécule gelée à géométrie d'équilibre. L'asymétrie apparaît uniquement si on considère la dynamique corrélée électron-noyaux, ce quelque soit le mouvement nucléaire impliqué. En effet, les noyaux étant léger dans ce cas, l'importante élongation radiale du paquet d'onde vibrationnel va influencer sur la forme du potentiel ressenti par le photoélectron. Ce dernier perçoit ainsi une asymétrie dû à la différence de masse des noyaux dans la molécule.

Plus encore, aucune géométrie effective ne peut être identifiée pour les canaux vibrationnels, mais l'approche AES, en utilisant le potentiel effectif moyen $\langle \chi_0 | \hat{V}_{Ne} | \chi_{v^+} \rangle(x)$, permet de rendre compte de ce comportement anisotrope dans la molécule A' n'induisant pas de dynamique nucléaire effective. Les travaux continuent sur ce système dans le but de valider l'approche du potentiel effectif pour la molécule C' (contraction).

Par ailleurs, les études RABBIT révèlent une fois encore l'influence du terme $\Delta\bar{\tau}_{cc}^{g-d}(v^+, E)$ sur les retards d'ionisation. Ce terme n'est plus trouvé universel et indépendant du canal vibrationnel v^+ , puisque l'asymétrie même du potentiel d'interaction électron-noyaux est dépendante de ce canal. Néanmoins, le module du terme de correction du dipôle d'ionisation peut être considéré ici comme isotrope, ce qui permet la correspondance des rapports de probabilité à un et deux photons.

IV.3 Synthèse sur l'ionisation à deux photons d'une molécule diatomique

Tout comme il a été mis en évidence dans le chapitre III pour l'ionisation à un photon, les mesures d'ionisation à deux photons, au travers de la méthode RABBIT, valident elles aussi l'hypothèse des géométries effectives. Ces quantités accessibles expérimentalement peuvent donc permettre de remonter aux grandeurs à un photon, par l'intermédiaire du terme de correction $\Delta\bar{\tau}_{cc}^{g-d}(E)$. Ce dernier est en effet, toujours dans le cadre d'une asymétrie électronique, indépendant de la dynamique nucléaire considérée. Une détermination théorique à dynamique nucléaire nulle est donc envisageable, ce pour appliquer aux réelles valeurs expérimentales. Un tel protocole n'est pas applicable pour des systèmes moléculaires sujet à une asymétrie de masse prononcée. Dans ce cas, $\Delta\bar{\tau}_{cc}^{g-d}(E, v^+)$ dépend du canal vibrationnel d'ionisation v^+ considéré, l'asymétrie du système elle-même en étant facteur. Peu d'astuces peuvent ainsi être utilisées et il semble falloir considérer l'étude complète du système

Les interprétations et hypothèses développées lors de ce chapitre sont bien entendues à appliquer dans le cas d'un système possédant un continuum d'ionisation non structuré dans la gamme énergétique étudiée. Les corrélations électroniques sont bel et bien négligées dans

Chapitre IV. Etude RABBIT de l'ionisation des molécules diatomiques

ce chapitre, ce qui permet de considérer le photoélectron indépendant des autres, et d'explorer l'effet des corrélations vibroniques sur sa dynamique. Nous allons voir dans le chapitre [V](#), qui se focalise sur la construction temporelle de résonances de Fano, des cas où la dynamique d'ionisation est dominée par la présence de corrélations électroniques, autrement appelées interactions de configuration.

IV.3 Synthèse sur l'ionisation à deux photons d'une molécule diatomique

Chapitre V

Dynamique d'ionisation autour d'une résonance de Fano : corrélations électroniques

Dans les systèmes polyélectroniques, la présence d'états **métastables** au dessus du continuum d'ionisation est une conséquence des **corrélations électroniques**. En effet, ces états (fortement) excités se vident spontanément dans le continuum sur une échelle de temps caractérisée par une durée de vie. Ce transfert spontané est gouverné par la corrélation électronique, la signature de tels états prenant la forme de résonances dans les spectres d'absorption (et de photoémission) avec des raies asymétriques caractéristiques. Dans les années 1960, Herman Feshbach et surtout Ugo Fano ont établi le formalisme associé à ces états autoionisants et fourni un modèle permettant de décrire l'amplitude et la phase du spectre de photoélectron en présence de tels états [58, 59] (voir chapitre 1.4.2). La question de la construction temporelle de ce profil n'était à ce moment là pas soulevée, la seule analyse temporelle qualitative présentée jusqu'alors relevant de la durée de vie.

Depuis lors, les sources de rayonnement ont évolué et il est devenu possible d'obtenir des impulsions lumineuses de durée inférieure ou égale à la femtoseconde [13]. Cette spectroscopie ultrarapide a ouvert la voie à l'étude dans le domaine temporel de dynamiques électroniques, comme l'étude théorique dans le Néon [118, 119] ou encore la mesure expérimentale dans le Krypton [30] de durée de vie d'un état de coeur se désexcitant par effet Auger. Les auteurs de [30] ont ainsi pu suivre en **temps réel** le déclin par effet Auger et mettre en évidence un temps de vie de 7.9 fs pour cet état, valeur en parfait accord avec les données spectroscopiques référencées. C'est en 2005 que les premières études théoriques de l'application de ces impulsions ultracourtes au suivi de la dynamique temporelle complète de photoionisation dans les systèmes atomiques ont été réalisées [35]. La contribution des deux voies d'ionisation (**directe** et **autoionisation**) en fonction du temps, ainsi que leur **interférences**, ont été mises en évidence dans une transition modèle liée à la résonance géante $4d$ présente dans les lanthanides [120]. D'autres résonances dans le Beryllium [121] ont été prises pour exemple dans le but de développer un modèle théorique de suivi temporel du processus d'autoionisation. Mais le système sans doute le plus étudié à la fois pour sa simplicité et ses propriétés autoionisantes

V.1 Dynamique d'ionisation à un photon en présence d'une résonance de Fano

est l'ensemble des états doublement excités 1P de l'hélium (correspondant à la configuration $2s2p$), qui se situent au dessus du seuil de première ionisation [55].

D'un point de vue **théorique**, les auteurs de [36] ont décrit un modèle analytique basé sur la théorie des perturbations qui vise à reproduire le comportement temporel du taux d'ionisation décrit dans [35]. En outre, de nombreuses études ont validé ce modèle [122, 123, 124, 125, 126].

Pour accéder **expérimentalement** à la dynamique de ces **processus corrélés** fondamentaux à un niveau de détail inégalé, deux approches ont récemment été développées, basée sur l'absorption transitoire [127, 128, 129] et la spectroscopie de photoélectron par *Rainbow RABBIT* [27, 130]. Comme explicité dans le chapitre I, la méthode RABBIT et ses dérivées impliquent des grandeurs liées à l'ionisation à deux photons, qui ne sont pas toujours directement comparables aux quantités à un photon [131, 132, 130]. Au cours de cette thèse, nous avons tenté de mettre en évidence les effets induits par le laser sonde, du fait de sa durée d'impulsion finie [76], ou encore de la modification des contributions relatives des deux voies d'ionisation [129, 133, 134, 135].

Dans une première partie, nous résumerons le formalisme des grandeurs associées à la dynamique d'ionisation autour d'une résonance de Fano. Ensuite, nous introduirons la **conjecture** effectuée dans [27] pour reconstruire, à partir des amplitudes spectrales mesurées par interférométrie, les observables réelles (spectre de photoélectron et taux d'ionisation) qui ne sont pas mesurables directement. Nous comparerons par une approche numérique ces jeux de grandeurs sur différents systèmes modèles dont un qui s'apparente à l'atome d'hélium, avec la liberté de placer une résonance loin ou proche du seuil d'ionisation, ce qui permettra de tester la conjecture.

Dans une deuxième partie, les résultats issus de l'ionisation à un photon seront confrontés aux quantités à deux photons accessibles par des mesures interférométriques. Nous verrons ainsi dans quelles circonstances les mesures *Rainbow RABBIT* fournissent une réplique de la dynamique complète d'ionisation à un photon au travers d'une résonance de Fano, et si il est possible de jouer sur les caractéristiques des impulsions pour contrôler cette dynamique.

V.1 Dynamique d'ionisation à un photon en présence d'une résonance de Fano

Dans cette partie, les différents modèles théoriques issus de la littérature, qui décrivent la construction d'un profil de Fano lors de l'ionisation à un photon, sont unifiés au travers d'un travail effectué par notre groupe. Cette analyse théorique a pour but de définir rigoureusement le cadre de validité de la **conjecture** faite dans [27], qui utilise **l'amplitude complexe** du spectre de photoélectron pour effectuer la reconstruction temporelle du profil de Fano. La conjecture basée sur l'amplitude complexe sera ensuite comparée à des simulations TDSE impliquant plusieurs voies d'ionisation couplées [utilisant le modèle défini dans le chapitre II.2.3 a)]. Nous sommes en effet en mesure d'effectuer des simulations d'interaction à un photon XUV aussi bien que des mesures RABBIT sur des systèmes aux caractéristiques ajustables, qui serviront de référence pour valider ou non l'approche théorique développée.

V.1.1 Interprétation de l'amplitude spectrale dans le domaine temporel

Dans la première expérience *Rainbow RABBIT* effectuée sur He ($2s2p$) au CEA Saclay [27], antérieure à ma thèse et à laquelle mon groupe a contribué, il a été fait l'hypothèse que la dynamique complète de photoémission en présence d'un état autoionisant pouvait être retrouvée à partir de l'amplitude spectrale complexe $\mathcal{R}_E$ accessible expérimentalement au travers de mesures *Rainbow RABBIT*. Dans la continuation de ce projet, nous nous intéressons à l'interprétation de l'amplitude spectrale dans le domaine temporel, et au sens physique attribué dans [27] à sa transformée de Fourier :

$$R(t) := \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{R}_E e^{-iEt} dE. \quad (\text{V.1})$$

En mécanique quantique, le passage du domaine spectral au domaine temporel (et vice-versa) par application de la transformée de Fourier est particulièrement adaptée aux fonctions d'onde, comme l'impose l'équation de Schrödinger dépendant du temps. Cependant, l'interprétation de la TF des amplitudes spectrales (équation V.1) n'est pas garantie par les premiers principes de la mécanique quantique. Nous allons voir dans la suite dans quelles conditions la grandeur $R(t)$ (définie dans l'équation V.1) contient de l'information physique sur la dynamique d'ionisation en présence d'une résonance de Fano.

a) Formalisme de Fano

L'amplitude spectrale $\mathcal{R}_E$ est définie en utilisant le développement de Fano-Feshbach [59, 58]. Dans ce formalisme, l'état propre du système à l'énergie E au voisinage de la résonance, prend la forme (déjà détaillée dans l'équation I.19) :

$$|\Psi_E\rangle = a|\phi_a\rangle + \int dE' b_{E'}|E'\rangle$$

où $|\phi_a\rangle$ est l'état autoionisant (typiquement l'état doublement excité $2s2p$ dans He), et les états $|\Psi_{E'}\rangle$ correspondent aux composantes du continuum non-pertubé par la résonance, normalisés sur l'échelle en énergie. Sous l'effet de l'interaction de configuration, la population présente dans l'état $|\phi_a\rangle$ est transférée vers le continuum, dans un laps de temps dicté par la durée de vie de la résonance $\tau_r = 1/\Gamma_r$. Comme détaillé dans le chapitre I.4.2, ce formalisme permet d'exprimer l'amplitude d'ionisation sous la forme (équation I.21) :

$$\mathcal{R}_E = F(\omega)d_E \tilde{R}(\varepsilon, q) = F(\omega)d_E \frac{q + \varepsilon}{\varepsilon + i} \quad (\text{V.2})$$

avec $\varepsilon = 2(E - E_r)/\Gamma$ et q le paramètre de Fano (voir chapitre I.4.2 pour plus de détails). Contrairement à I.21, cette expression tient compte du profil spectral de l'impulsion à la fréquence $\omega = E + I_p$, qui s'exprime comme la transformée de Fourier de l'amplitude temporelle

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{E}(t) e^{i\omega t} dt, \quad (\text{V.3})$$

V.1 Dynamique d'ionisation à un photon en présence d'une résonance de Fano

et de d_e caractérisant l'amplitude d'ionisation directe à partir de l'état fondamental vers l'état $|E\rangle$:

$$d_E = \langle E | \hat{\mathbf{d}} | \psi_0 \rangle \quad (\text{V.4})$$

Nous avons vu dans le chapitre I.4.2 que la phase de $\mathcal{R}_E$ présente de fortes variations dans une région de $\sim \Gamma_r$ autour de l'énergie de la résonance E_r , avec un premier saut abrupt de π à $\varepsilon = -q$ lorsque $\mathcal{R}_E$ s'annule et change de signe, et un autre plus lisse, centré sur E_r , qui correspond à l'annulation de la partie réelle du dénominateur $\varepsilon + i$ (voir figure I.6). Cette phase, au travers de ses variations spectrales, contient toutes les informations relatives à la dynamique de photoémission, et plus particulièrement celles relatives aux interférences entre les deux chemins (ionisation directe et autoionisation) qui mènent au même état final.

La dérivation, détaillée dans le chapitre I.4.2, s'obtient en faisant l'approximation que d_E est constant dans une région de quelques Γ_r autour de la position de la résonance, ce qui est légitime dans la très grande majorité des cas, comme le confirme l'efficacité de l'équation V.2 à modéliser les résonances dans des systèmes divers et variés [136]. Cette approximation sera donc reprise dans le raisonnement qui suit pour établir la conjecture présentée dans l'étude expérimentale [27].

b) Interprétation physique de l'amplitude temporelle

Dans [27], il est conjecturé que l'amplitude temporelle $R(t)$ (définie dans l'équation V.1) est reliée au spectre de photoélectron qui se construit dans le temps $P(E, t)$ par

$$P(E, t) = \frac{1}{(2\pi)^2} \left| \int_{-\infty}^t R(t') e^{iEt'} dt' \right|^2. \quad (\text{V.5})$$

Ainsi, il est aussi possible de relier $R(t)$ au taux d'ionisation $\mathcal{J}(t)$ en utilisant la relation :

$$\mathcal{J}(t) = \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{+\infty} P(E, t) dE \quad (\text{V.6})$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \int_{-\infty}^t R(t') e^{iEt'} dt' \right|^2 dE \quad (\text{V.7})$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^t [R(t')]^* R(t'') \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} [e^{iE(t''-t')}] dE}_{\delta(t''-t')} dt' dt'' \quad (\text{V.8})$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^t |R(t')|^2 dt'. \quad (\text{V.9})$$

Ainsi, on trouve :

$$\mathcal{J}(t) = \frac{1}{4\pi^2} |R(t)|^2. \quad (\text{V.10})$$

Dans la suite, nous allons établir dans quelles conditions les expressions des observables $P(E, t)$ et $\mathcal{J}(t)$ à partir de $R(t)$ (V.10 et V.5) sont valables. Plus particulièrement, les grandeurs à relier au cours de ce développement s'expriment à partir de la transformée de Fourier Limitée (TFL) de $R(t)$:

$$\mathcal{T}(E, t) := \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^t R(t') e^{iEt'} dt' \quad (\text{V.11})$$

c) Evolution temporelle du paquet d'ondes ionisé

L'évolution temporelle exacte du paquet d'ondes ionisé $|\psi(t)\rangle$ est donnée par la projection du paquet d'ondes total sur les états $|E\rangle$ représentant la composante “continuum” au voisinage de la résonance :

$$|\psi(t)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} c_E(t) |E\rangle e^{-iEt} dE. \quad (\text{V.12})$$

L'expression des coefficients $c_E(t)$ est dérivée dans [36] en s'appuyant sur la théorie des perturbations :

$$c_E(t) = \frac{d_E}{i} \left[G(E, t) \frac{(q + \varepsilon)}{(\varepsilon + i)} - G(E_R - i\frac{\Gamma_r}{2}, t) \frac{(q - i)}{(\varepsilon + i)} e^{i\varepsilon\frac{\Gamma_r}{2}t} e^{-\frac{\Gamma_r}{2}t} \right], \quad (\text{V.13})$$

impliquant la transformée de Fourier Limitée

$$G(E, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^t \mathcal{E}(t') e^{i(E+I_p)t'} dt' \quad (\text{V.14})$$

de l'amplitude temporelle du champ

$$\mathcal{E}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (\text{V.15})$$

Les expressions V.13 et V.2 permettent de vérifier que les amplitudes spectrales $\mathcal{R}_E$ sont proportionnelles aux valeurs asymptotiques de $c_E(t)$,

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} c_E(t) = \frac{1}{i} \mathcal{R}_E. \quad (\text{V.16})$$

Le “spectre de photoélectrons” à un instant t donnée est de ce fait donné par :

$$P(E, t) = |c_E(t)|^2. \quad (\text{V.17})$$

Il est intéressant de remarquer que l'autoionisation induite par une impulsion ultrabrève [une impulsion $\delta(t)$] a déjà été étudiée dans [126, 121], en considérant implicitement la conjecture V.10. L'expression des coefficients dépendant du temps trouvée par les auteurs de ces articles est en accord avec l'équation V.13, dans la limite $\mathcal{E}(t) \rightarrow \delta(t)$.

V.1 Dynamique d'ionisation à un photon en présence d'une résonance de Fano

d) Dérivation de l'amplitude temporelle

L'idée de cette section est de dériver l'expression de $\mathcal{F}(E, t)$ pour pouvoir la comparer à l'équation V.13. Si on suppose que $d_E = d_{\bar{E}}$ est constant (avec $\bar{E} = E_0 + \omega_{\text{XUV}}$), ce qui constitue une hypothèse centrale mais largement validée du développement de Fano [59], l'amplitude temporelle $R(t)$ associée à $\mathcal{R}_E$ vérifie :

$$R(t) \times \frac{1}{d_{\bar{E}}} = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega) \frac{q + \varepsilon}{\varepsilon + i} e^{-iEt} dE \quad (\text{V.18})$$

$$= \mathcal{E}(t) e^{I_p t} + (q - i) \frac{\Gamma}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{F(\omega)}{\omega - \omega_r + i \frac{\Gamma_r}{2}} e^{-i(\omega - I_p)t} d\omega. \quad (\text{V.19})$$

Il s'ensuit que la transformée de Fourier limitée de $R(t)$ donne :

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(E, t) \times \frac{1}{d_{\bar{E}}} &= G(E, t) + (q - i) \frac{\Gamma}{2} \int_{\omega' = -\infty}^{+\infty} \frac{F(\omega')}{\omega' - \omega_r + i \frac{\Gamma_r}{2}} \frac{1}{2\pi} \int_{t' = -\infty}^t e^{i(\omega - \omega')t'} dt' d\omega' \\ &= G(E, t) - (q - i) \frac{\Gamma_r}{2} \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{F(\omega')}{(\omega' - \omega_r + i \frac{\Gamma_r}{2})} \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \frac{[e^{i(\omega - \omega')t} - e^{i(\omega - \omega')t_0}]}{(\omega' - \omega)} d\omega'. \end{aligned} \quad (\text{V.20})$$

L'idée est ensuite de faire apparaître $G(E, t)$ dans le deuxième terme, comme c'est le cas dans l'expression de $c_E(t)$ V.13. Pour ce faire, il faut réinjecter le profil temporel de l'impulsion $\mathcal{E}(t)$:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(E, t) \times \frac{1}{d_{\bar{E}}} &= G(E, t) - (q - i) \frac{\Gamma}{2} \frac{i}{2\pi} \int_{\omega' = -\infty}^{+\infty} \frac{(2\pi)^{-1} \int_{t' = -\infty}^{+\infty} \mathcal{E}(t') e^{i\omega' t'} dt'}{(\omega' - \omega_r + i \frac{\Gamma_r}{2})} \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \frac{[e^{i(\omega - \omega')t} - e^{i(\omega - \omega')t_0}]}{(\omega' - \omega)} d\omega' \\ &= G(E, t) - (q - i) \frac{\Gamma}{2} \frac{i}{(2\pi)^2} \int_{t' = -\infty}^{+\infty} \mathcal{E}(t') \left[e^{i\omega t} J(t' - t) - \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} e^{i\omega t_0} J(t' - t_0) \right] dt' \end{aligned} \quad (\text{V.21})$$

où on a introduit

$$J(\tau) := \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i\omega' \tau}}{(\omega' - \omega_r + i \frac{\Gamma_r}{2})(\omega' - \omega)} d\omega'. \quad (\text{V.22})$$

Une intégration de contour donne (voir annexe A.9)

$$e^{i\omega t} J(t' - t) = -2\pi i e^{i\omega t} [1 - \theta(t' - t)] \left[\frac{e^{i(\omega_r - i \frac{\Gamma_r}{2})(t' - t)}}{\omega - \omega_r + i \frac{\Gamma_r}{2}} - \frac{e^{i\omega(t' - t)}}{\omega - \omega_r + i \frac{\Gamma_r}{2}} \right] \quad (\text{V.23})$$

et

$$\lim_{t_0 \rightarrow -\infty} e^{i\omega t_0} J(t' - t_0) = 0. \quad (\text{V.24})$$

Ainsi,

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(E, t) \times \frac{1}{d_{\bar{E}}} &= G(E, t) - \frac{(q - i)}{(\varepsilon + i)} \frac{1}{2\pi} \left[e^{i(\omega - \omega_r + i \frac{\Gamma_r}{2})t} \int_{t' = -\infty}^t \mathcal{E}(t') e^{i(\omega_r - i \frac{\Gamma_r}{2})t'} dt' - \int_{t' = -\infty}^t \mathcal{E}(t') e^{i\omega t'} dt' \right] \\ &= G(E, t) - \frac{(q - i)}{(\varepsilon + i)} \left[e^{i\varepsilon \frac{\Gamma_r}{2} t} e^{-\frac{\Gamma_r}{2} t} G(E_r - i \frac{\Gamma_r}{2}, t) - G(E, t) \right]. \end{aligned} \quad (\text{V.25})$$

Finalement, on obtient donc

$$\mathcal{F}(E, t) = d_E \left[\frac{(\varepsilon + q)}{(\varepsilon + i)} G(E, t) - \frac{(q - i)}{(\varepsilon + i)} e^{i\varepsilon \frac{\Gamma_r}{2} t} e^{-\frac{\Gamma_r}{2} t} G(E_r - i\frac{\Gamma_r}{2}, t) \right]. \quad (\text{V.26})$$

qui correspond, selon l'équation V.13, à

$$\mathcal{F}(E, t) = ic_E(t). \quad (\text{V.27})$$

Prendre le module au carré de cette égalité ramène ainsi à l'équation V.5. En annexe A.10, une approche plus générale est détaillée pour identifier les conditions dans lesquelles une telle égalité est satisfaite, cela au delà du cas d'une résonance de Fano. Il est trouvé qu'une condition nécessaire et suffisante pour satisfaire l'équation V.27 est

$$\frac{\partial}{\partial E} [\dot{c}_E(t') e^{-iEt}] = 0. \quad (\text{V.28})$$

Il est intéressant de remarquer que les coefficients définis dans l'équation V.13 satisfont cette condition.

Nous allons tester au travers de simulations numériques sur quelques atomes modèles, où $d_E = cste$ n'est pas rigoureusement vérifié, si la conjecture V.10 reste satisfaite, ce qui implique par la même occasion l'égalité V.5. Nous allons étudier comment se manifestent les écarts entre $P(E, t)$ (issu des simulations TDSE sans approximation sur d_E) et $|\mathcal{F}(E, t)|^2$ (obtenu par transformée de Fourier limitée de l'amplitude $R(t)$).

V.1.2 Construction temporelle du profil de Fano obtenu par la TDSE

Au travers de plusieurs atomes modèles possédant des résonances autoionisantes [le modèle impliquant plusieurs voies d'ionisation couplées est explicité dans le chapitre II.2.3 a)], nous avons pour objectif de confronter les résultats analytiques développés ci-dessus, permettant de suivre l'évolution temporelle de la formation d'un profil de Fano dans le spectre de photoélectron (à l'aide de $|\mathcal{F}(E, t)|^2$), à des simulations numériques reposant sur la résolution de la TDSE.

Dans le chapitre II.3.2 c), nous avons détaillé la méthode de l'opérateur fenêtre qui permet d'obtenir le spectre en énergie de la fonction d'onde $|\Psi(t)\rangle$ obtenue par résolution de la TDSE. Cette méthode va nous permettre, dans le cas de deux canaux d'ionisation couplés, d'étudier les variations de ce spectre en fonction du temps.

Pour rappel, le modèle à deux canaux d'ionisation a (représentant le canal résonant) et b (représentant le canal direct) couplés, déjà décrit dans le chapitre II.2.3 a), permet de partitionner la fonction d'onde totale sur ces différents canaux :

$$|\Psi(t)\rangle = \underbrace{c_{a,0}(t)|\Phi_{a,0}\rangle + c_{a,r}(t)|\Phi_{a,r}\rangle}_{|\Psi_a(t)\rangle} + \underbrace{c_{b,0}(t)|\Phi_{b,0}\rangle + \int dE' c_{b,E'}(t)|\phi_{b,E'}\rangle}_{|\Psi_b(t)\rangle} \quad (\text{V.29})$$

L'état initial possède ainsi une contribution sur chaque canal. La matrice de l'hamiltonien $\hat{H}$ associé à la dynamique couplée dans la base constituée par les deux canaux d'ionisation peut se mettre par bloc sous la forme :

$$\begin{pmatrix} \hat{\mathbf{H}}_a(x, R, t) & \hat{\mathbf{V}}_c(x) \\ \hat{\mathbf{V}}_c(x) & \hat{\mathbf{H}}_b(x, R, t) \end{pmatrix} \quad (\text{V.30})$$

V.1 Dynamique d'ionisation à un photon en présence d'une résonance de Fano

Le terme $\hat{V}_c(x)$ couple les fonctions $|\Psi_a(t)\rangle$ et $|\Psi_b(t)\rangle$ dans une gamme spatiale réduite et centrée sur l'origine des potentiels $V_a(x)$ et $V_b(x)$. Par ailleurs, le couplage est appliqué à chaque pas de propagation après filtrage en énergie de la fonction d'onde [voir section II.2.3 b)], ce qui garantit l'application de $\hat{V}_c(x)$ uniquement dans la zone énergétique proche de la résonance, c'est-à-dire impliquant l'état résonant $|\Phi_{a,r}\rangle$ et les états du continuum $|\phi_{b,E}\rangle$ d'énergie proche de E_r .

La figure V.1 résume le modèle utilisé et décrit le système atomique étudié dans cette première étude, qui possède une résonance à $E_r = 35.468$ eV au dessus du seuil d'ionisation ($I_p = 24.586$ eV). Ce système décrit les atomes *A* et *B* détaillés dans la suite.

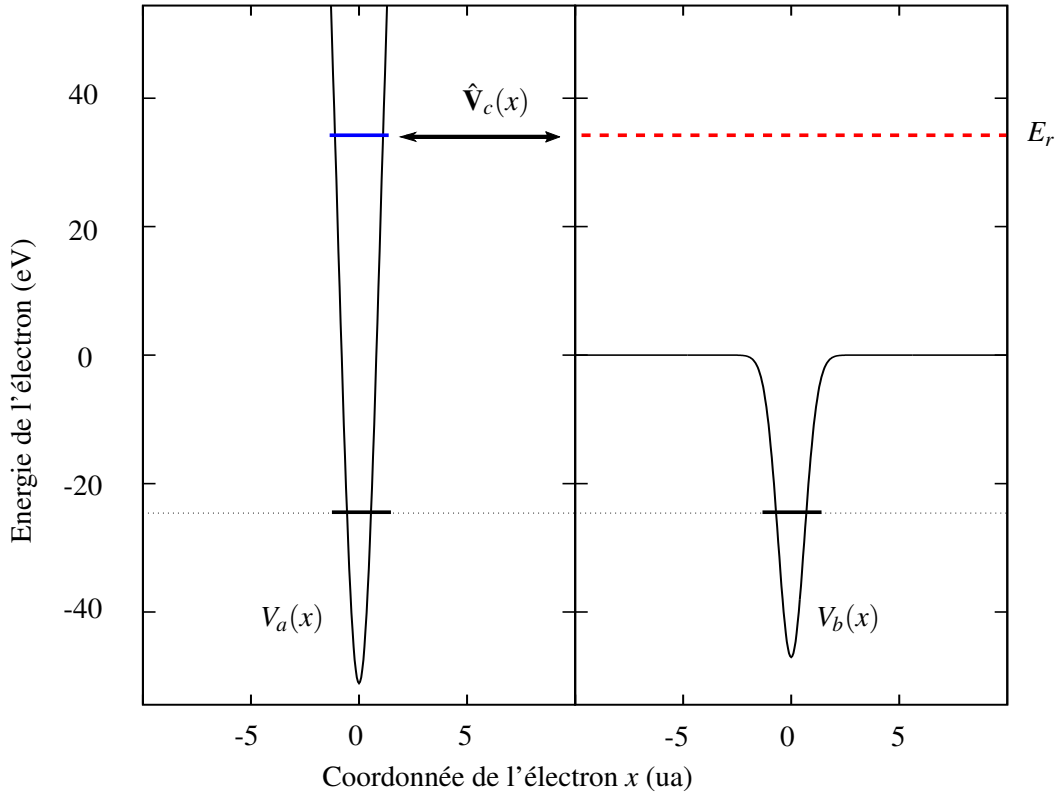


Figure V.1 – Potentiel d'interaction électron-noyau pour deux voies d'ionisation : à droite la voie d'ionisation directe $|\Psi_b(t)\rangle$ et à gauche la voie résonante associée à l'autoionisation $|\Psi_a(t)\rangle$. Ces deux voies sont couplées par un terme $\hat{V}_c(x)$ d'extension spatiale limitée autour de l'origine $x = 0$, et n'est appliqué que dans la zone énergétique autour de la résonance. Ce système décrit les atomes *A* et *B* détaillés dans la suite.

On étudie d'abord pour illustration l'ionisation de ce système atomique par une impulsion de durée $\tau_{\text{XUV}} = 2.04$ fs (30 cycles), de fréquence $\omega_{\text{XUV}} = 60.33$ eV (correspondant à l'harmonique 39 d'un laser de fréquence $\hbar\omega_{\text{IR}} = 1.5469$ eV) et d'intensité $I_{\text{XUV}} = 3.5 \cdot 10^{10}$ W.cm⁻², c'est-à-dire dans le régime perturbatif de l'ionisation à un photon.

Dans ce qui suit, nous allons voir que la méthode décrite dans le chapitre II.3.2 c) est adaptée au calcul du spectre de photoélectrons à chaque instant t . Nous expliciterons aussi en quoi cette même méthode permet d'avoir accès à la phase spectrale de l'amplitude complexe $\mathcal{R}_E$, ce qui rend possible la reconstruction du profil temporel $R(t)$ associé.

a) Calcul du spectre de photoélectron à un instant t donné

Nous avons vu dans le chapitre II.3.2 c) qu'il est possible de calculer le spectre de photoélectron $P(E, t)$ associé à un canal d'ionisation indépendant par la méthode de l'opérateur fenêtre. Dans le cas où $\hat{V}_c(x) = \hat{0}$, on a $\hat{H} = \hat{H}_0$, et la distribution énergétique des fonctions d'onde excitée $|\Psi_a^0(t)\rangle$ et ionisée $|\Psi_b^0(t)\rangle$ après propagation peut être obtenue dans chaque canal indépendamment de l'autre, puisqu'aucun échange de population n'a lieu. On se ramène ainsi à l'étude des deux canaux indépendants.

