

ORSAY

N° D'ORDRE :

**UNIVERSITE DE PARIS-SUD
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THESE

présentée pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES

DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

par

Frédéric TEXIER

SUJET :

**Théorie du Défaut Quantique Multivoies Généralisée
aux Basses Energies -
Evolution Temporelle des Etats de Rydberg Préionisés et Prédissociés.**

Soutenue le 18 décembre 1997 devant la Commission d'examen

Mme. Nicole FEAUTRIER

M. Paul-Marie GUYON

M. Christian JUNGEN

M. Pavel ROSMUS Rapporteur

Mme. Annick SUZOR-WEINER Rapporteur

Je loue le mérite du professeur Annick Suzor-Weiner et du professeur Pavel Rosmus, qui ont accepté de consacrer leur temps à se plonger dans cette thèse pour en assumer la tâche de rapporteur. De même, je remercie vivement Mme Nicole Feautrier et M. Paul-Marie Guyon qui ont si gentiment accepté d'être membre du jury. Je tiens à exprimer toute ma gratitude envers Mme Catherine Bréchnac et M. Christian Colliex pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire, le laboratoire Aimé Cotton, lieu de travail et de convivialité exceptionnels. Je remercie Mme Jocelyne Sinzelle pour sa compétence, son dévouement et sa gentillesse, mes proches collègues ainsi que tous les membres du laboratoire; c'est et ce sera toujours une joie de les rencontrer. J'aurai également toujours une pensée affectueuse pour les «thésards» qui apportent jeunesse, vie et fantaisie dans le monde des sciences, oublient leur propres préoccupations pourtant présentes pour se consacrer à celles des autres lorsqu'ils en sentent le besoin. Mon admiration et mon affection sont acquises définitivement et depuis toujours à mon professeur Christian Jungen, pour sa compétence extrême bien sur, mais aussi pour son humanité, sa sensibilité. Durant ces années, il m'a montré les chemins à suivre et ceux à éviter. Ce fut et sera toujours un plaisir ineffable de travailler ou de simplement parler avec lui. Enfin, il existe une personne et une famille qu'il me sera à jamais impossible de remercier suffisamment.

Abstract.

The multichannel quantum defect theory (MQDT) extends scattering theory in such a way that bound states can be treated as well as continuum states.

The application of this theory to molecular problems poses in principle a problem since asymptotic molecular scattering potentials are neither purely Coulombic nor entirely flat. The radical scattering solutions must thus be calculated numerically and their phases may exhibit strong non-physical energy dependences. We describe an approach which circumvents this difficulty and at the same time extends the generalized quantum defect theory to the very low domain of energies where the so-called tunneling channels appear which are of crucial importance in molecular problems.

We then exploit the smooth behaviour of the phases and amplitudes of the resulting stationary states defined for arbitrary energy, in order to construct time dependent wave functions for molecular systems. Assuming a weak excitation laser pulse of arbitrary duration we thus obtain radial Rydberg wave packets as well as probability fluxes for rotationally autoionising states of molecular hydrogen. In a second application we treat a complex predissociating resonance, treating the radial electronic and nuclear wavepackets in an unified manner.

Résumé.

La théorie du défaut quantique multivoie (TDQM) peut être considérée comme une théorie de diffusion étendue à l'étude des états liés.

L'étude des molécules dans cette théorie pose par rapport à celle des atomes des problèmes particuliers liés aux potentiels de diffusion à longue portée. Il est alors nécessaire de résoudre numériquement les solutions de l'équation de diffusion si l'on veut conserver la généralité de la théorie. Les solutions numériques obtenues doivent ensuite être normalisées. Aux basses énergies, le comportement énergétique des phases des solutions radiales dépend fortement de la normalisation, ce qui peut provoquer un déplacement artificiel des niveaux d'énergie du système quantique. Nous proposons une méthode pour prévenir cet inconvénient. Encore plus bas en énergie, apparaissent des voies tunnel que nous incorporons au traitement général.

En exploitant le comportement lisse des phases et amplitudes de ces états stationnaires obtenus pour toute énergie, on construit la fonction d'onde dépendante du temps du processus d'excitation d'une molécule, suivi de sa désexcitation. La molécule est supposée excitée en champ faible par une impulsion laser gaussienne de largeur arbitraire. Une première application théorique est consacrée à l'autoionisation rotationnelle de la molécule d'hydrogène. La dynamique de préionisation d'un nombre variable d'états de Rydberg est décrite dans le temps aux moyen de flux de probabilité et de paquets d'ondes. Une seconde application à la prédissociation électronique correspondant à une résonance complexe est conduite pour un système plus réaliste.

Table des matières

1	INTRODUCTION	9
2	THEORIE DU DEFAUT QUANTIQUE MULTI-VOIES STATIONNAIRE	13
2.1	Equation de Schrödinger Stationnaire	14
2.1.1	Equations Radiales Couplées	16
2.2	Phases, Moment Quantique, Amplitudes, Wronskiens	17
2.3	Solutions Radiales de Base	22
2.4	Différentes Formulations - Matrices d'Interaction à Courte Portée	23
2.5	Théorème de Green - Théorème du Wronskien - Propriétés des Matrices d'Interaction à Courte Portée	24
2.5.1	Théorème de Green	24
2.5.2	Théorème du Wronskien	24
2.5.3	Symétrie et Unitarité de \mathcal{S}	25
2.5.4	Propriétés de \mathbb{C} , \mathbb{S} et \mathcal{K}	26
2.5.5	Relations entre les Matrices à Courte Portée	27
2.6	Formulation dans une Base Propre des Matrices d'Interaction à Courte Portée - Notion de Déphasage Propre.	27
2.7	Exemple de la Molécule Diatomique	30
2.7.1	Nombres Quantiques dans le cas de la Molécule Diatomique	30
2.7.2	Base «Rydberg-B.O.»	31
2.7.3	Déphasage Propre, Approximation Born-Oppenheimer et Equation de Rydberg	31
2.8	Phases et Amplitudes Multi-Voies - Défaut Quantique Effectif	32
2.9	Quantification Radiale - Elimination des Divergences - Définition des Ondes Stationnaires de Diffusion et de Recombinaison	34
2.10	Etats Stationnaires de Diffusion (+) ou Recombinaison (-), Matrice de Diffusion	37
2.11	Propriétés de S , \mathbf{S} et T et Interprétation de $\pi\tau_\rho$ - Normalisation des Coefficients A^{CS}	38
3	THEORIE DU DEFAUT QUANTIQUE GENERALISEE - BASSES ENERGIES	41
3.1	Problème des Basses Energies	41
3.2	Basses Energies - Déphasage et Normalisation WKB	42
3.2.1	Solutions Numériques.	42

3.2.2	Phases et Amplitudes Numériques	45
3.2.3	Normalisation WKB dans le Domaine Classiquement Permis	45
3.2.4	Cas d'un Potentiel Coulombien-Centrifuge	46
3.2.5	Effet du Point de Normalisation WKB sur la Séparation Phase-Amplitude	47
3.3	Très Basses Energies: Voies Tunnel	52
3.3.1	Solutions dans les Voies Tunnel	52
3.3.2	Déphasage dans les Voies Tunnel	54
3.4	Etats de Basses Energie - Conclusion	57
4	THEORIE DU DEFAUT QUANTIQUE DEPENDANTE DU TEMPS:	
	TDQDT	59
4.1	Introduction	59
4.2	Notion de Délai - Conséquences Temporelles de la Quantification	60
4.2.1	Equation de Schrödinger Dépendante du Temps	60
4.2.2	Argument de Phase Stationnaire - Position, Vitesse et Délai d'un Paquet d'Ondes	61
4.2.3	Unités de Temps - Correspondance Energie-Temps	63
4.2.4	Délai et Approximation Adiabatique	63
4.2.5	Conséquences Temporelles de la Quantification	64
4.3	Interaction avec un Champ Electrique	67
4.3.1	Calcul de l'amplitude complexe d'excitation $c(\mathbf{t}, E)$ en champ faible gaussien	71
4.3.2	Paquets d'Ondes Excités	74
4.4	Paquets d'Ondes de Diffusion dans une Voie Ouverte k	75
4.4.1	Onde Stationnaire de Recombinaison $ \Psi_k^-(r, E)\rangle$ et Flux Associés	75
4.4.2	Moment de Transition Dipolaire Electrique	76
4.5	Autoionisation Rotationnelle de la Molécule de para-Hydrogène	78
4.5.1	Autoionisation Rotationnelle pour un Système à 2 Voies.	78
4.5.2	Comparaison avec des Résultats Théoriques Précédents (H.Fielding (H.F.) [10]).	81
4.5.3	Flux et Paquets d'Ondes - Rôle des Ondes Stationnaires Entrantes dans les Voies Ouvertes	82
4.5.4	Paquets d'Ondes Statiques	93
4.5.5	Dépendance Temporelle de la Probabilité de Présence	95
4.6	Evolution des Paquets d'Ondes Electroniques	96
5	PREDISSOCIATION ET AUTOIONISATION - DEPENDANCE TEM-	
	PORELLE	141
5.1	Introduction	141
5.2	Théorie du Défaut Quantique pour la Fragmentation Moléculaire	142
5.2.1	Fragmentation: Ionisation et Dissociation Unifiées	142
5.2.2	Quantification Partielle - Réduction du Nombre de Voies	149
5.3	Prédissociation de H_2 Dépendante du Temps - Représentation de 21 Voies de Fragmentation d'un système de 189 voies B.O.	152

5.3.1	Système Physique, Processus d'Excitation	152
5.3.2	Paramètres Moléculaires	152
5.3.3	Phase φ_f et Moment Quantique κ_f Externes	158
5.3.4	Excitation dans une Résonance Complexe	163
5.3.5	Flux électronique et nucléaire des Etats de Rydberg Prédissociés de H_2 au temps courts	167
5.3.6	Détermination Spectrale du Pas en Énergie pour l'Intégrale du Paquet d'Onde.	170
5.3.7	Flux électronique et nucléaire des Etats de Rydberg Prédissociés de H_2 jusqu'aux temps longs	173
6	CONCLUSION	177

Chapitre 1

INTRODUCTION

L'étude théorique des petites molécules a effectué un pas décisif avec l'approximation de M. Born et J.R. Oppenheimer ([4] 1927). Cette approximation exploite la grande différence de masse entre noyaux et électrons pour distinguer une dynamique nucléaire et une dynamique électronique. Les électrons sont considérés dans un premier temps, comme des particules se déplaçant dans le champ des noyaux fixes, ceci constitue l'approximation adiabatique; les noyaux dirigent la symétrie des états électroniques. Ceux-ci sont les solutions linéairement indépendantes et convergentes d'équations différentielles dites électroniques dans lesquelles les coordonnées nucléaires figurent en tant que simples paramètres. La dynamique nucléaire est régie par des équations dites nucléaires posées pour chaque état électronique. Lorsque les électrons sont très excités, leur fonction d'onde devient importante loin des noyaux, l'importance des interactions entre noyaux et électrons diminue, dégradant l'approximation adiabatique.

Dans une petite molécule (ou un atome) isolée, un électron loin des noyaux est le plus souvent bien décrit par une particule fictive évoluant dans un potentiel à symétrie sphérique autour du centre de masse du système complet (pratiquement confondu avec son centre de charge). La faible masse de l'électron par rapport à la masse des noyaux permet d'identifier avec une bonne approximation la particule fictive à l'électron correspondant. Ceci conduit naturellement à une description diffusionnelle des électrons de Rydberg. Le potentiel central est valable à l'extérieur d'un certain domaine appelé cœur, dont l'étendue est souvent inférieure à celle du domaine de validité de l'approximation B.O..

La Théorie du Défaut Quantique (TDQ) n'est pas une simple théorie de diffusion asymptotique élastique: elle considère également la diffusion inélastique associée à un changement d'état du cœur, c'est à dire à un changement d'état quantique lié aux interactions non radiales à l'intérieur du cœur. Elle intègre et décrit d'une manière particulièrement élégante les états liés dans les processus de diffusion. Lorsque la diffusion par le cœur est inélastique, on emploie l'expression Théorie du Défaut Quantique Multivoie (TDQM) chaque voie correspondant à un état quantique du cœur.

Déphasages et amplitudes sont pour la diffusion des quantités centrales. Ces quantités ne sont pas nécessairement asymptotiques et l'on pourra faire la distinction entre celles, dites «radiales» ou «externes», définies à l'extérieur du cœur et qui dépendent de la coordonnée de diffusion, et celles, dites «multivoies» ou «de cœur», qui n'en dépendent pas; ces dernières

dépendent a priori de l'ensemble des voies contrairement aux premières. Une description de la TDQ en termes des diverses phases et amplitudes fait l'objet d'un chapitre préliminaire présentant les différentes quantités dont nous ferons usage par la suite. Au cours de cet exposé phases et amplitudes sont reliées aux matrices de diffusion et fonctions d'onde, plus traditionnelles.

La Théorie du Défaut Quantique s'est développée initialement pour l'étude des atomes, chronologiquement grâce à F.S. Ham ([15] 1955), M.J. Seaton ([30] 1958, [31] 1983), R. Damburg et R. Peterkop ([7] 1962), M. Gailitis ([11] 1963), etc. U. Fano ([8] 1970) introduisit la théorie du défaut quantique dans le domaine moléculaire avec la notion de découplage du moment orbital électronique, découplage lié au caractère central de la diffusion, qu'il appliqua à la molécule d'hydrogène.

Dans la théorie atomique les grandeurs utilisées possèdent une expression analytique connue, ce qui n'est pas toujours le cas pour les molécules car le potentiel de diffusion n'est pas toujours coulombien. Cette situation survient par exemple, lorsque l'on souhaite introduire les effets de polarisation du nuage électronique du cœur, ou utiliser les coordonnées elliptiques mieux adaptées à la symétrie d'un cœur diatomique (M.Arif, Ch.Jungen, A.L.Roche [2]). L'équation qui régit hors du cœur le mouvement de la particule diffusée doit alors être résolue numériquement; on dit alors de la théorie qu'elle est Généralisée (TDQMG). Nous nous sommes attachés à étendre cette généralisation au domaine des basses énergies (Chap. 3). En raison de la faible extension spatiale du cœur, la théorie du défaut quantique décrit les états de Rydberg les plus bas. Plus généralement, la théorie décrit par construction, en dehors du cœur, tous les états de séries de Rydberg en interaction avec le reste du système, y compris les états du continuum d'ionisation. Cependant, des problèmes de séparation des phases et amplitudes apparaissent à basse énergie du fait que l'on recourt au développement WKB pour normaliser les fonctions obtenues numériquement. La manière dont nous avons traité ce désagrément constitue la première partie (§ 3.2) du chapitre consacré à la théorie généralisée. La dernière partie (§ 3.3) explore, à la recherche d'états quantiques, des domaines d'énergie encore plus basse, là où dans certaines voies les fonctions radiales n'oscillent plus. Nous montrerons la nécessité d'une telle préoccupation et proposerons une méthode approchée pour résoudre ce problème. Cette méthode a été mise en œuvre pour l'étude ab-initio des molécules CaF et BaF précédemment citée ([2]).