Durant l'interaction avec le rayonnement, les états de base du développement V.29 ne sont pas états propres de l'hamiltonien du fait du terme dépendant du temps $x \cdot \mathcal{E}(t)$. Il faut donc attendre la fin de l'interaction avec le champ rayonnant pour obtenir les spectres de la fonction d'onde projetée sur les états propres des canaux d'ionisation non couplées $|\Psi_a^0(t)\rangle$ et $|\Psi_b^0(t)\rangle$ (voir équation V.29)

$$\begin{aligned} P_a^0(E, t) &= \langle \Psi_a^0(t) | \hat{W}_E^0 | \Psi_a^0(t) \rangle \quad \text{et} \\ P_b^0(E, t) &= \langle \Psi_b^0(t) | \hat{W}_E^0 | \Psi_b^0(t) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{V.31})$$

Ces quantités sont constantes dans le temps une fois le champ éteint et on obtient les profils spectraux présentés sur la figure V.2. La distribution en énergie du canal "lié" b (en bleu) est

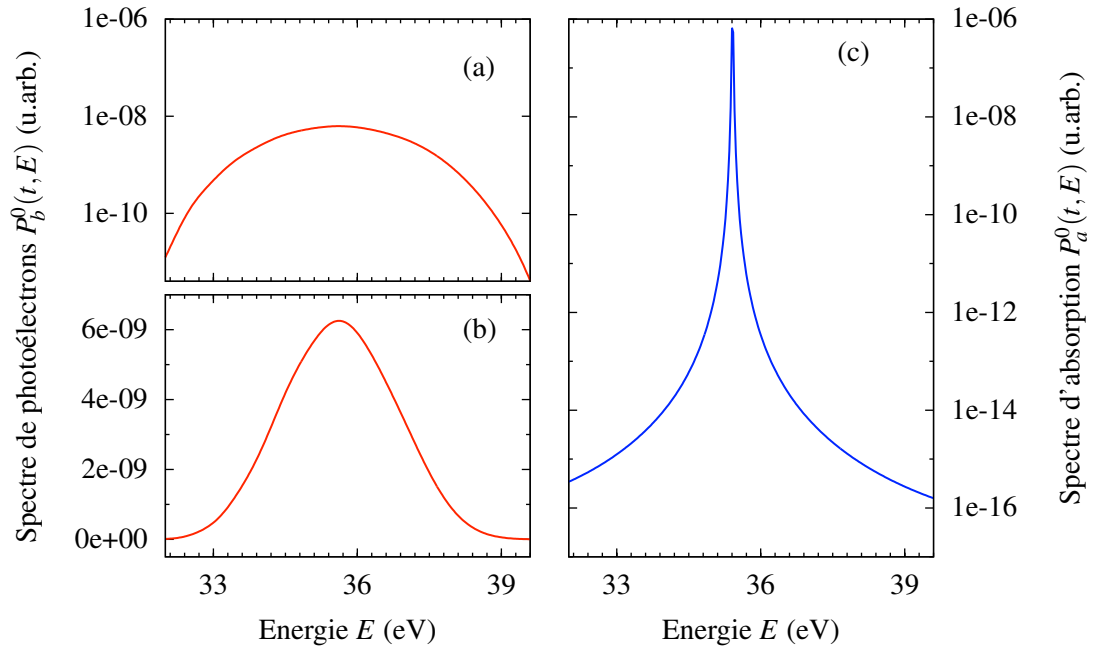


Figure V.2 – Spectre de distribution en énergie de la fonction d'onde issue de la dynamique non couplée dans l'atome B (décrit en section V.1.3) à $t = 41.48$ fs, projetée sur les deux voies d'ionisation non perturbées (voie directe $P_b^0(E, t)$ en rouge en échelle logarithmique (a) et linéaire (b), et voie résonante $P_a^0(E, t)$ (c) en bleu. Ici, $\hbar\omega = 60.33$ eV et $\tau_{\text{XUV}} = 2.04$ fs.

très piquée à l'énergie $E = E_r$ et quasi nulle sinon. On identifie une queue lorentzienne en échelle logarithmique qui est due à la méthode de calcul du spectre sur une fenêtre en énergie de largeur finie (voir figure II.15). Néanmoins, cette queue reste bien négligeable de plusieurs

V.1 Dynamique d'ionisation à un photon en présence d'une résonance de Fano

ordres de grandeur par rapport au maximum du pic, et on obtient une largeur quasi-nulle en échelle linéaire. C'est donc bien un profil de type "Dirac" qui correspond à l'excitation de l'état discret $|\phi_{a,r}\rangle$.

La distribution de la voie d'ionisation directe s'étend elle sur la largeur spectrale de l'impulsion ($\Gamma_L = 8.04$ eV). Cette distribution est centrée en $\bar{E} = \omega_{XUV} - I_p = 35.744$ eV, légèrement supérieure à l'énergie de la résonance. On a bien le profil associé à un continuum lisse, sans structure, comme attendu avec les canaux non couplés.

Si maintenant $\hat{V}_c(x)$ est non nul et réel (avec les paramètres associés à l'atome B décrit dans la suite $\Gamma_r^B = 102.3$ meV et $q_B = 9.999$), la propagation de la fonction d'onde $|\Psi(t)\rangle$ se fait dans les deux canaux d'ionisation couplés, et les échanges de population sont autorisés entre $|\Psi_a(t)\rangle$ et $|\Psi_b(t)\rangle$. Il est toutefois possible, à un instant t donné, de calculer les spectres de ces deux fonctions d'ondes

$$\begin{aligned} P_a(E, t) &= \langle \Psi_a(t) | \hat{W}_E^0 | \Psi_a(t) \rangle \quad \text{et} \\ P_b(E, t) &= \langle \Psi_b(t) | \hat{W}_E^0 | \Psi_b(t) \rangle \end{aligned} \quad (\text{V.32})$$

à l'aide de l'opérateur fenêtre $\hat{W}_E^0$ qui ne tient pas compte du couplage $\hat{V}_c(x)$. Les fonctions d'ondes sont donc projetées, comme précédemment, sur les états propres de $\hat{H}_0$ présents dans l'équation V.29.

On obtient ainsi la distribution énergétique excitée d'une part et ionisée d'autre part à chaque instant t . Ces deux canaux ne constituant pas une base d'états propres de l'hamiltonien de propagation $\hat{H}$ (qui tient compte de $\hat{V}_c(x)$), leur contribution varie donc dans le temps, même une fois que le champ ionisant est "éteint", comme on le voit sur la figure V.3).

Le profil du canal résonant b est toujours lorentzien et très piqué en E_r , mais son intensité diminue avec le temps. En outre, le profil du canal direct n'est plus du tout typique d'un continuum lisse (représenté en pointillé rouge en guise de référence). Il est initialement lisse (pour $t = 5.22$ fs) puis un pic apparaît (à $t = 18.47$ fs) et se construit dans le temps à une énergie proche de E_r . Les oscillations, visibles en échelle logarithmique, voient leur fréquences augmenter et leur intensité diminuer au cours du temps, pour atteindre une forme convergée du spectre vers $t = 41.48$ fs, qui équivaut environ à $6.5\tau_r$. La population initialement excitée du canal résonant est ainsi transférée dans le canal d'ionisation directe, et on peut suivre en temps réel la formation du profil de Fano associé.

Plus encore, l'intégration des spectres $P_a(E, t)$ et $P_b(E, t)$ permet d'avoir accès à l'évolution temporelle des populations promues (ne se trouvant pas dans l'état fondamental) dans les différents canaux, comme illustré sur la figure V.4 (points bleus et rouges).

Comme attendu, on identifie une augmentation de la population du canal direct $\mathcal{P}_b(t)$ (en rouge) et une décroissance de $\mathcal{P}_a(t)$ (en bleu) dont l'ajustement par une fonction exponentielle permet de retrouver la durée de vie τ_r . La somme des deux contributions est bien constante après la fin de l'impulsion. L'accord entre les populations TDSE calculées $\mathcal{P}_\alpha(t)$ (équation V.33) qui sont représentées par les courbes et l'intégration du signal spectral $P_\alpha(E, t)$ (équation V.34) représentée par des points est parfait, ce qui valide la correspondance numé-

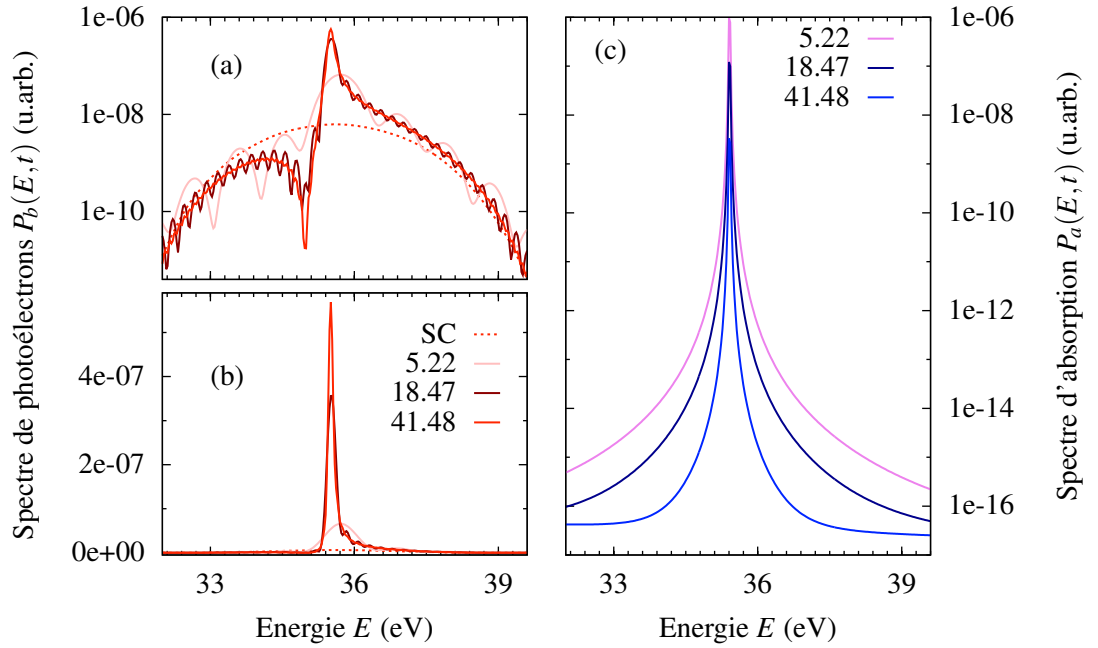


Figure V.3 – Spectre de distribution en énergie de la fonction d’onde issue de la dynamique couplée dans l’atome B à 5.22, 18.47 et 41.48 fs, projetée sur les deux voies d’ionisation non perturbées : voie directe $P_b(E, t)$ en rouge en échelle logarithmique (a) et linéaire (b) et voie résonante $P_a(E, t)$ (c) en bleu. La distribution du continuum non perturbé (SC pour Sans Couplage) $P_b^0(E, t)$ est représenté en pointillé rouge . Ici, $\hbar\omega = 60.33$ eV et $\tau_{\text{XUV}} = 2.04$ fs.

rique des deux quantités pour un canal α donné :

$$\mathcal{P}_\alpha(t) = |\Psi_\alpha(t)|^2 - |c_{\alpha,0}(t)|^2 \quad (\text{V.33})$$

$$= \int dE P_\alpha(E, t) \quad (\text{V.34})$$

L’intégration du spectre (d’absorption de la voie b ou de photoélectron de la voie a) donne ainsi accès à l’évolution temporelle du module au carré des coefficients $c_{a,r}(t)$ et des $c_{b,E}(t)$.

Finalement, on obtient asymptotiquement le profil de Fano associé à la résonance sur la figure V.3, avec la possibilité de suivre sa formation depuis la fin de l’impulsion laser jusqu’à la convergence aux temps infinis. Il est donc possible de comparer les spectres issus de la reconstruction par TFL $|\mathcal{T}(E, t)|^2$ avec les “vrais” spectres de photoélectron $P(E, t)$ enregistrés au cours de la propagation.

Il faut néanmoins garder à l’esprit que les coefficients auxquels nous avons accès sont directement reliés aux états non perturbés du système, comme explicité dans l’équation I.24. Un écart minime est donc attendu entre nos spectres et les observables “expérimentales”, qui correspondent aux fonctions modifiées par l’interaction de configuration. Le calcul des spectres à un instant donné par ce protocole constitue une bonne référence pour suivre l’évolution du spectre de photoélectron $P(E, t)$, puisque c’est la seule approximation réalisée. En effet, le terme d_E est pris en compte explicitement, ce qui n’est pas le cas de la conjecture V.10 issue de [27].

V.1 Dynamique d'ionisation à un photon en présence d'une résonance de Fano

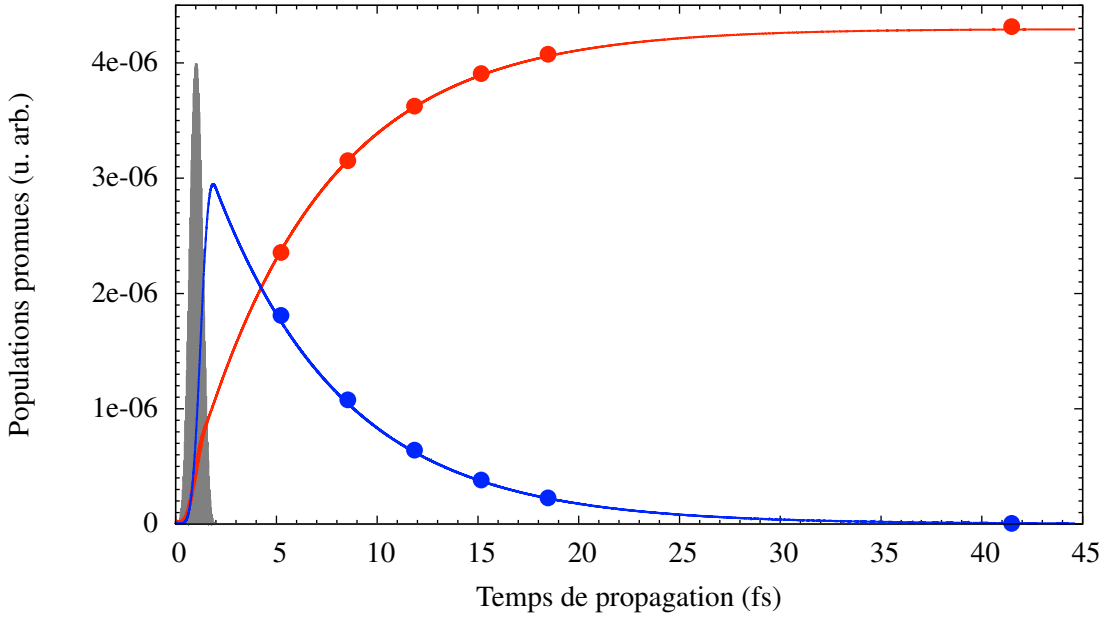


Figure V.4 – Population $\mathcal{P}_\alpha(t)$ (V.33) des deux voies d'ionisation non perturbées en fonction du temps obtenue par résolution de la TDSE sur l'atome B (courbe rouge pour la voie directe et courbe bleu pour la voie résonante). Les résultats sont issus de la même simulation que la figure V.3. Les points représentent la valeur de l'intégration énergétique du signal $P_\alpha(E, t)$ (équation V.34). En gris est représenté le profil de l'impulsion $|\mathcal{E}(t)|^2$ pour information.

b) Calcul de la phase associée à l'amplitude spectrale

Pour comparer les reconstructions temporelles du profil de Fano basée sur la TFL de l'amplitude temporelle $|\mathcal{T}(E, t)|^2$ aux spectres la TDSE $P(E, t)$, il est nécessaire de disposer de l'amplitude convergée (aux temps très longs) du signal de photoélectrons $\mathcal{R}_E = A(E)e^{-i\varphi(E)}$, soit de son module $A(E)$ mais aussi de sa phase $\varphi(E)$. Le module de l'amplitude s'obtient directement en prenant la racine du signal de photoélectron au temps long t_f (correspondant à la fin de la propagation numérique)

$$A(E) = \sqrt{P_b(E, t_f)}, \quad (\text{V.35})$$

à l'énergie de l'harmonique ou la bande satellite considérée.

Dans le but d'obtenir la phase $\varphi(E)$ à l'instant t_f , nous avons mis en place une méthode interférométrique où le canal "direct" sans couplage joue le rôle de référence. Concrètement, l'action de l'opérateur fenêtre sans couplage $\hat{W}_E^0$ donne :

$$\begin{aligned} \hat{W}_E^0 |\Psi_b(t_f)\rangle &= |\xi_b(E, t_f)\rangle \\ \hat{W}_E^0 |\Psi_b^0(t_f)\rangle &= |\xi_b^0(E, t_f)\rangle. \end{aligned} \quad (\text{V.36})$$

Les fonctions $|\xi_b(E, t_f)\rangle$ (issue de la dynamique couplée) et $|\xi_b^0(E, t_f)\rangle$ (issue de la dynamique non couplée) sont telles que leur norme correspond respectivement à $P_b(E, t_f)$ et $P_b^0(E, t_f)$.

Au temps t_f et à l'énergie E , on se retrouve donc avec un jeu de deux fonctions :

$$\begin{aligned} |\xi_b(E, t_f)\rangle &= |\xi_b(E, t_f)| e^{-i\phi_b(E, t_f)} \\ |\xi_b^0(E, t_f)\rangle &= |\xi_b^0(E, t_f)| e^{-i\phi_b^0(E, t_f)} \end{aligned} \quad (\text{V.37})$$

Afin de déterminer le déphasage entre ces deux fonctions d'onde, on construit leur superposition cohérente $|\xi_b\rangle + |\xi_b^0\rangle e^{i\eta}$. Cette superposition contient une phase supplémentaire η qu'on fait varier. La densité de probabilité résultant s'exprime :

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{E, t_f}(\eta) &= \left| |\xi_b\rangle + |\xi_b^0\rangle e^{i\eta} \right|^2 \\ &= \left| |\xi_b| e^{-i\phi_b} + |\xi_b^0| e^{i(\eta - \phi_b^0)} \right|^2 \\ &= |\xi_b|^2 + |\xi_b^0|^2 + 2|\xi_b||\xi_b^0| \cos(\eta + (\phi_b - \phi_b^0)) \end{aligned} \quad (\text{V.38})$$

Un ajustement des variations de $\mathcal{V}_{E, t_f}(\eta)$ en fonction de η donne accès à $\phi_b(E, t_f) - \phi_b^0(E, t_f)$, qui correspond au déphasage des états du continuum dû au couplage avec la résonance $\varphi(E) = \arg[\mathcal{R}(\varepsilon, q)]$ (voir équation I.26).

Une fois la phase $\varphi(E)$ et le module $A(E)$ connus, on dispose de l'amplitude complexe d'ionisation $\mathcal{R}_E$ définie dans l'équation V.2, qui permet d'obtenir $R(t)$ par transformée de Fourier (équation V.1) puis par TFL $\mathcal{T}(E, t)$ (équation V.11) dont le module sera comparé dans la suite à $P_b(E, t)$ pour différents systèmes atomiques modèles possédant une résonance autoionisante.

V.1.3 Test de la conjecture V.10 : résonances types

Dans cette partie, nous allons, au travers de systèmes atomiques modèles, tester numériquement la conjecture V.10 en comparant le taux d'ionisation :

$$\mathcal{I}(t) = \frac{d}{dt} \mathcal{P}_b(t) \quad (\text{V.39})$$

obtenu par la TDSE avec la dynamique extraite de l'amplitude temporelle $R(t)$ (définie dans l'équation V.1) d'une part, et la reconstruction par TFL $|\mathcal{T}(E, t)|^2$ (équation V.11) avec le spectre de photoélectrons $P_b(E, t)$ la TDSE d'autre part (qui constitue la conjecture V.5). Comme détaillé dans la partie V.1.1 b), ces deux conjectures découlent l'une de l'autre et sont deux facettes d'une même idée. Dans la suite, nous pourrions de ce fait être amenés à n'en mentionner qu'une selon le contexte.

Nous allons établir le cadre de validité de ces conjectures (proposées dans [27]), et en particulier les tester selon les caractéristiques de la résonance, à savoir la position E_r (proche ou loin du seuil d'ionisation), sa largeur ou encore la valeur de son paramètre de Fano.

Ainsi, trois atomes modèles ont été définis :

- Atome A : Modèle se rapprochant de la résonance $2s2p$ de He [130], loin du seuil d'ionisation. On a $I_p^A = 24.586$ eV, $E_r^A - E_0 = 60.206$ eV, $q_A = -2.9766$ et $\Gamma_r^A = 39.2$ meV (donnant $\tau_r^A = 16.667$ fs).
- Atome B : Modèle dont la résonance est située à la même énergie $E_r^B = E_r^A$, et simulant une forte contribution de l'autoionisation : $q_B = 9.999$ et $\Gamma_r^B = 102.3$ meV (donnant $\tau_r^B = 6.383$ fs).

V.1 Dynamique d'ionisation à un photon en présence d'une résonance de Fano

- Atome C : Modèle avec une résonance proche du seuil d'ionisation de $I_p^C = 15.530$ eV, $E_r - E_0 = 17.070$ eV, $q_C = -2.658$ et $\Gamma_r^C = 57.7$ meV (donnant $\tau_r^C = 11.32$ fs).

Les deux premiers atomes possèdent une résonance loin du seuil d'ionisation, là où d_E peut être considéré constant. A contrario, elle est très proche du seuil pour le troisième atome, et on s'attend à ce que d_E varie fortement dans cette région énergétique. Ces différents modèles nous permettrons ainsi de tester la robustesse de la conjecture.

a) Résonance loin du seuil d'ionisation

Atomes modèles Pour ces premiers test, nous avons ajusté notre atome modèle de sorte à obtenir des caractéristiques (I_p , E_r , Γ_r et q) proches de celles de la résonance $2s2p$ de He [55, 130], un état autoionisant de référence, sur lequel Fano a notamment bâti son modèle [59]. L'énergie de la résonance dans notre système, est situé à 35.468 eV au-dessus du seuil d'ionisation direct.

L'impulsion considérée est telle que : $\hbar\omega_{XUV} = 60.33$ eV, I_{XUV} varie de 8.10^{10} à 10^{12} W.cm⁻² (on reste toutefois dans le régime perturbatif), et $\tau_{XUV} = 2.04$ fs $< \tau_r^A$. Ces caractéristiques ont été choisies pour correspondre à l'harmonique HH₃₉ d'un laser Ti :Sapphir centré en $\omega_{IR} = 1.547$ eV, de manière à se rapprocher des conditions des expériences effectuées dans le groupe de Pascal Salières [27].

La densité d'états associée à l'hamiltonien $\hat{H}$ de ce système, calculée par la méthode explicitée au chapitre II.4.1) est représentée sur la figure V.5.

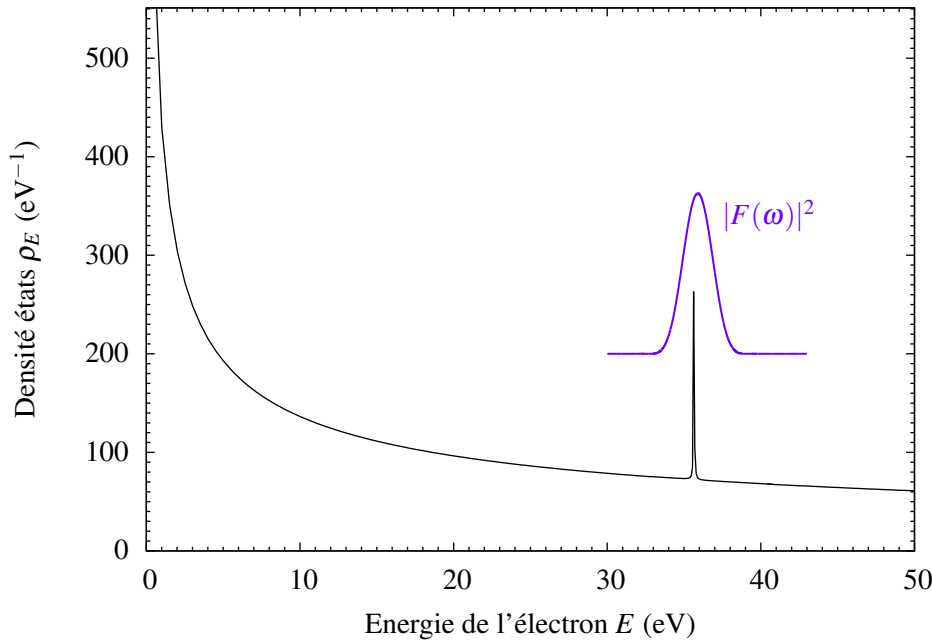


Figure V.5 – Densité d'états impairs ρ_E de l'atome modèle A calculée par la méthode explicitée dans le chapitre II.4.1, avec une résonance loin du seuil d'ionisation. Le profil spectral de l'impulsion $|F(\omega)|^2$ est représenté en violet.

On identifie clairement un pic de la densité d'états aux alentours de la résonance, c'est-à-dire pour $E = E_r$. La densité d'états du continuum non perturbé ρ_E^0 (associée à l'hamiltonien sans couplage inter-canaux $\hat{H}_0$), qui correspond à la ligne de base sur la figure V.5, est pratiquement constante aux alentours de la résonance, et surtout sur la gamme d'extension de l'impulsion $|F(\omega)|^2$.

Dans ces conditions, des simulations de dynamique d'ionisation résonante sont effectuées sur l'atome modèle A et le spectre de photoélectrons final $P_b(E, t_f)$ et la phase associée au canal direct $\varphi_b(E)$ sont enregistrés pour $t_f = 137.59$ fs. Ces résultats sont présentés sur les figures V.6 (a) et (b) pour l'atome A avec les points rouges.

Ce type de profil a déjà été étudiée dans le chapitre I.4.2. Concernant l'atome A , on observe un profil fortement asymétrique [et une bonne correspondance avec la formule analytique I.25 (en violet)]. Un maximum est présent à basse énergie puis un minimum marqué qui fait écho à la valeur faible et négative de $q_A = -2.9766$. En dehors de la zone proche de E_r^A , $P_b(E, t)$ et $P_b^0(E, t)$ (continuum lisse en pointillé) sont quasi-indiscernables. De même, la variation de la phase $\varphi_b(E)$ est très marquée. Les deux sauts de π ont lieu aux énergies attendues (équation I.26) et dans une gamme en énergie très rapprochée. La différence observée entre la modélisation (issue de l'équation I.26) et les points calculés est marquée sur le saut brutal à $\varepsilon = -q$ ($E = 35.53$ eV). Ceci peut s'expliquer à la fois par la discrétisation en énergie effectuée lors du calcul de $\varphi_b(E)$, et par la non-convergence complète de la phase à $t_f = 137.59$ fs..

Nous avons aussi modélisé l'atome B qui induit une plus grande contribution de l'autoionisation que A . Le spectre $P_b(E, t_f)$ et la phase associée $\varphi_b(E)$ sont calculés à $t_f = 41.48$ fs et sont représentés sur les figures V.6 (c) et (d). Le spectre se rapproche d'un profil lorentzien (avec tout de même une légère asymétrie) ce qui est cohérent avec la valeur élevée du paramètre q_B . La phase évolue sur une gamme énergétique beaucoup plus large que précédemment. En effet, le saut de Heavyside a lieu en $\varepsilon = -q_B$ alors que le saut de π plus étendu est centré en $\varepsilon = 0$ (ie $E = E_r$). La valeur du paramètre q_B étant plus élevée ici, l'écart entre les deux sauts est plus important (≈ 511 meV contre 58 meV dans A).

Ces deux quantités [$P_b(E, t_f)$ et $\varphi_b(E)$] permettent de construire l'amplitude complexe pour chaque atome

$$\mathcal{R}_E = \underbrace{\sqrt{P_b(E, t_f)}}_{|A(E)|} e^{i\varphi_b(E)},$$

qui va servir dans la suite pour déduire l'amplitude temporelle $R(t)$ et effectuer la reconstruction temporelle du spectre par TFL $|\mathcal{T}(E, t)|^2$.

V.1 Dynamique d'ionisation à un photon en présence d'une résonance de Fano

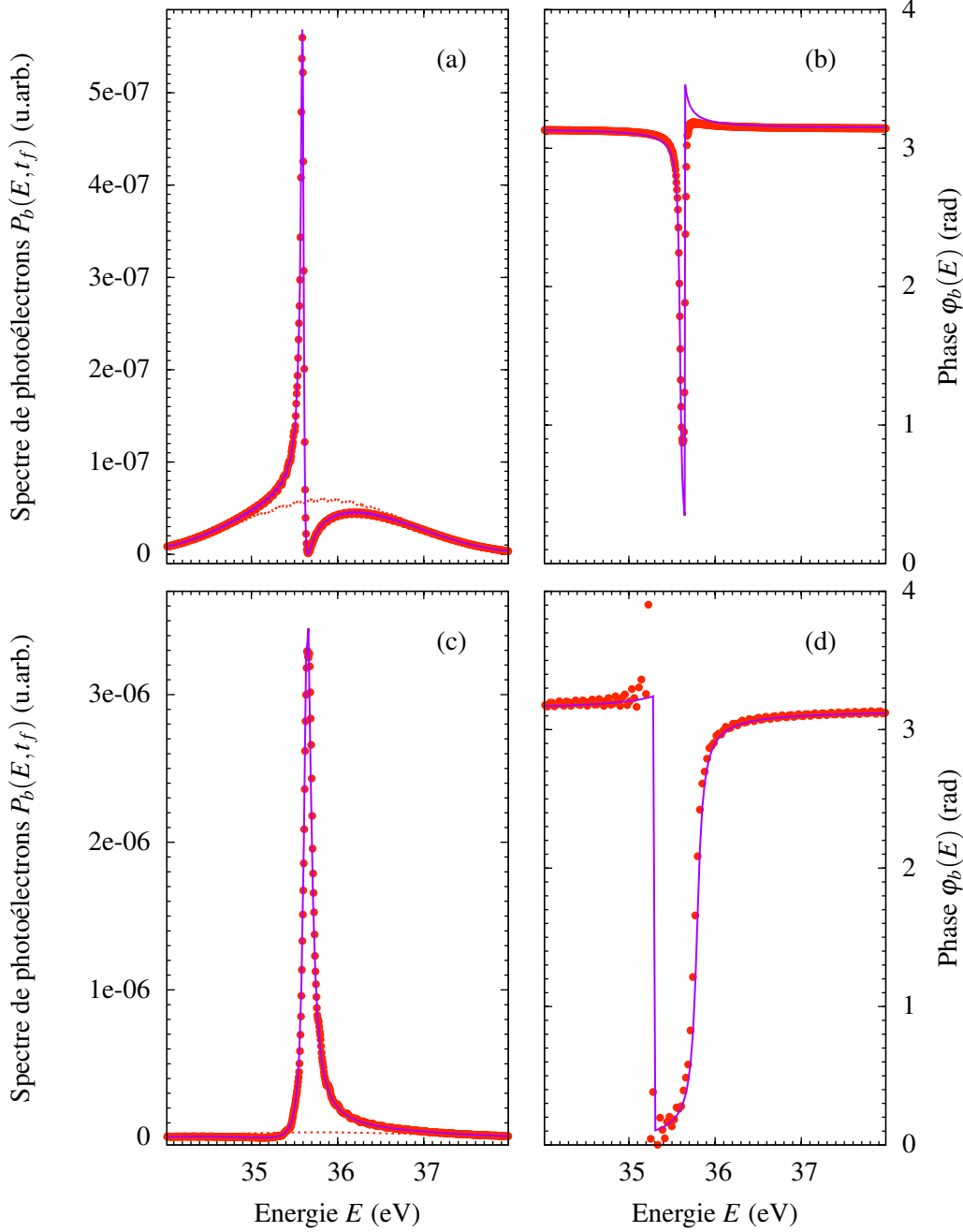


Figure V.6 – Atome A : (a) spectre de photoélectrons $P_b(E, t_f)$ (a) et (b) phase $\phi_b(E)$ enregistrés à $t_f = 137.59$ fs. Atome B : (c) spectre et (d) phase enregistrés à $t_f = 41.48$ fs. Les points calculés sont représentés en rouge et la modélisation par un profil de Fano (issue de l'amplitude $\mathcal{R}_E^{\text{an}}$ définie dans l'équation V.2) avec les paramètres de la résonance en violet. En pointillé rouge est représenté le spectre du continuum non perturbé $P_b^0(E, t_f)$.

Ionisation de l'atome A Dans l'atome A, la valeur de $q_A = -2.9766$ traduit le fort couplage existant entre les voies directe et autoionisante. La comparaison du taux d'ionisation $\mathcal{J}(t)$ aux modules au carré de l'amplitude temporelle $|R(t)|^2$ est réalisée sur la figure V.7.

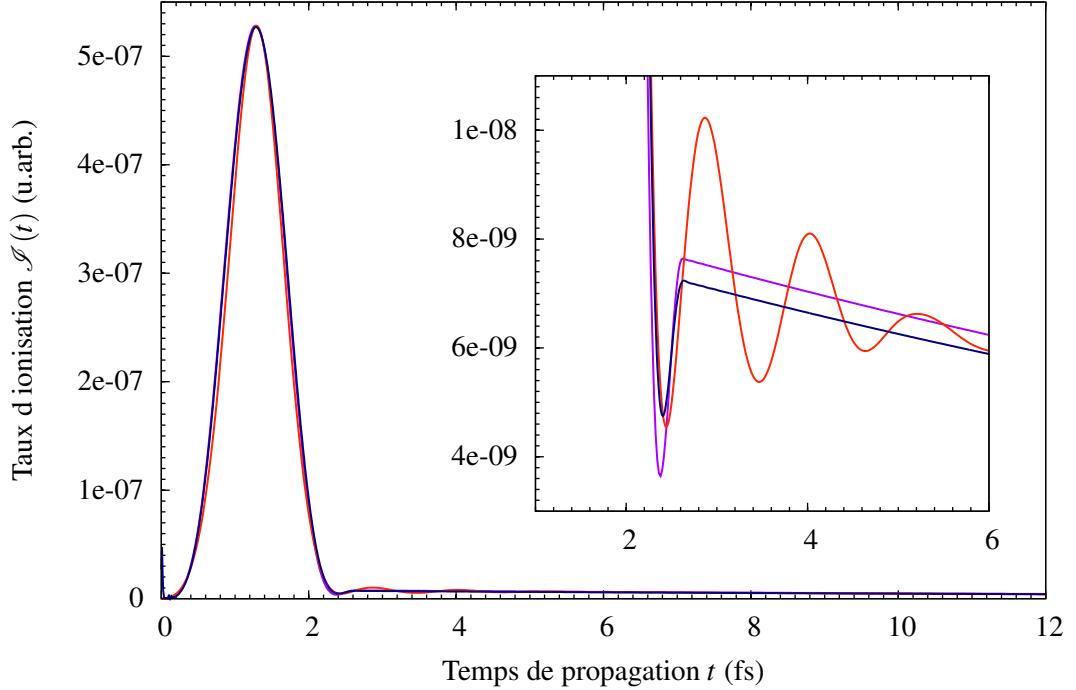


Figure V.7 – Taux d'ionisation $\mathcal{J}(t)$ obtenu par les simulations la TDSE sur l'atome A (en bleu marine) pour $\tau_{\text{XUV}} = 2.04$ fs. Profils temporels normalisés $|R(t)|^2$ (en rouge) et $|R_{an}(t)|^2$ définie par l'équation V.2 (en violet)

On identifie dans la variation de $\mathcal{J}(t)$ (en bleu marine) un premier pic issu de l'ionisation directe, dont le maximum coïncide avec le maximum du champ $|\mathcal{E}(t)|^2$ situé à 1.02 fs, et un déclin exponentiel (de durée caractéristique $\tau_r^A = 16.667$ fs) aux temps longs, visible dans l'encart de la figure V.7, et caractéristique de l'autoionisation. Entre ces deux massifs, il existe un minimum situé à 2.20 fs qui reflète les interférences entre les deux canaux d'ionisation. Un tel comportement est semblable aux résultats expérimentaux de [27], la différence principale portant sur l'intensité du massif d'autoionisation relativement à celui de l'ionisation directe. Ce dernier est ici bien supérieur au deuxième massif qui débute vers 2.2 fs, du fait de la durée d'impulsion XUV considérée ($\tau_{\text{XUV}} = 2.04$ fs contre environ 10 fs à mi-hauteur dans [27]).

Il y a un très bon accord de tendance entre $\mathcal{J}(t)$ et $|R(t)|^2$ (en rouge), comme attendu dans la conjecture V.10, notamment en ce qui concerne l'intensité relative des deux massifs et le minimum. Cependant, on observe des oscillations parasites dans $|R(t)|^2$, qui semblent être causées par la non-convergence spectrale de $\phi_b(E)$ à t_f . Ces oscillations disparaissent si on considère $|R_{an}(t)|^2$ (violet), basée sur l'amplitude complexe modélisée $\mathcal{R}_E^{\text{an}}$ (dont le module au carré et la phase sont représentés sur les figures V.6 (a) et (b) en violet). Elles sont donc bien un artéfact numérique, qui doit pouvoir être anihilé par le calcul des grandeurs $P_b(E, t_f)$ et $\phi_b(E)$ sur une plus grande gamme en énergie et plus loin dans le temps. Ces calculs sont en cours

V.1 Dynamique d'ionisation à un photon en présence d'une résonance de Fano

mais nécessite un temps de calcul important.

La dynamique globale d'ionisation $|R(t)|^2$ dérivée de $\mathcal{R}_E$ étant en accord avec l'approche la TDSE, nous avons cherché à comparer la reconstruction par TFL $|\mathcal{T}(E, t)|^2$ aux spectres de photoélectrons $P_b(E, t)$ enregistrés à différents instants caractéristiques de la dynamique de photoémission sur la figure V.8. On rappelle que $\tau_r^A = 16.67$ fs et $\tau_{XUV} = 2.04$ fs.

Il convient dans un premier temps d'analyser les spectres $P_b(E, t)$ (en bleu marine) aux différents instants de la propagation. On identifie une structuration très marquée vers $E \approx E_r$ à $t_1 = 13.43$ fs, dont l'intensité augmente avec le temps, et des oscillations de part et d'autre. Ces oscillations diminuent en intensité et leur fréquence augmentent au cours du temps, comme déjà observé dans [36]. A $t_4 = 137.59$, on obtient ainsi le spectre final $P_b(E, t_f)$. Sur ce système, nous ne disposons pas de spectre de photoélectron pour des temps $t < t_1$. Des simulations sont en cours au moment de la rédaction de cette partie pour en obtenir.

Le profil $|\mathcal{T}(E, t)|^2$ coïncide quasi-parfaitement avec le spectre de photoélectron $P_b(E, t)$, les amplitudes relatives, et fréquences des oscillations étant totalement reproduites à chaque instant. Ces premiers tests valident donc numériquement la conjecture V.5.

Dans la suite, nous allons confronter les différentes quantités dans le cas de l'ionisation de l'atome modèle B possédant lui aussi une résonance loin du seuil d'ionisation, mais avec une très forte contribution de la voie autoionisante. Nous pourrions ainsi tester le conjecture V.5 (et donc V.10) pour des paramètres de résonance différents.

Ionisation de l'atome B Nous avons effectué la même étude sur l'atome B qui exhibe une forte contribution de la voie autoionisante, au détriment de la voie d'ionisation directe. Cela ressort sur les caractéristiques de la résonance, en particulier le paramètre de Fano $q_B = 9.999$.

Le module au carré de l'amplitude temporelle $|R(t)|^2$ et le taux d'ionisation $\mathcal{I}(t)$ sont tracés sur la figure V.9, ainsi que l'équivalent analytique $|R_{an}(t)|^2$.

Encore une fois, on identifie un pic d'ionisation direct, un minimum en $t \approx 1.6$ fs dû aux interférences puis le déclin exponentiel de l'autoionisation. L'accord est très bon entre $\mathcal{I}(t)$ et $|R(t)|^2$, même si le minimum est moins marqué dans $|R(t)|^2$. Le profil temporel $|R_{an}(t)|^2$ renforce le contraste associé au minimum, et gomme ainsi les imperfections dues à la non convergence numérique. Comme pour l'atome A , les résultats de l'atome B confirment donc la conjecture V.10.

Pour aller plus loin, les spectres de photoélectron $P_b(E, t)$ ont été enregistrés à différents instants de la dynamique du paquet d'ondes, après extinction du rayonnement, dans l'atome B . De façon à les comparer à la reconstruction $|\mathcal{T}(E, t)|^2$ dérivée de l'amplitude complexe $\mathcal{R}_E$, nous définissons six temps typiques de la dynamique d'ionisation de l'atome B . Les spectres de photoélectron associés à ces temps sont présentés en bleu marine sur la figure V.10.

- (a) Aux temps courts après la fin de l'impulsion ($t_1 = 2.09$ fs $\ll \tau_r$), la seule contribution à l'ionisation (et donc au signal de photoélectron) provient de la voie directe. Le profil d'ionisation suit donc celui de l'impulsion $F(\omega)$ (équation V.3), avec une enveloppe en cloche de largeur totale 4 eV environ.
- (b) Pour $t_2 = 4.09$ fs $< \tau_r$, le profil devient étroit et intense et des oscillations apparaissent aux alentours de 37-38 eV. L'état autoionisant débute sa décharge dans le continuum.

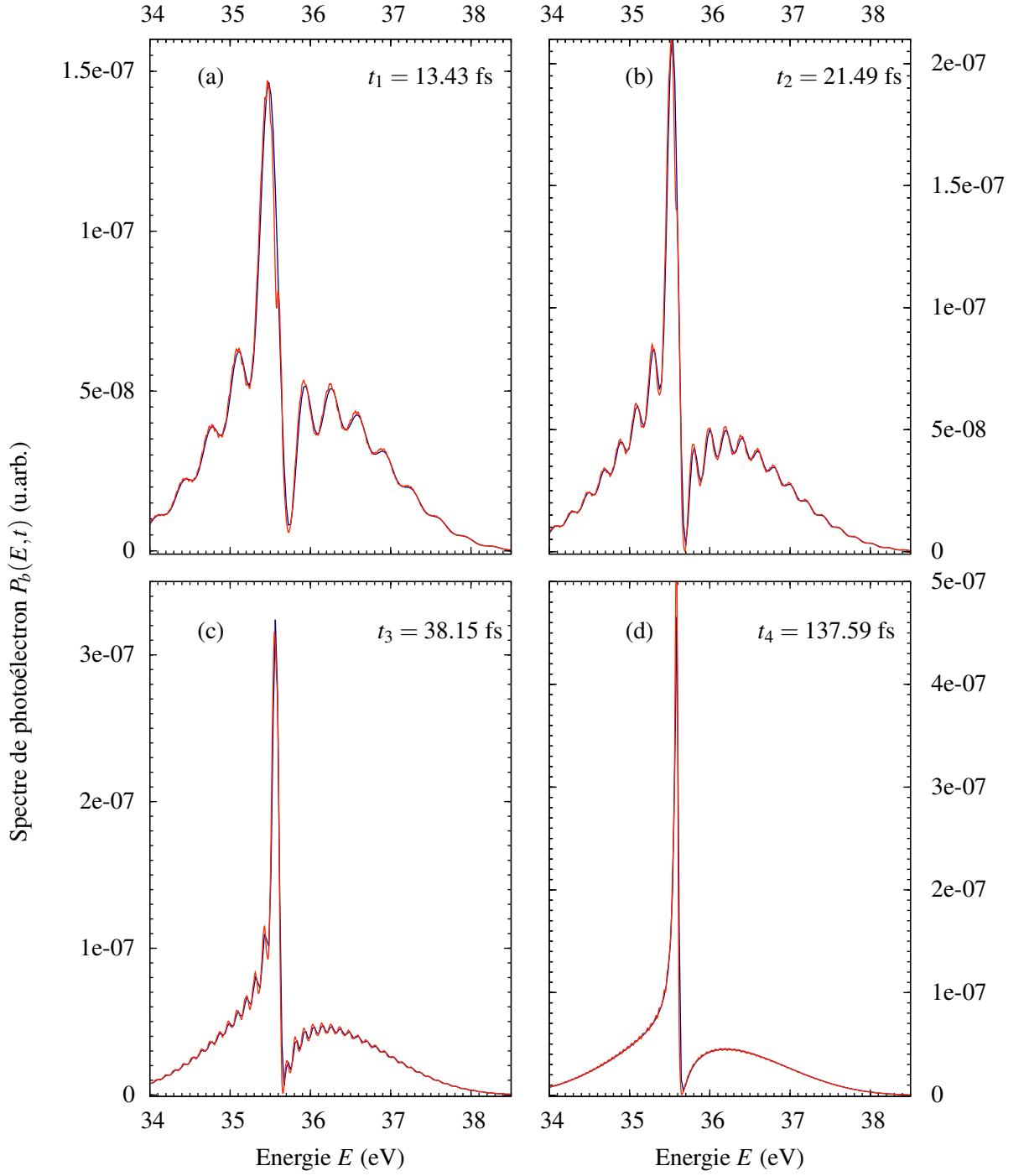


Figure V.8 – Spectres de photoélectron $P_b(E, t)$ enregistrés à différents instants de la dynamique d'ionisation de A (en bleu marine), par une impulsion de $\hbar\omega_{\text{XUV}} = 60.33$ eV et $\tau_{\text{XUV}} = 2.04$ fs. La reconstruction par TFL $|\mathcal{T}(E, t)|^2$ est représentée en rouge.

V.1 Dynamique d'ionisation à un photon en présence d'une résonance de Fano

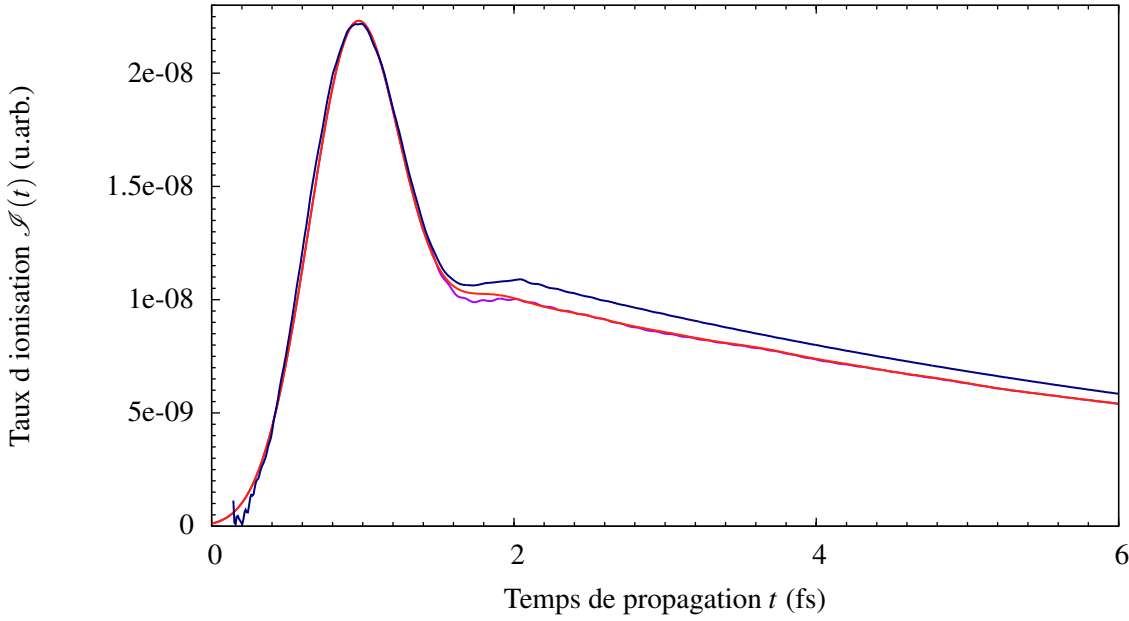


Figure V.9 – Taux d'ionisation $\mathcal{J}(t)$ obtenu par les simulations la TDSE sur l'atome B (en bleu marine) pour $\tau_{\text{XUV}} = 2.04$ fs. La reconstruction $|R(t)|^2$ est présentée en rouge et $|R_{\text{an}}(t)|^2$ en violet. Les mêmes caractéristiques d'impulsion que pour A sont utilisées.

- (c) A $t_3 = 6.27$ fs $\approx \tau_r$, le pic est maintenant bien défini et les oscillations présentes se resserrent.
- (d) A $\tau_r < t_4 = 9.41$ fs $< 2\tau_r$, ce comportement s'accroît et le pic s'affine et grandit à l'énergie E_r . Les oscillations des queues à basses et hautes énergies diminuent d'autant plus que leur fréquence augmente.
- (e) Pour $2\tau_r < t_5 = 13.25$ fs $< 5\tau_r$, l'intensité du pic augmente toujours et les oscillations disparaissent.
- (f) A $t_6 = 41.48$ fs $> 6\tau_r$, les oscillations deviennent négligeables et on retrouve $P_b(E, t_f)$.

Les différentes quantités liées à la reconstruction $|\mathcal{J}(E, t)|^2$ (en rouge) et $|\mathcal{J}_{\text{an}}(E, t)|^2$ (en violet) sont aussi représentées sur la figure V.10.

On passe d'un très bon accord aux temps courts (pour t_1 et t_2) à une excellente correspondance entre $P_b(E, t)$ et $|\mathcal{J}(E, t)|^2$ pour les temps longs ($t > t_3$). Les oscillations sont de même fréquence et intensité relative, et se trouvent quasi-parfaitement en phase pour tous les temps considérés. L'écart (oscillations entre 35.5 et 36 eV), particulièrement visible pour $t_1 = 2.09$ fs est, comme décrit précédemment, un artéfact numérique associé à la non-convergence de l'amplitude spectrale $\mathcal{R}_E$. En effet, cette structuration disparaît si on considère l'amplitude modélisée $\mathcal{R}_E^{\text{an}}$ pour la reconstruction TFL. $|\mathcal{J}_{\text{an}}(E, t)|^2$ se confond même parfaitement avec $P_b(E, t)$.

De ce fait, ici encore, nous sommes en mesure de valider les conjectures V.5 et V.10, dans ces deux atomes où la densité d'états $\rho_E^0 = \rho_E^0$ reste constante sur le domaine d'extension spectrale de l'impulsion, et où le dipôle de transition directe vers le continuum varie comme le profil de l'impulsion ($d_E \propto F(E)$).

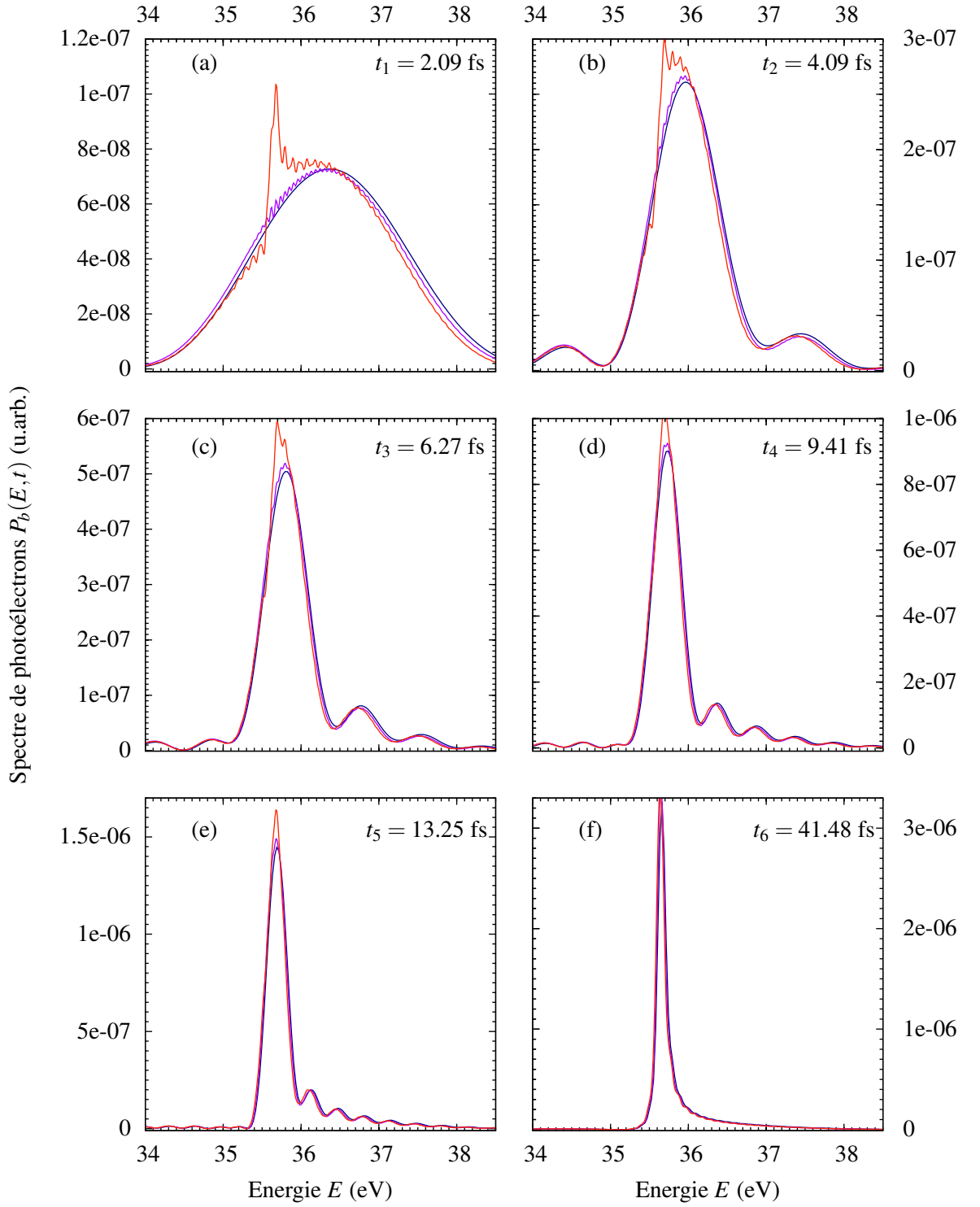


Figure V.10 – Spectres de photoélectron $P_b(E, t)$ enregistrés à différents instants de la dynamique d'ionisation de B (en bleu marine). $|\mathcal{S}(E, t)|^2$ est montré en rouge et $|\mathcal{S}_{th}(E, t)|^2$ en violet. Les paramètres de l'impulsion sont les mêmes que pour l'atome A .

V.1 Dynamique d'ionisation à un photon en présence d'une résonance de Fano

Dans la suite, nous allons sonder la dynamique de photoionisation du système atomique C qui possède un état résonant proche du seuil d'ionisation, dans une zone énergétique où on ne peut rigoureusement considérer d_E constant. Cela nous permettra ainsi de tester les conjectures dans un cadre moins légitime à leur application.

b) Résonance proche du seuil d'ionisation

Description du modèle C La résonance considérée se situe à 1.54 eV au dessus du seuil. L'impulsion considérée est telle que $\hbar\omega_{\text{XUV}} = 17.061$ eV, $I_{\text{XUV}} = 3.5 \times 10^{10}$ W.cm², et $\tau_{\text{XUV}} = 962$ as, et correspond à l'harmonique HH₁₁ d'un laser Ti :Saphir centré en $\omega_{IR} = 1.551$ eV. On a ici aussi $\tau_{\text{XUV}} \ll \tau_r^C$. La densité d'états de l'atome C est représentée figure V.11.

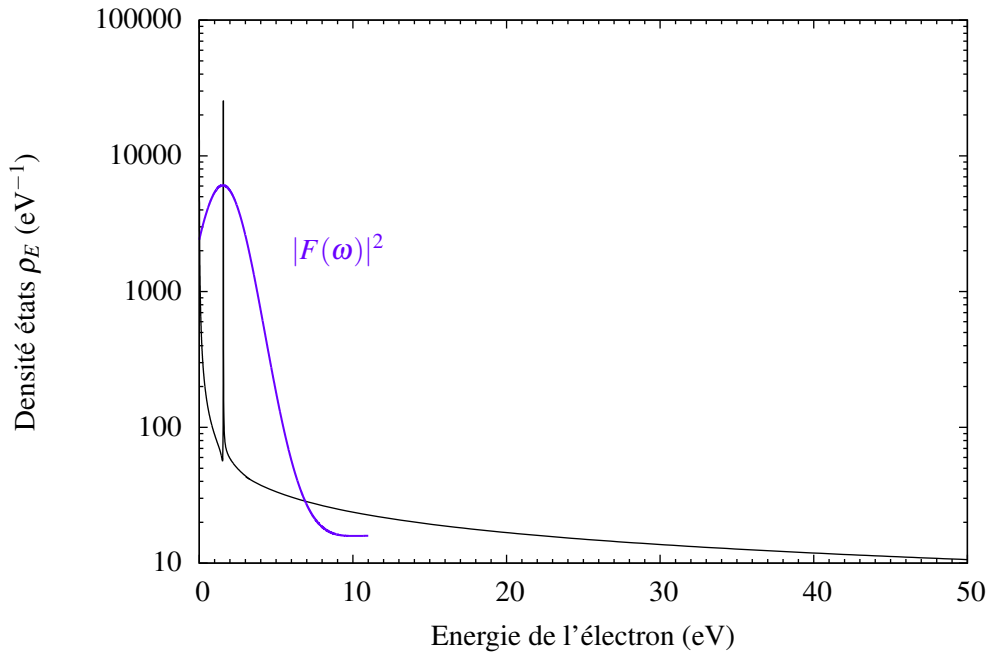


Figure V.11 – Densité d'états impairs ρ_E de l'atome modèle C calculé par la méthode explicitée dans le chapitre II.4.1, avec une résonance proche du seuil d'ionisation. Le profil spectral de l'impulsion $|F(\omega)|^2$ est représenté en échelle linéaire en violet.

Contrairement à la résonance loin du seuil (figure V.5), la ligne de base, correspondant à la densité d'états du continuum non perturbé ρ_E^0 , n'est pas plate mais varie fortement dans la gamme d'extension de $|F(\omega)|^2$.

Le spectre de photoélectron final $P_b(E, t_f)$ et la phase associée $\phi_b(E)$ ont été déterminés pour $t_f = 249.88$ fs, et ces quantités sont présentées sur la figure V.12.

Les formes du spectre $P_b(E, t_f)$ et de la phase $\phi_b(E)$ sont semblables à celles de l'atome A [figure V.6 a) et b)]. Ceci est en accord avec les caractéristiques de la résonance qui sont similaires dans A et C (mise à part la position E_r). On identifie le seuil d'ionisation à $E = 0$, et on peut observer que le maximum du spectre du continuum non perturbé $P_b^0(E, t)$ (en pointillé rouge) se situe vers $E_m = 0.8$ eV, alors qu'on l'attend à

$$\bar{E} = E_0 + \hbar\omega_{\text{XUV}} = 1.535 \text{ eV}.$$

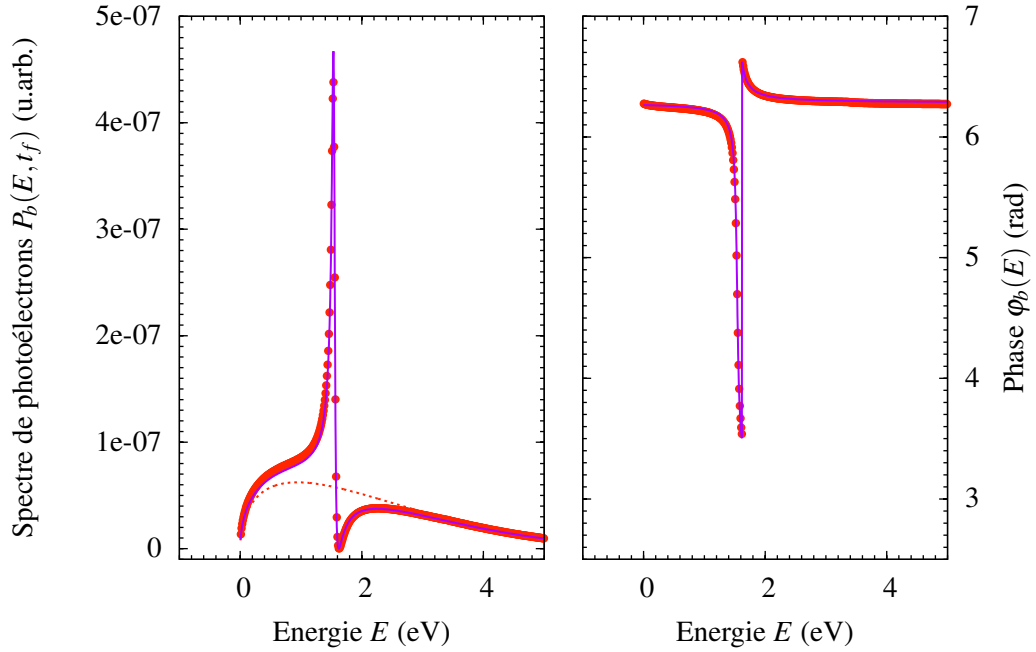


Figure V.12 – Spectre de photoélectron $P_b(E, t_f)$ et phase $\phi_b(E)$ enregistrés à $t_f = 249.88$ fs sur l'atome C. Les points calculés sont représentés en rouge et la modélisation par un profil de Fano (équation V.2) avec les paramètres de la résonance en violet. En pointillé rouge est représenté le spectre du continuum non perturbé $P_b^0(E, t)$.

Cela provient de la densité d'états ρ_E^0 qui explose en $E = 0$, ce qui décale le maximum du spectre vers les faibles énergies. Nous allons voir dans la suite comment cette forte variation de la densité d'états ρ_E^0 qui met à mal l'approximation “ d_E constant” influence les reconstructions de $|R(t)|^2$ et $|\mathcal{I}(E, t)|^2$.

Test de la conjecture De nouveau, on débute l'analyse en comparant le taux d'ionisation $\mathcal{I}(t)$ issue des simulations la TDSE (équation V.10), et le carré de l'amplitude temporelle $|R(t)|^2$. Ces résultats sont représentés sur la figure V.13.

La première chose à remarquer est le fait que le taux d'ionisation la TDSE $\mathcal{I}(t)$ atteint des valeurs négatives vers 1.2 fs environ. Cela est surprenant pour une quantité qui est par définition positive dans le cas d'une ionisation. Nous explorons les raisons de ces valeurs, mais la piste la plus crédible est liée aux états de Rydberg sous le seuil de la voie directe. En effet, comme présenté sur la figure V.11, l'impulsion est large et peut induire une excitation vers ces états qui se retrouvent ensuite couplés à l'état résonant. La probabilité d'ionisation $\mathcal{P}_b(t)$ numérique (définie dans la formule V.33), de laquelle découle le taux d'ionisation, serait donc modifiée artificiellement par la population des états de Rydberg. Des simulations avec une impulsion fine spectralement sont en cours pour tuer cette composante parasite.

En outre, on identifie le pic d'ionisation directe à $t = \tau_{\text{XUV}}/2 = 481$ as, mais aussi un déclin exponentiel accompagné d'oscillations et un minimum à $t = 1.2$ fs du aux interférences entre les deux chemins d'ionisation.

L'accord est satisfaisant entre $\mathcal{I}(t)$ (en bleu marine) et $|R(t)|^2$ (en rouge), les oscillations

V.1 Dynamique d'ionisation à un photon en présence d'une résonance de Fano

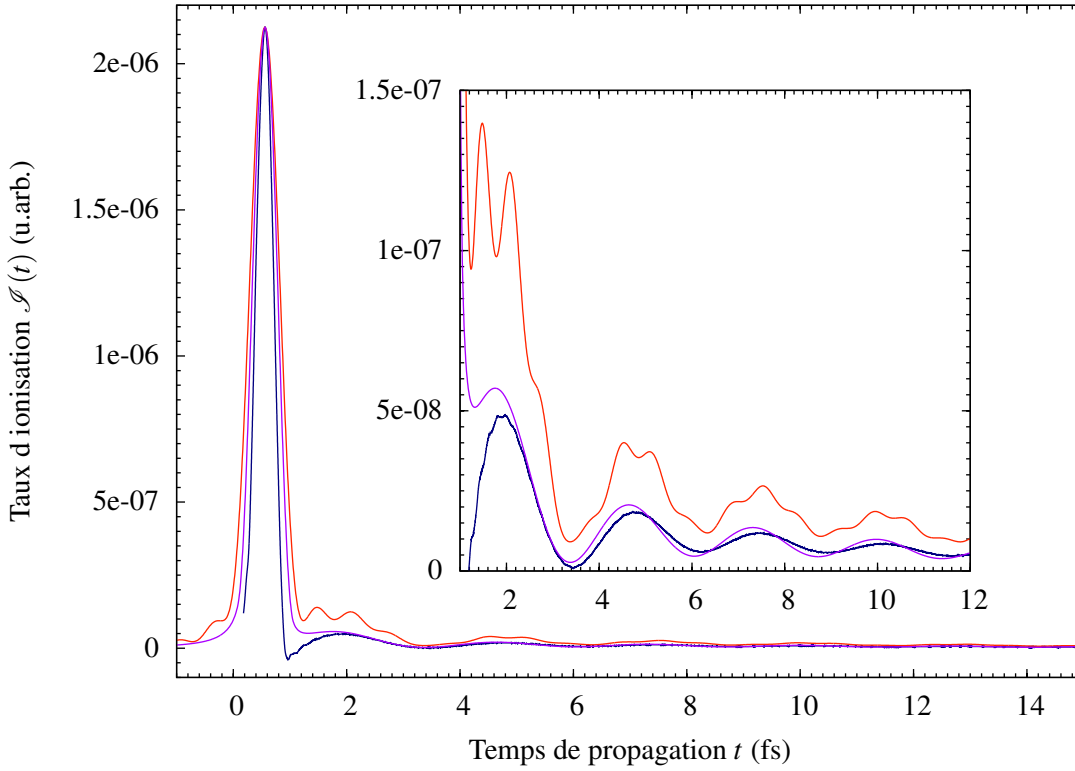


Figure V.13 – Taux d'ionisation $\mathcal{J}(t)$ obtenu par les simulations la TDSE sur l'atome C (en bleu marine) pour $\tau_{\text{XUV}} = 962$ as. Profil temporel normalisé $|R(t)|^2$ (en rouge) et $|R_{\text{an}}(t)|^2$ (en violet). L'encart est un agrandissement de la zone à basse intensité. Ici, $\hbar\omega_{\text{XUV}} = 17.061$ eV, $I_{\text{XUV}} = 3.5 \times 10^{10}$ W.cm², et $\tau_{\text{XUV}} = 962$ as.

supplémentaires disparaissant lorsqu'on considère $|R_{\text{an}}(t)|^2$. Par ailleurs, ce dernier reproduit les oscillations de la queue exponentielle présente dans $\mathcal{J}(t)$, avec une amplitude relative et une fréquence semblable. Toutefois, les profils temporels $|R(t)|^2$ et $|R_{\text{an}}(t)|^2$ sont moins contrastés aux alentours de 1.2 fs. Des études plus approfondies sont en cours, notamment avec des durées d'impulsions plus longues. Du fait des problèmes liés à la manière de calculer $\mathcal{J}(t)$, il est difficile de conclure.