De ces investigations est né un logiciel susceptible de résoudre des problèmes moléculaires assez divers en suivant la théorie du défaut quantique généralisée. Ce logiciel fournit entre autre les phases et moments quantiques¹ radiaux permettant de construire aisément les états stationnaires. Phases et moments quantiques présentent par rapport aux fonctions d'onde, diverses qualités qui rendent leur utilisation agréable; en particulier leur comportement numérique est régulier, contrairement aux fonctions d'onde qui peuvent soit diverger soit osciller énormément.

Phases et moments quantiques peuvent très facilement être interpolés tant dans l'espace,

1. Les moments quantiques sont des dérivées spatiales des phases et également l'inverse du carré des amplitudes

qu'en énergie. Nous exploitons cette qualité pour développer la théorie du défaut quantique multivoie généralisée dépendante du temps et de l'espace (Chap. 4). L'utilisation de la théorie du défaut quantique pour décrire temporellement les processus moléculaires est très récente (H. Fielding [9, 10] en 1994 et 1997, F. Robicheaux [28] en 1997) et a certainement été induite par le développement d'expériences en temps réel, rendues elles-même possibles par la mise au point de lasers à impulsions courtes (de l'ordre de la pico ou de quelques femto secondes), grâce auxquels il est possible de construire des paquets d'ondes bien localisés. Les expériences les plus classiques consistent à mesurer dans le temps en un point fixe, des flux de particules émises à la suite d'un processus d'excitation. Dans ce cas, on se dispense généralement de décrire explicitement la dépendance radiale, ainsi en est-il dans les approches de H. Fielding et F. Robicheaux. Cependant, les fonctions d'onde dépendantes du temps sont nécessaires à la théorie des expériences dite «pompe et sonde». T. Baumert G. Gerber ([3], fig. 5, 1997) ont montré l'influence de la distance internucléaire sur le signal d'ionisation par le laser sonde. Un processus dépendant du temps est, par principe de la mécanique quantique, entièrement décrit par une fonction d'onde dépendante du temps. Nous allons nous attacher à construire et à calculer pour quelques exemples cette fonction. Nous nous pencherons en particulier sur le problème de la fragmentation moléculaire initiée par une excitation en champ électromagnétique faible. Pour cela, nous présenterons une formulation phase-amplitude des états stationnaires vérifiant les conditions aux limites du processus étudié. Puis nous utiliserons la notion de délai pour prévoir certains comportements temporels. Ensuite, nous présenterons les flux temporels et enfin les paquets d'ondes représentant la dynamique du processus par l'intermédiaire de l'évolution de la probabilité de présence dépendant du temps. A l'extérieur du cœur, il est possible de décomposer la fonction d'onde représentant le processus sur les différents états du cœur: le processus est alors représenté dans différentes voies, à chaque état du cœur correspondant une voie. Les fonctions d'onde associées à une voie n'interfèrent pas avec celles des autres voies: elles sont mathématiquement orthogonales car, par définition, les voies se différencient par certaines valeurs propres des observables. Ainsi il sera possible de suivre, dans chaque voie, qu'elle soit ouverte ou fermée, l'évolution temporelle des flux et paquets d'ondes, associée à la dynamique électronique ou nucléaire. On pourra par exemple (Chap. 5) suivre simultanément la dissociation dans trois voies et un électron de Rydberg dans 18 voies pour la molécule d'hydrogène portée par une double excitation laser dans un état excité pour lequel les interactions de 189 voies sont prises en compte de manière non perturbative.

Chapitre 2

THEORIE DU DEFAUT QUANTIQUE MULTI-VOIES STATIONNAIRE

Lorsque les différents constituants, noyaux ou électrons d'une molécule sont suffisamment proches les uns des autres, l'approximation de M. Born et J. R. Oppenheimer (B.O. [4]) permet généralement de bien décrire la molécule. La validité de cette approximation repose sur la très grande différence de masse entre les noyaux et les électrons, différence qui permet de séparer la dynamique des électrons de celle des noyaux. Dans une description en mécanique classique du système moléculaire, les électrons de faible masse se meuvent beaucoup plus vite que les noyaux, si bien qu'il est possible, durant de petits laps de temps, d'en décrire le mouvement dans le champ des noyaux occupant des positions pratiquement fixes. Si l'on connaît le mouvement des noyaux, on peut en principe reconstituer de façon quasi-continue celui des électrons. La physique moléculaire emprunte à la thermodynamique le terme adiabatique par l'analogie avec ces systèmes macroscopiques sièges de modifications suffisamment lentes pour ne pas créer de production de chaleur ou de désordre¹. La validité de l'approximation B.O. coïncide avec une structure caractéristique des niveaux d'énergie. Les niveaux d'énergie nucléaire s'ordonnent en une sous-structure de chaque niveau électronique, les niveaux nucléaires nettement plus resserrés, correspondent aux valeurs propres d'un hamiltonien nucléaire dont les termes d'énergie potentielle sont constitués des valeurs propres d'un hamiltonien électronique calculé pour chaque position des noyaux. L'ordre des niveaux électroniques n'est pas modifié par un mouvement adiabatique des noyaux, tout comme des modifications adiabatiques d'un système thermodynamique n'en augmentent pas l'entropie (n'y apportent pas de désordre). Lorsque l'énergie augmente, les niveaux électroniques se resserrent, jusqu'à ne plus former qu'un continuum. L'espacement des niveaux nucléaires est par contre relativement peu modifié, si bien que la structure électronique s'en

1. le désordre que l'on mesure par l'entropie multipliée par la température est égal à la production de chaleur. On peut par exemple, faire une analogie entre les noyaux et les pistons agissant sur une enceinte (analogie des forces coulombiennes attractives) renfermant un gaz dont les constituants correspondent à nos électrons. De lentes modifications de la position des pistons ne modifie pas l'entropie du système. L'état thermodynamique du gaz dépend alors à chaque instant de la position des pistons mais pas de leur déplacement.

trouve bouleversée: l'approximation B.O. s'écroule. La structure en niveaux électroniques et nucléaires est remplacée par une structure en séries de Rydberg.

La Théorie du Défaut Quantique (TDQ) substitue au modèle adiabatique, une approche où l'étirement d'une des coordonnées spatiales décrivant le système donne lieu à un traitement particulier unifiant états liés et continuum; elle est en ce sens une théorie de diffusion étendue à l'étude de systèmes pouvant comporter des états liés. Les énergies de diffusion forment des séries de Rydberg perturbées. A chaque série est associé un continuum, l'ensemble est traité de manière unifiée. Les perturbations des séries pouvant être d'une importance quelconque, elles sont introduites de manière non perturbative à travers des défauts quantiques. La série sans défaut peut être obtenue par résolution d'une équation de Schrödinger stationnaire ne dépendant que d'une seule variable d'espace, le plus souvent radiale. Ce travail se situe dans le cadre de la Théorie du Défaut Quantique à une voie. Les défauts sont introduits par des grandeurs indépendantes de la variable radiale et sont pour cette raison nommés paramètres TDQM (M pour multivoies).

Lorsqu'un ou plusieurs constituants (noyaux ou électrons) se sépare des autres, la molécule subit une transformation chimique, les produits résultants peuvent être considérés comme des sous-systèmes quantiques isolés en première approximation. Inversement, plusieurs systèmes peuvent se trouver réunis. La Théorie du Défaut Quantique Multivoies permet d'aborder la dynamique de ces processus, car elle décrit de façon continue le passage entre produits et réactants.

2.1 Equation de Schrödinger Stationnaire

On distingue dans l'équation de Schrödinger stationnaire une coordonnée d'élongation désignée par r dans le cas de l'ionisation et qui correspond à la distance d'un électron excité par rapport au centre de masse du système².

$$H(\bar{r}, r)\Psi(\bar{r}, r, E) = E\Psi(\bar{r}, r, E). \quad (2.1)$$

- H représente l'hamiltonien du système complet dans le repère de son centre de masse,
- E son énergie,
- Ψ une solution quelconque,
- r la coordonnée d'élongation: variable radiale,
- \bar{r} l'ensemble des autres coordonnées.

2. Comme nous l'avons souligné dans l'introduction générale, r repère en toute rigueur une particule fictive qui représente dans une bonne approximation l'électron en raison de la faible masse de celui-ci. Dans certains cas (Arif et Jungen[2]), la TDQ utilise des coordonnées elliptiques plus appropriées à la symétrie du système, une des coordonnées elliptiques tend vers la coordonnée radiale à grande distance.

L'hamiltonien peut être décomposé a priori en trois termes,

$$H(\bar{r}, r) = h(r) + V(\bar{r}, r) + \bar{H}(\bar{r}) \quad (2.2)$$

- $h(r)$ représente le terme d'énergie cinétique de la particule diffusée,
- $V(\bar{r}, r)$ l'ensemble des termes couplant r et \bar{r} ainsi que les termes scalaires fonction de r ,
- $\bar{H}(\bar{r})$ l'hamiltonien du cœur rassemble les autres termes, en particulier les coordonnées angulaires de la particule diffusée.

La notion de cœur généralise celle de centre diffuseur: le cœur possède une structure décrite sur l'ensemble des coordonnées \bar{r} .

La théorie du défaut quantique dans sa forme habituelle, nécessite que les potentiels $V(\bar{r}, r)$ deviennent indépendants de \bar{r} hors du cœur. Le centre de masse du système est alors supposé confondu avec le barycentre des ses charges.

$$V(\bar{r}, r \geq r_0) \approx V(r). \quad (2.3)$$

- r_0 est appelé le rayon du cœur,

Dans cette approche où le potentiel est central pour $r \geq r_0$, cœur et électrons sont considérés de prime abord, comme des systèmes ponctuels dans la description de leur mouvement relatif radial. Le mouvement de translation d'ensemble n'apparaît pas du fait que l'on se place dans le référentiel du centre de masse. Puisque la variable r d'une part et les variables \bar{r} d'autre part se trouvent dans des termes séparés de $H(\bar{r}, r)$, l'ensemble produit tensoriel des fonctions propres de $\bar{H}(\bar{r})$ par celles de $h(r) + V(r)$ forme une base de représentation de l'hamiltonien total $H(\bar{r}, r)$. Parmi les fonctions propres de $\bar{H}(\bar{r})$ ne sont retenues que celles qui s'annulent à grande distance internucléaire³. Cette opération qui a pour conséquence la quantification des énergies propres $\bar{\epsilon}_i$ de $\bar{H}(\bar{r})$, donne naissance à un ensemble de nombres quantiques que nous symbolisons ici par l'indice i (on utilisera plus tard également les lettres j et k). L'énergie totale étant la somme des valeurs propres $\bar{\epsilon}_i$ du cœur et de celles de $h(r) + V(r)$, ces dernières ainsi que les fonctions propres associées dépendront des nombres quantiques i .

$$\bar{H}(\bar{r}) | i \rangle = \bar{\epsilon}_i | i \rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.4)$$

$$[h(r) + V(r)] | i \rangle u_i(r \geq r_0)/r = \epsilon_i | i \rangle u_i(r)/r, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.5)$$

$$E = \epsilon_i + \bar{\epsilon}_i \quad (2.6)$$

$$h(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\vec{l}^2}{2mr^2} \quad (2.7)$$

$$\text{avec } \frac{\hbar^2}{2m} = 1 \text{ en unités naturelles} \quad (2.8)$$

- $\bar{\epsilon}_i$ et $| i \rangle$ sont les valeurs propres et les kets propres de l'hamiltonien de cœur,

3. Cette condition interdit toute dissociation. Pour tenir compte de la dissociation en compétition avec l'ionisation, Jungen et Ross [21] utilisent en plus, comme nous le présenterons plus loin (part. 5.2.2), des fonctions divergentes.

- ϵ_i et $u_i(r)/r$ les valeurs propres et les fonctions propres de l'hamiltonien radial, le facteur $1/r$ simplifie l'équation radiale ci-dessous du fait de l'expression en coordonnées sphériques de la partie radiale $h(r)$ de l'opérateur d'énergie cinétique
- \vec{l} moment orbitale de l'électron autour du centre de masse
- m masse d'un électron.

(Pour obtenir l'équation de Schrödinger détaillée, se reporter par exemple à l'article de Jungen et Atabek [18].)

Les unités naturelles dépendent du système étudié par la masse réduite de la particule diffusée, contrairement aux unités atomiques. Pour l'électron, la constante de Rydberg vaut 1 en unités naturelles. Elle vaut 2 en unités atomiques dans lesquelles la masse et la charge de l'électron ainsi que \hbar valent 1.

En raison du caractère central du potentiel $V(r)$ en dehors du cœur, le moment cinétique de l'électron diffusé est une constante du mouvement, les états de cœur $|i\rangle$ sont donc des états propres du moment orbital \vec{l}

$$\vec{l}^2 |i\rangle = l_i(l_i + 1) |i\rangle \quad (2.9)$$

$h(r)$ représente l'énergie cinétique radiale et centrifuge de l'électron diffusé. La base des fonctions de cœur est généralement orthonormée

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^N |i\rangle \langle i| = 1, \quad i = 1, \dots, N. \\ \langle i|j\rangle = \delta_{ij}, \quad i, j = 1, \dots, N. \end{cases} \quad (2.10)$$

Les états du cœur caractérisent les voies, leur orthogonalité annule les effets d'interférence entre voies.

2.1.1 Equations Radiales Couplées

L'ensemble \bar{r} des variables non radiales s'élimine de l'équation de Schrödinger stationnaire totale (eq. 2.1) par projection de celle-ci sur chaque ket de cœur

$$\langle j|H - E|\Psi_i\rangle = 0, \quad i, j = 1, \dots, N. \quad (2.11)$$

Ceci constitue un système de N équations radiales couplées exprimées ci-dessous en unités naturelles ($\hbar/(2m) = 1$) comme toutes les expressions qui suivront sauf mention contraire

$$\sum_{i=1}^N \langle j| \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\vec{l}^2}{r^2} - U_i(r, \bar{r}) + \epsilon_i \right] |i\rangle u_i(r, E) = 0, \quad j = 1, \dots, N. \quad (2.12)$$

Puisque que la représentation de \vec{l}^2 dans la base des kets $|i\rangle$ est diagonale et, qu'à l'extérieur du cœur, les potentiels $V_i(r, \bar{r})$ deviennent radiaux, le système se découple en dehors du cœur

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + k_i^2(E, r) \right] u_i(r, E) = 0, \quad r \geq r_0, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.13)$$

$$\text{avec } k_i^2(E, r) \stackrel{\text{déf}}{=} \epsilon_i - V_i(r) \quad (2.14)$$

$$\text{et } V_i(r) \stackrel{\text{déf}}{=} U_i(r) + \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2}. \quad (2.15)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V_i(r) = \bar{\epsilon}_i \quad (2.16)$$

Chaque équation différentielle radiale, du deuxième ordre, possède $2N$ solutions radiales linéairement indépendantes pour chaque valeur de l'énergie totale E . Les produits tensoriels de ces $2N$ solutions par les états du cœur forment une base $\mathbb{B}(E)$ de représentation des états moléculaires. Cette base est définie quelque soit l'énergie car les conditions aux limites ne sont pas encore appliquées sur la fonction radiale.

$$\mathbb{B}(E) = \{ |i\rangle u_{i,p}(r, E); \text{ avec } i = 1, \dots, N \text{ et } p = 1, 2 \}. \quad (2.17)$$

Différentes combinaisons linéaires des éléments de cette base donnent naissance à différentes formulations, faisant apparaître des matrices d'interaction à courte portée. Les matrices dites à courte portée sont de simples fonctions des coefficients de combinaisons linéaires des éléments de la base. Ces grandeurs indépendantes de r , peuvent être déterminées de diverses manières: ab-initio ou, ou et, empiriquement. Elles interviennent formellement comme de simples paramètres dans la théorie, permettant de relier le problème radial hors du cœur, au problème multi-électronique dans le cœur. Les calculs ab-initio exploitent généralement la faible taille du cœur, tandis que la TDQ tire avantage de l'aspect unidimensionnel du problème. Par exemple, l'effet d'échange entre électrons indiscernables est pris en compte dans le calcul de cœur et n'intervient en TDQ qu'à travers les paramètres que nous venons d'évoquer. Nous allons voir qu'il est possible de caractériser l'effet du cœur par une modification de la phase et de l'amplitude de chaque fonction radiale, ces modifications dépendant des matrices d'interaction à courte portée.