Pour effectuer la comparaison plus précisément, les spectres de photoélectrons $P_b(E, t)$ ont été enregistrés à différents instants de la dynamique, et sont présentés sur la figure V.14 en bleu marine. La formation du spectre $P_b(E, t)$ n'est pas redétaillée ici, car complètement équivalente à celle de l'atome A déjà commenté précédemment. La seule différence observée est la discontinuité en $E = 0$, qui coupe brusquement le spectre.

Comme pour A et B, l'accord entre $\mathcal{J}(E, t)$ (équation V.11) et $P_b(E, t)$ est plus que satisfaisant, avec une superposition quasi parfaite des spectres aux temps longs.

Tout de même, juste après l'impulsion, à $t_1 = 1.79$ fs, de légers désaccords sont observés entre les différentes quantités. Le comportement aux alentours de $E = 0$ varie fortement, et on y observe une discontinuité de $|\mathcal{J}(E, t)|^2$. Cela vient du fait que d_E est supposé constant dans cette approche, ce qui n'est évidemment pas le cas ici, en particulier au niveau du seuil. En outre, le maximum des deux courbes ne se situe pas à la même énergie, puisque $|\mathcal{J}(E, t)|^2$ est sous-

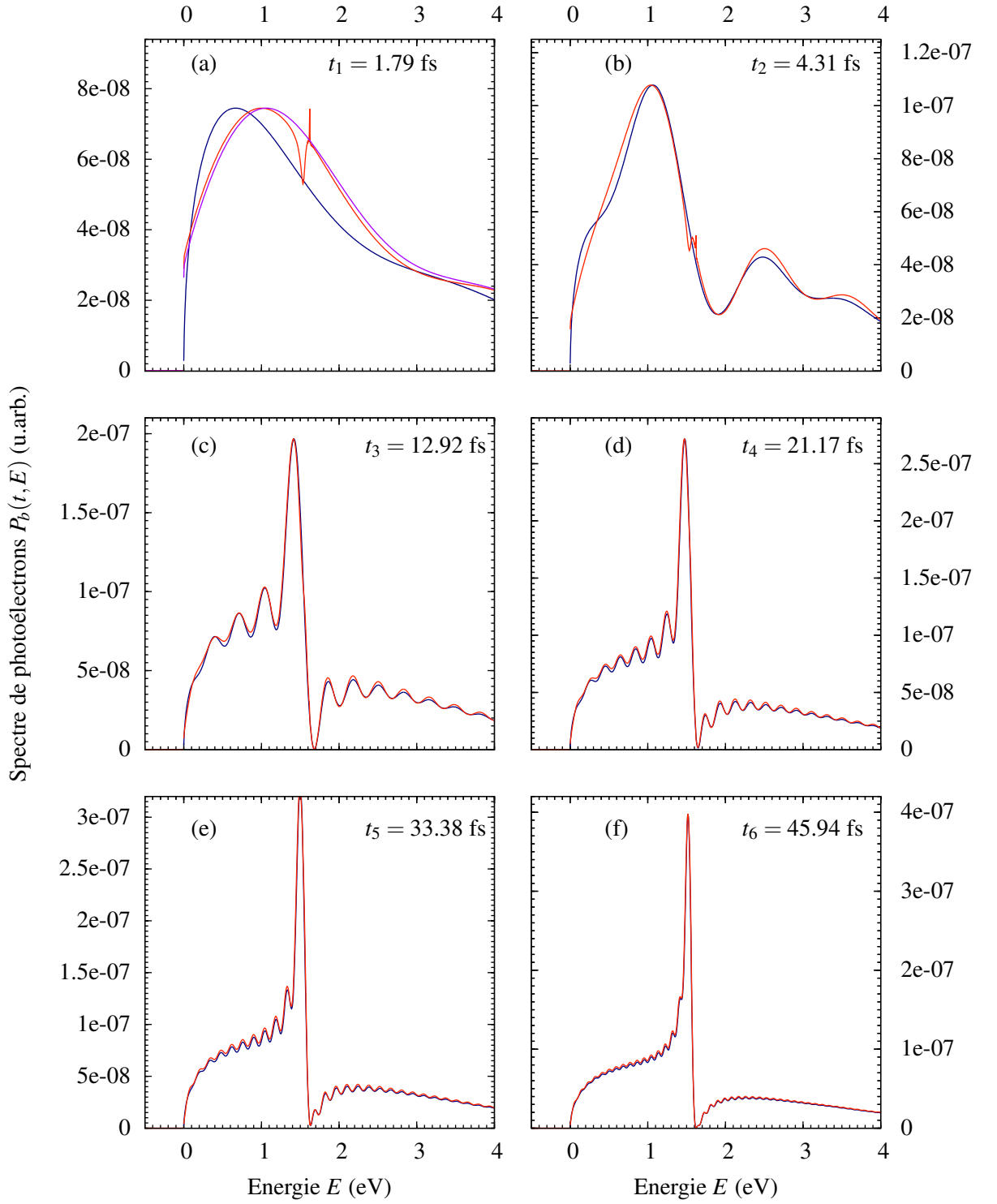


Figure V.14 – Spectres de photoélectrons $P_b(E, t)$ enregistrés à différents instants de la dynamique d'ionisation de C (en bleu marine). La reconstruction $|\mathcal{S}(E, t)|^2$ est montré en rouge, et $|\mathcal{S}_{an}(E, t)|^2$ en violet uniquement pour le premier temps $t_1 = 1.79$ fs (a). Résultats issue de la même simulation que la figure V.13.

V.1 Dynamique d'ionisation à un photon en présence d'une résonance de Fano

évalué près du seuil. La contribution de la voie d'ionisation directe est de ce fait difficilement restituée par la quantité reconstruite $|\mathcal{I}(E, t)|^2$. La structuration de nature numérique à E_r^C est bien gommée par $|\mathcal{T}_{\text{an}}(E, t)|^2$. Quelques femtosecondes après, lorsque la contribution du canal d'autoionisation se fait ressentir, les courbes correspondent nettement mieux autant du point de vue des oscillations qui sont parfaitement restituées à chaque instant que du point de vue de l'intensité du pic. La grandeur analytique est complètement superposée à $|\mathcal{I}(E, t)|^2$ pour tous ces temps et n'est de ce fait pas tracée sur la figure V.14.

Finalement, l'étude de cette résonance proche du seuil d'ionisation prouve la robustesse de la conjecture V.5 dans une zone où l'approximation $d_E = \text{cste}$ n'est pas satisfaite, même si de faibles écarts sont observés aux temps courts.

c) Conclusions sur les reconstructions basées sur $\mathcal{R}_E$

Au cours de cette étude de l'ionisation à un photon de systèmes atomiques en présence de résonances de Fano, nous avons testé et validé une conjecture invoquée dans des études récentes [27, 130, 103] selon laquelle la dynamique complète d'ionisation d'atomes ou de molécules peut être reconstruite à partir d'amplitudes et de phases spectrales accessibles expérimentalement. Ainsi, le traitement de l'amplitude complexe finale du spectre $\mathcal{R}_E$ (accessible expérimentalement) permet de reconstruire le profil temporel du paquet d'ondes ionisé $|R(t)|^2$ qui s'apparente au taux d'ionisation $\mathcal{I}(t)$ (équation V.10), ainsi que le spectre à un instant donné $|\mathcal{I}(E, t)|^2$ qui coïncide avec le spectre de photoélectron $P_b(E, t)$ (équation V.5).

Maintenant, nous allons nous pencher sur un autre aspect des travaux expérimentaux, à savoir la façon dont $\mathcal{R}_E$ (son amplitude et sa phase) peut être mesurée en pratique. Dans les systèmes étudiés dans la littérature, comme c'est le cas pour l'hélium [27], les expériences de *Rainbow RABBIT* mises en place permettent d'accéder pour une SB_{2p} donnée à l'amplitude complexe

$$\mathcal{R}_{2p}^{(2)}(E) = |A_{2p}^{(2)}(E)| e^{i\varphi_{2p}^{(2)}(E)}. \quad (\text{V.40})$$

Toutefois, cette quantité peut être comparée à $\mathcal{R}_E$ qui représente l'ionisation à un photon (noté $\mathcal{R}^{(1)}(E)$ dans la suite), ce qui permet d'évaluer l'influence du photon “sonde” (voir section I.5.2).

Nous allons voir dans cette section comment la dynamique d'ionisation à deux photons se confronte à celle à un photon, en présence d'une résonance de Fano. Les effets liés à l'influence de l'impulsion sonde seront particulièrement analysés, notamment l'influence de sa durée. Nous verrons ainsi si les interprétations des expériences récentes [27, 130, 103] sont pertinentes pour remonter aux quantités que sont le spectre de photoélectron $P_b(E, t)$ et le taux d'ionisation $\mathcal{I}(t)$.

V.2 Mesures interférométriques des dynamiques d'autoionisation : *Rainbow RABBIT*

L'accès expérimental à l'amplitude complexe $\mathcal{R}_{2p}^{(2)}(E)$ liée à la résonance peut se faire par des mesures RABBIT et ses dérivées (comme le *Rainbow RABBIT*). Une fois cette quantité mesurée, il est possible de remonter au profil temporel du paquet d'onde électronique $|R^{(2)}(t)|^2$ ainsi qu'à la reconstruction du spectre de photoélectron par transformée de Fourier Limitée TFL $|\mathcal{T}^{(2)}(E, t)|^2$, par analogie avec l'étude d'ionisation à un photon détaillé dans la partie précédente.

On se place dans le cas où les différentes harmoniques induisent l'ionisation à un photon (avec HH_{2p+1} qui est résonante avec l'état autoionisant). Les signaux d'ionisation à deux photons sont présents sur les bandes satellites (voir figure V.15). On s'attend à retrouver la phase

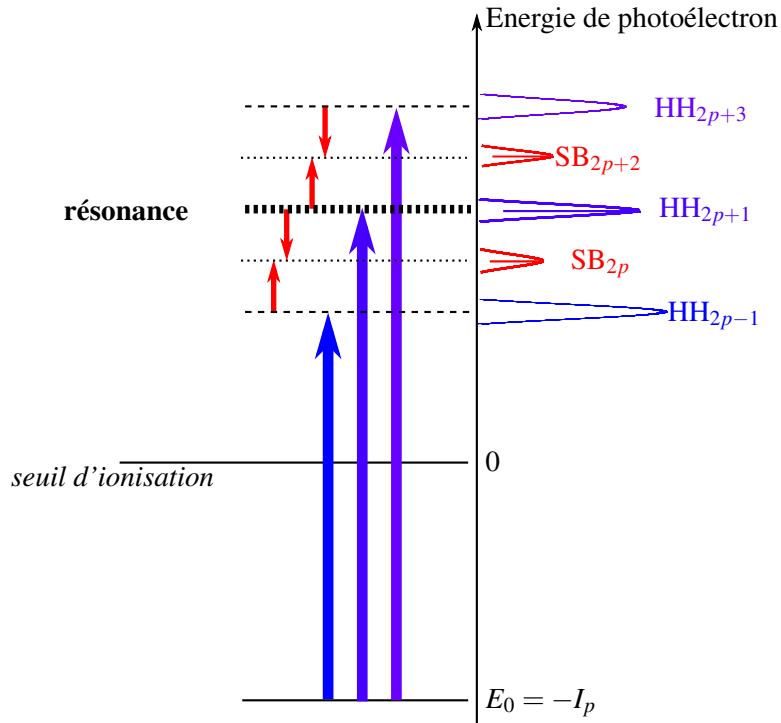


Figure V.15 – Principe de la méthode RABBIT en présence d'une résonance de Fano. Un peigne d'harmonique (en bleu) est envoyé sur l'échantillon à étudier, et HH_{2p+1} est résonante avec l'état autoionisant. Chaque harmonique génère l'ionisation à un photon à l'énergie des différentes harmoniques (pics violets). Le laser IR couple les différents chemins d'ionisation entre eux et un pic satellite apparaît à chaque position $2p$ (pics rouges). Les SB voisines sont généralement des répliques du signal harmonique résonant.

spectrale associée à la résonance (correspondant au signal de HH_{2p+1}) au niveau des bandes satellites SB_{2p} et SB_{2p+2} , à condition qu'on puisse négliger la contribution associée aux chemins non résonants HH_{2p-1} et HH_{2p+3} . Dans ces conditions, l'amplitude spectrale $\mathcal{R}_{2p}^{(2)}(E)$ d'une SB_{2p} donnée peut être considérée comme une réplique de l'amplitude complexe d'ionisation à un photon $\mathcal{R}_{2p+1}^{(1)}(E)$. Néanmoins, le profil de phase se trouve généralement affecté par la durée de l'impulsion IR. Dans l'étude théorique [76], les auteurs établissent pour quels paramètres

V.2 Mesures interférométriques des dynamiques d'autoionisation : *Rainbow RABBIT*

d'impulsion la phase est modifiée par des effets de durée finie d'impulsion.

Dans cette partie, nous allons sonder la dynamique de photoémission en présence d'une résonance de Fano, au travers de simulations *Rainbow RABBIT* réalisées dans les différents systèmes utilisés précédemment (*B* et *C*). Nous allons ainsi mettre en évidence les différences entre les quantités à un et à deux photons, cela dans le but de mieux cerner le cadre de validité de l'interprétation des mesures expérimentales basées sur cette méthode interférométrique. Ces simulations sont récentes et nécessitent plus de temps pour approfondir les différents points évoqués. Nous présentons donc ici des résultats quelque peu bruts, tout en essayant de dégager le plus d'informations possibles sur la physique du processus de photoémission.

Dans un premier temps, nous nous intéressons à l'étude *Rainbow RABBIT* de l'atome *B*, puis nous étudierons le système *C* en considérant différentes impulsions IR sondes pour mettre en avant l'effet de ces dernières sur la dynamique de photoionisation.

V.2.1 Test de la reconstruction par *Rainbow RABBIT*

Les caractéristiques du système modèle *B* sont détaillées en V.1.3 a). Pour cette étude, nous avons considéré une impulsion IR de durée totale $\tau_{IR} = 31.75$ fs, d'intensité $I_{IR} = 10^{10}$ W.cm⁻², et de fréquence $\omega_{IR} = 1.547$ eV, tandis que le train d'impulsion pompe XUV est défini par $\tau_{XUV} = 13.23$ fs et $I_{XUV} = 3.5 \cdot 10^{10}$ W.cm⁻².

Le spectre de photoélectron est obtenu pour différents retards τ_{XUV-IR} entre la pompe XUV et la sonde IR. Ces spectres sont représentés sur la figure V.16.

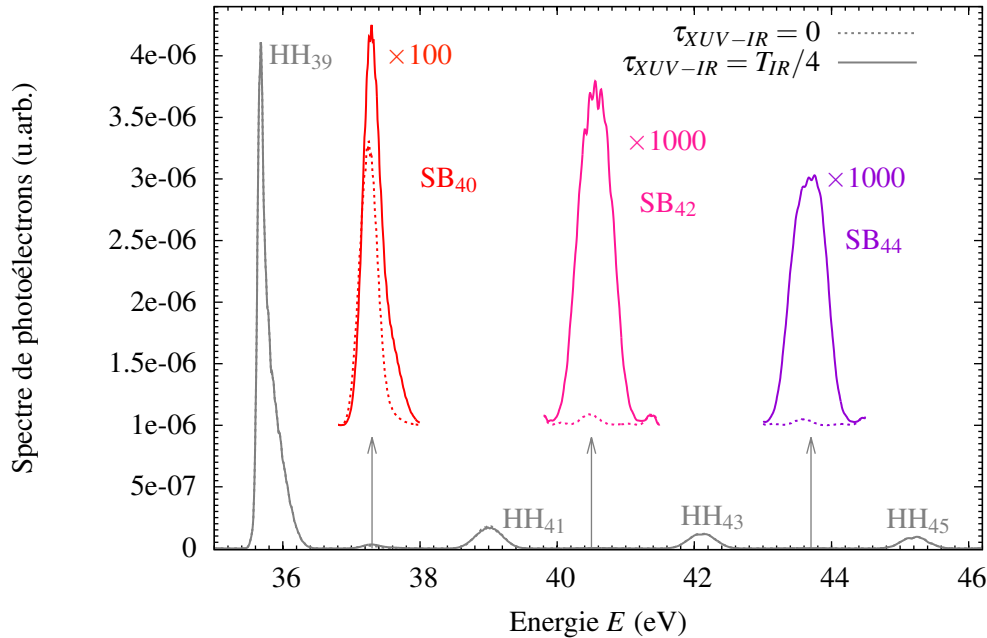


Figure V.16 – Spectre de photoélectron $|A(E)|^2$ dans l'atome *B* enregistré pour deux retards pompe-sonde τ_{XUV-IR} .

On observe bien le signal résonant à HH₃₉, et une SB₄₀ structurée et intense, qui provient du mélange entre le chemin résonant 39+1 et non-résonant 41-1. Cette bande satellite n'oscille pas du tout de la même manière que les autres SB (42 et 44) vis-à-vis de τ_{XUV-IR} . En effet, l'intensité de ces SB est nulle pour $\tau_{XUV-IR} = 0$, ce qui n'est pas le cas de SB₄₀. Cette variation constitue de ce fait une signature marquée de la résonance.

L'oscillation de l'intensité $I_{2p}(E)$ des SB en fonction de ce retard (équation I.28) permet de remonter à l'évolution de la phase $\varphi_{2p}^{(2)}(E)$ ainsi qu'à l'amplitude $A_{2p}^{(2)}(E)$, à partir desquelles on construit $\mathcal{R}_{2p}^{(2)}(E)$ (équation V.40). Ces quantités sont montrées pour les SB 40, 42 et 44 sur la figure V.17.

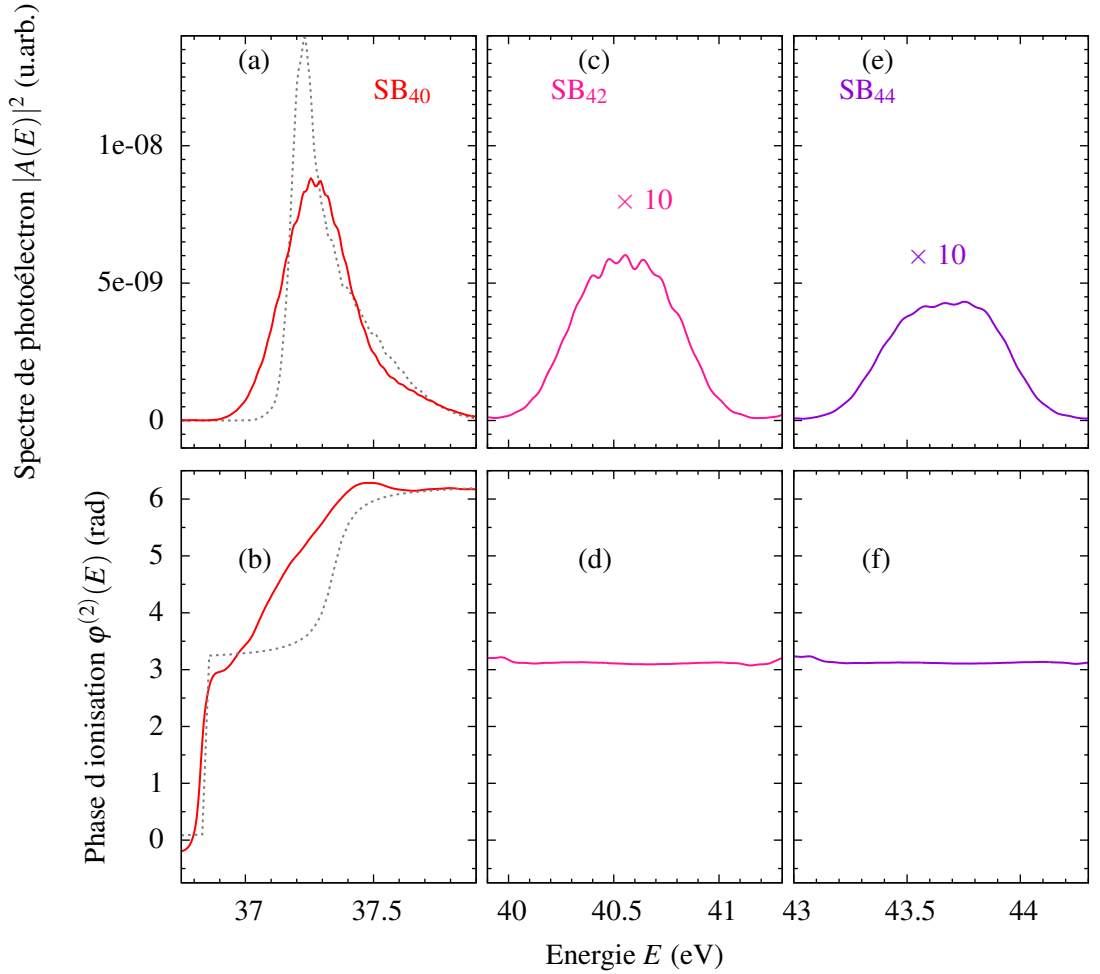


Figure V.17 – Phase $\varphi_{2p}^{(2)}(E)$ (b,d,f) et amplitude $A_{2p}^{(2)}(E)$ (a,c,e) associée à l'ionisation à deux photons de l'atome B, pour les trois bandes satellites (40, 42 et 44). En pointillé gris sont représentées l'amplitude $A^{(1)}(E)$ et la phase $\varphi^{(1)}(E)$ associées à l'ionisation résonante à un photon XUV HH₃₉ [définies dans la section V.1.2 b)] et décalées en énergie de $\hbar\omega_{IR}$ pour comparaison.

Premièrement, les SB₄₂ et SB₄₄ sont complètement non structurées (phase plate), ce qui témoigne d'un continuum lisse à ces énergies. Les oscillations visibles dans le spectre associé à SB₄₂ sont certainement un artéfact numérique. Elles serviront ainsi de référence pour mesurer

V.2 Mesures interférométriques des dynamiques d'autoionisation : Rainbow RABBIT

la phase atomique non résonante.

Le signal d'ionisation $|A_{40}^{(2)}(E)|^2$ est assez similaire aux résultats un photon $|A_{39}^{(1)}(E)|^2$ décalé de $\hbar\omega_{IR}$, avec un élargissement du pic dû aux effets de durée finie d'impulsion [76, 131].

La phase $\varphi_{40}^{(2)}(E)$ est comparable à celle de l'ionisation à un photon $\varphi_{39}^{(1)}(E)$ décalé de $\hbar\omega_{IR}$. Deux sauts de phase de π sont visibles, à savoir un brutal à $\varepsilon = -q$ et un étalé sur Γ_r autour de E_r , comme déjà commenté dans la section V.1.3 a).

Toutefois, au sein d'un même saut, on identifie clairement un lissage de la quantité à deux photons par rapport à celle à un photon. Cet effet est lié à la durée finie d'impulsion [76]. Comme dans l'étude expérimentale [130] réalisée par le groupe d'Anne L'Huillier, les impulsions étant larges spectralement, plusieurs paires de fréquence composant les impulsions IR et XUV conduisent au même état final. Ce mélange cohérent entre les composantes entraîne un lissage de l'amplitude $A_{2p}^{(2)}(E)$ et de la phase $\varphi_{2p}^{(2)}(E)$ du paquet d'onde à deux photons.

En fait, cela vient de la modification du paramètre de Fano en présence d'une impulsion sonde IR de durée finie. Dans ce cas, il faut en effet définir le paramètre effectif q_{eff} tel que [76] :

$$q_{\text{eff}} = q(1 - \gamma) + i\gamma \quad \text{avec} \quad \gamma = \pm\omega_{IR} \frac{\langle \Psi_E | \hat{\mathbf{d}} | \Phi_a \rangle}{\langle \Psi_E | \hat{\mathbf{d}} | \bar{\Psi}_{\alpha, E^i} \rangle \langle \Psi_{\alpha, E^i} | \hat{\mathbf{V}}_c | \Phi_a \rangle} \quad (\text{V.41})$$

Dans ce contexte, Ψ_{α, E^i} représente la partie non-résonante de l'état intermédiaire atteint par la transition à un photon (à l'énergie $E^i = E_0 + \hbar\omega_{XUV}$), Φ_a est l'état résonant, Ψ_E l'état final, $\hat{\mathbf{d}}$ l'opérateur dipolaire associé à la transition du laser sonde et $\hat{\mathbf{V}}_c$ l'opérateur lié à l'interaction de configuration.

La notion importante à extraire de cette équation V.41 est que le saut de π brutal qui existe dans la phase liée à l'ionisation à un photon $\varphi^{(1)}(E)$, et qui témoigne des interférences entre les deux canaux, est lissé par le fait que q_{eff} soit complexe. La valeur de γ (qui rend compte de l'intensité relative entre le chemin direct état résonant - état final et celui avec passage par le continuum intermédiaire non résonant) est directement à relier aux caractéristiques de l'impulsion IR. Ainsi, l'impulsion IR ne peut donc plus être considérée comme une sonde de l'ionisation, mais influe sur le processus en modifiant le profil de l'amplitude complexe $\mathcal{R}_{2p}^{(2)}(E)$.

En outre, il convient de faire un commentaire sur le sens relatif des sauts de phase. Ces sauts vont dans le même sens dans le cas à deux photons, ce qui n'était pas le cas pour la phase à un photon présentée sur la figure V.6. Le saut "instantané" de π étant défini à 2π près, il est tout à fait légitime de définir les deux sauts de phase dans le même sens pour la quantité à un photon. L'influence du sens relatif des sauts pour la dynamique d'ionisation à deux photons fait partie des perspectives d'étude envisagées.

A l'instar des études de dynamique d'ionisation à un photon présentées dans la partie précédente, nous avons effectué la reconstruction du paquet d'ondes $|R^{(2)}(t)|^2$ dans le domaine temporel (en utilisant l'équation V.1 avec l'amplitude complexe de la SB $\mathcal{R}_{2p}^{(2)}(E)$), comme cela est proposé dans [27]. Le profil temporel du paquet d'ondes électronique est comparé pour le cas à un et à deux photons sur la figure V.18.

Le pic d'ionisation directe centré aux alentours du maximum de l'impulsion XUV vers 6.6 fs, coïncide dans les deux profils temporels. Cependant, dans le cas de l'ionisation à un photon, $|R^{(1)}(t)|^2$ laisse apparaître la queue exponentielle attendue de durée vie correspondant

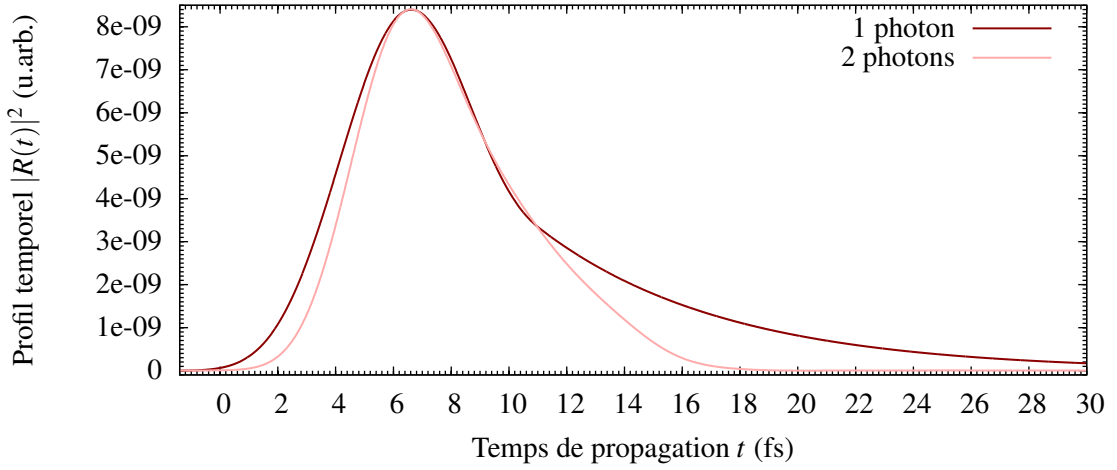


Figure V.18 – Profil temporel issu de l'ionisation à un photon $|R_{39}^{(1)}(t)|^2$ (rouge foncé) et deux photons $|R_{40}^{(2)}(t)|^2$ (rose), suite à l'ionisation avec une impulsion de durée $\tau_{\text{XUV}} = 13.23$ fs, et $\tau_{\text{IR}} = 31.75$ fs pour l'ionisation à deux photons.

à la résonance $\tau_r^B = 6.383$ fs, tandis que le profil associé à l'ionisation à deux photons meurt beaucoup plus rapidement. Une telle différence vient comme explicité précédemment des effets de durée finie d'impulsion qui élargissent et lissent les quantités spectrales (l'amplitude $A_{40}^{(2)}(E)$ et la phase $\phi_{40}^{(2)}(E)$). Dans le domaine temporel, cela se répercute en un raccourcissement de la durée de vie effective de la résonance. Mis à part cet effet de durée finie d'impulsion, les deux profils sont en accord raisonnable. Des conclusions semblables sont ainsi proposées dans [130], et il semble légitime d'effectuer la reconstruction à partir de l'amplitude à deux photons $\mathcal{R}_{2p}^{(2)}(E)$ pour avoir accès à la dynamique globale d'ionisation à un photon.

Dans la suite, nous allons étudier, au travers de l'étude du système C, un autre effet relatif à l'impulsion sonde, à savoir le contrôle de dynamique d'autoionisation.

V.2.2 Contrôle du profil spectral

Dans la section V.1.3 a), nous avons vu que pour des systèmes exhibant une résonance à la même énergie (atomes A et B), les caractéristiques intrinsèques au système peuvent fortement différer, ce qui fait passer d'un profil asymétrique à un profil quasi-lorentzien dans le spectre de photoélectron.

Dans les expériences réalisées par Ott *et al.* [129], les auteurs montrent qu'en variant l'intensité du laser IR, il est possible d'ajuster la forme du profil dans le spectre d'absorption transitoire. Ainsi, on peut **contrôler** les couplages entre la voie d'ionisation directe et l'autoionisation par l'application d'une perturbation extérieure qu'est le laser IR.

Nous avons vu dans la partie précédente que les effets de durée finie de l'impulsion sonde IR peuvent influencer sur le spectre de photoélectrons et la phase d'ionisation associée. En particulier, plus l'impulsion IR considérée est courte, plus on lisse le saut de phase associé à la résonance, et plus on réduit sa durée de vie effective. Cet effet trouve son origine dans la modification du paramètre de Fano q_{eff} par l'interaction avec le laser sonde.

V.2 Mesures interférométriques des dynamiques d'autoionisation : Rainbow RABBIT

Ici, nous proposons une méthode alternative, permettant notamment de rester dans le régime perturbatif. nous sommes en mesure de nous demander si il est possible d'obtenir un niveau de contrôle similaire dans ce type d'expérience. Pour répondre à cette problématique, nous avons étudié l'influence du recouvrement temporel des impulsions pompe XUV et sonde IR sur la dynamique d'ionisation de l'atome C, dont les caractéristiques sont données en section V.1.3 b).

Nous avons repris la même démarche que sur l'atome B, mais contrairement à l'étude précédente, les deux impulsions pompe XUV et sonde IR ne sont pas centrés au même instant, ce qui peut influencer la forme du spectre. Les enveloppes de ces impulsions sont montrées pour information sur la figure V.21.