2.2 Phases, Moment Quantique, Amplitudes, Wronskiens

Les solutions oscillantes de l'équation radiale (eq. 2.13) peuvent s'écrire en terme d'une phase accumulée φ et d'une amplitude α .

$$s_{\varrho, i}(r, E) = \alpha_i(r, E) \sin \varphi_{\varrho, i}(r, E) \quad (2.18)$$

$$c_{\varrho, i}(r, E) = \alpha_i(r, E) \cos \varphi_{\varrho, i}(r, E) \quad (2.19)$$

$$\varphi_{\varrho, i}(\varrho, E) = 0 \quad (2.20)$$

ϱ correspond à la valeur de r à partir de laquelle les phases s'accroissent (eq. 2.28). L'élimination des fonctions d'onde correspond simplement à un changement de fonctions.

Appelons $W[u, v]$, le wronskien de deux fonctions u et v

$$W[u, v] \stackrel{\text{d\'ef}}{=} uv' - u'v. \quad (2.21)$$

Le wronskien de deux solutions de l'équation radiale (eq. 2.13) pour une même énergie est constant. Il est nul (resp. non nul) si et seulement si ces solutions sont linéairement dépendantes (resp. indépendantes)⁴. Phase et amplitude sont reliées par

$$W[s_{\varrho,i}(r, E), c_{\varrho,i}(r, E)](E) = \alpha_i^2(r, E) \frac{\partial \varphi_{\varrho,i}(r, E)}{\partial r}, \text{ quel que soit } r. \quad (2.22)$$

La valeur de ce wronskien est encore arbitraire puisque l'équation radiale est linéaire. On fixe définitivement la valeur du wronskien à l'unité,

$$W[s_{\varrho,i}(r, E), c_{\varrho,i}(r, E)](E) = 1, \text{ quels que soient } r \text{ et } E, \quad (2.23)$$

simplifiant ainsi la relation phase amplitude et permettant de présenter les fonctions de base sous une forme exacte WKB [24]

$$\kappa_i(r, E) = \alpha_i^{-2}(r, E) \quad (2.24)$$

$$\kappa_i(r, E) \stackrel{\text{d\'ef}}{=} \frac{\partial \varphi_{\varrho,i}(r, E)}{\partial r}. \quad (2.25)$$

$\kappa_i(r, E)$, dérivée de la phase est nommé «moment quantique». L'approximation quasi-classique n'a pas encore été employée. Utilisée en un point r convenablement choisi, cette approximation procure au moment quantique le sens d'une impulsion classique et fixe la phase et l'amplitude (pour plus de détails voir § 3.2). Le wronskien de deux fonctions de même énergie est alors relié à leur déphasage relatif:

$$\begin{aligned} W[N_1(E)\alpha(r, E) \sin(\varphi(r, E) + \delta_1(E)), N_2(E)\alpha(r, E) \sin(\varphi(r, E) + \delta_2(E))] \\ = N_1(E)N_2(E) \sin[\delta_2(E) - \delta_1(E)] , \text{ si } \alpha^2 \frac{\partial \varphi}{\partial r} = 1 \end{aligned} \quad (2.26)$$

L'indépendance radiale de N_1 , N_2 , δ_1 et δ_2 explique celle du wronskien qui n'est autre, à un facteur près, que le sinus du déphasage entre les deux fonctions.

De l'équation de Schrödinger (eq. 2.13) et de la relation phase-amplitude (eq. 2.22), découle alors l'équation de Milne ([25])

$$\frac{\partial^2 \alpha_i(r, E)}{\partial r^2} + k_i^2(r, E) \alpha_i(r, E) = \alpha_i^{-3}(r, E), \quad (2.27)$$

4. dém. (eq. 2.13) $\Rightarrow v(u'' + k^2 u) - u(v'' + k^2 v) = 0$, (intégration par partie) $\Rightarrow uv' - u'v = C^{te}$

soluble numériquement pour un potentiel arbitraire.

Puisque les phases sont des intégrales du moment quantique associé, elles sont définies par (eq. 2.25) à une constante additive près que l'on peut fixer par le choix de la borne inférieure de l'intégrale:

$$\varphi_{\varrho,i}(r, E) \stackrel{\text{déf}}{=} \int_{\varrho}^r \kappa_i(r', E) dr' \quad (2.28)$$

Allégeons la notation de la phase accumulée depuis $\varrho = 0$

$$\varphi_i(r, E) \stackrel{\text{déf}}{=} \int_0^r \kappa_i(r', E) dr' \quad (2.29)$$

Puisque $s_{\varrho,i}$ et $c_{\varrho,i}$ constituent une base pour la solution de l'équation radiale, la dépendance radiale de toute fonction d'onde totale $\Psi_i(\bar{r}, r, E)$ peut s'exprimer en termes des seules phases $\varphi_{\varrho,i}(r, E)$ fonctions particulièrement lisses de ses deux variables (fig. ci-contre 2.1) et sans divergences sévères. Cette qualité sera particulièrement utile lors de la construction des paquets d'ondes. Nous détaillerons la manière dont nous avons obtenu les phases et les amplitudes dans le chapitre consacré à la TDQM Généralisée (§ 3).

Représentons pour une voie ouverte ($i = 1$) et une voie fermée ($i = 2$) ces phases TDQ à côté de leur dérivée radiale: les moments quantiques, pour les deux potentiels

$$V_i(r) = V_i(\infty) - \frac{2b}{r} + \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} \quad (2.30)$$

avec $l_i = b = 1$ pour $i = 1, 2$ et $V_{i=1}(\infty) = 1.1337712$, $V_{i=2}(\infty) = 1.1354093$.

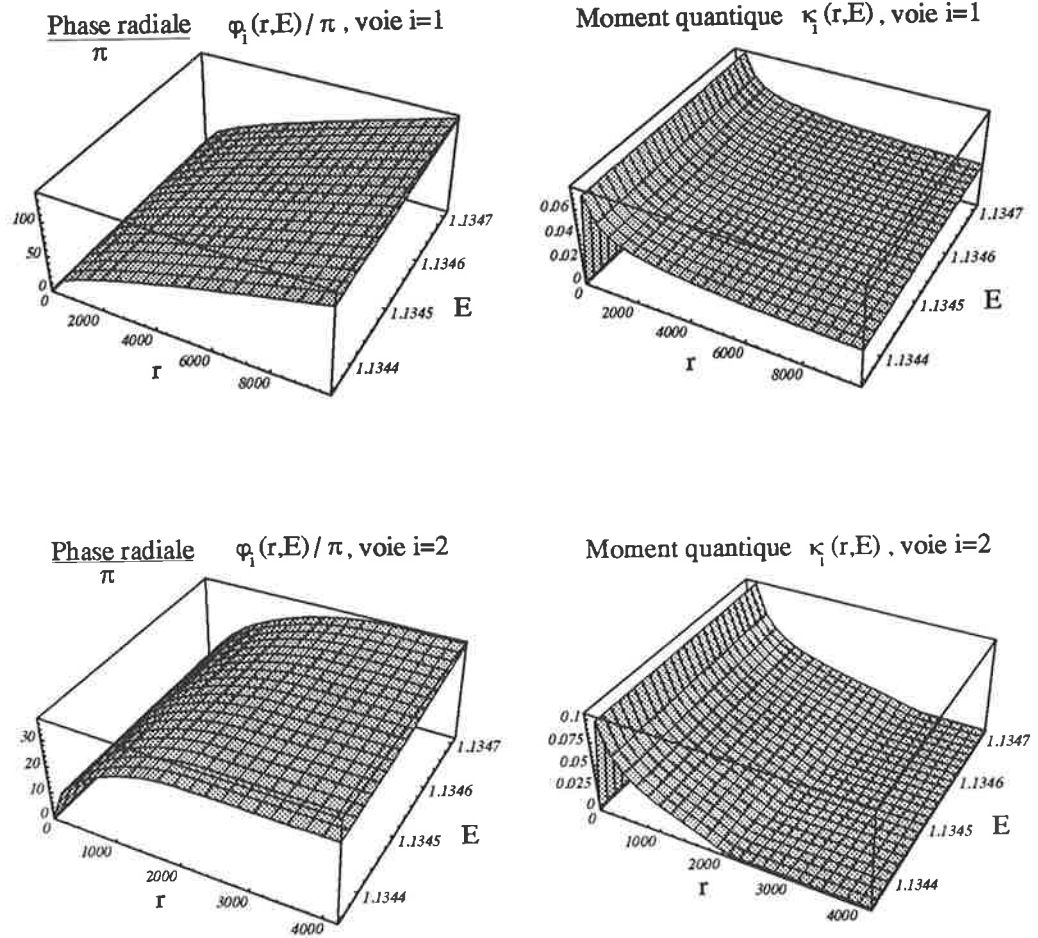


FIG. 2.1 - Phases radiales $\varphi_{e=0,i}(r, E)$ et Moments quantiques $\kappa_i(r, E) = \frac{\partial \varphi_i(r, E)}{\partial r}$ pour 2 voies, l'une ouverte (en haut), l'autre fermée (en bas).

La voie $i = 1$ est ouverte dans tout le domaine énergétique tracé, la phase continue à croître asymptotiquement avec r , le moment ne s'annule pas mais devient pratiquement constant comme le potentiel. Dans la voie $i = 2$, fermée, le moment s'annule et sa phase tend asymptotiquement vers une limite $\beta_i(E)$ appelée phase accumulée asymptotique, quantité dont dépendra la position énergétique des états liés

$$\beta_i(E) \stackrel{\text{déf}}{=} \lim_{r \rightarrow \infty} \varphi_{0,i}(r, E). \quad (2.31)$$

Etendons le domaine énergétique représenté pour la seconde voie afin d'observer le comportement des phases et des moments autour du seuil d'ionisation.

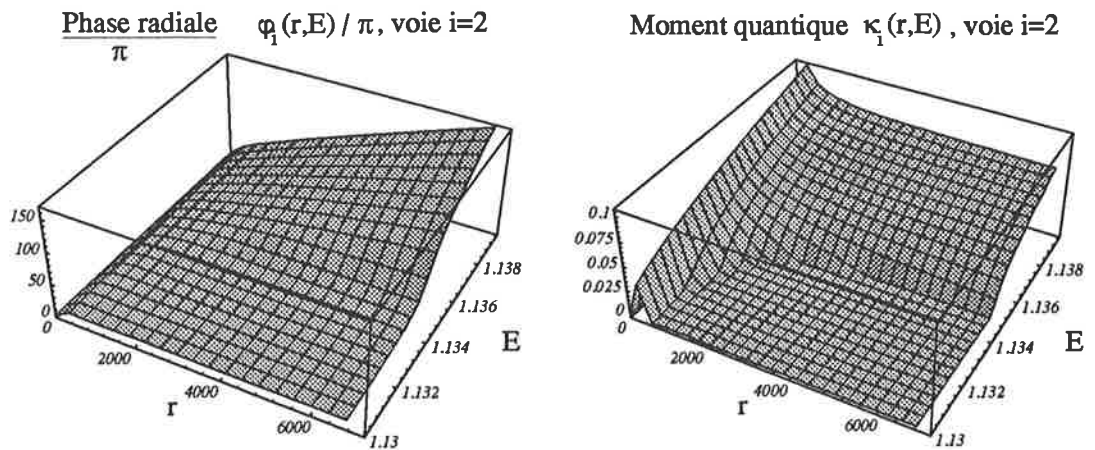


FIG. 2.2 – Comportement de la phase radiale $\varphi_{\ell=0, i=2}(r, E)$ et du moment quantique $\kappa_{i=2}(r, E) = \frac{\partial \varphi_i(r, E)}{\partial r}$ autour d'un seuil d'ionisation.

Chacune de ces deux figures (fig 2.2) prise séparément, représente à elle seule toute l'information radiale pour une voie, sur un domaine d'énergie. Phases ou moments quantiques concentrent l'ensemble des informations d'origine numérique. Lorsque l'énergie grandit les fonctions d'onde oscillent de plus en plus, leur interpolation (nécessaire dans un calcul numérique) devient particulièrement difficile, les phases par contre, croissent simplement plus vite selon r et donc se prêtent toujours aussi aisément à l'interpolation selon ces deux variables. Le seuil d'ionisation provoque à r grand un brusque changement de comportement du moment quantique. L'annulation du moment quantique $\kappa(r, E)$ ou bien le comportement stationnaire de la phase indique que le point (r, E) du domaine spatio-énergétique est classiquement interdit (plateau inférieur des deux figures). Plus encore il est «quantiquement interdit» au sens où la divergence de l'amplitude $\alpha(r, E)$ (eq. 2.24) implique que seules les fonctions s'annulant à grande distance convergent, annulant la probabilité de présence: aucun paquet d'onde ne peut pénétrer à l'intérieur d'un domaine où sa «vitesse» est nulle. κ reflète particulièrement bien le comportement du potentiel: la croissance rapide de κ pour r petit est attribuable au terme centrifuge $\frac{l_i(l_i+1)}{r^2}$, la décroissance plus lente à r grand au terme coulombien $-\frac{b}{r}$ dont la portée est plus grande.