Le spectre de photoélectrons est représenté sur la figure V.19 pour $\tau_{XUV} = 13.23$ fs et $\tau_{IR} = 31.75$ fs. L'harmonique HH₁₁ est résonante avec l'état autoionisant, tandis que les autres

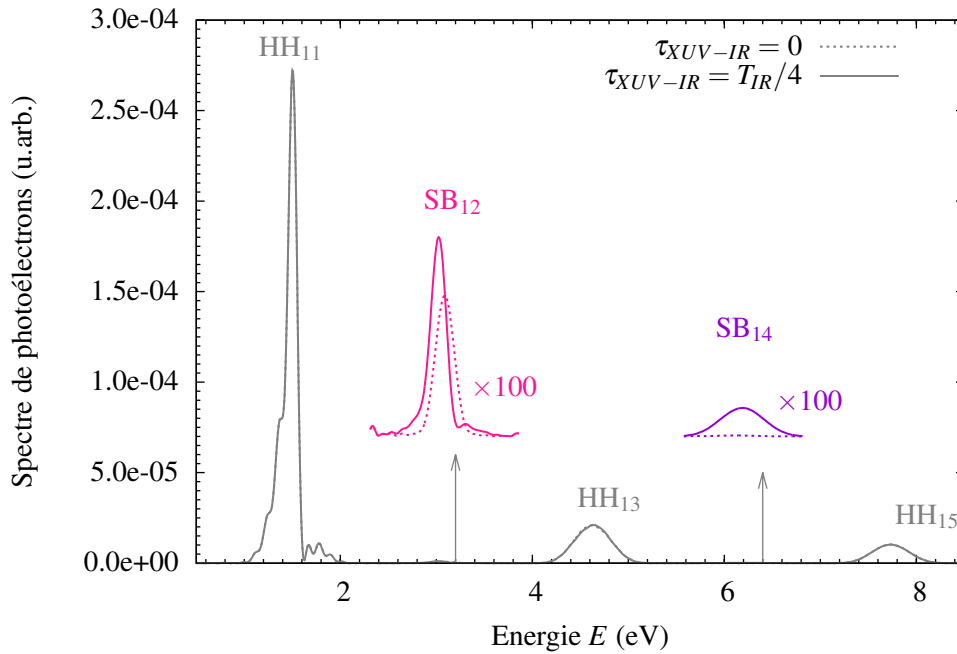


Figure V.19 – Spectre de photoélectron $|A(E)|^2$ enregistré à $t_f = 39.68$ fs pour différents retards pompe-sonde $\tau_{XUV-IR} = 0$ (pointillés) et $\tau_{XUV-IR} = T_{IR}/4$ (traits pleins), avec les durées d'impulsion $\tau_{XUV} = 13.23$ fs et $\tau_{IR} = 31.75$ fs. On identifie le signal résonant correspondant à l'harmonique 11, le signal non résonant aux harmoniques 13 et 15, et les bandes satellites 12 et 14 (zoom).

harmoniques sont caractéristiques d'un continuum lisse. Comme en témoignent les oscillations du signal de HH₁₁, il est clair dans ce cas précis que le spectre n'a pas atteint sa forme finale à $t_f = 39.68$ fs. En effet, le maximum de l'impulsion XUV se situe à $t_{XUV} = 6.615$ fs, ce qui laisse 33 fs environ au spectre pour se construire (soit environ $3\tau_r^C$).

A contrario, les signaux associés aux SBs ne varient plus une fois l'interaction avec la sonde IR terminée (à $t = \tau_{IR}$ fs), puisque la résonance n'est qu'un état intermédiaire vers ces SBs.

L'évolution de la phase $\phi_{2p}^{(2)}(E)$ ainsi que l'amplitude $A_{2p}^{(2)}(E)$ est représentée sur la fi-

gure V.20 pour la SB_{12} et deux durées d'impulsion IR ($\tau_{IR} = 31.75$ et $\tau_{IR} = 23.81$ fs).

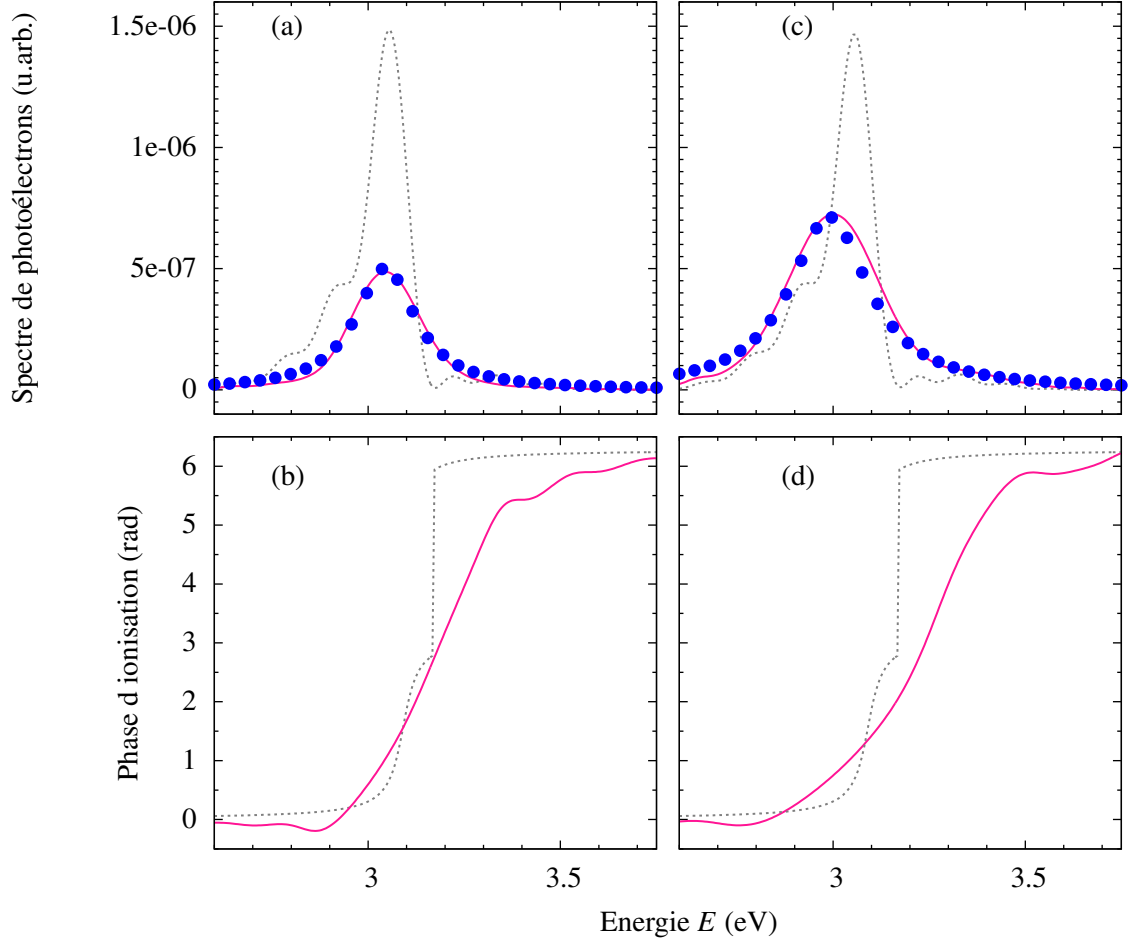


Figure V.20 – En rose : phase (b), (d) et spectre (a) et (c) associés à l'ionisation à deux photons de $C \varphi^{(2)}(E)$ et $|A^{(2)}(E)|^2$, pour la bande satellite 12. (a) et (b) : $\tau_{IR} = 31.75$ fs, (c) et (d) : $\tau_{IR} = 23.81$ fs. En pointillé gris est représenté les phase/amplitude associées à l'ionisation résonante à un photon $\varphi_{11}^{(1)}(E)$ et $|A_{11}^{(1)}(E)|^2$, décalées de $\hbar\omega_{IR}$ pour comparaison. Les points bleus représentent des ajustements lorentziens des courbes rouges.

Premièrement, dans les deux simulations, on obtient deux sauts de phases de π rapprochés et très lissés, alors que la phase à un photon donne deux sauts de phases bien nettes. Les sauts sont d'autant plus lissés que τ_{IR} est faible, comme le prédit l'effet de durée finie des impulsions [76].

Par ailleurs, on observe que le spectre de photoélectrons $|A_{12}^{(2)}(E)|^2$ est très différent de la quantité à un photon $|A_{11}^{(1)}(E)|^2$. Alors que ce dernier exhibe une asymétrie marquée, le profil à deux photon est quasi-lorentzien (comme en témoigne l'ajustement par une fonction lorentzienne en bleu). De plus, sa forme dépend de la durée de l'impulsion IR. En effet, plus la durée de l'impulsion IR τ_{IR} est grande, plus le spectre $|A^{(2)}(E)|^2$ se rapproche d'un profil lorentzien.

V.2 Mesures interférométriques des dynamiques d'autoionisation : Rainbow RABBIT

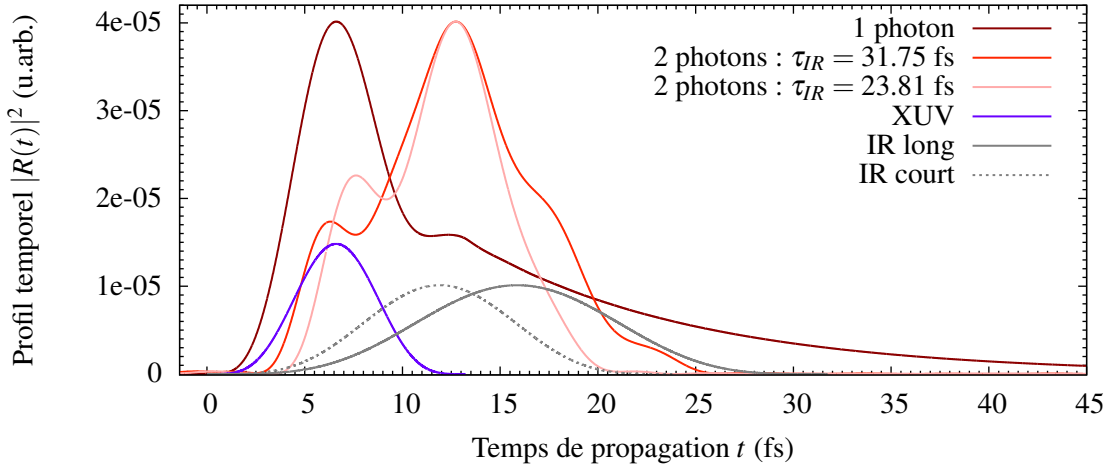


Figure V.21 – Profil temporel issu de l'ionisation à un photon de $C |R^{(1)}(t)|^2$ (rouge foncé) et deux photons $|R^{(2)}(t)|^2$ (rose), suite à l'ionisation de l'atome avec une impulsion de durée $\tau_{\text{XUV}} = 13.23$ fs, et $\tau_{\text{IR}} = 23.81$ fs (en rose) ou $\tau_{\text{IR}} = 31.75$ fs (en rouge) pour l'ionisation à deux photons. Les enveloppes de ces impulsions sont représentées en violet plein pour l'XUV, et gris pour l'IR ($\tau_{\text{IR}} = 31.75$ fs en pleins et $\tau_{\text{IR}} = 23.81$ fs en pointillés).

Pour comprendre un tel effet, nous avons reconstruit le profil temporel $|R_{12}^{(2)}(t)|^2$ du paquet d'ondes ionisé et comparé à celui obtenu par ionisation à un photon $|R_{11}^{(1)}(t)|^2$ avec la même impulsion XUV ($\tau_{\text{XUV}} = 13.23$ fs). Ces résultats sont présentés sur la figure V.21.

Le profil d'ionisation à un photon $|R_{11}^{(1)}(t)|^2$ correspond aux résultats attendus, avec un premier pic d'ionisation directe centré en $\tau_{\text{XUV}}/2$, un minimum dû aux interférences entre les canaux et un déclin exponentiel venant de l'état autoionisant qui se décharge dans le continuum. Toutefois, contrairement à l'étude de la section V.1.3 a), le temps de vie est de durée comparable à τ_L ($\tau_r^C = 11.32$ fs).

En comparaison, on observe une forme très différente du profil à deux photons $|R_{12}^{(2)}(t)|^2$. L'absence de la première bande d'ionisation du continuum direct vient principalement de l'interaction avec le laser IR, qui est très faible dans les premiers instants de la dynamique. Plus l'impulsion IR est longue, plus son maximum $t_{\text{IR}} = \tau_{\text{IR}}/2$ est décalé aux temps élevés. Chronologiquement, la résonance est donc atteinte aux temps courts par l'impulsion XUV, puis est répliquée “tardivement” par l'impulsion IR. La voie directe a presque disparu de la dynamique d'ionisation associée à la SB_{12} et on obtient un profil de Lorentz pour $|R_{12}^{(2)}(t)|^2$.

Ainsi, nous avons pu **contrôler** la forme du profil de Fano au niveau de la SB, et en particulier le rapport des contributions des différentes voies d'ionisation (qui définit q) en variant la durée et donc la position de l'impulsion IR par rapport à l'impulsion XUV.

Nous ne sommes pour le moment pas en mesure d'approfondir la comparaison, mais des simulations vont être effectuées prochainement pour balayer une plus grande gamme de durées d'impulsion IR.

V.2.3 Synthèse sur la dynamique d'ionisation à deux photons

La technique *Rainbow RABBIT* permet d'accéder expérimentalement à la dynamique d'ionisation. L'amplitude spectrale $\mathcal{R}_{2p}^{(2)}(E) = |A_{2p}^{(2)}(E)|e^{i\varphi_{2p}^{(2)}(E)}$ ainsi déterminée permet de remonter au profil temporel du paquet d'ondes ionisé $|R^{(2)}(t)|^2$, qui est en bon accord avec la quantité issue de l'ionisation à un photon $|R^{(1)}(t)|^2$.

Nous avons néanmoins mis en avant des différences dues aux effets de durée finie de l'impulsion sonde IR [131], qui participent entre autres à réduire la durée de vie effective de la résonance. En effet, l'effet de durée finie d'impulsion de la sonde IR lisse le profil spectral de l'amplitude $A_{2p}^{(2)}(E)$ et de la phase $\varphi_{2p}^{(2)}(E)$ mesurée. Nous avons ainsi vu que plus la durée d'impulsion τ_{IR} du laser sonde IR est courte, plus le saut de phase associé à la résonance est lissé, comme attendu par [76]. Cela complique l'interprétation des résultats liés à l'ionisation à deux photons, mais reste pertinent en particulier pour la déduction d'informations sur la dynamique de photoémission à un photon effectuée dans [27].

Dans une deuxième étude, nous avons montré qu'on peut, en variant le recouvrement des impulsions pompe XUV et sonde IR, contrôler la forme du spectre de photoélectron pour une SB voisine de la résonance. Nous avons tué la contribution du continuum directe de façon à transformer un profil de Fano fortement asymétrique en un profil quasi-lorentzien au niveau de la SB. Un niveau de contrôle similaire à celui explicité dans [129] est ainsi possible lors d'expériences *Rainbow RABBIT*.

Cette étude est loin d'être terminée et il nous reste à étudier l'influence de l'impulsion sonde sur les mesures *Rainbow RABBIT* de l'atome modèle A pour sonder plus précisément les différences observées avec les résultats issus de l'ionisation à un photon.

V.3 Conclusion générale sur l'étude des résonances de Fano

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié la formation temporelle de spectres de photoélectrons $P_b(E, t)$ en présence d'une résonance de Fano. Nous avons ainsi cherché à tester numériquement la **conjecture** invoquée dans [27, 130, 103], qui permet de déduire des informations sur la dynamique d'ionisation **complète** du système étudié. En particulier, nous avons comparé le profil temporel du paquet d'ondes ionisé $|R^{(1)}(t)|^2$ avec la taux d'ionisation la TDSE $\mathcal{I}(t)$ d'une part (V.10), et la reconstruction par TFL $|\mathcal{I}(E, t)|^2$ au spectre de photoélectrons $P_b(E, t)$ à un instant donné d'autre part (V.5). Nous avons ainsi pu **valider** cette conjecture pour une résonance loin du seuil d'ionisation où l'amplitude de transition vers le continuum direct d_E peut être considérée constante, mais aussi prouver sa **robustesse** en dehors du cadre de validité analytique, pour une résonance proche du seuil d'ionisation.

Afin de pousser encore plus loin les tests sur cette conjecture, nous avons effectué des simulations de mesures interférométriques *Rainbow RABBIT*, qui sont utilisées dans la pratique pour la détermination de l'amplitude et de la phase spectrales qui servent à la reconstruction de la dynamique d'ionisation (voir [27, 137] par exemple).

Lors de cette étude *Rainbow RABBIT*, nous avons mis en avant les différences existant entre $\mathcal{R}_{2p}^{(2)}(E)$ et $\mathcal{R}^{(1)}(E)$, et les effets de durée finie d'impulsion IR [76] qui modifient les observables, comme la durée de vie effective associée à la résonance.

V.3 Conclusion générale sur l'étude des résonances de Fano

Dans une autre étude, nous avons montré qu'il est possible de moduler le profil de Fano associé à la résonance en variant le recouvrement temporel entre l'impulsion IR et l'impulsion XUV, passant d'un profil fortement asymétrique à un profil quasi-lorentzien. Nous avons ainsi prouvé qu'on peut obtenir un niveau de contrôle similaire aux résultats de [129] lors d'expériences *Rainbow RABBIT*.

Toutes ces observations permettent de certifier que l'impulsion IR n'agit **pas seulement en tant que sonde** de la dynamique d'ionisation, mais **participe** réellement au processus. Ses effets peuvent être limités en considérant une impulsion quasi-monochromatique (infiniment longue en temps), ou au contraire utilisés à des fins de contrôle cohérent.

Les différentes études ont permis de valider la conjecture et d'isoler les effets de l'impulsion sonde. Pour approfondir cette thématique, nous commençons, dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de Pascal Salières au CEA Saclay, à effectuer des simulations sur un système inspiré de l'hélium, en considérant **deux résonances** dans le continuum situées aux alentours de $E - E_0 = 61$ eV. (soit une trentaine d'eV au dessus du seuil) [130]. La première, associée à un état $2s2p$, est quasi-résonante avec HH₃₉ d'un laser Ti :Saphir tandis que la seconde, associée à un état sp_3^+ , se situe isoénergétiquement à HH₄₁ du même laser générateur. Dans ce contexte, nous souhaitons sonder le comportement de la bande satellite 40. Il semble logique de penser que la SB₃₈ ressemble au signal HH₃₉, et que SB₄₂ ressemble à HH₄₁, mais qu'en est-il du profil de SB₄₀, dans une zone énergétique où les résonances de part et d'autre apportent leur contribution ? Ce travail n'est pas présenté dans ce manuscrit puisqu'il est loin d'être terminé et une étude interférométrique (par des simulations *Rainbow RABBIT*) poussée de cet atome modèle pour différents jeux de durées d'impulsions XUV et IR, ainsi que pour différentes caractéristiques des résonances restent à effectuer.

Conclusions et perspectives

Au cours de cette thèse, nous avons sondé, à des échelles de temps inférieurs à la femtoseconde, les corrélations qui jouent un rôle dans la dynamique de photoionisation d’atomes et de molécules.

Nous avons vu dans les chapitres III et IV que les **corrélations vibroniques** doivent être prises en compte pour restituer le comportement asymétrique observé lors de l’ionisation de molécules diatomiques. En particulier, les temps d’ionisation ainsi que les probabilités associées sont différents selon la direction d’émission du photoélectron. Cela avait déjà été mis en évidence par Chacon *et al.* dans une étude théorique [85] qui ne tenait pas compte du mouvement des noyaux au cours de la photoémission. Or, nos études ont montré que la dynamique nucléaire influence l’asymétrie mesurée de part et d’autre de la molécule. De plus l’échange d’énergie entre le photoélectron et les noyaux empêche une interprétation usuelle des retards d’ionisation globaux. Il faut au contraire considérer les grandeurs résolues vibrationnellement et de ce fait définir une dynamique d’ionisation spécifique à chaque canal vibrationnel.

Dans la première molécule modèle (hétéronucléaire), nous avons ainsi étudié en détail les effets de l’**asymétrie causée par la forme du potentiel** d’interaction électron-noyaux ainsi que par la différence de masse des deux atomes. Au terme d’une comparaison des résultats de nos simulations numériques dépendant du temps avec un modèle d’analyse des états stationnaires à géométrie fixée, nous avons ainsi défini, pour chaque canal vibrationnel, une géométrie effective qui permet de rendre compte de l’asymétrie de la dynamique d’ionisation. Cette géométrie effective est reliée au potentiel d’ionisation vertical effectif pour chaque canal vibrationnel.

Nous pouvons ainsi envisager d’appliquer cette approche reposant sur l’analyse des états stationnaires à l’étude de molécules de tailles plus conséquentes, dans le but de fournir une interprétation à la fois “simple” et quantitative des résultats expérimentaux, pour un faible temps de calcul. Il reste bien entendu encore à expliquer certains écarts à cette correspondance, dans le cas d’une dynamique nucléaire de dissociation par exemple, mais des simulations sont effectuées en ce moment même pour approfondir cette étude.

Dans une seconde molécule (homonucléaire) qui ne dévoile qu’une **asymétrie de masse**, nous avons montré que l’approche stationnaire à **une distance internucléaire fixée** n’était pas suffisante pour retrouver les résultats TDSE. Cependant, en considérant le potentiel moyen sur l’état vibrationnel du neutre, cette méthode stationnaire permet de retrouver les quantités dépendant du temps. Nous avons ici isolé une asymétrie purement “dynamique” qui trouve son origine dans le couplage entre le mouvement du photoélectron et celui des noyaux. Cette étude est bien loin d’être terminée et il nous faut en particulier expliquer l’annulation du dipôle d’ionisation dans les différentes molécules modèles, qui résulte en une asymétrie d’ionisation

très marquée pour la gamme énergétique sondée. De plus, la correspondance des simulations dépendant du temps à l’approche stationnaire impliquant un potentiel d’interaction effectif est un axe que nous souhaitons approfondir particulièrement dans la molécule qui induit une dynamique de contraction, de même qu’une étude de la dynamique de dissociation de cette molécule.

Cette étude a de plus été comparée à des simulations **RABBIT**, qui donnent les seuls résultats accessibles par des expériences de spectroscopie. Les différences entre les quantités présentées au chapitre III qui sont liées à l’ionisation à un photon de la molécule, et celles présentées au chapitre IV basées sur des mesures interférométriques d’ionisation à deux photons sont quantifiées et expliquées par la détermination d’un terme de correction universel défini dans [75]. Ainsi, nous avons détaillé les capacités et limites de la méthode RABBIT pour restituer la dynamique d’ionisation asymétrique dans les molécules diatomiques. Il nous reste encore à effectuer ces simulations dans la molécule modèle induisant une dynamique nucléaire de dissociation, mais des aménagements des codes sont nécessaires, en particulier pour la détermination du spectre de photoélectrons.

Dans une thématique quelque peu différente mais connexe du fait de la présence de **corrélations électroniques** fortes, nous nous sommes intéressés au cours du chapitre V à la dynamique d’ionisation d’un atome en présence d’une résonance de Fano. L’étude théorique et numérique d’un tel système et notamment de la construction du spectre de photoélectron dans le temps est d’actualité aujourd’hui puisque cela est dorénavant possible expérimentalement [27, 130]. Dans ces travaux, une conjecture utilisée implicitement permet la reconstruction de la dynamique d’ionisation, au travers du profil temporel du paquet d’ondes ionisé. Une telle démarche est possible analytiquement dans la mesure où l’amplitude de transition vers le continuum lisse peut être considérée constante dans le domaine d’extension spectrale de l’impulsion qui excite la résonance.

Nous avons montré, par des tests numériques sur des atomes modèles possédant une résonance autoionisante, que cette **conjecture** est très **robuste** et reste valable même hors du strict cadre analytique. Nous avons de ce fait justifié l’approche des groupes d’expérimentateurs pour reconstruire la dynamique d’ionisation complète du système. Des tests restent bien entendu à effectuer pour une plus large gamme de durée d’impulsions, ainsi que pour différentes caractéristiques de résonance.

En outre, nous avons approfondi la comparaison avec la **démarche “expérimentale”** en simulant des expériences *Rainbow RABBIT* qui sont utilisées en pratique pour accéder au spectre de photoélectron et à la phase associée. Nous avons relevé des différences notables entre les résultats issus de ces mesures interférométriques et ceux liés aux simulations d’ionisation à un photon. En particulier, des effets de durée finie d’impulsion (détaillés dans [76]) ont été mis en évidence. Ainsi, nous avons vu que dans certains cas, l’impulsion IR ne peut plus être considérée comme **sonde** de l’ionisation, mais participe au processus. Ces effets sont bien sûr gommés si on considère une impulsion IR monochromatique. Forts de cette analyse, nous avons essayé d’obtenir dans les simulations *Rainbow RABBIT* un niveau de contrôle similaire à celui présenté dans [129]. En d’autres termes, nous avons montré qu’il est possible de moduler la forme du profil de Fano associé à la résonance en jouant sur le recouvrement temporel entre les impulsions pompe XUV et sonde IR. Nous ne faisons que débiter l’étude de cette thématique

mais il est envisagé d'effectuer de nombreuses simulations sur les différents atomes modèles en variant les durées d'impulsions, ou encore leur recouvrement dans le but d'obtenir une image physique du problème.

Pour finir, nous avons débuté, au travers d'une collaboration avec le groupe d'expérimentateurs de Pascal Salières au CEA Saclay, l'étude détaillée d'un atome modèle possédant deux résonances proches en énergie, comme c'est le cas dans l'hélium [130]. Alors que la dynamique d'ionisation à un photon (à l'aide de deux impulsions d'harmoniques consécutives) de ces **deux résonances** met en avant l'absence de couplage entre les deux résonances qui sont espacées de 3 eV environ, les simulations de dynamique d'ionisation à deux photons semblent pour le moment témoigner d'un couplage inter-états aux alentours de la bande satellite centrale. Ainsi, le laser sonde induirait un rapprochement en énergie des deux états résonants, ainsi qu'une modification de leur propriétés intrinsèques, cela ayant pour conséquence de coupler les deux résonances. Nous travaillons à comprendre et interpréter les résultats expérimentaux obtenus à Saclay, ainsi que les résultats numériques obtenus par nos simulations.

Grâce aux travaux que nous avons effectués au cours de cette thèse et à ceux qu'il reste encore à effectuer, la dynamique ultrarapide de photoémission aura bientôt révélé de nombreux secrets à la communauté scientifique.

Annexe A

Annexes

A.1 Unités atomiques

Les unités atomiques (notées au dans ce manuscrit) ont été définies pour les calculs de physique atomique et moléculaire, dans le but de simplifier les équations de bon nombre de constantes qui les alourdissent. De plus, elles permettent d'exprimer les différentes quantités à l'échelle atomique avec des ordres de grandeurs pertinents, en comparaison avec les très faibles valeurs obtenues en unités du système international SI.

A cette fin, plusieurs constantes sont fixées à 1 :

- la masse de l'électron m_e
- la charge élémentaire de l'électron e
- la constante de Planck réduite $\hbar = h/2\pi$
- la constante de Coulomb $1/4\pi\epsilon_0$

Le tableau A.1 référence toutes les grandeurs et leur valeur en unité SI et en unité atomique.

En particulier, il est à noter que la fréquence ω est assimilée à une énergie $E = \hbar\omega$.

Nom	Quantité	Valeur en ua	Valeur en SI
Masse de l'électron m_e	masse	1	9.10953×10^{-31} kg
Masse du proton m_p	masse	1836.15	1.67262×10^{-31} kg
Charge de l'électron e	charge	-1	-1.60219×10^{-19} C
Constante de Planck réduite $\hbar$	moment angulaire	1	1.05459×10^{-34} J.s ⁻¹
Rayon de Bohr a_0	longueur	1	5.29177×10^{-11} m
Vitesse de la lumière c	vitesse	≈ 137	2.99793×10^8 m.s ⁻¹
Permittivité du vide ϵ_0	permittivité	$1/4\pi$	8.85419×10^{-12} C/V/m
1 hartree $m_e e^4 / (4\pi\epsilon_0 \hbar)^2$	énergie	1	4.35974×10^{-18} J
Intensité laser I_L	intensité	1	3.5×10^{16} J.cm ⁻²
Temps orbite de Bohr t_0	temps	1	2.41888×10^{-17} s

Table A.1 – Valeurs de différentes grandeurs en unité atomique.

A.2 Théorie des perturbations

La théorie des perturbations dépendant du temps est un modèle très robuste pour traiter l'interaction lumière-matière [38]. En bref, en mécanique quantique, un système non-perturbé est entièrement décrit par son hamiltonien $\hat{H}_0$, les énergies E_n et états propres $|\varphi_n\rangle$ de ce système étant définis comme les solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (TISE pour *Time-Independent Schrödinger Equation*) :

$$\hat{H}_0|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \quad (\text{A.1})$$

A $t = 0$, on considère le système dans son état fondamental $|\varphi_0\rangle$. Il interagit alors avec une onde électromagnétique qui peut être décrite par une perturbation fonction du temps : $\hat{V}(t) = \lambda \hat{W}(t)$, avec $\lambda \ll 1$ et $\hat{W}(t)$ une observable du même ordre de grandeur que $\hat{H}_0$ (et donc que E_n). De façon à décrire l'évolution de la fonction d'onde totale du système lors de cette interaction, il nous faut considérer l'équation de Schrödinger dépendante du temps (TDSE pour *Time-Dependent Schrödinger Equation*), qui s'écrit (en unités atomiques qui sont définies en annexe A.1) :

$$i \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = [\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}(t)] |\Psi(t)\rangle \quad (\text{A.2})$$

Il est possible de projeter la fonction $|\Psi(t)\rangle$ sur les états propres de $\hat{H}_0$ tel que

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n \underbrace{b_n(t)}_{c_n(t)} |\varphi_n\rangle \quad (\text{A.3})$$

où $c_n(t) = \langle \varphi_n | \Psi(t) \rangle$. On obtient alors un jeu de n équations couplées :

$$\forall n \in \mathbb{N}, \quad i \frac{d}{dt} c_n(t) = E_n c_n(t) + \lambda \sum_k \langle \varphi_n | \hat{W}(t) | \varphi_k \rangle c_k(t) \quad (\text{A.4})$$

Le développement, dérivé dans [38] entre autres, mène à l'expression des coefficients $b_n(t)$ aux différents ordres en λ . On a ainsi pour $p = 0, 1, 2$:

$$\begin{aligned} b_n^{(0)}(t) &= \delta_{n0} \\ b_n^{(1)}(t) &= -i \int_0^t dt' \langle \varphi_n | \hat{W}(t') | \varphi_0 \rangle e^{-i(E_n - E_0)t'} \\ b_n^{(2)}(t) &= \sum_k \int_0^t dt'' \langle \varphi_n | \hat{W}(t'') | \varphi_k \rangle e^{-i(E_n - E_k)t''} \cdot \int_0^{t''} dt' \langle \varphi_k | \hat{W}(t') | \varphi_0 \rangle e^{-i(E_k - E_0)t'} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Finalement, la probabilité de peupler l'état $|\varphi_n\rangle$ par interaction avec le champ rayonnant s'écrit : $\mathcal{P}_n(t) = |c_n(t)|^2 = |b_n(t)|^2$. Pour aller plus loin, il nous faut ajuster la forme du terme $\lambda \hat{W}(t)$. La perturbation considérée résultant de l'interaction dipolaire électrique, elle est par conséquent proportionnelle à l'amplitude du champ électrique scalaire $\mathcal{E}_L$ (en jauge longueur), qui est considérée faible ($\ll 1$) dans le cas du régime perturbatif. On peut donc écrire $\lambda \hat{W}(t) =$

$\mathcal{E}_L \cdot r$ pour prendre explicitement en compte cette dépendance. Le développement de $\mathcal{P}_n(t)$ aux différents ordres conduit finalement à :

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_n^{(0)}(t) &= \delta_{n0} \\ \mathcal{P}_n^{(1)}(t) &= \mathcal{E}_L^2 |b_n^{(1)}(t)|^2 \\ \mathcal{P}_n^{(2)}(t) &= \mathcal{E}_L^4 |b_n^{(2)}(t)|^2\end{aligned}\tag{A.6}$$

L'équation (A.6) confirme que seul l'état initial $|\varphi_0\rangle$ est peuplé si on néglige la perturbation, tandis que les développements aux ordres supérieurs décrivent respectivement les probabilités de transition à 1 et 2 photons (l'ordre p correspondant à des transitions à p photons).

A.3 Amplitude de transition à 2 photons

Comme vu dans les études RABBIT (chapitre IV), la phase caractérisant le retard d'ionisation est accessible via l'étude de processus d'ionisation à deux photons. De manière à obtenir cette phase, il nous faut déduire, par application de la théorie des perturbations (présenté en annexe A.2), l'élément de matrice de transition à 2 photons [84, 17].

Considérant deux photons d'énergie ω_a et ω_b avec $\omega_a > \omega_b$, nous allons nous placer uniquement dans le cas où le photon ω_a peut ioniser le système par absorption, tandis que l'autre ω_b peut être absorbé ou émis de sorte que :

$$E = E_{ini} + \hbar\omega_a \pm \hbar\omega_b\tag{A.7}$$

E_{ini} correspond à l'énergie de l'état lié initial, le zéro d'énergie étant fixé au seuil d'ionisation.

Par application de la théorie des perturbations au second ordre, il est possible d'exprimer l'amplitude de transition vers un état final $|\psi_E\rangle$ du continuum comme :

$$T(\omega_a, \pm\omega_b) = \langle\psi_E|\hat{T}(\omega_a, \pm\omega_b)|\psi_{ini}\rangle\tag{A.8}$$

avec

$$\begin{aligned}\hat{T}(\omega_a, \pm\omega_b) &= [(\varepsilon_b \cdot \hat{\mathbf{r}})\hat{G}(\omega_a)(\varepsilon_a \cdot \hat{\mathbf{r}}) + (\varepsilon_b \cdot \hat{\mathbf{r}})\hat{G}(\omega_a)(\varepsilon_a \cdot \hat{\mathbf{r}})] \\ &\times F_a e^{i\phi_a} F_b e^{i\phi_b}\end{aligned}\tag{A.9}$$

$T(\omega_a, \pm\omega_b)$ représente donc l'élément de matrice de transition associé à l'opérateur $\hat{T}(\omega_a, \pm\omega_b)$. F_j et ϕ_j représentent l'amplitude et la phase du champ électrique à la pulsation ω_j , et ε_j la direction de polarisation correspondante. La fonction $\hat{G}$ une la fonction de Greene associée :

$$\begin{aligned}\hat{G}(\omega) &= \lim_{\zeta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E_{ini} + \hbar\omega - \hat{H} + i\zeta} \\ &= \lim_{\zeta \rightarrow 0^+} \sum \frac{|\psi_n\rangle\langle\psi_n|}{E_{ini} + \hbar\omega - E_n + i\zeta}\end{aligned}\tag{A.10}$$

$\hat{H}$ est l'hamiltonien du système, $|\psi_n\rangle$ et E_n décrit l'ensemble de ses vecteurs et valeurs propres (continue et discret).

Ainsi, l'élément de matrice $T(\omega_a, \pm\omega_b)$ est complexe si l'un ou l'autre des photons peut ioniser le système, ce qui signifie qu'il possède une phase (de transition θ) non nulle. Dans ce cas, il existe un état intermédiaire $|\psi_m\rangle$ pour lequel $E_{ini} + \hbar\omega_a - E_m = 0$ de sorte que l'intégrale dans l'équation A.10 comporte une singularité. L'opérateur $\hat{G}(\omega)$ se réécrit alors

$$\hat{G}(\omega) = \mathcal{P} \frac{1}{E_{ini} + \hbar\omega - \hat{H}} - i\pi\delta(E_{ini} + \hbar\omega - \hat{H}) \quad (\text{A.11})$$

où $\mathcal{P}$ désigne la valeur principale de Cauchy.

Cet opérateur consiste en deux termes associé à l'absorption du photon ω_b suivie de l'absorption/émission de photon ω_a d'une part, et de l'absorption du photon ω_a suivie de l'absorption/émission de photon ω_b d'autre part [138].

A.4 Approximation Born-Oppenheimer

A partir du développement de Born-Huang de la fonction d'onde, l'équation 1.9 peut se réécrire sous la forme de m équations couplées, après multiplication par $\xi_m^*(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ et intégration sur les coordonnées électroniques :

$$i\frac{d}{dt}\chi_m(\mathbf{R}, t) = \left[\hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + E_m^e(\mathbf{R}) \right] \chi_m(\mathbf{R}, t) + \sum_k \int d\mathbf{r} \xi_m^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \hat{T}_N(\mathbf{R}) \xi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_k(\mathbf{R}, t) \quad (\text{A.12})$$

Les termes d'énergie potentielle sont diagonaux, alors que ceux liés à l'énergie cinétique des noyaux couplent les différents états électroniques entre eux. Ce dernier terme peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \sum_k \int d\mathbf{r} \xi_m^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \hat{T}_N(\mathbf{R}) \xi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_k(\mathbf{R}, t) &= -\frac{1}{2M} \sum_k \int d\mathbf{r} \xi_m^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 [\xi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_k(\mathbf{R}, t)] \\ &= \hat{T}_N(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{R}) \\ &\quad - \frac{1}{2M} \sum_k \left[\int d\mathbf{r} \xi_m^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 \xi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + 2 \int d\mathbf{r} \xi_m^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}} \xi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \nabla_{\mathbf{R}} \right] \chi_k(\mathbf{R}, t) \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Le terme correspondant à la dernière ligne de l'équation A.13 est le terme de couplage non-adiabatique. C'est lui qui est négligé usuellement lorsqu'on effectue l'Approximation de Born-Oppenheimer.

A.5 Procédure de détermination de la fonction d'onde

A.5.1 Algorithme général Runge-Kutta d'ordre 4

L'algorithme de Runge-Kutta d'ordre 4 (RK4) est un algorithme numérique de résolution d'équation différentielle du type :

$$y' = f(t, y), \quad (\text{A.14})$$

où y est une fonction scalaire (ou vectorielle) inconnue et f un opérateur scalaire (ou matriciel) qui agit sur le temps t et la fonction y . Connaissant la condition initiale $y_0 = y(t_0)$, et pour un pas de temps Δt donné et une grille en temps $\{t_n = t_0 + n\Delta t\}_{n \in \llbracket 0 : N_t \rrbracket}$, il est possible de calculer $y_n = y(t_n)$ à tous les temps t_n par la relation de récurrence :

$$y_{n+1} = y_n + \left(k_n^{(1)} + 2k_n^{(2)} + 2k_n^{(3)} + k_n^{(4)} \right) \frac{\Delta t}{6}, \quad n \in \llbracket 0 : N_t - 1 \rrbracket, \quad (\text{A.15})$$

avec :

$$k_n^{(1)} = f(t_n, y_n), \quad (\text{A.16})$$

$$k_n^{(2)} = f\left(t_n + \frac{\Delta t}{2}, y_n + k_n^{(1)} \frac{\Delta t}{2}\right), \quad (\text{A.17})$$

$$k_n^{(3)} = f\left(t_n + \frac{\Delta t}{2}, y_n + k_n^{(2)} \frac{\Delta t}{2}\right), \quad (\text{A.18})$$

$$k_n^{(4)} = f\left(t_{n+1}, y_n + k_n^{(3)} \Delta t\right). \quad (\text{A.19})$$

Les coefficients $k_n^{(j)}$ représentant la pente de $y(t)$ en différents points dont on effectue ensuite une moyenne pondérée. Cette méthode est un algorithme d'ordre 4, c'est-à-dire que l'erreur à chaque pas de temps est $O(\Delta t^5)$ et l'erreur totale accumulée est $O(\Delta t^4)$.

Par exemple, dans le cas de la détermination de la fonction d'onde sélectionnée relative à l'analyse des états stationnaires AES, l'équation à résoudre (TISE) implique la dérivée seconde en x de la fonction d'onde Ψ :

$$\Psi''(x) = -2(E - V(x))\Psi(x), \quad (\text{A.20})$$

la variable spatiale x jouant le rôle de t décrit plus haut. Il faut donc résoudre le système couplé :

$$\begin{cases} \Psi'(x) = \xi(x) \\ \xi'(x) = 2(V(x) - E)\Psi(x) \end{cases} \quad (\text{A.21})$$

Dans le cas d'un potentiel $V(x)$ symétrique, et partant de l'état initial pair $\Psi_0(x)$, il vient comme condition initiale $\Psi(0) = 0$, cette fonction d'onde sélectionnée $\Psi(x)$ étant impaire.

A.5.2 Application à une fonction non symétrique

Pour toute l'étude du chapitre IV, la fonction d'onde sélectionnée est issue d'un potentiel non symétrique. Il n'est de ce fait plus possible de fixer une condition initiale bien définie, puisqu'il n'existe plus de parité de la fonction d'onde bien définie. Néanmoins, le continuum d'ionisation reste dégénéré à une dimension.

L'équation de Schrödinger indépendant du temps (TISE) est ainsi projetée sur deux sous-espaces orthogonaux : l'espace des fonctions paires et celui des fonctions impaires. Ce formalisme s'applique bien entendu aussi dans le cas d'un potentiel symétrique mais la symétrie permet de simplifier le problème. Le potentiel et la fonction d'onde peuvent donc s'exprimer

$$\begin{cases} V_+(x) = 1/2 \times (V(x) + V(-x)) \\ V_-(x) = 1/2 \times (V(x) - V(-x)) \\ \Psi_+(x) = 1/2 \times (\Psi(x) + \Psi(-x)) \\ \Psi_-(x) = 1/2 \times (\Psi(x) - \Psi(-x)) \end{cases} \quad (\text{A.22})$$

Dans ce contexte, nous avons à résoudre deux équations TISE couplées,

$$\begin{cases} \Psi_+''(x) = -2(E - V_+(x))\Psi_+(x) + 2V_-(x)\Psi_-(x) \\ \Psi_-''(x) = -2(E - V_+(x))\Psi_-(x) + 2V_-(x)\Psi_+(x) \end{cases} \quad (\text{A.23})$$

ce qui conduit à quatre équations différentielles au premier ordre couplées :

$$\begin{cases} \Psi_+'(x) = \xi_+(x) \\ \Psi_-'(x) = \xi_-(x) \\ \xi_+'(x) = 2(V_+(x) - E)\Psi_+(x) + V_-(x)\Psi_-(x) \\ \xi_-'(x) = 2(V_+(x) - E)\Psi_-(x) + V_-(x)\Psi_+(x) \end{cases} \quad (\text{A.24})$$

Il est maintenant possible de résoudre ces équations par RK4 à droite $\Psi(x \geq 0) = \Psi_+(x) + \Psi_-(x)$ et à gauche $\Psi(x < 0) = \Psi_+(|x|) - \Psi_-(|x|)$.

N'ayant plus de symétrie pour simplifier le problème, il faut chercher deux fonctions propres Ψ_1 et Ψ_2 qui satisfont ce système d'équations avec différentes conditions initiales

$$\begin{cases} \Psi_{1+}(x=0) = 0 & \text{et} & \xi_{1+}(x=0) = 0 \\ \Psi_{1-}(x=0) = 0 & & \xi_{1-}(x=0) = 1 \\ \Psi_{2+}(x=0) = 1 & & \xi_{2+}(x=0) = 0 \\ \Psi_{2-}(x=0) = 0 & & \xi_{2-}(x=0) = 0 \end{cases} \quad (\text{A.25})$$

Ensuite, il est possible de construire la base orthonormée (χ_1, χ_2) associée à ses fonction Ψ_1 et Ψ_2 :

$$\chi_1 = \frac{\Psi_1}{\sqrt{\langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle}} \quad \text{et} \quad \chi_2 = \Psi_2 - \frac{\Psi_2}{\sqrt{\langle \chi_1 | \Psi_2 \rangle}} \quad (\text{A.26})$$

Nous verrons dans l'annexe A.6 comment effectuer le produit scalaire de deux fonctions non-intégrable spatialement.

Finalement, on peut déduire la fonction d'onde sélectionnée par la transition :

$$\Psi = \langle \chi_1 | x | \Psi_0 \rangle \chi_1 + \langle \chi_2 | x | \Psi_0 \rangle \chi_2 \quad (\text{A.27})$$

A.6 Représentation du continuum d'ionisation

A.6.1 Normalisation de Störmgren

Dans cette partie, nous décrivons la procédure de normalisation de fonction d'ondes réelles en une dimension sur l'échelle des énergies [139]. La fonction d'onde de diffusion considérée est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendant du temps (TISE) :

$$\Psi_E''(x) = 2(V(x) - E)\Psi_E(x) \quad (\text{A.28})$$

avec $E > 0$. Le potentiel est nul asymptotiquement :

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} V(x) = 0. \quad (\text{A.29})$$

a) Forme asymptotique

On se place dans la région asymptotique $|x| \in [x_a, +\infty[$ dans le cas $E - V(x) > 0$. La normalisation en énergie consiste à faire correspondre la solution $\Psi_E^{(a)}(x)$ avec une fonction du type :

$$\Psi_E^{(a)}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{k(x)}} \sin(\theta(x)), \quad (\text{A.30})$$

avec :

$$k(x) = \frac{d\theta}{dx}, \text{ et } \lim_{x \rightarrow \pm\infty} k(x) = \sqrt{2E}. \quad (\text{A.31})$$

b) Solution numérique

La solution Ψ_E obtenue en résolvant numériquement l'équation de Schrödinger indépendant du temps (par l'algorithme RK4) n'est généralement pas normalisée sur l'échelle des énergies.

Dans la région asymptotique, on peut écrire (pour un état impair) :

$$\Psi_E(x) = \frac{1}{C} \Psi_E^{(a)}(x), \quad (\text{A.32})$$

où la constante C est *a priori* inconnue et dépend des conditions initiales. On peut déterminer C en faisant correspondre la fonction numérique avec la forme asymptotique $\Psi_E^{(a)}$ explicitée dans l'équation A.30. Pour ce faire, il faut connaître la forme asymptotique des fonctions θ et k . Puisque θ est la primitive de k , la procédure requiert une intégration sur un intervalle fini de la région asymptotique $[x_0, x_1] \subset [x_a, +\infty[$. Une fois k déterminé, on peut définir les quantités :

$$a_0 = \sqrt{\pi} \sqrt{k(x_0)} \chi_E(x_0) = \frac{1}{C} \sin(\theta(x_0)), \quad (\text{A.33})$$

$$a_1 = \sqrt{\pi} \sqrt{k(x_1)} \chi_E(x_1) = \frac{1}{C} \sin(\theta(x_1)), \quad (\text{A.34})$$

$$\alpha = \int_{x_0}^{x_1} k(x) dx = \theta(x_1) - \theta(x_0). \quad (\text{A.35})$$

Ainsi :

$$\begin{aligned}
 & \begin{cases} \sin(\alpha) = \sin(\theta(x_1)) \cos(\theta(x_0)) - \sin(\theta(x_0)) \cos(\theta(x_1)) \\ \cos(\alpha) = \cos(\theta(x_0)) \sin(\theta(x_1)) + \sin(\theta(x_0)) \cos(\theta(x_1)) \end{cases} \\
 & \Leftrightarrow \begin{cases} \sin(\alpha) = Ca_1 \sqrt{1 - C^2 a_0^2} - Ca_0 \sqrt{1 - C^2 a_1^2} \\ \cos(\alpha) = \sqrt{1 - C^2 a_0^2} \sqrt{1 - C^2 a_1^2} + C^2 a_0 a_1 \end{cases} \\
 & \Leftrightarrow \begin{cases} \sin^2(\alpha) = Ca_1 \left[a_1^2 (1 - C^2 a_0^2) + a_0^2 (1 - C^2 a_1^2) - 2a_0 a_1 \sqrt{1 - C^2 a_0^2} \sqrt{1 - C^2 a_1^2} \right] \\ \sqrt{1 - C^2 a_0^2} \sqrt{1 - C^2 a_1^2} = \cos(\alpha) - C^2 a_0 a_1 \end{cases} \\
 & \Rightarrow \sin^2(\alpha) = C^2 [a_0^2 + a_1^2 - 2a_0 a_1 \cos(\alpha)]. \tag{A.36}
 \end{aligned}$$

Finalement, on obtient :

$$C = \sqrt{\frac{\sin^2(\alpha)}{a_0^2 a_1^2 - 2a_0^2 a_1^2 \cos(\alpha)}}. \tag{A.37}$$

Le calcul de C implique donc l'évaluation de a_0 , a_1 et α . La seule donnée manquante est la détermination de k dans la région asymptotique.

c) Détermination de k

Pour commencer, on peut insérer l'expression de $\Psi_E^{(a)}$ donnée dans l'équation A.30 dans TISE (équation A.20). Pour cela, il faut déterminer ses dérivées premières et secondes :

$$\begin{aligned}
 \Psi_E'^{(a)} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{dk^{-\frac{1}{2}}}{dx} \sin(\theta) + k^{-\frac{1}{2}} \frac{d \sin(\theta)}{d\theta} \frac{d\theta}{dx} \right] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{dk^{-\frac{1}{2}}}{dx} \sin(\theta) + k^{\frac{1}{2}} \frac{d \sin(\theta)}{d\theta} \right], \\
 \Psi_E''^{(a)} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{d^2 k^{-\frac{1}{2}}}{dx^2} \sin(\theta) + \frac{dk^{-\frac{1}{2}}}{dx} k \cos(\theta) + \frac{dk^{\frac{1}{2}}}{dx} \cos(\theta) - k^{\frac{3}{2}} \sin(\theta) \right] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{d^2 k^{-\frac{1}{2}}}{dx^2} \sin(\theta) - k^{\frac{3}{2}} \sin(\theta) \right] \\
 &= \left[\frac{d^2 k^{-\frac{1}{2}}}{dx^2} k^{\frac{1}{2}} - k^2 \right] \Psi_E^{(a)}(x). \tag{A.38}
 \end{aligned}$$

Finalement, TISE se reformule en une équation en k :

$$\frac{d^2 k^{-\frac{1}{2}}}{dx^2} k^{\frac{1}{2}} - k^2 + 2(E - V(x)) = 0. \tag{A.39}$$

Il est possible de résoudre numériquement cette équation en introduisant $A = 2(E - V(x))$ et $\kappa = A^{\frac{1}{2}}$, ce qui donne

$$\frac{d\kappa^{-\frac{1}{2}}}{dx} = \frac{dA^{-\frac{1}{4}}}{dx} = -\frac{1}{4} \frac{dA}{dx} A^{-\frac{5}{4}}, \tag{A.40}$$

$$\frac{d^2 \kappa^{-\frac{1}{2}}}{dx^2} = \frac{d^2 A^{-\frac{1}{4}}}{dx^2} = -\frac{1}{4} \frac{d^2 A}{dx^2} A^{-\frac{5}{4}} + \frac{5}{16} \left(\frac{dA}{dx} \right)^2 A^{-\frac{9}{4}}, \tag{A.41}$$

puis il vient

$$\tilde{k}^2 = A + \frac{d^2 \kappa^{-\frac{1}{2}}}{dx^2} \kappa^{\frac{1}{2}} = A - \frac{1}{4A} \frac{d^2 A}{dx^2} + \frac{5}{16} \left(\frac{1}{A} \frac{dA}{dx} \right)^2. \quad (\text{A.42})$$

Dans la région asymptotique, k varie doucement et de ce fait on peut admettre $k \simeq \tilde{k}$.

Si on souhaite déterminer une fonction paire, il suffit de considérer une fonction cosinus à la place du sinus dans l'expression de la fonction d'onde asymptotique et de suivre la même procédure de normalisation. On obtient les mêmes expressions de C et k .

A.6.2 Déphasage de diffusion

L'expression III.6 du déphasage basé sur le wronskien $\mathcal{W}$ est rappelée ici :

$$\eta_E = -\arctan \frac{W[\Psi_{E,sel}; \Psi_{E,ref}]|_{x_d}}{W[\Psi_{E,sel}; \Psi_{E,cpl}]|_{x_d}}$$

Dans la suite, on va justifier une telle équation dans le cas d'une fonction de diffusion 1D. Considérant la fonction de diffusion paire dans la limite asymptotique $x \rightarrow +\infty$ pour laquelle $k = \sqrt{2E}$, on a :

$$\Psi_{E,sel}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi k}} \cos(kx - \eta(E)), \quad (\text{A.43})$$

avec $\eta(E)$ le déphasage relatif à l'onde de diffusion de référence :

$$\Psi_{E,ref}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi k}} \cos(kx). \quad (\text{A.44})$$

L'onde complémentaire s'exprimant de ce fait :

$$\Psi_{E,cpl}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi k}} \sin(kx). \quad (\text{A.45})$$

Pour aller plus loin, on peut réécrire $\Psi_{E,sel}$ comme dans la base orthonormée $\{\Psi_{E,ref}, \Psi_{E,cpl}\}$:

$$\Psi_{E,sel}(x) = A\Psi_{E,ref} + B\Psi_{E,cpl}. \quad (\text{A.46})$$

Or, $\cos(kx - \eta(E)) = \cos(kx)\cos(\eta(E)) + \sin(kx)\sin(\eta(E))$, ce qui conduit à :

$$A = \cos(\eta(E)), \quad (\text{A.47})$$

$$B = \sin(\eta(E)). \quad (\text{A.48})$$

On voit ainsi que la détermination de A et B suffit à la détermination de $\eta(E)$, puisque :

$$\eta(E) = \arctan \left(\frac{B}{A} \right). \quad (\text{A.49})$$

La fonction wronskien (équation III.6) s'écrit donc :

$$\mathcal{W}[\Psi_{E,sel}, \Psi_{E,ref}] = \Psi'_{E,sel}\Psi_{E,ref} - \Psi'_{E,ref}\Psi_{E,sel} \quad (\text{A.50})$$

$$= (A\Psi'_{E,ref} + B\Psi'_{E,cpl})\Psi_{E,ref} - \Psi'_{E,ref}(A\Psi_{E,ref} + B\Psi_{E,cpl}) \quad (\text{A.51})$$

$$= (-kA\Psi_{E,cpl} + kB\Psi_{E,ref})\Psi_{E,ref} + k\Psi_{E,cpl}(A\Psi_{E,ref} + B\Psi_{E,cpl}) \quad (\text{A.52})$$

$$= kB[(\Psi_{E,ref})^2 + (\Psi_{E,cpl})^2] \quad (\text{A.53})$$

$$= \frac{B}{\pi}, \quad (\text{A.54})$$

$$\mathcal{W}[\Psi_{E,sel}, \Psi_{E,cpl}] = -\frac{A}{\pi}. \quad (\text{A.55})$$

Finalement,

$$\frac{B}{A} = -\frac{\mathcal{W}[\Psi_{E,sel}, \Psi_{E,ref}]}{\mathcal{W}[\Psi_{E,sel}, \Psi_{E,cpl}]}, \quad (\text{A.56})$$

et on retrouve l'expression de $\eta(E)$ (équation III.6).

Ce traitement fonctionne tout aussi bien en considérant les fonctions d'un potentiel coulombien comme référence tant que le comportement asymptotique est le même pour la fonction d'onde sélectionnée.

A.7 Molécule CO : caractéristiques et structures

Au cours du chapitre IV, on s'intéresse à l'ionisation du monoxyde de carbone CO dans une fenêtre d'énergie 25-30 eV au dessus de l'énergie du neutre fondamental (soit 10-15 eV au dessus du premier seuil d'ionisation situé à 14.0108 eV [110]).

Dans cette région, de nombreux états ioniques de symétrie différentes (Σ ou Π particulièrement) sont présents (voir références [140, 141, 142, 143]). Quelques états sont représentés sur la figure A.1 issue de [143].

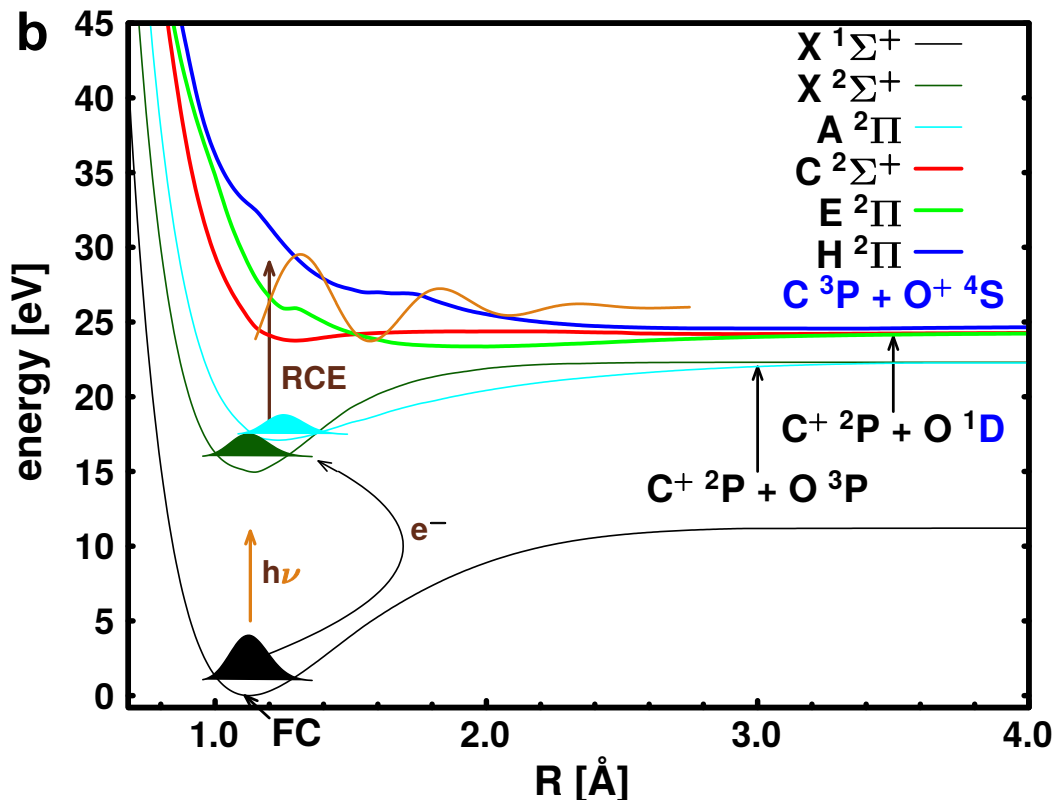


Figure A.1 – Courbes d'énergie potentielle associées à plusieurs états électroniques de CO^+ en couleur et CO en noir dans la gamme d'énergie sondée. Figure issue de [143].

Ces états, liés ou dissociatifs pour la plupart, possèdent une importante contribution des orbitales HOMO – 1, HOMO – 2 ou HOMO – 3 (HOMO pour *Highest Occupied Molecular Orbital*), représentées sur la figure A.2. Les deux premières sont des orbitales de nature π selon deux axes orthogonaux, tandis que la troisième est de nature σ .

Un calcul des densités électroniques par DFT (*Density Functionnal Theory*) avec la base B3LYP à l'aide du logiciel GAMESS[®] permet de déduire, qualitativement au moins, que la densité électronique est d'avantage localisée sur O que sur C pour ces orbitales. On trouve, en intégrant les contributions des différentes orbitales atomiques accessibles par ce calcul, des densités de 0.79/0.21 pour les orbitales π et 0.69/0.31 pour l'orbitale σ , ces poids relatifs pouvant être reliés aux valeurs de Z_O et Z_C dans notre potentiel modèle.

De plus, la masse des noyaux est respectivement : $m_C = 12 m_p$ et $m_O = 16 m_p$, ce qui donne une masse réduite de $\mu_{CO} = 6.857 m_p$.

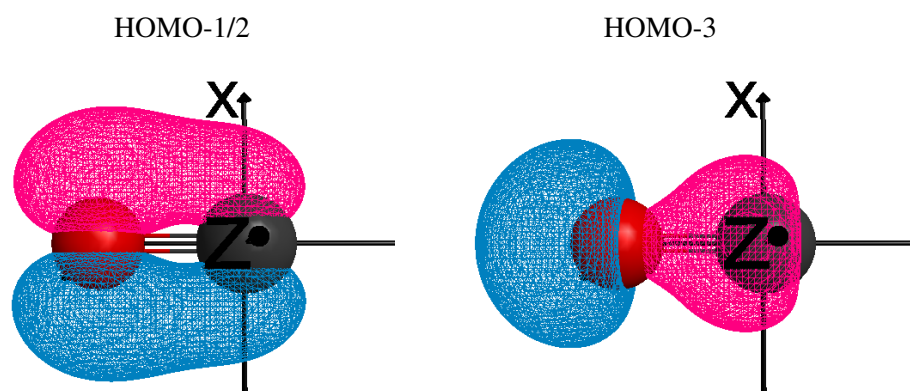


Figure A.2 – Densités électroniques associées aux orbitales HOMO-2 (orbitale à caractère π) et HOMO-3 (orbitale à caractère σ), obtenues par un calcul DFT avec la base B3LYP à l'aide du logiciel GAMESS[®]. En rouge figure l'atome d'oxygène et en noir l'atome de carbone. On identifie, au moins qualitativement, une localisation plus importante de la densité électronique sur O pour ces deux orbitales.

A.8 Mesures *Rainbow RABBIT* de l'ionisation d'une diatomique hétéronucléaire

Pour chaque énergie du spectre de photoélectron issu de l'ionisation de la molécule de CO gelée à géométrie d'équilibre (présenté sur la figure IV.1), l'évolution de $I_{2q}(E)$ en fonction de τ_{XUV-IR} est modélisée par une fonction cosinus afin d'en déduire la phase $\theta_{2q}(E)$. Cette phase est tracée en fonction de l'énergie E pour les SB 22 et 28 sur la figure A.3.

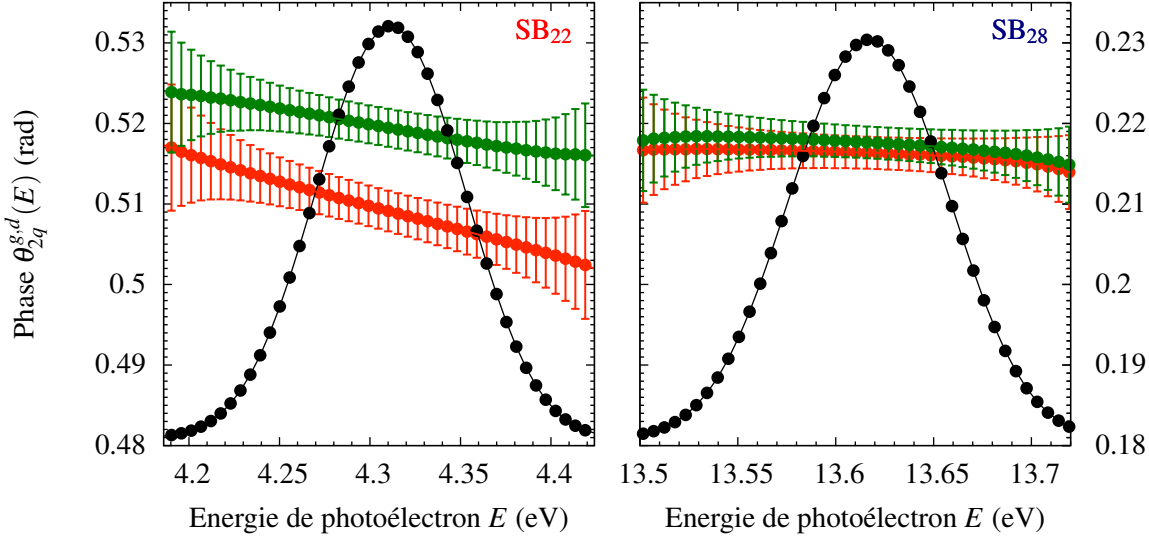


Figure A.3 – Evolution de la phase $\theta_{2q}(E)$ gauche (en rouge) et droite (en vert) avec l'énergie E pour les SB 22 et 28. Les barres d'erreur dues à la modélisation sont représentées. Le spectre de photoélectron moyen est représenté en noir.

Pour les deux bandes satellites tracées, on identifie une évolution quasi-linéaire de la phase $\theta_{2q}(E)$, aussi bien à gauche qu'à droite, dans la zone correspondant au maximum du spectre de photoélectron. A basse énergie, la différence de pente entre gauche et droite est nette, tandis que les deux courbes sont presque parallèles à haute énergie. Cette pente est directement reliée au temps $\tau_{2q}^{g,d}(E)$ (par l'équation I.35). La variation de cette grandeur est représentée sur la figure A.4.

Alors qu'on s'attendait à un plateau, le temps $\tau_{2q}^{g,d}(E)$ n'est pas constant dans la zone d'extension du spectre de photoélectron. Cela est dû en partie à l'incertitude numérique sur la détermination des phases, une petite variation de $\theta_{2q}(E)$ en fonction de l'énergie changeant considérablement la valeur de $\tau_{2q}^{g,d}(E)$. Une linéarisation est effectuée dans la zone proche du sommet du pic de photoélectron. Les valeurs trouvées (en pointillé vert/rouge sur la figure) diffèrent de celles relevées à l'énergie moyenne $\bar{E}$. Dans la suite, nous considérerons les valeurs modélisées.

De façon à comparer ces résultats avec les valeurs liées à l'ionisation à un photon, il faut cette fois-ci considérer $\Delta\tau_{E+\hbar\omega_L}^{g-d} - \Delta\tau_{E-\hbar\omega_L}^{g-d}$ (équation I.35). Les deux résultats sont comparés figure A.5.