2.3 Solutions Radiales de Base

A partir des phases et des amplitudes, il est aisé de construire les solutions radiales de base dont nous aurons besoin

$$s_{0,i}(r, E) = \alpha_i(r, E) \sin \varphi_{0,i}(r, E) \quad (2.32)$$

$$c_{0,i}(r, E) = \alpha_i(r, E) \cos \varphi_{0,i}(r, E) \quad (2.33)$$

augmentée d'une fonction réelle s'annulant à grande distance dans le domaine lié

$$s_{\infty,i}(r, E) = \alpha_i(r, E) \sin \varphi_{\infty,i}(r, E), \quad (2.34)$$

($\varphi_{\infty,i}(r \sim \infty, E) = 0$, eq. 2.28), ainsi qu'une base complexe

$$e_{0,i}^+(r, E) = \alpha_i(r, E) \exp[+i\varphi_{0,i}(r, E)] \quad (2.35)$$

$$e_{0,i}^-(r, E) = \alpha_i(r, E) \exp[-i\varphi_{0,i}(r, E)]. \quad (2.36)$$

ayant pour wronskiens

$$W[c_{0,i}(r, E), s_{0,i}(r, E)] = \sin \frac{\pi}{2} = 1 \quad (2.37)$$

$$W[e_{0,i}^+(r, E), e_{0,i}^-(r, E)] = i/2 \quad (2.38)$$

$$W[s_{\infty,i}(r, E), s_{0,i}(r, E)] = \beta_i(E). \quad (2.39)$$

La dernière fonction reste indéfinie dans le continuum car les phases n'y convergent pas lorsque r tend vers l'infini (2.1). Les wronskiens permettent de décomposer une solution radiale quelconque $\phi(r, E)$ sur une base $\{u(r, E); v(r, E)\}$ arbitraire

$$\phi(r, E) = \frac{W[u(r, E), \phi(r, E)] + W[v(r, E), \phi(r, E)]}{W[u(r, E), v(r, E)]}. \quad (2.40)$$

L'équation qui relie, en mécanique classique, la variation temporelle de la densité d'un fluide contenu dans une surface fermée au flux traversant cette surface permet de définir, en mécanique quantique, le flux de probabilité Φ d'une fonction d'onde ψ

$$\Phi[\psi(\vec{r})] = \frac{1}{2i} [\psi^*(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \psi(\vec{r}) - \psi(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r})]. \quad (2.41)$$

Le flux de probabilité des fonctions réelles est nul, contrairement à celui des fonctions de base complexe

$$\Phi[e_{0,i}^\pm(r, E)] = \pm 1 \quad (2.42)$$

qui permet d'interpréter $e_{0,i}^+(r, E)/r$ et $e_{0,i}^-(r, E)/r$ comme des ondes sphériques sortantes et entrantes respectivement. La décomposition des fonctions de base réelles sur la base complexe permet de les interpréter comme la somme d'ondes entrantes et sortantes.

2.4 Différentes Formulations - Matrices d'Interaction à Courte Portée

Trois manières de combiner linéairement les solutions radiales pour former une même solution générale donnent chacune naissance à une formulation particulière, à l'intérieur de laquelle sont définies les matrices d'interaction à courte portée.

(i) «formulation réelle symétrique» - matrices \mathbf{C} et \mathbf{S}

$$|\Psi_\rho(r \geq r_c, E)\rangle = \frac{1}{r\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N |\Psi_i^{\mathbf{CS}}(r, E)\rangle A_{i,\rho}^{\mathbf{CS}}(E) \quad (2.43)$$

$$|\Psi_i^{\mathbf{CS}}(r \geq r_c, E)\rangle = \sum_{j=1}^N |j\rangle \alpha_j(r, E) [\mathbf{C}_{i,j}(E) \sin \varphi_j(r, E) + \mathbf{S}_{i,j}(E) \cos \varphi_j(r, E)], \quad (2.44)$$

(ii) «formulation complexe de diffusion» - matrice \mathcal{S}

$$|\Psi_\rho(r \geq r_c, E)\rangle = \frac{1}{r\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N |\Psi_i^{\mathcal{S}}(r, E)\rangle A_{i,\rho}^{\mathcal{S}}(E) \quad (2.45)$$

$$|\Psi_i^{\mathcal{S}}(r \geq r_c, E)\rangle = \sum_{j=1}^N |j\rangle \alpha_j(r, E) [\delta_{ij} e^{-i\varphi_j(r, E)} - \mathcal{S}_{i,j}(E) e^{+i\varphi_j(r, E)}], \quad (2.46)$$

(iii) «formulation réelle de Réaction» - matrice \mathcal{K}

$$|\Psi_\rho(r \geq r_c, E)\rangle = \frac{1}{r\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N |\Psi_i^{\mathcal{K}}(r, E)\rangle A_{i,\rho}^{\mathcal{K}}(E) \quad (2.47)$$

$$|\Psi_i^{\mathcal{K}}(r \geq r_c, E)\rangle = \sum_{j=1}^N |j\rangle \alpha_j(r, E) [\delta_{ij} \sin \varphi_j(r, E) + \mathcal{K}_{i,j}(E) \cos \varphi_j(r, E)]. \quad (2.48)$$

Le facteur $\pi^{-1/2}$ normalise à l'énergie en unités naturelles les ondes stationnaires de diffusion (§ 2.10). La présence de l'indice ρ justifiée par la suite, permettra d'identifier différentes solutions dégénérées en énergie. La première formulation est dite symétrique pour spécifier que les deux solutions de bases $s_{0,j}$ et $c_{0,j}$ sont introduites symétriquement contrairement aux deux dernières formulations où l'une des solutions de base se trouve multipliée par la matrice identité δ_{ij} . Les combinaisons asymétriques présentent l'intérêt de requérir un nombre moins important de coefficients puisqu'une seule matrice est nécessaire: \mathcal{S} ou bien \mathcal{K} . En contre partie, des divergences accidentelles peuvent survenir à certaines énergies. Ces deux matrices constituent une généralisation, pour un système incluant les voies fermées, des matrices de Diffusion et de Réaction asymptotiques, l'élément de matrice $\mathcal{S}_{i,j}$ s'interprète comme l'amplitude complexe de diffusion d'une voie i vers une voie j puisque les flux de probabilité des ondes entrantes et sortantes sont opposés (eq. 2.42). Les voies fermées sont traitées de la même façon que les voies ouvertes, cependant la divergence de l'amplitude $\alpha(r, E)$ dans les voies fermées lorsque r tend vers l'infini, montre que les matrices à courte portée ne

peuvent décrire correctement la diffusion asymptotique. Indépendantes de r , les matrices sont fixées par les conditions aux limites à la surface du cœur assurant le raccordement analytique de nos solutions à l'extérieur du cœur avec les solutions à l'intérieur, elles apportent à l'extérieur l'effet des interactions à courte portée entre les voies. Pour cette raison elles sont appelées «matrices d'interaction à courte portée». La portée de ces interactions définit le rayon minimal du cœur. Dans le cadre de la théorie du défaut quantique, les solutions peuvent rester inconnues à l'intérieur, il suffit de connaître leur comportement à la surface du cœur. Les matrices d'interaction à courte portée sont indépendantes des conditions aux limites asymptotiques, contrairement aux coefficients $A_{i,\rho}(E)$ vecteurs propres du système linéaire qui impose les conditions aux limites internes et externes dites unifiées (§ 2.9). Les états $|\Psi_i^S(r \geq r_c, E)\rangle$ (eq. 2.46), s'interprètent comme des états stationnaires de diffusion par le cœur: diffusion à courte portée.

2.5 Théorème de Green - Théorème du Wronskien - Propriétés des Matrices d'Interaction à Courte Portée

L'unitarité et la symétrie de la matrice de diffusion à courte portée \mathcal{S} sont démontrées à l'aide du théorème de Green et de l'équation de Schrödinger stationnaire.

2.5.1 Théorème de Green

Si u_1 et u_2 sont deux fonctions scalaires de trois variables indépendantes symbolisées par \vec{r} , fonctions de dérivées premières et deuxièmes continues, on a l'identité

$$\iint_{\Sigma} [u_1(\vec{r}) \vec{\nabla} u_2(\vec{r})] - [u_2(\vec{r}) \vec{\nabla} u_1(\vec{r})] \cdot d\vec{\sigma} = \iiint_V [u_1(\vec{r}) \Delta u_2(\vec{r})] - [u_2(\vec{r}) \Delta u_1(\vec{r})] dv . \quad (2.49)$$

où $\vec{\nabla}$ et Δ sont respectivement le gradient et le laplacien par rapport à \vec{r} , et Σ une surface fermée contenant le volume V .

Cette égalité intervient fréquemment pour annuler une intégrale de volume lorsque u_1 et u_2 s'annulent sur une surface. Elle permet d'établir les propriétés des matrices à courte et longue portée. En coordonnées sphériques et pour deux solutions d'une équation radiale, ce théorème implique celui du wronskien.

2.5.2 Théorème du Wronskien

Le théorème du wronskien (Messiah[24]) est une propriété générale des solutions des équations différentielles linéaires et homogènes du second ordre sans terme du premier ordre.

Si $f_1(r)$ et $f_2(r)$ sont respectivement solutions des équations

$$f_1''(r) + T_1(r)f_1(r) = 0 \quad (2.50)$$

$$f_2''(r) + T_2(r)f_2(r) = 0 \quad (2.51)$$

dans un intervalle $[r_a, r_b]$ où les fonctions $T_1(r)$ et $T_2(r)$ sont continues ou ne présentent que des discontinuités de première espèce, la variation de leur wronskien d'une extrémité à l'autre est donnée par l'expression

$$W[f_1, f_2]_{r=r_b} - W[f_1, f_2]_{r=r_a} = \int_{r_a}^{r_b} [T_1(r) - T_2(r)]f_1(r)f_2(r) dr. \quad (2.52)$$

Corollaire: si $T_1(r)$ et $T_2(r)$ ne diffèrent que par un terme constant

$$T_1(r) = V(r) - E_1 \quad (2.53)$$

$$T_2(r) = V(r) - E_2 \quad (2.54)$$

le théorème prend la forme

$$W[f_1, f_2]_{r=r_b} - W[f_1, f_2]_{r=r_a} = [E_1 - E_2] \int_{r_a}^{r_b} f_1(r)f_2(r) dr. \quad (2.55)$$

Ainsi, le wronskien de deux solutions d'une même équation radiale est indépendant de r ainsi que leur déphasage puisque le wronskien est proportionnel au sinus du déphasage relatif (eq. 2.26). Si de plus les deux fonctions s'annulent à l'origine, on a

$$W[f_1, f_2]_r = [E_1 - E_2] \int_0^{r_b} f_1(r)f_2(r) dr, \quad \text{si } f_1(r) = f_2(r) = 0, \quad (2.56)$$

ce qui indique si $E_1 = E_2$, que f_1 et f_2 sont en phase ou en opposition de phase et donc linéairement dépendantes.

2.5.3 Symétrie et Unitarité de \mathcal{S}

Nous suivons la démonstration que Burhop[5] utilise pour la matrice de diffusion asymptotique, elle convient pour les matrices d'interaction à courte portée à condition de choisir d'appliquer le théorème de Green pour une sphère de rayon fini. Projetons sur $|\Psi_{i'}^S(r \geq r_c, E)\rangle^*$ > (eq. 2.46), l'équation de Schrödinger du système complet (eq. 2.1) appliquée à la fonction $|\Psi_i^S(r \geq r_c, E)\rangle$ où i et i' indiquent deux voies quelconques

$$\int dr \langle [\Psi_{i'}^S(r, E)]^* | H - E | \Psi_i^S(r, E) \rangle = 0. \quad (2.57)$$

Puis, soustrayons membre à membre la même équation où i et i' sont interchangés afin de faire apparaître des intégrales de volume où s'applique le théorème de Green (eq. 2.49). Tous les termes d'interactions s'annulent deux à deux du moment que les opérateurs associés sont symétriques⁵ et agissent par simple multiplication. Les termes d'énergie cinétique associés

5. Les interactions sont représentés par des opérateurs hermitiques et réels, donc symétriques.

aux particules non diffusées contiennent tous un laplacien et donc se transforment deux à deux par le théorème de Green en des intégrales de surface qui s'annulent à partir d'une certaine distance du centre de masse du système du fait que les fonctions d'onde représentant ces particules non diffusées tendent vers zéro exponentiellement⁶. Finalement, l'application du théorème de Green à la particule diffusée conduit à la symétrie de \mathcal{S} :

$$\mathcal{S} = \mathcal{S}^t \quad (2.58)$$

On démontre de manière analogue

$$\mathcal{S} \cdot \mathcal{S}^* = \mathbf{1} \quad (2.59)$$

en annulant la différence

$$\int dr \langle \Psi_{i'}^{\mathcal{S}}(r, E) | H - E | \Psi_i^{\mathcal{S}}(r, E) \rangle - \int dr \langle \Psi_{i'}^{\mathcal{S}}(r, E) | H - E | \Psi_i^{\mathcal{S}}(r, E) \rangle$$

L'unitarité

$$\mathcal{S} \cdot \mathcal{S}^\dagger = \mathcal{S}^\dagger \cdot \mathcal{S} = \mathbf{1} \quad (2.60)$$

se déduit des deux propriétés (eq. 2.58 et 2.59).

L'unitarité de \mathcal{S} assure la conservation des flux: les ondes sortantes sont multipliées par un élément de matrice normalisée (eq. 2.46). Transposer la matrice unitaire \mathcal{S} revient à prendre le conjugué complexe de son inverse. Or, prendre le conjugué complexe de l'équation de Schrödinger dépendante du temps équivaut à changer le signe du temps suivant le principe d'invariance de l'hamiltonien sous renversement du temps. La symétrie de la matrice \mathcal{S} est liée en cela, au principe fondamental de l'invariance de l'hamiltonien sous renversement du temps. De plus, \mathcal{S} étant symétrique et unitaire, il existe une transformation de base unitaire permettant d'en obtenir une représentation diagonale. Cette propriété est très importante en TDQM du fait que ces matrices contiennent, avec les coefficients A^{CS} , toute l'information relative aux effets (non radiaux) du cœur et donc à la diffusion inélastique.

2.5.4 Propriétés de \mathbb{C} , \mathbb{S} et \mathcal{K}

L'expression (eq. 2.71) de la matrice de réaction \mathcal{K} en fonction de la matrice de diffusion \mathcal{S} unitaire et symétrique montre que \mathcal{K} est hermitique et symétrique, et par conséquent réelle et diagonalisable. La formulation des solutions où \mathcal{K} est diagonale (eq. 2.80) permet d'introduire les matrices réelles \mathbb{C} et \mathbb{S} sous leur forme diagonale (eq. 2.76). Ces matrices sont donc elles aussi réelles, symétriques et hermitiques.

$$\mathbb{S} = \mathbb{S}^t = \mathbb{S}^* \quad (2.61)$$

$$\mathbb{C} = \mathbb{C}^t = \mathbb{C}^* \quad (2.62)$$

$$\mathcal{K} = \mathcal{K}^t = \mathcal{K}^* \quad (2.63)$$

6. Cela ne serait plus vrai en cas de diffusion multiple

2.5.5 Relations entre les Matrices à Courte Portée

En identifiant les termes en $\sin \varphi_j(r, E)$ et $\cos \varphi_j(r, E)$ dans les différentes formulations de $|\Psi_\rho(r \geq r_c, E)\rangle$, on obtient des relations entre les matrices d'interaction à courte portée.

$$\mathcal{S}(E) = [\mathbb{C}(E) + i\mathbb{S}(E)] \cdot [\mathbb{C}(E) - i\mathbb{S}(E)]^{-1} \quad (2.64)$$

$$\mathbb{C}(E) \cdot A_\rho^{\mathbb{CS}}(E) = -i[\mathbf{1} + \mathcal{S}(E)] \cdot A_\rho^{\mathcal{S}}(E) \quad (2.65)$$

$$\mathbb{S}(E) \cdot A_\rho^{\mathbb{CS}}(E) = [\mathbf{1} - \mathcal{S}(E)] \cdot A_\rho^{\mathcal{S}}(E) \quad (2.66)$$

$$A_\rho^{\mathcal{S}}(E) = \frac{i}{2}[\mathbb{C}(E) - i\mathbb{S}(E)] \cdot A_\rho^{\mathbb{CS}}(E) \quad (2.67)$$

$$\mathcal{K}(E) = \mathbb{S}(E) \cdot [\mathbb{C}(E)]^{-1} \quad (2.68)$$

$$A_\rho^{\mathcal{K}}(E) = \mathbb{C}(E) \cdot A_\rho^{\mathbb{CS}}(E) \quad (2.69)$$

$$\mathcal{K}(E) = i[\mathbf{1} - \mathcal{S}(E)] \cdot [\mathbf{1} + \mathcal{S}(E)]^{-1} \quad (2.70)$$

$$\mathcal{S}(E) = [\mathbf{1} + i\mathcal{K}(E)] \cdot [\mathbf{1} - i\mathcal{K}(E)]^{-1} \quad (2.71)$$

2.6 Formulation dans une Base Propre des Matrices d'Interaction à Courte Portée - Notion de Déphasage Propre.

Introduites par U.Fano[8] en 1970, les bases propres sont celles qui diagonalisent les matrices d'interaction à courte portée. Chacune de leurs valeurs propres s'exprime simplement en fonction d'un défaut quantique dit défaut quantique propre. Le nombre de paramètres de cœur se trouve alors réduit au nombre de voies. Cette formulation peut ainsi être très avantageuse sur le plan numérique si ces paramètres dépendent sévèrement de l'énergie. Les défauts quantiques propres peuvent être déduits des courbes B.O. via l'équation de Rydberg (§ 2.7.3).