L'accord n'est pas bon du tout. Les mesures *Rainbow RABBIT* sont estimées très sensibles

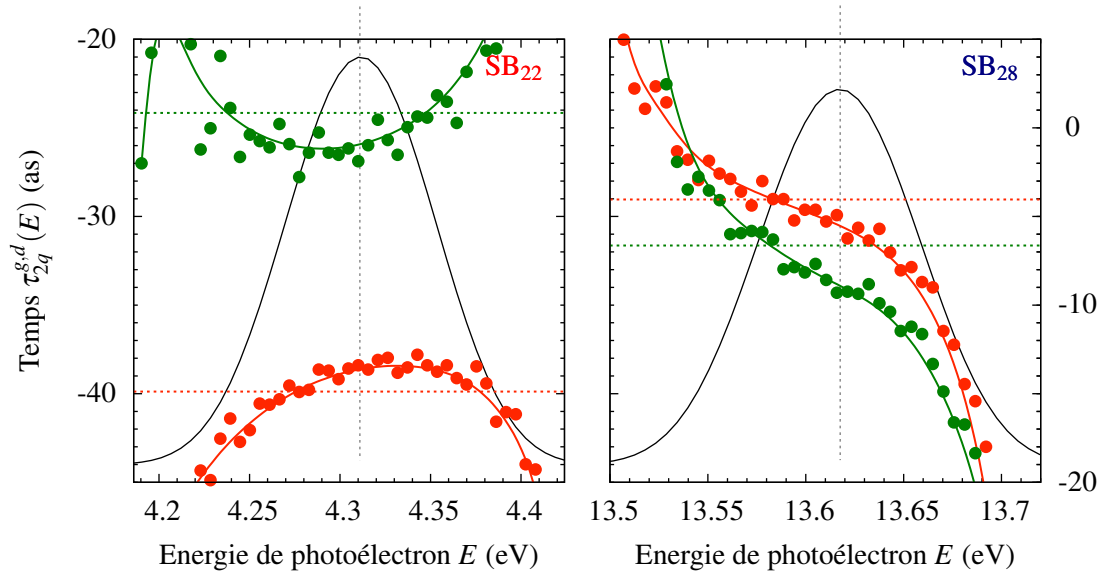


Figure A.4 – Evolution du temps $\tau_{2q}(E)$ gauche (en rouge) et droite (en vert) avec l'énergie E pour les SB 22 et 28. Le spectre de photoélectron moyen est représenté en noir.

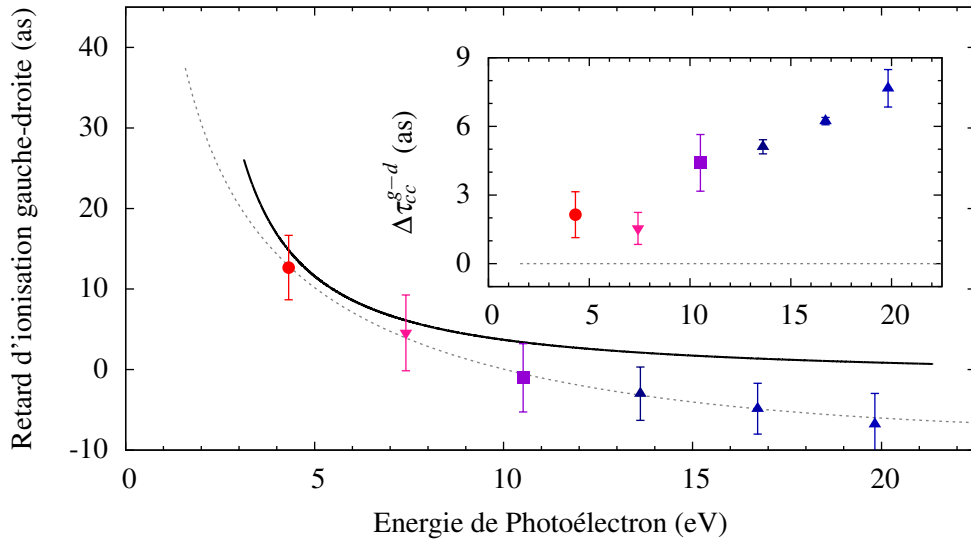


Figure A.5 – Retard d'ionisation gauche-droite à un photon $\Delta\tau_E^{g-d}$ (ligne noire) et deux photons $\Delta\tau_{2q}^{g-d}(E)$ (points). Une courbe de tendance est montrée en pointillé gris. Dans l'encart est tracé la différence entre les résultats à deux et un photons, ce qui correspond à $\Delta\tau_{cc}^{g-d}(E)$.

à la résolution du spectre, ainsi qu'à la durée de l'impulsion, et se trouvent fortement impactées par les sources d'erreur (modélisation, linéarisation, etc). Dans le cas d'un continuum quasi-lisse comme c'est le cas ici, cette technique est instable et n'est donc pas la plus pertinente pour l'étude du phénomène d'ionisation à deux photons. C'est pourquoi nous avons privilégié la méthode RABBIT intégrée, plus robuste, pour l'étude du chapitre IV. Le *Rainbow RABBIT* sert lui dans le cas d'une réelle structuration du continuum, détaillé dans le chapitre V.

A.9 Intégration du contour

L'intégrale

$$J(\tau) = \int_{\omega'=-\infty}^{\infty} K(\omega', \tau) \omega' \quad (\text{A.57})$$

avec

$$K(\omega', \tau) = \frac{e^{i\omega'\tau}}{(\omega' - \omega_r + i\frac{\Gamma_r}{2})(\omega' - \omega)} \quad (\text{A.58})$$

présente deux pôles à ω et $\omega_r - i\frac{\Gamma_r}{2}$ respectivement associés aux termes résiduels

$$\mathcal{R}(\tau) = \frac{e^{i\omega\tau}}{\omega - \omega_r + i\frac{\Gamma_r}{2}}, \quad (\text{A.59})$$

$$\mathcal{R}_r(\tau) = \frac{e^{i(\omega_r - i\frac{\Gamma_r}{2})\tau}}{\omega_r - i\frac{\Gamma_r}{2} - \omega}. \quad (\text{A.60})$$

Cette intégrale peut être évaluée dans le plan complexe comme :

$$J(\tau) = \int_{\mathcal{C}} K(\omega', \tau) \omega' - \int_{\gamma} K(\omega', \tau) \omega' \quad (\text{A.61})$$

avec $\mathcal{C}$ le contour depuis l'axe réel en tournant dans les sens horaire autour du pôle situé à ω , et fermé par un arc γ at infinity, dans le demi-plan ($\uparrow$) aussi bien que ($\downarrow$). Les contour sont tels que l'arc de la partie haute (resp. basse) du plan est suivi dans le sens trigonométrique (resp. horaire). Le choix du contour le plus approprié à l'évaluation de $J(\tau)$ dépend du signe de τ .

Les intégrales du contour complet sont données par le théorème des résidus :

$$\int_{\mathcal{C}_{\uparrow}} K(\omega', \tau) \omega' = 0 \quad (\text{A.62})$$

puisque aucun pôle ne se situe dans le demi-plan $\uparrow$, et :

$$\int_{\mathcal{C}_{\downarrow}} K(\omega', \tau) \omega' = -2i\pi [\mathcal{R}(\tau) + \mathcal{R}_r(\tau)] \quad (\text{A.63})$$

parce que le contour $\mathcal{C}_{\downarrow}$ entoure les deux pôles. Les intégrales le long des arcs dépendent du signe de τ :

- Si $\tau > 0$, l'intégrale le long de l'arc $\gamma_{\uparrow}$ s'annule. Les relations A.61 et A.62 donnent ainsi

$$J(\tau) = 0. \quad (\text{A.64})$$

- Si $\tau = 0$, les intégrales le long des deux arcs $\gamma_{\uparrow}$ et $\gamma_{\downarrow}$ s'annulent. On peut ainsi montrer que

$$J(0) = 0. \quad (\text{A.65})$$

- Si $\tau < 0$, l'intégral le long de l'arc $\gamma_{\downarrow}$ s'annule et on obtient

$$J(\tau) = -2i\pi \left[\frac{e^{i(\omega_r - i\frac{\Gamma_r}{2})\tau}}{\omega - \omega_r - i\frac{\Gamma_r}{2}} - \frac{e^{i\omega\tau}}{\omega - \omega_r + i\frac{\Gamma_r}{2}} \right]. \quad (\text{A.66})$$

A.10 Photoionisation : description temporelle-spectrale

A.10.1 Approche générale de la dynamique d'ionisation d'un paquet d'ondes

Nous allons voir quelles sont les approximations nécessaires à considérer pour justifier l'égalité $\mathcal{F}(E, t) = ic_E(t)$, dans un cadre très général. Autrement dit, dans quelles circonstances la reconstruction basée sur la transformée de Fourier Limitée (TFL) de l'amplitude complexe $\mathcal{R}_E$ du paquet d'ondes coïncide avec les spectres de photoélectron. Considérant un paquet d'ondes électronique :

$$|\Psi(t)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} c_E(t) |E\rangle e^{-iEt} dE \quad (\text{A.67})$$

où la fonction $|E\rangle$ représente un état de diffusion à l'énergie E dans le cas d'un continuum lisse ou la composante de diffusion de l'état final dans le cas d'une résonance (équation II.57), et $c_E(t) = c_E(t)e^{-iEt}$ pour rester cohérent avec les définitions du chapitre V. Ce paquet d'onde se propage et peut être détecté dans la région asymptotique :

$$|\Psi(t)\rangle = \lim_{t \rightarrow +\infty} |\psi_b(t)\rangle \quad (\text{A.68})$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{R}_E |E\rangle e^{-iEt} dE. \quad (\text{A.69})$$

On peut ainsi définir :

$$\mathcal{R}_E := \lim_{t \rightarrow +\infty} c_E(t) \quad (\text{A.70})$$

$$R(t) := \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{R}_E e^{-iEt} dE \quad (\text{A.71})$$

$$\mathcal{F}(E, t) := \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^t R(t') e^{iEt'} dt' \quad (\text{A.72})$$

$$P(E, t) := |c_E(t)|^2 \quad (\text{A.73})$$

D'un point de vue mathématique, le paquet d'onde étant de norme finie, $\mathcal{R}_E$ est une fonction de carré intégrable sur E et par relation de Fourier, $R(t)$ l'est aussi sur t . Si on admet que $\lim_{t \rightarrow -\infty} c_E(t) = 0$, ce qui est cohérent si l'état initial est bien l'état fondamental du système, il est possible d'écrire :

$$c_E(t) = \int_{-\infty}^t \dot{c}_E(t') dt'. \quad (\text{A.74})$$

L'égalité $\mathcal{F}(E, t) = ic_E(t)$ revient donc (selon l'équation V.16) à

$$\int_{-\infty}^t R(t') e^{iEt'} dt' = i \int_{-\infty}^t \dot{c}_E(t') dt', \quad (\text{A.75})$$

les valeurs absolues étant omises pour le moment. Cette égalité est vérifiée si et seulement si les deux fonctions figurant sous les intégrales sont égales. Finalement, on veut les conditions pour lesquelles :

$$R(t')e^{iEt'} = i \dot{c}_E(t'). \quad (\text{A.76})$$

Reprenant de la définition de l'équation V.16, il vient :

$$\mathcal{R}_E = \frac{i}{2\pi} \lim_{t \rightarrow +\infty} \int_{-\infty}^t \dot{c}_E(t') dt' \quad (\text{A.77})$$

$$= \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} [\dot{c}_E(t')e^{-iEt'}] e^{iEt'} dt'. \quad (\text{A.78})$$

Par conséquent, si le terme entre crochet est indépendant de E , on retrouve bien la transformée de Fourier de $\mathcal{R}_E$ à un facteur i près, et par unicité de la TF, on remonte à l'égalité A.76.

Finalement, une condition nécessaire et suffisante pour que A.76 soit validée est donc :

$$\frac{\partial}{\partial E} [\dot{c}_E(t')e^{-iEt'}] = 0. \quad (\text{A.79})$$

Nous allons voir dans la suite comment cette condition permet, dans des cas plus appliqués à notre étude, de faire correspondre les différentes quantités.

A.10.2 Application à l'ionisation d'un continuum lisse

Dans le cas d'une transition à un photon (de champ électrique $\mathcal{E}(t)$ et de fréquence ω_L) vers un continuum lisse, l'amplitude spectrale du champ s'écrit :

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{E}(t)e^{i\omega t} dt. \quad (\text{A.80})$$

En régime perturbatif, on peut en déduire (voir annexe A.2) :

$$\dot{c}_E(t) = \frac{d_E}{i} \mathcal{E}(t)e^{i\omega t} \quad (\text{A.81})$$

$$c_E(t) = \frac{d_E}{i} \int_{-\infty}^t \mathcal{E}(t')e^{i\omega t'} dt' \quad (\text{A.82})$$

avec $d_E = \langle E | \hat{\mathbf{d}} | \Phi_0 \rangle$ et $\omega = E + I_p = E - E_0$. On peut donc en déduire l'amplitude spectrale d'ionisation :

$$\mathcal{R}_E = \frac{d_E}{i} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{E}(t')e^{i\omega t'} dt' \quad (\text{A.83})$$

$$= \frac{d_E}{i} F(\omega) \quad (\text{A.84})$$

D'après A.81, la condition A.79 est satisfaite si $\frac{d_E}{i} \mathcal{E}(t) e^{-iE_0 t}$ est indépendant de E , c'est-à-dire si d_E est considéré constant. En effet, on obtient :

$$R(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d_E}{i} F(\omega) e^{-iEt} dE \quad (\text{A.85})$$

$$\simeq \frac{d_E}{i} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega) e^{-iEt} dE \quad (\text{A.86})$$

$$\simeq \frac{e^{-iE_0 t}}{i} d_E \mathcal{E}(t), \quad (\text{A.87})$$

avec $\bar{E} = E_0 + \omega_L$. Le profil temporel reconstruit prend donc la forme :

$$|R(t)|^2 \simeq |d_E|^2 |\mathcal{E}(t)|^2, \quad (\text{A.88})$$

et suit le profil temporel de l'impulsion comme attendu. Le taux d'ionisation peut s'exprimer :

$$\mathcal{J}(t) = \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} |c_E(t)|^2 dE \quad (\text{A.89})$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d}{dt} |c_E(t)|^2 dE \quad (\text{A.90})$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \dot{c}_E(t) [c_E(t)]^* dE + \text{cc} \quad (\text{A.91})$$

Ce qui donne en incorporant les résultats précédents (équation A.81) :

$$\mathcal{J}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{\left[\frac{d_E}{i} \mathcal{E}(t) e^{i\omega t} \right]}_{\dot{c}_E(t)} \underbrace{\left[\frac{d_E^*}{-i} \int_{-\infty}^t \mathcal{E}^*(t') e^{-i\omega t'} dt' \right]}_{[c_E(t)]^*} dE + \text{cc} \quad (\text{A.92})$$

$$= \mathcal{E}(t) \int_{-\infty}^{+\infty} |d_E|^2 \left[\int_{-\infty}^t \mathcal{E}^*(t') e^{-i\omega(t'-t)} dt' \right] dE + \text{cc} \quad (\text{A.93})$$

$$= \mathcal{E}(t) \int_{-\infty}^t \mathcal{E}^*(t') \left[\int_{-\infty}^{+\infty} |d_E|^2 e^{-i\omega(t'-t)} dE \right] dt' + \text{cc} \quad (\text{A.94})$$

Si d_E , ou plus exactement $|d_E|^2$, est bien considéré constant sur le domaine d'extension de $c_E(t)$ (infini aux temps très court en théorie même si $|c_E(t)|$ est faible à ces temps, permettant de réduire le domaine effectif à une zone centrée en $\bar{E}$), on obtient :

$$\mathcal{J}(t) \simeq |d_E|^2 \mathcal{E}(t) \int_{-\infty}^t \mathcal{E}^*(t') \underbrace{\left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega(t'-t)} dE \right]}_{\delta(t'-t)} dt' + \text{cc} \quad (\text{A.95})$$

$$\simeq |d_E|^2 \mathcal{E}(t) \frac{\mathcal{E}^*(t)}{2} + \text{cc} \quad (\text{A.96})$$

$$\simeq |d_E|^2 |\mathcal{E}(t)|^2, \quad (\text{A.97})$$

ce qui correspond directement à l'expression de $|R(t)|^2$ (voir équation A.88).

A.11 Retard de transition au voisinage d'une résonance

Nous considérons, contrairement à l'annexe A.3, que l'atome ou la molécule présente dans le continuum une résonance $|\psi_r\rangle$ de largeur Γ_r située à une énergie

$$E_r \approx E_{ini} + \hbar\omega_a, \quad (\text{A.98})$$

relativement intense et isolée, de sorte que l'ensemble des contributions à l'amplitude $T(\omega_a, \pm\omega_b)$ soit dominé par le chemin faisant intervenir uniquement cet état comme état intermédiaire,

$$T(\omega_a, \pm\omega_b) \approx \frac{\langle \psi_E | \epsilon_a \cdot \hat{r} | \psi_r \rangle \langle \psi_r | \epsilon_b \cdot \hat{r} | \psi_{ini} \rangle}{\hbar\Delta\omega_a + i\Gamma_r} \times F_a e^{i\phi_a} F_b e^{i\phi_b} \quad (\text{A.99})$$

Dans cette expression approchée, $\hbar\Delta\omega_a = E_{ini} + \hbar\omega - E_r$ représente le désaccord du photon a vis-à-vis de la résonance intermédiaire. La phase de transition associée

$$\theta \approx \arctan \left(-\frac{\Gamma_r}{\hbar\omega_a} \right) \quad (\text{A.100})$$

ne dépend explicitement que de ω_a .

On peut ensuite, en conservant l'énergie finale E selon l'équation A.7, faire varier ω_a et ω_b de façon à scanner l'état intermédiaire résonant $|\psi_r\rangle$. Le retard de groupe dérivé de θ s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{\partial \theta}{\partial \omega_a} \\ &\approx \hbar \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r^2 + \hbar^2 \Delta\omega_a^2}. \end{aligned} \quad (\text{A.101})$$

Il prend de ce fait des valeurs comprises entre 0 ($|\Delta\omega_a| \rightarrow \infty$) et $\tau_r = \hbar/\Gamma_r$ ($\Delta\omega_a = 0$). Ce retard peut ainsi être ramené à une “durée” de transition [144], dont la dynamique se ramène alors à la chronologie suivante :

1. le système absorbe un photon ω_a
2. il reste un certain temps τ dans l'état intermédiaire résonant
3. il absorbe/émet un photon ω_b .

Cet chronologie est effective dans l'approximation où les deux impulsions sont considérés monochromatiques, mais n'est plus valide lorsque les impulsions sont de durée finie, comme explicité dans [76]. En effet, dans ces conditions, le profil spectral des impulsions est intriqué dans l'expression de l'amplitude

$$\mathcal{T}(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} T(\omega_a, \pm\omega_b) d\omega_a \quad (\text{A.102})$$

et donc de sa phase $\Theta = \arg \mathcal{T}(E)$ et du retard de groupe associé. Les impulsions ne sont plus spectatrices du processus d'ionisation.

Bibliographie

- [1] E. MUYBRIDGE ; *Animals in Motion* (Courier Corporation) (2012) ; ISBN 978-0-486-12999-0 ; google-Books-ID : _ETCAgAAQBAJ. 1
- [2] T. H. MAIMAN ; “Optical and Microwave-Optical Experiments in Ruby” ; Phys. Rev. Lett. **4**, p. 564–566 (1960) ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.4.564>. 2
- [3] X. MICHALET, F. F. PINAUD, L. A. BENTOLILA, J. M. TSAY, S. DOOSE, J. J. LI, G. SUNDARESAN, A. M. WU, S. S. GAMBHIR & S. WEISS ; “Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics” ; Science **307**, p. 538–544 (2005) ; ISSN 0036-8075, 1095-9203 ; URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1104274>. 2
- [4] A. M. BROUWER, C. FROCHOT, F. G. GATTI, D. A. LEIGH, L. MOTTIER, F. PAOLUCCI, S. ROFFIA & G. W. H. WURPEL ; “Photoinduction of Fast, Reversible Translational Motion in a Hydrogen-Bonded Molecular Shuttle” ; Science **291**, p. 2124–2128 (2001) ; ISSN 0036-8075, 1095-9203 ; URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1057886>. 2
- [5] D. STRICKLAND & G. MOUROU ; “Compression of amplified chirped optical pulses” ; Optics Communications **55**, p. 447–449 (1985) ; ISSN 0030-4018 ; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018\(85\)90151-8](http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018(85)90151-8). 2
- [6] M. J. ROSKER, T. S. ROSE & A. H. ZEWAIL ; “Femtosecond real-time dynamics of photofragment-trapping resonances on dissociative potential energy surfaces” ; Chemical Physics Letters **146**, p. 175–179 (1988) ; ISSN 0009-2614 ; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(88\)87426-8](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(88)87426-8). 2, 63
- [7] T. S. ROSE, M. J. ROSKER & A. H. ZEWAIL ; “Femtosecond realtime observation of wave packet oscillations (resonance) in dissociation reactions” ; The Journal of Chemical Physics **88**, p. 6672–6673 (1988) ; ISSN 0021-9606 ; URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.454408>. 2, 63
- [8] G. STOCK, R. SCHNEIDER & W. DOMCKE ; “Theoretical studies on the femtosecond realtime measurement of ultrafast electronic decay in polyatomic molecules” ; The Journal of Chemical Physics **90**, p. 7184–7194 (1989) ; ISSN 0021-9606 ; URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.456248>. 2

- [9] E. CHARRON & A. SUZOR-WEINER ; “Femtosecond dynamics of NaI ionization and dissociative ionization” ; The Journal of Chemical Physics **108**, p. 3922–3931 (1998) ; ISSN 0021-9606 ; URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.475786>. 2
- [10] A. MCPHERSON, G. GIBSON, H. JARA, U. JOHANN, T. S. LUK, I. A. MCINTYRE, K. BOYER & C. K. RHODES ; “Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases” ; J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB **4**, p. 595–601 (1987) ; ISSN 1520-8540 ; URL <http://dx.doi.org/10.1364/JOSAB.4.000595>. 2, 19
- [11] M. FERRAY, A. L’HUIILLIER, X. F. LI, L. A. LOMPPE, G. MAINFRAY & C. MANUS ; “Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases” ; J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **21**, p. L31 (1988) ; ISSN 0953-4075 ; URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/21/3/001>. 2, 19
- [12] P. M. PAUL, E. S. TOMA, P. BREGER, G. MULLOT, F. AUGÉ, P. BALCOU, H. G. MULLER & P. AGOSTINI ; “Observation of a Train of Attosecond Pulses from High Harmonic Generation” ; Science **292**, p. 1689–1692 (2001) ; ISSN 0036-8075, 1095-9203 ; URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1059413>. 2, 3, 20, 22
- [13] M. HENTSCHEL, R. KIENBERGER, C. SPIELMANN, G. A. REIDER, N. MILOSEVIC, T. BRABEC, P. CORKUM, U. HEINZMANN, M. DRESCHER & F. KRAUSZ ; “Attosecond metrology” ; Nature **414**, p. 509 (2001) ; ISSN 1476-4687 ; URL <http://dx.doi.org/10.1038/35107000>. 2, 20, 141
- [14] K. RAMASESHA, S. R. LEONE & D. M. NEUMARK ; “Real-Time Probing of Electron Dynamics Using Attosecond Time-Resolved Spectroscopy” ; Annual Review of Physical Chemistry **67**, p. 41–63 (2016) ; URL <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-physchem-040215-112025>. 2
- [15] 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 & H. J. WÖRNER ; “Measurement and laser control of attosecond charge migration in ionized iodoacetylene” ; Science **350**, p. 790–795 (2015) ; ISSN 0036-8075, 1095-9203 ; URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.aab2160>. 2
- [16] J. LARSSON, E. MEVEL, R. ZERNE, A. L’HUIILLIER, C.-G. WAHLSTROM & S. SVANBERG ; “Two-colour time-resolved spectroscopy of helium using high-order harmonics” ; J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **28**, p. L53 (1995) ; ISSN 0953-4075 ; URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/28/3/003>. 2
- [17] K. KLÜNDER, J. M. DAHLSTRÖM, M. GISSELBRECHT, T. FORDELL, M. SWOBODA, D. GUÉNOT, P. JOHNSON, J. CAILLAT, J. MAURITSSON, A. MAQUET, R. TAÏEB & A. L’HUIILLIER ; “Probing Single-Photon Ionization on the Attosecond Time Scale” ; Phys. Rev. Lett. **106**, p. 143002 (2011) ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.143002>. 2, 3, 9, 14, 22, 24, 25, 63, 64, 121, A-4

- [18] J. CAILLAT, A. MAQUET, S. HAESSLER, B. FABRE, T. RUCHON, P. SALIÈRES, Y. MAIRESSE & R. TAÏEB ; “Attosecond Resolved Electron Release in Two-Color Near-Threshold Photoionization of N_2 ” ; Phys. Rev. Lett. **106**, p. 093 002 (2011); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.093002>. 2, 40, 44, 64, 128
- [19] S. HAESSLER, B. FABRE, J. HIGUET, J. CAILLAT, T. RUCHON, P. BREGER, B. CARRÉ, E. CONSTANT, A. MAQUET, E. MÉVEL, P. SALIÈRES, R. TAÏEB & Y. MAIRESSE ; “Phase-resolved attosecond near-threshold photoionization of molecular nitrogen” ; Phys. Rev. A **80**, p. 011 404 (2009); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.80.011404>. 2, 22, 24
- [20] P. B. CORKUM & F. KRAUSZ ; “Attosecond science” ; Nature Physics **3**, p. 381 (2007); ISSN 1745-2481 ; URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphys620>. 2
- [21] F. KRAUSZ & M. IVANOV ; “Attosecond physics” ; Rev. Mod. Phys. **81**, p. 163–234 (2009); URL <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.81.163>. 2, 3
- [22] R. PAZOUREK, S. NAGELE & J. BURGDÖRFER ; “Attosecond chronoscopy of photoemission” ; Rev. Mod. Phys. **87**, p. 765–802 (2015); URL <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.87.765>. 2, 63, 64
- [23] J. PLENGE, A. WIRSING, C. RASCHPICHLER, B. WASSERMANN & E. RÜHL ; “Control of coherent excitation of neon in the extreme ultraviolet regime” ; Faraday Discussions **153**, p. 361–373 (2011); URL <http://dx.doi.org/10.1039/C1FD00032B>. 2
- [24] L. NUGENT-GLANDORF, M. SCHEER, D. A. SAMUELS, A. M. MULHISEN, E. R. GRANT, X. YANG, V. M. BIERBAUM & S. R. LEONE ; “Ultrafast Time-Resolved Soft X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Dissociating Br_2 ” ; Phys. Rev. Lett. **87**, p. 193 002 (2001); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.193002>. 2
- [25] B. MIGNOLET, R. D. LEVINE & F. REMACLE ; “Charge migration in the bifunctional PENNA cation induced and probed by ultrafast ionization : a dynamical study” ; J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **47**, p. 124 011 (2014); ISSN 0953-4075 ; URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/47/12/124011>. 2
- [26] M. CHINI, H. MASHIKO, H. WANG, S. CHEN, C. YUN, S. SCOTT, S. GILBERTSON & Z. CHANG ; “Delay control in attosecond pump-probe experiments” ; Opt. Express, OE **17**, p. 21 459–21 464 (2009); ISSN 1094-4087 ; URL <http://dx.doi.org/10.1364/OE.17.021459>. 2
- [27] V. GRUSON, L. BARREAU, JIMÉNEZ-GALAN, F. RISOD, J. CAILLAT, A. MAQUET, B. CARRÉ, F. LEPETIT, J.-F. HERGOTT, T. RUCHON, L. ARGENTI, R. TAÏEB, F. MARTÍN & P. SALIÈRES ; “Attosecond dynamics through a Fano resonance : Monitoring the birth of a photoelectron” ; Science **354**, p. 734–738 (2016); ISSN 0036-8075, 1095-9203 ; URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.aah5188>. 3, 4, 10, 15, 17, 24, 25, 142, 143, 144, 151, 153, 154, 157, 166, 170, 175, 178

- [28] S. HEUSER, JIMÉNEZ GALÁN, C. CIRELLI, C. MARANTE, M. SABBAR, R. BOGE, M. LUCCHINI, L. GALLMANN, I. IVANOV, A. S. KHEIFETS, J. M. DAHLSTRÖM, E. LINDROTH, L. ARGENTI, F. MARTÍN & U. KELLER; “Angular dependence of photoemission time delay in helium”; *Phys. Rev. A* **94**, p. 063 409 (2016); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.94.063409>. 3, 63, 65
- [29] M. DRESCHER, M. HENTSCHEL, R. KIENBERGER, G. TEMPEA, C. SPIELMANN, G. A. REIDER, P. B. CORKUM & F. KRAUSZ; “X-ray Pulses Approaching the Attosecond Frontier”; *Science* **291**, p. 1923–1927 (2001); ISSN 0036-8075, 1095-9203; URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1058561>. 3
- [30] M. DRESCHER, M. HENTSCHEL, R. KIENBERGER, M. UIBERACKER, V. YAKOVLEV, A. SCRINZI, T. WESTERWALBESLOH, U. KLEINEBERG, U. HEINZMANN & F. KRAUSZ; “Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy”; *Nature* **419**, p. 803 (2002); ISSN 1476-4687; URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature01143>. 3, 141
- [31] H. G. MULLER; “Reconstruction of attosecond harmonic beating by interference of two-photon transitions”; *Appl Phys B* **74**, p. s17–s21 (2002); ISSN 0946-2171, 1432-0649; URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00340-002-0894-8>. 3, 22
- [32] V. VÉNIARD, R. TAÏEB & A. MAQUET; “Phase dependence of (N+1)-color (N>1) ir-uv photoionization of atoms with higher harmonics”; *Phys. Rev. A* **54**, p. 721–728 (1996); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.54.721>. 3, 22
- [33] L. CATTANEO, J. VOS, R. Y. BELLO, A. PALACIOS, S. HEUSER, L. PEDRELLI, M. LUCCHINI, C. CIRELLI, F. MARTÍN & U. KELLER; “Attosecond coupled electron and nuclear dynamics in dissociative ionization of H₂”; *Nature Physics* p. 1 (2018); ISSN 1745-2481; URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41567-018-0103-2>. 4, 9, 73, 110, 121
- [34] L. CATTANEO, J. VOS, M. LUCCHINI, C. CIRELLI & U. KELLER; “Asymmetric Wigner time delay in CO photoionization”; p. UM2B.3 (OSA) (2016); ISBN 978-1-943580-18-7; URL <http://dx.doi.org/10.1364/UP.2016.UM2B.3>. 4, 66, 73, 121
- [35] M. WICKENHAUSER, J. BURGDÖRFER, F. KRAUSZ & M. DRESCHER; “Time Resolved Fano Resonances”; *Phys. Rev. Lett.* **94**, p. 023 002 (2005); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.023002>. 4, 141, 142
- [36] T. MERCOURIS, Y. KOMNINOS & C. A. NICOLAIDES; “Time-dependent formation of the profile of the He $2s2p\phantom{\rule{0.2em}{0ex}}^1P^o$ state excited by a short laser pulse”; *Phys. Rev. A* **75**, p. 013 407 (2007); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.75.013407>. 4, 142, 145, 158
- [37] EINSTEIN; “On a heuristic point of view concerning the production and transformation of light”; *Annalen der Physik* (1905). 5

- [38] COHEN-TANNOUDJI, B. D. FRANCK LA LOË & F. L. FRANCK LA LOË ; *Mécanique quantique - Tome II* (2000). 6, 8, 29, 46, 50, 57, 67, A-3
- [39] E. P. WIGNER ; “Lower Limit for the Energy Derivative of the Scattering Phase Shift” ; Phys. Rev. **98**, p. 145–147 (1955) ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.98.145>. 7, 8, 9, 24, 70, 79, 121, 133
- [40] D. J. TANNOR ; *Introduction to quantum mechanics : a time-dependent perspective* (University Science Books, Sausalito, CA) (2007) ; ISBN 978-1-891389-23-8. 9
- [41] A. S. KHEIFETS & I. A. IVANOV ; “Delay in Atomic Photoionization” ; Phys. Rev. Lett. **105**, p. 233 002 (2010) ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.233002>. 9, 14, 63
- [42] BORN & HUANG ; *Dynamical Theory of Crystal Lattices* ; Oxford University Press (1954). 11
- [43] B. BORN & OPPENHEIMER ; “On the Quantum Theory of Molecules” ; Annalen der Physik p. 457 (1927). 12
- [44] J. FRANCK & E. G. DYMOND ; “Elementary processes of photochemical reactions” ; Trans. Faraday Soc. **21**, p. 536–542 (1926) ; ISSN 0014-7672 ; URL <http://dx.doi.org/10.1039/TF9262100536>. 12
- [45] E. U. CONDON ; “Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules” ; Phys. Rev. **32**, p. 858–872 (1928) ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.32.858>. 12, 13
- [46] E. CONDON ; “A Theory of Intensity Distribution in Band Systems” ; Phys. Rev. **28**, p. 1182–1201 (1926) ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.28.1182>. 12
- [47] B. MIGNOLET, R. D. LEVINE & F. REMACLE ; “Localized electron dynamics in attosecond-pulse-excited molecular systems : Probing the time-dependent electron density by sudden photoionization” ; Phys. Rev. A **86**, p. 053 429 (2012) ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.86.053429>. 13
- [48] P.- MALMQVIST & B. O. ROOS ; “The CASSCF state interaction method” ; Chemical Physics Letters **155**, p. 189–194 (1989) ; ISSN 0009-2614 ; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)85347-3](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(89)85347-3). 14
- [49] C. DAVID SHERRILL & H. F. SCHAEFER ; “The Configuration Interaction Method : Advances in Highly Correlated Approaches” ; in P.-O. LÖWDIN, J. R. SABIN, M. C. ZERNER & E. BRÄNDAS (editors), “Advances in Quantum Chemistry” , , volume 34p. 143–269 (Academic Press) (1999) ; URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0065-3276\(08\)60532-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60532-8). 14
- [50] J. C. SLATER ; “A Simplification of the Hartree-Fock Method” ; Phys. Rev. **81**, p. 385–390 (1951) ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.81.385>. 14