Les matrices d'interaction à courte portée peuvent être considérées comme des représentations dans une certaine base d'un opérateur que nous désignerons d'une façon générique par \mathcal{M}

$$\mathcal{M} \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_{i,j=1}^N |j\rangle \mathcal{M}_{ji} \langle i|, \quad \mathcal{M} \equiv \mathbb{C}, \mathbb{S}, \mathcal{S}, \mathcal{K}, \dots \quad (2.72)$$

On désigne par des lettres grecques les indices se rapportant aux bases propres. La relation de fermeture (eq. 2.10) permet de changer de représentation ($|i\rangle \rightarrow |\alpha\rangle$). Etant donné que la base $|i\rangle$ est orthonormale (eq. 2.10), l'unitarité de la matrice de transformation équivaut à l'orthonormalisation de la nouvelle base:

$$\begin{cases} \sum_{\alpha=1}^N \langle i|\alpha\rangle \langle \alpha|j\rangle = \delta_{ij}, \quad i, j = 1, \dots, N \\ \sum_{i=1}^N \langle \alpha|i\rangle \langle i|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = 1, \dots, N \end{cases} \quad (2.73)$$

$$\Updownarrow$$

$$\begin{cases} \sum_{\alpha=1}^N |\alpha\rangle\langle\alpha| = 1, \alpha = 1, \dots, N. \\ \langle\alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}, \alpha, \beta = 1, \dots, N. \end{cases} \quad (2.74)$$

En introduisant la relation de fermeture de la base propre:

$$\mathcal{M}_{j,i} = \langle j | \mathcal{M} | i \rangle = \sum_{\alpha,\beta=1}^N \langle j | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathcal{M} | \beta \rangle \langle \beta | i \rangle = \sum_{\alpha=1}^N \langle j | \alpha \rangle \mathcal{M}_{\alpha,\alpha} \langle \alpha | i \rangle$$

pour $\mathcal{M} \equiv \mathbb{C}, \mathbb{S}, \mathcal{S}, \mathcal{K}$, on obtient, en utilisant la symétrie des matrices, des solutions (eq. 2.43-2.48) où les matrices d'interaction à courte portée sont diagonales

(α) «formulation réelle symétrique dans la base propre»

$$|\Psi_\rho(r \geq r_c, E)\rangle = \frac{1}{r\sqrt{\pi}} \sum_{\alpha=1}^N |\Psi_\alpha^{\text{CS}}(r, E)\rangle A_{\alpha,\rho}^{\text{CS}}(E) \quad (2.75)$$

$$|\Psi_\alpha^{\text{CS}}(r \geq r_c, E)\rangle = \sum_{j=1}^N |j\rangle \alpha_j(r, E) [\mathbb{C}_{\alpha,\alpha}(E) \sin \varphi_j(r, E) + \mathbb{S}_{\alpha,\alpha}(E) \cos \varphi_j(r, E)] \langle j | \alpha \rangle \quad (2.76)$$

($\alpha\alpha$) «formulation complexe de diffusion dans la base propre»

$$|\Psi_\rho(r \geq r_c, E)\rangle = \frac{1}{r\sqrt{\pi}} \sum_{\alpha=1}^N |\Psi_\alpha^{\text{S}}(r, E)\rangle A_{\alpha,\rho}^{\text{S}}(E) \quad (2.77)$$

$$|\Psi_\alpha^{\text{S}}(r \geq r_c, E)\rangle = \sum_{j=1}^N |j\rangle \alpha_j(r, E) [e^{-i\varphi_j(r, E)} - \mathcal{S}_{\alpha,\alpha}(E) e^{+i\varphi_j(r, E)}] \langle j | \alpha \rangle \quad (2.78)$$

($\alpha\alpha\alpha$) «formulation réelle de réaction dans la base propre»

$$|\Psi_\rho(r \geq r_c, E)\rangle = \frac{1}{r\sqrt{\pi}} \sum_{\alpha=1}^N |\Psi_\alpha^{\text{K}}(r, E)\rangle A_{\alpha,\rho}^{\text{K}}(E) \quad (2.79)$$

$$|\Psi_\alpha^{\text{K}}(r \geq r_c, E)\rangle = \sum_{j=1}^N |j\rangle \alpha_j(r, E) [\sin \varphi_j(r, E) + \mathcal{K}_{\alpha,\alpha}(E) \cos \varphi_j(r, E)] \langle j | \alpha \rangle \quad (2.80)$$

Le facteur $A_{\alpha,\rho}^{\text{CS}}(E)$ dans (eq. 2.75) permet de poser

$$\mathbb{C}_{\alpha,\alpha}(E) \equiv \cos \delta_\alpha(E) \quad \text{et} \quad \mathbb{S}_{\alpha,\alpha}(E) \equiv \sin \delta_\alpha(E). \quad (2.81)$$

d'où

$$\mathcal{S}_{\alpha,\alpha}(E) = e^{2i\delta_\alpha(E)} \quad (2.82)$$

$$\mathcal{K}_{\alpha,\alpha}(E) = \tan \delta_\alpha(E) \quad (2.83)$$

$$\delta_\alpha(E) = \pi\mu_\alpha(E) \quad (2.84)$$

où μ_α correspond au défaut quantique de l'équation de Rydberg (§ 2.7.3). Les relations matricielles (eq. 2.64 à 2.71) correspondent dans la base propre à de simples formules trigonométriques. Les transformations des coefficients et des fonctions découlent directement des relations de fermeture (eq. 2.74, 2.10)

$$A_\alpha = \sum_{i=1}^N \langle \alpha | i \rangle A_i \quad , \quad A_i = \sum_{\alpha=1}^N \langle i | \alpha \rangle A_\alpha \quad (2.85)$$

$$| \psi_\alpha \rangle = \sum_{i=1}^N | \psi_i \rangle \langle i | \alpha \rangle \quad , \quad | \psi_i \rangle = \sum_{\alpha=1}^N | \psi_\alpha \rangle \langle \alpha | i \rangle \quad (2.86)$$

La notion de déphasage propre émerge directement de la formulation diagonale symétrique (eq. 2.76, 2.81)

$$| \Psi_\alpha^{\text{CS}}(r \geq r_c, E) \rangle = \sum_{j=1}^N | j \rangle \alpha_j(r, E) \sin[\varphi_j(r, E) + \delta_\alpha(E)] \langle j | \alpha \rangle . \quad (2.87)$$

L'adoption d'une base propre correspond à un choix particulier de base, qui demande la connaissance des défauts quantiques propres et des matrices de changement de base. La théorie du défaut quantique découpe l'espace en différentes parties de façon à résoudre l'équation de Schrödinger, les changements de base ou changements de repères permettent de rétablir le lien entre ces différentes parties. Les défauts quantiques peuvent être obtenus ab-initio par des calculs de matrice R (encore assez rarement en TDQ moléculaire [2, 33, 20]), ou bien déduits de l'approximation de Born-Oppenheimer (§ 2.7). Les calculs de matrice R exploitent la petitesse du cœur pour y résoudre l'équation de Schrödinger à l'aide d'un principe d'extremum sur l'énergie (E.P. Wigner [35, 34], E.P. Wigner et L. Eisenbud [36]).

2.7 Exemple de la Molécule Diatomique

2.7.1 Nombres Quantiques dans le cas de la Molécule Diatomique

Les indices i (ou j) et α (ou β) recouvrent chacun un ensemble de nombres quantiques qui dépendent du système physique que l'on représente. Le tableau (tab. 2.1) établit la correspondance entre nos notations (à gauche) et celles détaillées de l'article de Ch. Jungen et O. Atabek [18] (à droite). Cette dernière s'applique aux molécules diatomiques de spin nucléaire nul ou négligé. Jungen et Atabek utilisent une base qui ne diagonalisent que partiellement les interactions à courte portée: $|i(R)\Lambda v\rangle$ où $\langle R|v\rangle$ représente la fonction vibrationnelle, la base diagonale $|i(R)\Lambda R\rangle$ correspond aux solutions dans l'approximation Born-Oppenheimer avec une symétrie autour de l'axe internucléaire conservée et une distance internucléaire fixée.

	notation condensée	notation détaillée
ensemble des nombres quantiques (base de diffusion)	i (ou j)	$J, M, l, n^+(R), \Lambda^+, N^+, v^+$
ensemble des nombres quantiques (base propre)	α (ou β)	$J, M, l, n^+(R), \Lambda^+, \Lambda, R$
base de fonctions radiales	$\alpha_j(r, E) \sin \varphi_j(r, E)$ $\alpha_j(r, E) \cos \varphi_j(r, E)$	$+\sqrt{\frac{\pi}{2}} f_l(\nu_{n^+(R)\Lambda^+}, r)$ $-\sqrt{\frac{\pi}{2}} g_l(\nu_{n^+(R)\Lambda^+}, r)$
facteurs d'amplitude multi-voies	$\mathbb{T}_{j,\rho}(E)$	$\bar{B}_{iv+N^+}^J$
coefficients de combinaison linéaire (base propre)	$A_{\alpha,\rho}^{\text{CS}}(E)$	$A_\Lambda \bar{b}_{i\Lambda}(R)$
déphasages multi-voies et défauts quantiques effectifs	$\phi_{j,\rho}(E)$	$\pi \bar{\mu}_{iv+N^+}$ avec $i = \{n^+(R)\Lambda^+\}$
déphasage et défaut quantique (base propre)	$\delta_\alpha(E)$	$\pi \mu_{i\Lambda}$

TAB. 2.1 – Molécule Diatomique[18]

- J , nombre quantique (n.q.) du module du moment cinétique total \vec{J} de la molécule sans le moment cinétique de spin nucléaire. \vec{J} se conserve par isotropie de l'espace
- M , n.q. de la projection de \vec{J} sur un axe du laboratoire
- l , n.q. du module du moment cinétique orbital de l'électron de Rydberg
- Λ^+ , n.q. de la projection du moment orbital électronique du cœur ionique sur l'axe internucléaire. Il se conserve car les électrons évoluent dans le champ des noyaux

- $n^+(R)$, ensemble des n.q. caractérisant l'état électroniques du cœur qui dépend paramétriquement de R
- v^+ , n.q. de vibration du cœur
- N^+ , n.q. du module du moment cinétique total du cœur sans le moment cinétique de spin nucléaire.

2.7.2 Base «Rydberg-B.O.»

Le changement de base est rendu possible par l'approximation Born-Oppenheimer qui se prolonge à l'extérieur du cœur. Pour la molécule d'hydrogène[18], alors que le rayon du cœur peut être limité à $r_c = 2.5$ unités atomiques (u.a.), l'approximation Born-Oppenheimer persiste jusqu'à $r_{BO} = 5$ u.a. La distance interatomique moyenne étant de l'ordre de $R_e = 2$ u.a., on constate que l'approximation du champ radial (eq. 2.3) ne doit être abandonnée dans ces conditions qu'à proximité immédiate des noyaux. Entre les sphères $r = r_c$ et $r = r_{BO}$ (zone «Rydberg-B.O.») le nombre quantique l est donc conservé, il vient compléter la base B.O. $|i\Lambda R\rangle$ et permet de former la base «Rydberg-B.O.» $|il\Lambda R\rangle$. Les éléments de matrice $\langle j | il\Lambda R \rangle$ sont donc nuls lorsque le nombre quantique orbital l_j (sous entendu dans j) diffère de l .

$$\langle j | il\Lambda R \rangle = \langle j | il\Lambda R \rangle \delta_{ll_j} \quad (2.88)$$

Pour un même l_j , dans la zone «Rydberg-B.O.», les phases et amplitudes radiales dépendent faiblement de j , si bien que l'on peut en pratique en omettre l'indice j (eq. 2.87) qui devient

$$|\Psi_\alpha^{\text{CS}}(r_c \leq r \leq r_{BO}, E)\rangle = \alpha(r, E) \sin[\varphi(r, E) + \delta_\alpha(E)] | \alpha \rangle \quad (2.89)$$

On a utilisé la relation de fermeture $|j\rangle\langle j| = \mathbf{1}$. Il reste maintenant à déterminer le déphasage $\delta_\alpha(E)$

2.7.3 Déphasage Propre, Approximation Born-Oppenheimer et Equation de Rydberg

La phase accumulée par le potentiel coulombien

$$V(r) = V_\infty - \frac{2b}{r} \quad (2.90)$$

divisée par π est simplement égale au nombre quantique effectif ν . (voir par exemple Greene, Rau, Fano [14]):

$$\beta(E) = \pi\nu(E), \text{ avec } \nu(E) \equiv \frac{b}{\sqrt{V_\infty - E}} \quad (2.91)$$

Cette équation est une généralisation de l'équation de Rydberg pour des énergies quelconques (non quantifiées).

$$\beta(E) = \pi\nu(E) \Leftrightarrow E = V_\infty - \frac{\pi^2 b^2}{[\beta(E)]^2} \quad (2.92)$$

L'effet de la barrière centrifuge lié au moment orbital se traduit par le déphasage $-\pi l$ supplémentaire

$$\beta_l(E) = \pi[\nu(E) - l] \Leftrightarrow E_l = V_\infty - \frac{\pi^2 b^2}{[\beta_l(E) + \pi l]^2} \quad (2.93)$$

Les courbes de potentiels B.O. représentent les énergies électroniques en fonction des positions relatives des noyaux (en fonction de R pour la molécule diatomique). En dehors du cœur, le potentiel radial devient coulombien-centrifuge comme le suggèrent les énergies électroniques lorsqu'elles s'ordonnent en séries de Rydberg du type

$$E_\alpha = V_\infty - \frac{\pi^2 b^2}{[\beta_\alpha(E) - \delta_\alpha(E)]^2} \quad (2.94)$$

(α contient R). Le déphasage δ_α rend compte des effets de cœur: effets non radiaux. En absence de calculs ab-initio, on a souvent recours aux courbes B.O. pour obtenir ces déphasages. Les courbes de potentiels B.O. E_α que l'on trouve en abondance dans la littérature, correspondent pour chaque α à des états électroniques B.O. quantifiés c'est à dire à des énergies pour lesquelles la phase accumulée β_α est un multiple de π . La différence entre chacune de ces courbes et celle dite ionique pour laquelle β_α tend vers l'infini, donne accès aux défauts quantiques $\delta_\alpha(E)$

$$E_\alpha^{[n]} = E_\alpha^{[\infty]} - \frac{\pi^2 b^2}{[\pi n_\alpha(E) - \delta_\alpha(E^{[n]})]^2} \rightarrow \delta_\alpha(E) \equiv \pi \mu_\alpha(E), \text{ quel que soit } \alpha. \quad (2.95)$$

2.8 Phases et Amplitudes Multi-Voies - Défaut Quantique Effectif

La notion de défaut quantique effectif utilisée entre autres par Jungen et Atabek ([18] eq. 14a et 14b), permet de prendre en compte l'effet de cœur dans des déphasages et des facteurs d'amplitude que nous qualifierons de multi-voies pour les distinguer des phases φ_j et amplitudes α_j dont le calcul ne fait intervenir que le seul potentiel V_j . Voici deux expressions analytiques des ces quantités multi-voies: (i) en terme des matrices $\mathbb{C}_{i,j}$ et $\mathbb{S}_{i,j}$ et des coefficients de combinaison $A_{i,\rho}^{\text{CS}}(E)$, (ii) en terme des phases propres $\delta_\alpha(E)$ et des coefficients de combinaison $A_{\alpha,\rho}^{\text{CS}}(E)$. Réécrivons dans cette intention les solutions (eq. 2.43, 2.75)

$$(i) \quad |\Psi_\rho(r \geq r_c, E)\rangle = \frac{1}{r\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^N |j\rangle \alpha_j(r, E) \left[\sin \varphi_j(r, E) \sum_{i=1}^N A_{i,\rho}^{\text{CS}}(E) \mathbb{C}_{i,j}(E) + \cos \varphi_j(r, E) \sum_{i=1}^N A_{i,\rho}^{\text{CS}}(E) \mathbb{S}_{i,j}(E) \right] \quad (2.96)$$

$$\begin{aligned}
(\alpha) \quad | \Psi_\rho(r \geq r_c, E) \rangle = & \\
\frac{1}{r\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^N | j \rangle \alpha_j(r, E) & \left[\sin \varphi_j(r, E) \sum_{\alpha=1}^N A_{\alpha,\rho}^{\text{CS}}(E) \cos \delta_\alpha(E) \langle j | \alpha \rangle \right. \\
& \left. + \cos \varphi_j(r, E) \sum_{\alpha=1}^N A_{\alpha,\rho}^{\text{CS}}(E) \sin \delta_\alpha(E) \langle j | \alpha \rangle \right] \quad (2.97)
\end{aligned}$$

et effectuons les changements de fonction

$$(i) \quad \mathbb{T}_{j,\rho}(E) \sin \phi_{j,\rho}(E) = \sum_{i=1}^N A_{i,\rho}^{\text{CS}}(E) \mathbb{S}_{i,j}(E) \quad (2.98)$$

$$\mathbb{T}_{j,\rho}(E) \cos \phi_{j,\rho}(E) = \sum_{i=1}^N A_{i,\rho}^{\text{CS}}(E) \mathbb{C}_{i,j}(E) \quad (2.99)$$

$$(\alpha) \quad \mathbb{T}_{j,\rho}(E) \sin \phi_{j,\rho}(E) = \sum_{\alpha=1}^N \langle j | \alpha \rangle A_{\alpha,\rho}^{\text{CS}}(E) \sin \delta_\alpha(E) \quad (2.100)$$

$$\mathbb{T}_{j,\rho}(E) \cos \phi_{j,\rho}(E) = \sum_{\alpha=1}^N \langle j | \alpha \rangle A_{\alpha,\rho}^{\text{CS}}(E) \cos \delta_\alpha(E) \quad (2.101)$$

pour obtenir les formes explicites des déphasages et des facteurs d'amplitude des solutions multi-voies $| \Psi_\rho(r \geq r_c, E) \rangle$

$$(i) \quad \phi_{j,\rho}(E) = \arctan \frac{\sum_{i=1}^N A_{i,\rho}^{\text{CS}}(E) \mathbb{S}_{i,j}(E)}{\sum_{i=1}^N A_{i,\rho}^{\text{CS}}(E) \mathbb{C}_{i,j}(E)} \quad (2.102)$$

$$\mathbb{T}_{j,\rho}(E) = \sum_{i=1}^N A_{i,\rho}^{\text{CS}}(E) [\sin \phi_{j,\rho}(E) \mathbb{S}_{i,j}(E) + \cos \phi_{j,\rho}(E) \mathbb{C}_{i,j}(E)] \quad (2.103)$$

$$(\alpha) \quad \phi_{j,\rho}(E) = \arctan \frac{\sum_{\alpha=1}^N \langle j | \alpha \rangle A_{\alpha,\rho}^{\text{CS}}(E) \sin \delta_\alpha(E)}{\sum_{\alpha=1}^N \langle j | \alpha \rangle A_{\alpha,\rho}^{\text{CS}}(E) \cos \delta_\alpha(E)} \quad (2.104)$$

$$\mathbb{T}_{j,\rho}(E) = \sum_{\alpha=1}^N \langle j | \alpha \rangle A_{\alpha,\rho}^{\text{CS}}(E) \cos [\phi_{j,\rho}(E) - \delta_\alpha(E)] \quad (2.105)$$

conduisant à l'expression phase-amplitude des solutions réelles

$$| \Psi_\rho(r \geq r_c, E) \rangle = \frac{1}{r\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^N | j \rangle \Psi_{j,\rho}(r \geq r_c, E) \quad (2.106)$$

$$\text{avec } \Psi_{j,\rho}(r \geq r_c, E) = \mathbb{T}_{j,\rho}(E) \alpha_j(r, E) \sin[\varphi_j(r, E) + \phi_{j,\rho}(E)] \quad (2.107)$$

Le déphasage $\phi_{j,\rho}(E)$ contient avec le facteur $\mathbb{T}_{j,\rho}(E)$ tout l'effet du cœur sur la voie j . Modulo π ce déphasage, que nous appellerons déphasage de cœur ou déphasage multivoies, correspond dans les voies ouvertes au défaut quantique effectif τ_ρ multiplié par π (tab. 2.1.

La disparition de l'indice j permet la construction des ondes stationnaires de diffusion et de recombinaison, § 2.9). Sous cette forme les voies sont agréablement séparées, les solutions exprimées en termes de phases et d'amplitudes propres à chaque voie. Dans chaque voie fermée apparaît une relation de quantification: l'amplitude $\alpha_j(r \sim \infty, E)$ diverge asymptotiquement et par conséquent la phase totale $\varphi_j(r, E) + \phi_{j,\rho}(E)$ doit être un multiple de π (l'indice ρ pourra alors être omis dans $\phi_{j,\rho}(E)$). La détermination de la phase $\phi_{j,\rho}$ par la fonction multiforme arctangente pose le problème de l'indétermination du signe des solutions $\Psi_{j,\rho}(E)$: on peut aisément vérifier que les différentes déterminations de cette phase changent le signe de $\mathbb{T}_{j,\rho}(E)$ laissant celui de la solution réelle $\Psi_{j,\rho}(E)$ inchangé. Ces considérations de phases prendront de l'importance lors de la superposition linéaire des solutions stationnaires pour former des paquets d'ondes.

La formulation phase-amplitude multi-voies permet d'introduire l'effet du cœur séparément dans chaque voie TDQ sous forme d'un facteur multivoies modifiant l'amplitude monovoie, facteur relié à une intensité spectrale, et d'un déphasage relié à une correction des positions des niveaux d'énergie ou des résonances d'autoionisation par rapport aux séries en l'absence d'interaction entre voies. Nous verrons comment ce déphasage est associée à un délai (§ 4.2.1).

2.9 Quantification Radiale - Elimination des Divergences - Définition des Ondes Stationnaires de Diffusion et de Recombinaison

La quantification du mouvement radial dans les voies fermées est réalisée simultanément avec l'introduction d'une phase commune à toutes les voies ouvertes. Cette originalité de la théorie permet la construction de fonctions d'onde représentant des états stationnaires de diffusion incluant les voies fermées. Le sens du terme quantification s'étend au delà de la stricte sélection d'énergies propres parfaitement discrètes.

La quantification du mouvement radial intervient tardivement dans la théorie pour permettre l'intégration de l'équation radiale à des énergies où ses solutions divergent. Ces énergies peuvent néanmoins coïncider avec les énergies propres du problème multivoies. L'efficacité de la théorie du défaut quantique repose en grande partie sur la séparation de la variable radiale, séparation qui permet d'une part la détermination des paramètres caractéristiques de la diffusion à courte portée, d'autre part l'intégration de simples équations radiales. Les énergies propres du système complet ne sont déterminées qu'au moment de l'unification du problème. Une autre raison pour retarder la quantification, réside en ce que les états liés ou plutôt quasi-liés possèdent en générale une durée de vie limitée et donc une largeur spectrale. Dans cet intervalle d'énergie, les solutions radiales monovoie convergentes pour tout r ne sont donc qu'un incident ponctuel ne représentant généralement pas des états liés du système multivoies.

Simultanément, on cherche à représenter des processus de fragmentation ou au contraire de recombinaison, sous forme d'ondes stationnaires de diffusion ou de recombinaison. Les ondes de diffusion (resp. de recombinaison), sous entendu dans une voie, sont une combinaison linéaire d'une onde entrante (eq. 2.36)(resp. sortante (eq. 2.35)) dans une seule voie avec des ondes sortantes (resp. entrantes) dans toutes les voies. Commençons par réécrire les solutions radiales (eq. 2.107) sous forme d'ondes sortantes et entrantes

$$\Psi_{j,\rho}(r \geq r_c, E) = \pm \frac{1}{2i} \mathbb{T}_{j,\rho}(E) \alpha_j(r, E) [e^{\pm i[\varphi_j(r,E) + \phi_{j,\rho}(E)]} - e^{\mp i[\varphi_j(r,E) + \phi_{j,\rho}(E)]}] . \quad (2.108)$$

Pour représenter un processus de diffusion, ou inversement de recombinaison, on doit sélectionner dans un des termes de (eq. 2.108) l'exponentielle associée à une seule voie j . Cela, est possible si les deux conditions suivantes sont réunies

- (i) les déphasages $\phi_{j,\rho}(E)$ sont communs à toutes les voies j ouvertes,
- (ii) les matrices $\mathbb{T}_{j,\rho}(E)$ où j indice seulement les voies ouvertes sont inversibles.

Ainsi, en combinant linéairement les solutions, on obtient des états stationnaires de diffusion (resp. recombinaison) dans chaque voie ouverte k

$$|\Psi_k^\pm(r \geq r_c, E)\rangle \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_{\rho=1}^{N_O} \sum_{j=1}^N |j\rangle \Psi_{j,\rho}(r, E) e^{\pm i\pi\tau_\rho(E)} (T^{-1})_{\rho,k}(E) \quad (2.109)$$

$$\begin{aligned} &= \mp \frac{1}{2i} \sum_{j=1}^{N_O} |j\rangle \alpha_j(r, E) [e^{\mp i\varphi_j(r,E)} \delta_{jk} - e^{\pm i\varphi_j(r,E)} \sum_{\rho=1}^{N_O} T_{j,\rho} e^{\pm 2i\pi\tau_\rho} (T^{-1})_{\rho,k}] \\ &+ \sum_{j=N_O+1}^N |j\rangle \alpha_j(r, E) \sum_{\rho=1}^{N_O} \sin[\varphi_j(r, E) + \phi_{j,\rho}(E)] \mathbb{T}_{j,\rho} e^{\pm i\pi\tau_\rho} (T^{-1})_{\rho,k} \end{aligned} \quad (2.110)$$

$$\text{avec } \pi\tau_\rho(E) \equiv \phi_{k,\rho}(E) \text{ et } T_{k,\rho}(E) \equiv \mathbb{T}_{k,\rho}(E) \text{ si } k \text{ indice une voie ouverte} \quad (2.111)$$

- $N_O = N_O(E)$ représente le nombre de voies ouvertes. Les voies sont numérotées dans l'ordre croissant des potentiels d'ionisation associés.

Dans un domaine classiquement interdit, les solutions réelles de l'équation radiale (eq. 2.13) cessent d'osciller: la phase devient stationnaire (indépendante de r) et l'amplitude $\alpha_j(r, E)$ diverge exponentiellement (eq. 2.24). L'élimination des solutions divergentes dans les *voies fermées* (eq. 2.43, 2.48), *simultanément* avec l'obtention d'ondes stationnaires de diffusion ou recombinaison dans les *voies ouvertes*, peuvent être réalisées par ce que l'on nomme «*conditions aux limites unifiées*» dont voici trois formulations équivalentes

$$(i) \quad \sum_{i=1}^N A_{i,\rho}^{\text{CS}}(E) [\mathbb{C}_{i,j}(E) \sin \Upsilon_j(E) + \mathbb{S}_{i,j}(E) \cos \Upsilon_j(E)] = 0, \quad j = 1, N \quad (2.112)$$

$$(ii) \quad \sum_{i=1}^N A_{i,\rho}^{\text{S}}(E) [\delta_{ij} e^{-i\Upsilon_j(E)} - \mathcal{S}_{i,j}(E) e^{+i\Upsilon_j(E)}] = 0, \quad j = 1, N \quad (2.113)$$

$$(iii) \quad \sum_{i=1}^N A_{i,\rho}^{\text{K}}(E) [\delta_{ij} \sin \Upsilon_j(E) + \mathcal{K}_{i,j}(E) \cos \Upsilon_j(E)] = 0, \quad j = 1, N \quad (2.114)$$

$$\text{avec } \Upsilon_j(E) = \beta_j(E) \text{ si } j \text{ est une voie fermée} \quad (2.115)$$

$$\Upsilon_j(E) = -\pi\tau_\rho(E) \text{ si } j \text{ est une voie ouverte.} \quad (2.116)$$

Chacun des systèmes (eq. 2.112 - 2.114), dont les inconnues sont les coefficients $A_{i,\rho}(E)$, est linéaire et homogène, et n'a donc de solution non trivialement nulle, que pour un déterminant (polynôme de degré le nombre de voies ouvertes $N_O(E)$ en $\tau_\rho(E)$) nul.

$$(i) \quad 0 = | \mathbb{C}(E) \sin \Upsilon(E) + \mathbb{S}(E) \cos \Upsilon(E) | \quad (2.117)$$

$$(ii) \quad 0 = | e^{-2i\Upsilon(E)} - \mathcal{S}(E) | \quad (2.118)$$

$$(iii) \quad 0 = | \tan \Upsilon(E) + \mathcal{K}(E) | \quad (2.119)$$

Cette condition donne naissance à N_O solutions $|\Psi_\rho(r \geq r_c, E) \rangle$ (eq. 2.106) et à N_O phases $\pi\tau_\rho$ pour chaque énergie, qui justifient finalement la présence de l'indice ρ . Cette particularité est connue sous le nom de dégénérescence du continuum.