- [51] COHEN-TANNOUDJI & GUÉRY-ODELIN ; “Degenerate quantum gases” ; in “Advances in Atomic Physics”, p. 491–496 (WORLD SCIENTIFIC) (2011) ; ISBN 978-981-277-496-5 ; URL http://dx.doi.org/10.1142/9789812774989_others07.14
- [52] L. JOURNAL, R. GUILLEMIN, A. HAOUAS, P. LABLANQUIE, F. PENENT, J. PALAUDOUX, L. ANDRIC, M. SIMON, D. CÉOLIN, T. KANEYASU, J. VIEFHAUS, M. BRAUNE, W. B. LI, C. ELKHARRAT, F. CATOIRE, J.-C. HOEVER & D. DOWEK ; “Resonant double Auger decay in carbon K -shell excitation of CO” ; Phys. Rev. A **77**, p. 042 710 (2008) ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.77.042710>. 14
- [53] BRIANT & MESSMER ; *Auger Electron Spectroscopy ; Treatise on materials science and technology*, volume 30 (1988). 14
- [54] R. P. MADDEN & K. CODLING ; “New Autoionizing Atomic Energy Levels in He, Ne, and Ar” ; Phys. Rev. Lett. **10**, p. 516–518 (1963) ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.10.516>. 14, 15, 16
- [55] M. DOMKE, K. SCHULZ, G. REMMERS, G. KAINDL & D. WINTGEN ; “High-resolution study of $^1\mathit{P}^{\mathit{o}}$ double-excitation states in helium” ; Phys. Rev. A **53**, p. 1424–1438 (1996) ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.53.1424>. 14, 142, 154
- [56] A. WADA, Y. ADACHI & C. HIROSE ; “On the spectral profiles of optical transitions to the autoionizing 7d’ and 9s’ levels and configuration interaction in 7d’ levels of Kr” ; The Journal of Chemical Physics **86**, p. 5904–5908 (1987) ; ISSN 0021-9606 ; URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.452474>. 15
- [57] R. E. HUFFMAN, Y. TANAKA & J. C. LARRABEE ; “Absorption Coefficients of Nitrogen in the 1000–580 Å Wavelength Region” ; The Journal of Chemical Physics **39**, p. 910–925 (1963) ; ISSN 0021-9606, 1089-7690 ; URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1734391>. 15
- [58] H. FESHBACH ; “Unified theory of nuclear reactions” ; Annals of Physics **5**, p. 357–390 (1958) ; ISSN 0003-4916 ; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0003-4916\(58\)90007-1](http://dx.doi.org/10.1016/0003-4916(58)90007-1). 15, 141, 143
- [59] U. FANO ; “Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts” ; Phys. Rev. **124**, p. 1866–1878 (1961) ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.124.1866>. 15, 16, 45, 141, 143, 146, 154
- [60] B. LUK’YANCHUK, N. I. ZHELUDEV, S. A. MAIER, N. J. HALAS, P. NORDLANDER, H. GIESSEN & C. T. CHONG ; “The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials” ; Nature Materials **9**, p. 707–715 (2010) ; ISSN 1476-4660 ; URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2810>. 15

- [61] P. AGOSTINI, F. FABRE, G. MAINFRAY, G. PETITE & N. K. RAHMAN; “Free-Free Transitions Following Six-Photon Ionization of Xenon Atoms”; *Phys. Rev. Lett.* **42**, p. 1127–1130 (1979); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.42.1127>. 19
- [62] KELDysh; “Ionization in the field of a strong electromagnetic wave”; *Soviet Physics* p. 1307–1314 (1965). 19
- [63] F. BRUNEL; “Not-so-resonant, resonant absorption”; *Phys. Rev. Lett.* **59**, p. 52–55 (1987); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.52>. 19
- [64] F. BRUNEL; “Harmonic generation due to plasma effects in a gas undergoing multi-photon ionization in the high-intensity limit”; *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB* **7**, p. 521–526 (1990); ISSN 1520-8540; URL <http://dx.doi.org/10.1364/JOSAB.7.000521>. 19
- [65] P. B. CORKUM; “Plasma perspective on strong field multiphoton ionization”; *Phys. Rev. Lett.* **71**, p. 1994–1997 (1993); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.1994>. 19
- [66] M. LEWENSTEIN, P. BALCOU, M. Y. IVANOV, A. L’HUIILLIER & P. B. CORKUM; “Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields”; *Phys. Rev. A* **49**, p. 2117–2132 (1994); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.49.2117>. 20
- [67] F. KRAUSZ; “From quantum transitions to electronic motions”; *Appl. Phys. B* **123**, p. 7 (2017); ISSN 0946-2171, 1432-0649; URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00340-016-6580-z>. 20
- [68] R. GÉNEAUX, A. CAMPER, T. AUGUSTE, O. GOBERT, J. CAILLAT, R. TAÏEB & T. RUCHON; “Synthesis and characterization of attosecond light vortices in the extreme ultraviolet”; *Nature Communications* **7**, p. 12 583 (2016); ISSN 2041-1723; URL <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms12583>. 20
- [69] G. VAMPA, H. FATTAHI, J. VUČKOVIĆ & F. KRAUSZ; “Nonlinear optics : Attosecond nanophotonics”; *Nature Photonics* **11**, p. 210–212 (2017); ISSN 1749-4893; URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2017.41>. 20
- [70] S. CHATZIATHANASIOU, S. KAHALY, E. SKANTZAKIS, G. SANSONE, R. LOPEZ-MARTENS, S. HAESSLER, K. VARJU, G. D. TSAKIRIS, D. CHARALAMBIDIS & P. TZALLAS; “Generation of Attosecond Light Pulses from Gas and Solid State Media”; *Photonics* **4**, p. 26 (2017); URL <http://dx.doi.org/10.3390/photonics4020026>. 20
- [71] M. SCHULTZE, M. FIESS, N. KARPOWICZ, J. GAGNON, M. KORBMAN, M. HOFSTETTER, S. NEPPL, A. L. CAVALIERI, Y. KOMNINOS, T. MERCOURIS, C. A. NICOLAIDES,

- R. PAZOUREK, S. NAGELE, J. FEIST, J. BURGDÖRFER, A. M. AZZEER, R. ERNSTORFER, R. KIENBERGER, U. KLEINEBERG, E. GOULIELMAKIS, F. KRAUSZ & V. S. YAKOVLEV ; “Delay in Photoemission” ; Science **328**, p. 1658–1662 (2010); ISSN 0036-8075, 1095-9203 ; URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1189401>. 22, 63
- [72] A. L. CAVALIERI, N. MÜLLER, T. UPHUES, V. S. YAKOVLEV, A. BALTUŠKA, B. HORVATH, B. SCHMIDT, L. BLÜMEL, R. HOLZWARTH, S. HENDEL, M. DRESCHER, U. KLEINEBERG, P. M. ECHENIQUE, R. KIENBERGER, F. KRAUSZ & U. HEINZMANN ; “Attosecond spectroscopy in condensed matter” ; Nature **449**, p. 1029 (2007); ISSN 1476-4687 ; URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature06229>. 22, 63
- [73] Y. MAIRESSE, A. d. BOHAN, L. J. FRASINSKI, H. MERDJI, L. C. DINU, P. MONCHICOURT, P. BREGER, M. KOVAČEV, R. TAÏEB, B. CARRÉ, H. G. MULLER, P. AGOSTINI & P. SALIÈRES ; “Attosecond Synchronization of High-Harmonic Soft X-rays” ; Science **302**, p. 1540–1543 (2003); ISSN 0036-8075, 1095-9203 ; URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1090277>. 23
- [74] R. GAILLAC, M. VACHER, A. MAQUET, R. TAÏEB & J. CAILLAT ; “Attosecond photoemission dynamics encoded in real-valued continuum wave functions” ; Phys. Rev. A **93**, p. 013 410 (2016); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.93.013410>. 24, 36, 64, 66, 69, 71, 79
- [75] J. M. DAHLSTRÖM, A. L’HUIILLIER & A. MAQUET ; “Introduction to attosecond delays in photoionization” ; J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **45**, p. 183 001 (2012); ISSN 0953-4075 ; URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/45/18/183001>. 24, 25, 122, 132, 178
- [76] JIMÉNEZ-GALÁN, F. MARTÍN & L. ARGENTI ; “Two-photon finite-pulse model for resonant transitions in attosecond experiments” ; Phys. Rev. A **93**, p. 023 429 (2016); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.93.023429>. 25, 142, 167, 170, 173, 175, 178, A-20
- [77] PRESS, TEUKOLSKY & VETTERLING ; *Numerical Recipes, The Art of Scientific Computing* ; Cambridge University Press (2007). 27, 31, 34
- [78] J. CRANK & P. NICOLSON ; “A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type” ; Adv Comput Math **6**, p. 207–226 (1996); ISSN 1019-7168, 1572-9044 ; URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02127704>. 31
- [79] J. H. EBERLY, J. JAVANAINEN & K. RZAŻEWSKI ; “Above-threshold ionization” ; Physics Reports **204**, p. 331–383 (1991); ISSN 0370-1573 ; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0370-1573\(91\)90131-5](http://dx.doi.org/10.1016/0370-1573(91)90131-5). 32
- [80] S. SAHOO & Y. K. HO ; “The complex absorbing potential method (CAP) to study the Stark effect in hydrogen and lithium” ; J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **33**, p. 2195

- (2000); ISSN 0953-4075; URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/33/12/303>. 35
- [81] J. G. MUGA, J. P. PALAO, B. NAVARRO & I. L. EGUSQUIZA; “Complex absorbing potentials”; *Physics Reports* **395**, p. 357–426 (2004); ISSN 0370-1573; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.physrep.2004.03.002>. 35
- [82] A. SCRINZI; “Infinite-range exterior complex scaling as a perfect absorber in time-dependent problems”; *Phys. Rev. A* **81**, p. 053 845 (2010); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.81.053845>. 36
- [83] T. KREIBICH, M. LEIN, V. ENGEL & E. K. U. GROSS; “Even-Harmonic Generation due to Beyond-Born-Oppenheimer Dynamics”; *Phys. Rev. Lett.* **87**, p. 103 901 (2001); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.103901>. 36
- [84] M. VACHER, R. GAILLAC, A. MAQUET, R. TAÏEB & J. CAILLAT; “Transition dynamics in two-photon ionisation”; *J. Opt.* **19**, p. 114 011 (2017); ISSN 2040-8986; URL <http://dx.doi.org/10.1088/2040-8986/aa8f56>. 36, 56, 57, 64, 66, 68, 70, 71, 123, 125, A-4
- [85] A. CHACON, M. LEIN & C. RUIZ; “Asymmetry of Wigner’s time delay in a small molecule”; *Phys. Rev. A* **89**, p. 053 427 (2014); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.89.053427>. 36, 64, 65, 66, 73, 177
- [86] MARIE LABEYE; “Molecules interacting with short and intense laser pulses : Simulations of correlated ultrafast dynamics”; (2018). 36, 58
- [87] A. D. BANDRAUK & H. SHEN; “Improved exponential split operator method for solving the time-dependent Schrödinger equation”; *Chemical Physics Letters* **176**, p. 428–432 (1991); ISSN 0009-2614; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(91\)90232-X](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(91)90232-X). 37
- [88] L. LEHTOVAARA, J. TOIVANEN & J. ELORANTA; “Solution of time-independent Schrödinger equation by the imaginary time propagation method”; *Journal of Computational Physics* **221**, p. 148–157 (2007); ISSN 0021-9991; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcp.2006.06.006>. 37
- [89] H. WERNER & W. MEYER; “A quadratically convergent multiconfiguration–selfconsistent field method with simultaneous optimization of orbitals and CI coefficients”; *The Journal of Chemical Physics* **73**, p. 2342–2356 (1980); ISSN 0021-9606; URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.440384>. 39
- [90] H. WERNER & P. J. KNOWLES; “A second order multiconfiguration SCF procedure with optimum convergence”; *The Journal of Chemical Physics* **82**, p. 5053–5063 (1985); ISSN 0021-9606; URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.448627>. 39
- [91] P. J. KNOWLES & H.-J. WERNER; “An efficient second-order MC SCF method for long configuration expansions”; *Chemical Physics Letters* **115**, p. 259–267 (1985);

ISSN 0009-2614; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)80025-7](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(85)80025-7). 39

- [92] B. MIGNOLET, T. KÙS & F. REMACLE; “Imaging Orbitals by Ionization or Electron Attachment : The Role of Dyson Orbitals”; in “Imaging and Manipulating Molecular Orbitals”, Advances in Atom and Single Molecule Machines; p. 41–54 (Springer, Berlin, Heidelberg) (2013); ISBN 978-3-642-38808-8 978-3-642-38809-5; URL http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-38809-5_4. 41
- [93] P. KRAUSE, T. KLAMROTH & P. SAALFRANK; “Time-dependent configuration-interaction calculations of laser-pulse-driven many-electron dynamics : Controlled dipole switching in lithium cyanide”; The Journal of Chemical Physics **123**, p. 074 105 (2005); ISSN 0021-9606; URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1999636>. 45
- [94] K. J. SCHAFER & K. C. KULANDER; “Energy analysis of time-dependent wave functions : Application to above-threshold ionization”; Phys. Rev. A **42**, p. 5794–5797 (1990); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.42.5794>. 51, 54
- [95] F. KELKENSBERG, C. LEFEBVRE, W. SIU, O. GHAFUR, T. T. NGUYEN-DANG, O. ATABEK, A. KELLER, V. SEROV, P. JOHNSON, M. SWOBODA, T. REMETTER, A. L’HUILIER, S. ZHEREBTSOV, G. SANSONE, E. BENEDETTI, F. FERRARI, M. NISOLI, F. LÉPINE, M. F. KLING & M. J. J. VRAKING; “Molecular Dissociative Ionization and Wave-Packet Dynamics Studied Using Two-Color XUV and IR Pump-Probe Spectroscopy”; Phys. Rev. Lett. **103**, p. 123 005 (2009); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.123005>. 51
- [96] C. H. MAIER, L. S. CEDERBAUM & W. DOMCKE; “A spherical-box approach to resonances”; J. Phys. B : At. Mol. Phys. **13**, p. L119 (1980); ISSN 0022-3700; URL <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3700/13/4/001>. 58
- [97] FRANÇOIS RISOD; “Theoretical study of attosecond dynamics in atoms and molecules using high-order harmonic generation as a self-probe”; (2016). 58
- [98] E. LINDROTH & J. M. DAHLSTRÖM; “Attosecond delays in laser-assisted photodetachment from closed-shell negative ions”; Phys. Rev. A **96**, p. 013 420 (2017); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.96.013420>. 63
- [99] I. JORDAN, M. HUPPERT, S. PABST, A. S. KHEIFETS, D. BAYKUSHEVA & H. J. WÖRNER; “Spin-orbit delays in photoemission”; Phys. Rev. A **95**, p. 013 404 (2017); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.95.013404>. 63
- [100] I. A. IVANOV & A. S. KHEIFETS; “Angle-dependent time delay in two-color XUV+IR photoemission of He and Ne”; Phys. Rev. A **96**, p. 013 408 (2017); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.96.013408>. 64

- [101] D. BAYKUSHEVA & H. J. WÖRNER ; “Theory of attosecond delays in molecular photoionization” ; The Journal of Chemical Physics **146**, p. 124 306 (2017) ; ISSN 0021-9606 ; URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4977933>. 64
- [102] P. HOCKETT, E. FRUMKER, D. M. VILLENEUVE & P. B. CORKUM ; “Time delay in molecular photoionization” ; J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **49**, p. 095 602 (2016) ; ISSN 0953-4075 ; URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/49/9/095602>. 64
- [103] S. BEAULIEU, A. COMBY, A. CLERGERIE, J. CAILLAT, D. DESCAMPS, N. DUDOVICH, B. FABRE, R. GÉNEAUX, F. LÉGARÉ, S. PETIT, B. PONS, G. PORAT, T. RUCHON, R. TAÏEB, V. BLANCHET & Y. MAIRESSE ; “Attosecond-resolved photoionization of chiral molecules” ; Science **358**, p. 1288–1294 (2017) ; ISSN 0036-8075, 1095-9203 ; URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.aao5624>. 64, 166, 175
- [104] A. CHACÓN & C. RUIZ ; “Attosecond delay in the molecular photoionization of asymmetric molecules” ; Opt. Express, OE **26**, p. 4548–4562 (2018) ; ISSN 1094-4087 ; URL <http://dx.doi.org/10.1364/OE.26.004548>. 64
- [105] D. LOOMBA, S. WALLACE, D. DILL & J. L. DEHMER ; “Pictures of unbound molecular electrons, including shaperesonant states. Eigenchannel contour maps” ; The Journal of Chemical Physics **75**, p. 4546–4552 (1981) ; ISSN 0021-9606 ; URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.442622>. 69
- [106] H. PARK & R. N. ZARE ; “Molecularorbital decomposition of the ionization continuum for a diatomic molecule by angle and energyresolved photoelectron spectroscopy. II. Ionization continuum of NO” ; The Journal of Chemical Physics **104**, p. 4568–4580 (1996) ; ISSN 0021-9606 ; URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.471205>. 69
- [107] STARACE ; *Theory of Atomic Photoionization* ; Encyclopedia of Physics (1995). 69
- [108] G. BREIT & H. A. BETHE ; “Ingoing Waves in Final State of Scattering Problems” ; Phys. Rev. **93**, p. 888–890 (1954) ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.93.888>. 69
- [109] MESSIAH ; *Quantum Mechanics* ; Dover Publications (1999). 70
- [110] P. H. KRUPENIE & S. WEISSMAN ; “PotentialEnergy Curves for CO and CO+” ; The Journal of Chemical Physics **43**, p. 1529–1534 (1965) ; ISSN 0021-9606, 1089-7690 ; URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1696966>. 73, A-12
- [111] T. E. SHARP ; “Potential-energy curves for molecular hydrogen and its ions” ; Atomic Data and Nuclear Data Tables **2**, p. 119–169 (1970) ; ISSN 0092-640X ; URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0092-640X\(70\)80007-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0092-640X(70)80007-9). 110, 112
- [112] L. MEDIŠAUSKAS, F. MORALES, A. PALACIOS, A. GONZÁLEZ-CASTRILLO, L. PLIMAK, OLGA SMIRNOVA, F. MARTÍN & M. Y. IVANOV ; “Signatures of attosecond electronic–nuclear dynamics in the one-photon ionization of molecular hydrogen :

- analytical model versus ab initio calculations”; *New J. Phys.* **17**, p. 053011 (2015); ISSN 1367-2630; URL <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/17/5/053011>. 110
- [113] L. MEDIŠAUSKAS, R. Y. BELLO, A. PALACIOS, A. GONZÁLEZ-CASTRILLO, F. MORALES, LEV PLIMAK, O. SMIRNOVA, F. MARTÍN & M. Y. IVANOV; “A molecular clock for autoionization decay”; *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **50**, p. 144001 (2017); ISSN 0953-4075; URL <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6455/aa7215>. 110
- [114] F. LÉPINE, M. J. J. VRAKING & M. Y. IVANOV; “Attosecond molecular dynamics : fact or fiction?”; *Nature Photonics* **8**, p. 195 (2014); ISSN 1749-4893; URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2014.25>. 110
- [115] F. KELKENSBERG, W. SIU, J. F. PÉREZ-TORRES, F. MORALES, G. GADEMANN, A. ROUZÉE, P. JOHNSON, M. LUCCHINI, F. CALEGARI, J. L. SANZ-VICARIO, F. MARTÍN & M. J. J. VRAKING; “Attosecond Control in Photoionization of Hydrogen Molecules”; *Phys. Rev. Lett.* **107**, p. 043002 (2011); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.043002>. 110
- [116] G. SANSONE, F. KELKENSBERG, J. F. PÉREZ-TORRES, F. MORALES, M. F. KLING, W. SIU, O. GHAFUR, P. JOHNSON, M. SWOBODA, E. BENEDETTI, F. FERRARI, F. LÉPINE, J. L. SANZ-VICARIO, S. ZHEREBTSOV, I. ZNAKOVSKAYA, A. L’HUILIER, M. Y. IVANOV, M. NISOLI, F. MARTÍN & M. J. J. VRAKING; “Electron localization following attosecond molecular photoionization”; *Nature* **465**, p. 763–766 (2010); ISSN 0028-0836; URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature09084>. 110
- [117] M. C. H. WONG, A.-T. LE, A. F. ALHARBI, A. E. BOGUSLAVSKIY, R. R. LUCCHESI, J.-P. BRICHTA, C. D. LIN & V. R. BHARDWAJ; “High Harmonic Spectroscopy of the Cooper Minimum in Molecules”; *Phys. Rev. Lett.* **110**, p. 033006 (2013); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.033006>. 113
- [118] A. K. KAZANSKY & N. M. KABACHNIK; “Nonstationary theory for short-pulse near-threshold photoionization of inner atomic shells”; *Phys. Rev. A* **72**, p. 052714 (2005); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.72.052714>. 141
- [119] A. K. KAZANSKY, I. P. SAZHINA & N. M. KABACHNIK; “Time-dependent theory of Auger decay induced by ultra-short pulses in a strong laser field”; *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **42**, p. 245601 (2009); ISSN 0953-4075; URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/42/24/245601>. 141
- [120] C. DZIONK, W. FIEDLER, M. v. LUCKE & P. ZIMMERMANN; “Photoion Spectroscopy in the $4d$ Giant Resonances of the Lanthanides”; *Phys. Rev. Lett.* **62**, p. 878–880 (1989); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.878>. 141
- [121] W.-C. CHU & C. D. LIN; “Theory of ultrafast autoionization dynamics of Fano resonances”; *Phys. Rev. A* **82**, p. 053415 (2010); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.82.053415>. 141, 145

- [122] M. KOTUR, D. GUÉNOT, JIMÉNEZ-GALÁN, D. KROON, E. W. LARSEN, M. LOUISY, S. BENGTSSON, M. MIRANDA, J. MAURITSSON, C. L. ARNOLD, S. E. CANTON, M. GISSELBRECHT, T. CARETTE, J. M. DAHLSTRÖM, E. LINDROTH, A. MAQUET, L. ARGENTI, F. MARTÍN & A. L’HUIILLIER ; “Spectral phase measurement of a Fano resonance using tunable attosecond pulses” ; Nature Communications **7**, p. 10 566 (2016) ; ISSN 2041-1723 ; URL <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms10566>. 142
- [123] C. A. NICOLAIDES, T. MERCOURIS & Y. KOMNINOS ; “Attosecond dynamics of electron correlation in doubly excited atomic states” ; J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **35**, p. L271 (2002) ; ISSN 0953-4075 ; URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/35/12/105>. 142
- [124] T. MERCOURIS, Y. KOMNINOS & C. A. NICOLAIDES ; “Theory and computation of the attosecond dynamics of pairs of electrons excited by high-frequency short light pulses” ; Phys. Rev. A **69**, p. 032 502 (2004) ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.69.032502>. 142
- [125] C. A. NICOLAIDES, T. MERCOURIS & Y. KOMNINOS ; “Time-dependent formation of the profile of resonance atomic states and its dependence on the duration of ultrashort pulses from free-electron lasers” ; Phys. Rev. A **80**, p. 055 402 (2009) ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.80.055402>. 142
- [126] Z. X. ZHAO & C. D. LIN ; “Theory of laser-assisted autoionization by attosecond light pulses” ; Phys. Rev. A **71**, p. 060 702 (2005) ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.71.060702>. 142, 145
- [127] J. M. DAHLSTRÖM, S. PABST & E. LINDROTH ; “Attosecond transient absorption of a bound wave packet coupled to a smooth continuum” ; J. Opt. (2017) ; ISSN 2040-8986 ; URL <http://dx.doi.org/10.1088/2040-8986/aa8a93>. 142
- [128] A. KALDUN, A. BLÄTTERMANN, V. STOOSS, S. DONSA, H. WEI, R. PAZOUREK, S. NAGELE, C. OTT, C. D. LIN, J. BURGDÖRFER & T. PFEIFER ; “Observing the ultrafast buildup of a Fano resonance in the time domain” ; Science **354**, p. 738–741 (2016) ; ISSN 0036-8075, 1095-9203 ; URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.aah6972>. 142
- [129] C. OTT, A. KALDUN, P. RAITH, K. MEYER, M. LAUX, J. EVERS, C. H. KEITEL, C. H. GREENE & T. PFEIFER ; “Lorentz Meets Fano in Spectral Line Shapes : A Universal Phase and Its Laser Control” ; Science **340**, p. 716–720 (2013) ; ISSN 0036-8075, 1095-9203 ; URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1234407>. 142, 171, 175, 176, 178
- [130] D. BUSTO, L. BARREAU, M. ISINGER, M. TURCONI, C. ALEXANDRIDIS, A. HARTH, S. ZHONG, R. J. SQUIBB, D. KROON, S. PLOGMAKER, M. MIRANDA, JIMÉNEZ-GALÁN, L. ARGENTI, C. L. ARNOLD, R. FEIFEL, F. MARTIN, M. GISSELBRECHT, A. L’HUIILLIER & P. SALIERES ; “Time-frequency representation of autoionization dynamics in helium” ; J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. (2017) ; ISSN 1361-6455 ; URL

<http://dx.doi.org/10.1088/1361-6455/aaa057>. 142, 153, 154, 166, 170, 171, 175, 176, 178, 179

- [131] JIMÉNEZ-GALÁN, L. ARGENTI & F. MARTÍN; “Modulation of Attosecond Beating in Resonant Two-Photon Ionization”; Phys. Rev. Lett. **113**, p. 263 001 (2014); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.263001>. 142, 170, 175
- [132] L. ARGENTI, JIMÉNEZ-GALÁN, J. CAILLAT, R. TAÏEB, A. MAQUET & F. MARTÍN; “Control of photoemission delay in resonant two-photon transitions”; Phys. Rev. A **95**, p. 043 426 (2017); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.95.043426>. 142
- [133] A. ZIELINSKI, V. P. MAJETY, S. NAGELE, R. PAZOUREK, J. BURGDÖRFER & A. SCRINZI; “Anomalous Fano Profiles in External Fields”; Phys. Rev. Lett. **115**, p. 243 001 (2015); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.243001>. 142
- [134] Z. Q. YANG, D. F. YE, T. DING, T. PFEIFER & L. B. FU; “Attosecond XUV absorption spectroscopy of doubly excited states in helium atoms dressed by a time-delayed femtosecond infrared laser”; Phys. Rev. A **91**, p. 013 414 (2015); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.91.013414>. 142
- [135] J. ZHAO & M. LEIN; “Probing Fano resonances with ultrashort pulses”; New J. Phys. **14**, p. 065 003 (2012); ISSN 1367-2630; URL <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/14/6/065003>. 142
- [136] A. E. MIROSHNICHENKO, S. FLACH & Y. S. KIVSHAR; “Fano resonances in nanoscale structures”; Rev. Mod. Phys. **82**, p. 2257–2298 (2010); URL <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.82.2257>. 144
- [137] M. WICKENHAUSER, J. B. *, F. KRAUSZ & M. DRESCHER; “Attosecond streaking of overlapping Fano resonances”; Journal of Modern Optics **53**, p. 247–257 (2006); ISSN 0950-0340; URL <http://dx.doi.org/10.1080/09500340500259870>. 175
- [138] C. COHEN-TANNOUDJI, J. DUPONT-ROC & G. GRYNBERG; *Photons et atomes - Introduction à l'électrodynamique quantique*; edp sciences edition (1987). A-5
- [139] M. J. SEATON & G. PEACH; “The Determination of Phases of Wave Functions”; Proc. Phys. Soc. **79**, p. 1296 (1962); ISSN 0370-1328; URL <http://dx.doi.org/10.1088/0370-1328/79/6/127>. A-8
- [140] M. LEBECH, J. C. HOUVER, G. RASEEV, A. S. d. SANTOS, D. DOWEK & R. R. LUCCHESI; “Valence and inner-valence shell dissociative photoionization of CO in the 26–33 eV range. II. Molecular-frame and recoil-frame photoelectron angular distributions”; The Journal of Chemical Physics **136**, p. 094 303 (2012); ISSN 0021-9606, 1089-7690; URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3681920>. A-12

- [141] P. ROSMUS & H.-J. WERNER; “Ab initio calculations of radiative transition probabilities in the X 2+ and A 2 electronic states of CO+”; *Molecular Physics* **47**, p. 661–672 (1982); ISSN 0026-8976; URL <http://dx.doi.org/10.1080/00268978200100482>. A-12
- [142] R. B. SINGH & D. K. RAI; “Potential-energy curves for O2+, N2+, and CO+”; *Journal of Molecular Spectroscopy* **19**, p. 424–434 (1966); ISSN 0022-2852; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852\(66\)90265-7](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852(66)90265-7). A-12
- [143] P. VON DEN HOFF, I. ZNAKOVSKAYA, M. F. KLING & R. DE VIVIE-RIEDLE; “Atto-second control of the dissociative ionization via electron localization : A comparison between and CO”; *Chemical Physics* **366**, p. 139–147 (2009); ISSN 0301-0104; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2009.09.021>. A-12
- [144] F. GEL’MUKHANOV & H. ÅGREN; “Resonant X-ray Raman scattering”; *Physics Reports* **312**, p. 87–330 (1999); ISSN 0370-1573; URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0370-1573\(99\)00003-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0370-1573(99)00003-4). A-20

Sujet : Dynamiques ultrarapides corrélées : théorie, simulations et interprétations d'expériences de spectroscopie "attoseconde"

Résumé : L'objet de cette thèse est l'étude, à des échelles de temps de l'ordre ou inférieure à la femtoseconde, des corrélations dans la dynamique de photoionisation d'atomes et de molécules. Dans un premier temps, nous mettons en évidence l'influence des corrélations vibroniques donnant une asymétrie dans la dynamique d'ionisation de molécules diatomiques. Au travers de simulations numériques impliquant la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps, nous pouvons identifier l'influence de l'échange d'énergie se produisant entre le photoélectron et les noyaux sur cette dynamique. Plus encore, nous avons développé une approche stationnaire permettant de rendre compte de ces résultats, et de fournir une interprétation fondée sur la définition d'une géométrie effective associée à un canal vibrationnel. Cette approche est testée pour différentes molécules modèles, exhibant une asymétrie de charge ou encore de masse des noyaux. Nous validons cette approche par des simulations d'ionisation à un photon, mais aussi par de mesures interférométriques à deux photons. Le lien entre les deux phénomènes est ainsi mis en évidence. Dans une deuxième étude, nous sondons la dynamique de photoionisation d'atomes modèle en présence d'une résonance de Fano. Nous étudions, à l'aide d'un modèle multicanaux, la formation dans le temps des spectres de photoélectrons, puis validons une conjecture utilisée implicitement par différents groupes pour leurs interprétations d'expériences de spectroscopie résolue en temps. Nous montrons la robustesse de cette conjecture, et poussons plus loin la comparaison avec l'expérience en soulignant les effets de l'impulsion «sonde» sur la dynamique. Ces travaux ont été effectués en collaboration avec des groupes d'expérimentateurs, dont un au CEA Saclay.

Mots clés : dynamique de photoionisation, corrélations vibroniques et électroniques, simulations numériques, interprétation simple

Subject: Ultrafast correlated dynamics : theoretical and numerical study of "attosecond" spectroscopy experiments

Abstract: The main topic of this thesis is the subfemtosecond study of correlations during the photoionisation dynamics of atoms and molecules. First, we observe vibronic correlations on asymmetric ionisation of diatomic molecules. Solving the time-dependent Schrödinger equation numerically, we are able to highlight the influence of photoelectron-nuclei energy exchange on such processes. Moreover, we have developed a stationary approach enabling to retrieve those results, and to define a specific optimal geometry for each vibrational channel. Such an approach is tested for various model molecules, involving charge or mass asymmetry. We finally compare and establish the link between two-photons interferometric measurement simulations to one-photon results. Besides, we also study the photoionisation dynamics through a Fano resonance, using a multichannel model developed for this work. The time-dependent built-up of the photoelectron spectrum enables us to validate experimental interpretations conjectured in CEA Saclay group. We show how robust is this conjecture, et go further into details by highlighting the influence of probe pulse on the dynamics.

Keywords: photoionisation dynamics, vibronic and electronic correlations, numerical approach, simple physical meaning