La dégénérescence du continuum dont le degré est égale au nombre de voies ouvertes est donc liée à la possibilité de représenter les ondes stationnaires de diffusion (eq. 2.111).

La séparation des voies (eq. 2.107), permet d'écrire une équation de quantification pour chaque voie fermée séparément

$$\sin[\beta_j(E) + \phi_j(E)] = 0 \quad (j \text{ voie ferme}) \quad (2.120)$$

L'opération de quantification revient donc à imposer pour chaque voie j fermée le déphasage $\phi_{j,\rho}(E)$ qui élimine les divergences de toutes les solutions ρ . Aucune autre interprétation de cette phase n'est nécessaire dans les voies fermées et l'indice ρ pourra y être omis. La phase totale $\beta_j(E) + \phi_j(E)$ devient une fonction escalier si $\phi_j(E)$ est définie modulo π , elle progresse de π pour certaines valeurs de l'énergie qui correspondent à ce que l'on appelle énergies des états ionisants. La largeur des marches permet à l'énergie de n'être pas strictement quantifiée et aux états de posséder une certaine durée de vie Δt .

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx \hbar \quad (2.121)$$

Les niveaux discrets d'énergie peuvent être considérés comme un cas particulier de résonances associées à des niveaux de durée de vie illimitée. Lorsque des états liés sont couplés à un continuum, leur énergie n'est pas strictement quantifiée: les résonances spectrales sont représentées par des fonctions continues de l'énergie. L'aspect discontinu ne persiste que dans la phase globale des voies fermées où il élimine les divergences (seuls des états quantiques éternels pourraient avoir des énergies propres strictement quantifiées ce qui ne correspond certainement pas à des situations physiques réalistes; la divergence exponentielle des amplitudes explique la possibilité de considérer séparément, en mécanique quantique, des systèmes dits isolés). L'élimination (eq. 2.120) des divergences s'accompagne d'une annulation asymptotique des fonctions d'onde, ainsi le terme «élimination des voies fermées» est souvent synonyme d'élimination des divergences ou encore de «quantification». En Théorie du défaut quantique, les voies dites fermées le sont asymptotiquement par une barrière de potentiel

de largeur infinie. Abstraction faite des interactions à l'intérieur du cœur, les probabilités de présence dans les différentes voies deviennent indépendantes, ce sont ces interactions à courte portée qui couplent les probabilités, permettant les processus d'échange entre voies: préoccupation essentielle de la théorie.

2.10 Etats Stationnaires de Diffusion (+) ou Recombinaison (-), Matrice de Diffusion

L'onde stationnaire (eq. 2.111) de diffusion (resp. recombinaison) peut se réécrire

$$\begin{aligned}
|\Psi_k^\pm(r \geq r_c, E)\rangle &= \mp \frac{1}{2i} |k\rangle \alpha_k(r, E) e^{\mp i\varphi_k(r, E)} \\
&\pm \frac{1}{2i} \sum_{j=1}^{N_O} |j\rangle \alpha_j(r, E) e^{\pm i\varphi_j(r, E)} \sum_{\rho=1}^{N_O} T_{j,\rho} e^{\pm 2i\pi\tau_\rho} (T^{-1})_{\rho,k} \\
&+ \sum_{j=N_O+1}^N |j\rangle \alpha_j(r, E) \sin[\varphi_j(r, E) + \phi_j(E)] \sum_{\rho=1}^{N_O} \mathbb{T}_{j,\rho} e^{\pm i\pi\tau_\rho} (T^{-1})_{\rho,k} \quad (2.122)
\end{aligned}$$

Le premier terme représente l'onde entrante (resp. sortante) dans la voie k , le deuxième les ondes diffusées dans toutes les voies (resp. la recombinaison de toute les voies), le troisième terme les éventuels⁷ aller-retours dans toutes les voies fermées, la fonction sinus se décomposant en une exponentielle entrante et une sortante. Dans cette superposition, les voies fermées sont traitées à courte portée comme les voies ouvertes. Seules des considérations de convergence à longue portée, i.e. en dehors de la diffusion de cœur, apportent une différenciation dans le traitement des voies fermées. On peut considérer que les voies fermées sont le siège de deux diffusions spatialement distinctes: la première dans le cœur et la seconde par le mur externe de potentiel lié à la notion même de voie fermée.

On appelle matrice de diffusion à longue portée, ou plus brièvement matrice de diffusion ou encore matrice S la matrice carrée

$$S_{j,k}(E) \equiv \sum_{\rho=1}^{N_O} T_{j,\rho}(E) e^{2i\pi\tau_\rho(E)} (T^{-1}(E))_{\rho,k} \quad , \quad j \text{ et } k \text{ voies ouvertes} \quad (2.123)$$

qui apparaît en deuxième ligne dans (eq. 2.122). On démontre en identifiant les facteurs associés aux fonctions radiales (Seaton[31], eq. 6.33), que les matrices à longue portée se déduisent des matrices à courte portée par une opération de contraction:

$$S_{OO} = S_{OO} - S_{OF} \cdot [S_{FF} - e^{-2i\beta_F}]^{-1} \cdot S_{FO} \quad (2.124)$$

7. Le déplacement d'un paquet d'onde découle d'interférence entre des fonctions d'énergie différentes. Une telle situation ne se manifeste pas nécessairement.

où interviennent les blocs de la matrices S découpée selon le caractère ouvert (O) ou fermé (F) des voies à l'énergie E considérée

$$S_{OO} = \begin{pmatrix} S_{OO} & S_{OF} \\ S_{FO} & S_{FF} \end{pmatrix} \quad (2.125)$$

L'effet des voies fermées sur la matrice de diffusion est contenu dans le second terme de (eq. 2.124) où l'on reconnaît la restriction aux voies fermées de la matrice du système linéaire de quantification (eq. 2.113, 2.118), terme qui donnera lieu aux résonances de diffusion dans les spectres d'autoionisation. Cette matrice S est reliée à la matrice de diffusion asymptotique que nous désignerons par \mathbf{S} et qui intervient dans la superposition $|\tilde{\Psi}_k^\pm(r \geq r_F, E)\rangle$ d'ondes libres que l'on définit au delà de la distance r_F , à partir de laquelle les fonctions d'onde de toutes les voies fermées s'annulent

$$\begin{aligned} |\tilde{\Psi}_k^\pm(r \geq r_F, E)\rangle &\stackrel{\text{déf}}{=} e^{\pm i[\eta_k(r,E) - \varphi_k(r,E)]} |\Psi_k^\pm(r, E)\rangle \\ &= \pm |k > \alpha_k(r, E) e^{\mp i r k_k(r, E)} \\ &\mp \sum_{j=1}^{N_O} |j > \alpha_j(r, E) e^{\pm i r k_j(r, E)} \mathbf{S}_{j,k}(E) \end{aligned} \quad (2.126)$$

avec

$$\mathbf{S}_{j,k} \stackrel{\text{déf}}{=} e^{\eta_j} S_{j,k} e^{\eta_k} = \sum_{\rho=1}^{N_O} e^{\eta_j} T_{j,\rho} e^{2i\pi\tau_\rho} (T^{-1})_{\rho,k} e^{\eta_k} \quad (2.127)$$

$$\eta_j(r, E) \stackrel{\text{déf}}{=} \varphi_j(E) - r k_j(r, E) \quad (2.128)$$

$$k_j(r, E) \stackrel{\text{déf}}{=} \sqrt{E - V_j(r)} \quad (2.129)$$

La matrice \mathbf{S} représente la diffusion du système quantique complet; la matrice d'interaction à courte portée \mathcal{S} la diffusion par les interactions de cœur; la matrice d'interaction à courte portée S , intermédiaire, la diffusion due aux interactions de cœur ainsi que l'effet des voies fermées.

2.11 Propriétés de S , \mathbf{S} et T et Interprétation de $\pi\tau_\rho$ - Normalisation des Coefficients A^{CS}

Les matrices de diffusion S et \mathbf{S} sont symétriques et unitaires comme la matrice d'interaction à courte portée \mathcal{S} . Il suffit pour le montrer de reprendre l'intégrale (eq. 2.57) avec Ψ^\pm à la place de Ψ^S et d'appliquer le théorème de Green sur une plus large sphère de rayon $r \geq r_F$.

La matrice T apparaît dans une transformation unitaire qui diagonalise la matrice unitaire S . T est donc unitaire et, puisque les coefficients $A_{i,\rho}^{\text{CS}}$ sont pris réels, T est elle même réelle et donc orthogonale (eq. 2.103, 2.111).

$$T = T^* \quad \text{et} \quad T \cdot T^t = T^t \cdot T = \mathbf{1} \quad (2.130)$$

Les phases $2\pi\tau_\rho(E)$ s'interprètent donc comme les phases propres de la matrice $S(E)$.

L'unitarité de la matrice T , impose la norme des vecteurs propres $A_{j,\rho}^{\text{CS}}$ ou $A_{\alpha,\rho}^{\text{CS}}$ (eq. 2.103 ou 2.105).

Chapitre 3

THEORIE DU DEFAUT QUANTIQUE GENERALISEE - DOMAINE DES BASSES ENERGIES

3.1 Problème des Basses Energies

La Théorie du Défaut Quantique (TDQ) est liée historiquement à la notion de séries de Rydberg. Elle prédit la position des niveaux des séries et explique l'équation de Rydberg dont l'origine est empirique. Depuis son utilisation dans des domaines d'énergies élevées où l'approximation de Born-Oppenheimer doit être abandonnée la théorie a abordé avec un certain succès l'étude des états de Rydberg de grand nombre quantique principal. Cependant, même pour des énergies inférieures où la structure en séries de Rydberg des niveaux d'énergie est moins apparente, la théorie persiste: elle décrit par construction les séries dans leur intégralité, pour toutes les énergies, y compris celles du continuum des états libres.

On dit de la TDQ Multivoies qu'elle est généralisée (TDQMG), lorsque les potentiels à l'extérieur du cœur ne sont plus coulombiens. L'approche diffusionnelle et la notion de série restent pertinentes tant que les limites d'un cœur peuvent être fixées, mais l'équation de Rydberg doit être abandonnée car elle relie l'énergie au déphasage coulombien (§ 2.7.3). Un problème spécifique à la TDQMG se pose pour les états de basse énergie. La nécessité de résoudre numériquement l'équation de Schrödinger radiale, nous conduit à utiliser le développement WKB en un point radial pour fixer l'amplitude des solutions. Aux basses énergies la qualité de cette opération de normalisation dépend fortement du point choisi. Nous allons préciser ce que sous-entend le mot qualité et présenter une utilisation de l'approximation WKB à l'ordre 3 en un point radial qui optimise cette qualité.

L'exploration d'énergies encore inférieures conduit à une situation singulière, en relation avec la notion de déphasage. On est parfois amené à étudier des états d'énergie inférieure à celle du premier état lié du potentiel d'une ou plusieurs voies. Nous montrerons qu'à ces énergies peuvent exister des états stationnaires. Ces états ont, dans la voie considérée un comportement exponentiel et sont donc obligatoirement divergeant, aussi l'intérêt que nous

leur portons peut de prime abord paraître vain; cependant la prise en compte de ces voies peut modifier la position des résonances. De plus cet intérêt s'inscrit parfaitement dans la démarche de la théorie: utiliser des bases d'états très générales, définies continuellement en énergie, éliminer les divergences par la suite; ceci permet, par une intervention tardive de la quantification, d'unifier le traitement des états liés et celui des états du continuum, étendant ainsi la notion de diffusion aux états liés.

Nous verrons lors de l'étude temporelle comment la quantification, équivalente à l'élimination des divergences des solutions, apporte la périodicité associée au retour dans les voies fermées des paquets d'ondes. Pour éviter une perte de généralité *toutes les énergies* doivent être accessibles. Le stade actuel du développement de la TDQMG, nous incite à améliorer le traitement des basses énergies et à repousser la limite inférieure des énergies accessibles.

3.2 Déphasage Asymptotique et Normalisation WKB des Solutions Faiblement Oscillantes

Le calcul des déphasages asymptotiques ainsi que la normalisation des solutions numériques de l'équation de Schrödinger est réalisée en utilisant le développement WKB en un unique point radial. Pour les états du continuum l'ordre 0, exact pour un potentiel constant, suffit à grande distance en raison de la très faible variation du potentiel. Pour les états liés, le développement doit être utilisé dans un domaine radial classiquement permis. Les 2 corrections d'ordre 2 sont utilisées pour prendre en compte les variations du potentiel. Ces corrections sont d'autant plus importantes que l'énergie décroît, une amélioration supplémentaire est introduite en choisissant un point de normalisation qui minimise ces corrections.

3.2.1 Solutions Numériques.

A l'issue de l'intégration numérique de l'équation de Schrödinger radiale, la norme des solutions reste généralement indéterminée. La quantification n'intervenant pas encore, les solutions divergent généralement, la normalisation¹ consistera à en fixer l'enveloppe en un point radial judicieusement choisi. Appelons s_0^N et s_∞^N des solutions dont les phases s'annulent respectivement lorsque r tend vers 0 et l'infini et, $c_0^N(r, E)$ une solution en avance de phase de $\pi/2$ par rapport à la première. Exprimons les en termes du moment quantique réel $\kappa(r, E)$ comme précédemment (§ 2.2)

$$s_0^N(r, E) = \frac{N(E)}{\sqrt{\kappa(r, E)}} \sin \int_0^r \kappa(r', E) dr' \quad (3.1)$$

$$c_0^N(r, E) = \frac{N(E)}{\sqrt{\kappa(r, E)}} \cos \int_0^r \kappa(r', E) dr' \quad (3.2)$$

$$s_\infty^N(r, E) = \frac{N(E)}{\sqrt{\kappa(r, E)}} \sin \int_\infty^r \kappa(r', E) dr' \quad (3.3)$$

1. Le terme normalisation est utilisé ici dans un sens étendu.

Les wronskiens sont proportionnels au sinus des déphasages:

$$W[s_0^{N_1}, s_\infty^{N_2}] = N_1 N_2 \sin \int_0^\infty \kappa(r, E) dr = N_1 N_2 \sin \beta(E) \quad (3.4)$$

$$W[c_0^{N_1}, s_0^{N_2}] = N_1 N_2 \sin \frac{\pi}{2} = N_1 N_2 \quad (3.5)$$

L'équation étant du deuxième ordre, seules deux solutions linéairement indépendantes sont nécessaires, cependant il sera utile d'introduire la troisième, s_∞^N , définie en dessous du seuil d'ionisation, là où le comportement oscillant cesse lorsque r tend vers l'infini. En dehors du cœur et à distance r suffisamment grande pour qu'il n'existe pas de point de retour entre r et l'infini, cette solution toujours convergente, sera physiquement acceptable à la seule condition que l'énergie soit celle d'un état quantifié. La deuxième solution, c_0^N , est toujours linéairement indépendante de la première car leur wronskien (eq. 3.5) ne s'annule jamais (si, bien sûr, N_1 et N_2 sont non nulles). c_0^N s'avère utile lorsque, à certaines énergies accidentelles, les deux premières solutions deviennent linéairement dépendantes: lorsque la phase $\int_0^\infty \kappa(r', E) dr'$ devient multiple de π , annulant le wronskien (eq. 3.4).

s_0^N et s_∞^N sont obtenues en résolvant numériquement l'équation radiale (eq. 2.13) par l'algorithme de Numerov[26] adapté à un pas variable. Les bornes des intégrales du moment quantique, qui apparaissent en indice inférieur des fonctions, coïncident avec les bornes d'intégration. Ainsi la forme intégrale de la phase reflète clairement le déroulement du calcul numérique. $s_0^N(r, E)$ est propagée depuis 0 jusqu'à r , $s_\infty^N(r, E)$: depuis une valeur radiale suffisamment grande jusqu'à r . La première solution est propagée dans le sens des r croissants, à partir des deux valeurs initiales

$$s_0^{N_l}(r = 0, E) = 0 \quad (3.6)$$

$$s_0^{N_l}(r = \delta r, E) = (\delta r)^{l+1} \quad (3.7)$$

où δr est un petit intervalle radial, $l(l+1)r^{-2}$ le terme centrifuge du potentiel $V(r)$. Ces conditions fournissent une solution régulière en énergie en absence de pôle, d'ordre supérieur à 2, du potentiel. La propagation est poursuivie jusqu'à une valeur r_{ext} de r où la fonction diverge suffisamment pour considérer le moment $\kappa(r, E)$ comme nul (fig. 2.1 en bas). Dès lors, la phase accumulée $\int_0^{r_{ext}} \kappa(r, E) dr$ atteint sa valeur limite. Depuis la valeur radiale finale $r_{ext}(E)$, s_∞^N est propagée en sens inverse jusqu'à $r = 0$ à partir des deux valeurs initiales

$$s_\infty^{N_{ext}}(r = r_{ext}, E) = e^{-[V(r_{ext})-E]r_{ext}} [V(r_{ext}) - E]^{-1/4} \quad (3.8)$$

$$s_\infty^{N_{ext}}(r = r_{ext} - \delta r, E) = e^{-[V(r_{ext})-E](r_{ext}-\delta r)} [V(r_{ext}) - E]^{-1/4} \quad (3.9)$$

Ces conditions d'inspiration quasi-classique, quelque peu arbitraires, fournissent des solutions numériquement domesticables. N_l et N_{ext} se déduisent de la connaissance des phases en un point radial quelconque.

Les phases $\varphi_0(r, E) = \int_0^r \kappa(r', E) dr'$ et $\varphi_\infty(r, E) = \int_\infty^r \kappa(r', E) dr'$ sont déterminées modulo π indépendamment des facteurs de norme au moyen des dérivées logarithmiques des fonctions d'onde, si on connaît l'amplitude α des solutions:

$$\cot \varphi_x(r, E) = \alpha^2(r, E) \left[\frac{\partial \ln s_x^N(r, E)}{\partial r} - \frac{\partial \ln \alpha(r, E)}{\partial r} \right] \quad (3.10)$$

quels que soient x et N , avec

$$\varphi_x(r, E) = \int_x^r \kappa(r', E) dr' \quad (3.11)$$

$$\alpha(r, E) = \kappa^{-1/2}(r, E). \quad (3.12)$$

L'annulation de κ dans le domaine classiquement interdit (fig. 2.2) explique la convergence de la phase φ_0 , vers la limite finie $\beta(E)$

$$\beta(E) \stackrel{\text{déf}}{=} \lim_{r \rightarrow \infty} \varphi_0(r, E) = \int_0^\infty \kappa(r, E) dr \quad (3.13)$$

Ces déphasages déterminent avec les déphasages de cœur l'énergie des états quantiques (§ 2.9).

En remarquant que pour tout r ,

$$\beta(E) = \int_0^r \kappa(r', E) dr' - \int_\infty^r \kappa(r', E) dr' \quad (3.14)$$

une formule trigonométrique conduit à

$$\tan \beta(E) = \frac{\cot \varphi_\infty(r, E) - \cot \varphi_0(r, E)}{1 + \cot \varphi_\infty(r, E) \cot \varphi_0(r, E)}, \quad \text{quel que soit } r, \quad (3.15)$$

La phase accumulée asymptotique $\beta(E)$ se déduit de la valeur de l'amplitude α , de sa dérivée radiale et de deux solutions numériques non normalisées en un point r quelconque

$$\tan \beta(E) = \frac{\alpha^2(r, E) \left[\frac{\partial \ln(s_0)}{\partial r} - \frac{\partial \ln(s_\infty)}{\partial r} \right]}{1 + \alpha^4(r, E) \left[\frac{\partial \ln(s_0)}{\partial r} - \frac{\partial \ln(\alpha)}{\partial r} \right] \left[\frac{\partial \ln(s_\infty)}{\partial r} - \frac{\partial \ln(\alpha)}{\partial r} \right]} \quad (3.16)$$

Il subsiste un certain arbitraire dans la détermination de l'amplitude et donc de la phase. Cet arbitraire persistera tant que les deux conditions aux limites de l'équation du deuxième ordre (eq. 2.27) pour l'amplitude n'auront pas été fixées. Pour lever cette indétermination nous allons utiliser le développement WKB (§ 3.2.2). Nous constaterons qu'il a pour effet de lisser phases et amplitudes, c'est à dire de leur conférer les qualités que l'on attend généralement d'elles. Il n'est pas absolument nécessaire d'utiliser ces critères pour déterminer les phases et amplitudes, cependant les conditions de continuité de la fonction d'onde à la limite du cœur prennent des formes différentes suivant les critères utilisés, donnant naissance à différents «défauts quantiques».

Initialement, $s_0^N(r, E)$ et $s_\infty^N(r, E)$ s'annulent (respectivement en $r = 0$ et $r \sim \infty$) car leur phases s'annulent, on parlera de conditions initiales de phase. La seconde condition initiale fixe les facteurs d'amplitude $N(E)$, on parlera donc de conditions initiales d'amplitude.

3.2.2 Phases et Amplitudes Numériques

Les phases et les amplitudes sont obtenues à partir des fonctions radiales normalisées

$$\begin{aligned}\tan \varphi_0(r, E) &= \frac{s_0(r, E)}{c_0(r, E)} \\ \alpha^2(r, E) &= \sqrt{s_0^2(r, E) + c_0^2(r, E)}\end{aligned}$$

3.2.3 Normalisation WKB dans le Domaine Classiquement Permis

Désignons par s_0 et s_∞ les solutions s_0^N et s_∞^N pour $N = 1$. Pour obtenir les facteurs de norme il suffit de connaître s_0 et s_∞ pour une valeur de r , $r = r_{wkb}(E)$ à chaque énergie. Le moment quantique κ est évalué en $r = r_{wkb}$ dans l'approximation WKB à l'ordre 3

$$\kappa(r_{wkb}(E), E) \approx [k(r, E)(1 + \frac{3}{8}(\frac{\partial k}{\partial r})^2 - \frac{1}{4k^3}(\frac{\partial^2 k}{\partial r^2}))]_{r=r_{wkb}} \quad (3.17)$$

ou $k^2(r, E)$ représente l'énergie cinétique. Le développement WKB est issu d'une série entière de \hbar dont les termes d'ordre impairs sont nuls. L'approximation WKB de κ aux ordres 0 ou 1 est k , (eq. 3.17) est l'approximation aux ordres 2 ou 3 indifféremment; $\frac{3}{8}(\frac{\partial k}{\partial r})^2$ et $\frac{1}{4k^3}(\frac{\partial^2 k}{\partial r^2})$ sont les deux termes correctifs de l'ordre 2 du développement.

$$k(r, E) \stackrel{def}{=} \sqrt{E - V(r, E)}, \quad si \quad E > V(r, E). \quad (3.18)$$

Puisque

$$k^2(r, E) = -\frac{\frac{\partial^2 \psi(r, E)}{\partial r^2}}{\psi(r, E)} \quad (3.19)$$

L'estimation semi-classique du moment quantique κ peut être obtenue à partir d'une solution quelconque ψ de l'équation radiale (eq. 3.19).

Le point de normalisation r_{wkb} doit être choisi dans le domaine radial où les fonctions oscillent. Un choix judicieux de ce point est celui qui minimise la somme des 2 termes de la correction d'ordre 2 dans le développement WKB (eq. 3.17).

$$|k(r, E) - \kappa(r, E)| \text{ minimale en } r_{wkb}(E) \quad (3.20)$$

On peut alors estimer les facteurs $N_l(E)$ et $N_{ext}(E)$ en utilisant (eq. 3.10), (eq. 3.12), (eq. 3.17)

$$N_l(E) = \frac{\sqrt{\kappa(r_{wkb}, E)} s_0^{N_l}(r_{wkb}, E)}{\sin \varphi_0(r_{wkb}, E)} \quad (3.21)$$

$$N_{ext}(E) = \frac{\sqrt{\kappa(r_{wkb}, E)} s_\infty^{N_{ext}}(r_{wkb}, E)}{\sin \varphi_\infty(r_{wkb}, E)} \quad (3.22)$$

et renormaliser $s_\infty^{N_{ext}}$

$$s_\infty^{N_l} = s_\infty^{N_{ext}} \frac{N_l}{N_{ext}} \quad (3.23)$$

Une autre façon de renormaliser $s_\infty^{N_{ext}}$ consiste, lorsque les fonctions s_0 et s_∞ sont linéairement suffisamment indépendantes, à utiliser un rapport de wronskien:

$$s_\infty^{N_l} = s_\infty^{N_{ext}} \frac{N_l^2 \sin \beta}{W[s_0^{N_l}, s_\infty^{N_{ext}}]} \quad (3.24)$$

La solution en cosinus se propage en deux temps car elle diverge souvent aux deux bornes du domaine radiale. On la propage depuis $r = r_{wkb}$ jusqu'à 0 puis depuis r_{wkb} jusqu'à r_{ext} . Les propagations depuis des points où les solutions divergent sont instables numériquement.

3.2.4 Cas d'un Potentiel Coulombien-Centrifuge

Dans le cas de potentiels coulombien-centrifuges

$$V(r) = V_\infty - \frac{2b}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2} \quad (3.25)$$

le déphasage asymptotique ainsi que d'autres paramètres prennent une forme analytique simple (Greene, Rau, Fano [14])

$$\beta_l(E) = \pi[\nu(E) - l] \quad (3.26)$$

avec

$$\nu(E) \equiv \frac{b}{\sqrt{V_\infty - E}} \quad (3.27)$$

$$\lim_{E \rightarrow -\infty} \beta_l(E) = -\pi l \quad (3.28)$$

A la limite des énergies infiniment négatives, le déphasage ne dépend plus que du moment orbital (eq. 3.26). Seul le pôle d'ordre 2 est ressenti, on en déduit que le domaine radial dans lequel s'accumule le déphasage se réduit alors à un point: la position du pôle (ici $r = 0$). Lorsque le moment orbital est non nul, l'effet centrifuge du mur est représenté par le terme

$-\pi l$ du déphasage, celui-ci pouvant alors prendre des valeurs négatives. Le problème des valeurs de $\beta(E)$ inférieures à π est abordé plus bas (§ 3.3).

Le facteur de norme $N_l(E)$ des fonctions s'annulant à l'origine et régulières en énergie s'écrit traditionnellement sous la forme

$$N_l(E) \equiv \frac{1}{\sqrt{\pi A_l}} \quad (3.29)$$

avec

$$A_l(E) \equiv \frac{\Gamma[\beta_l(E)/\pi + 2l + 1]}{\Gamma[\beta_l(E)/\pi] \Gamma^2[2l + 2]} \left[\frac{2b}{\beta_l(E)/\pi + l} \right]^{2l+1} \quad (3.30)$$

Remarque: Des valeurs de l non entières peuvent apparaître lorsque l'on utilise par exemple des coordonnées elliptiques pour repérer la particule diffusée.

Le paramètre A_l (fig. 3.1 au centre) permet de normaliser les fonctions s_0 .

Remarque: A_l s'annule pour β/π entier négatif ou nul, ce qui annonce le problème des voies tunnel (§ 3.4).

En utilisant la relation

$$\sin(\pi x) = \frac{\pi}{\Gamma(x+1)\Gamma(x)} \quad (3.31)$$

on obtient une expression pour le wronskien (eq. 3.32) des fonctions $s_0^{N_l}$ et $s_\infty^{N_l}$ (fig. 3.1).

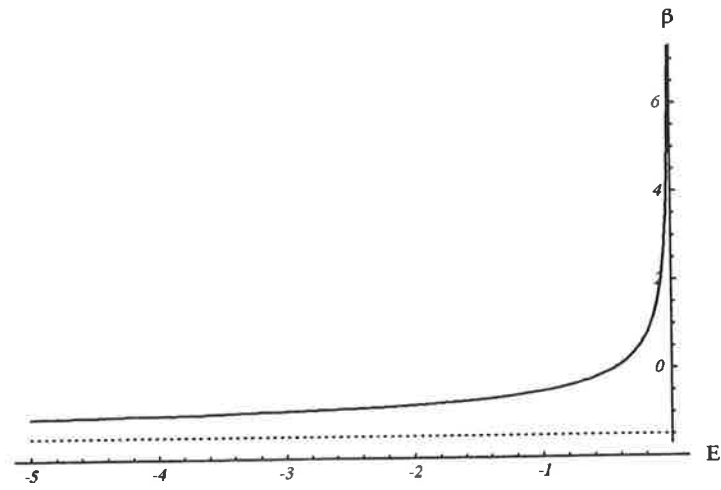
$$W_{l,\beta}(E) = [s_0^{N_l}, s_\infty^{N_l}] = \frac{\Gamma^2[2l + 2]}{\Gamma[\beta_l(E)/\pi + 1] \Gamma[\beta_l(E)/\pi + 2l + 1]} \left[\frac{\beta_l(E)/\pi + l}{2b} \right]^{2l+1} \quad (3.32)$$

Ce wronskien permet de normaliser les fonctions s_∞ et $s_0^{N_l}$. Ses annulations correspondent toutes, pour des énergies finies, aux états convergents dans la voie isolée car la fonction s_0 convergente pour r petit est alors linéairement dépendante de celle s_∞ qui converge pour r grand.

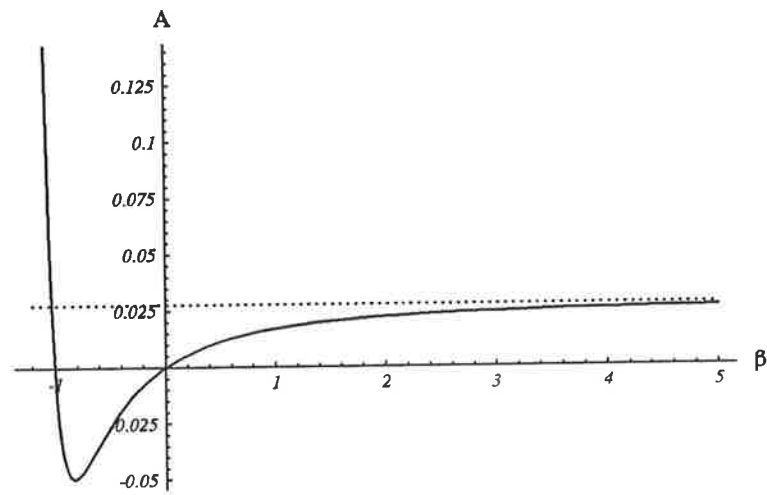
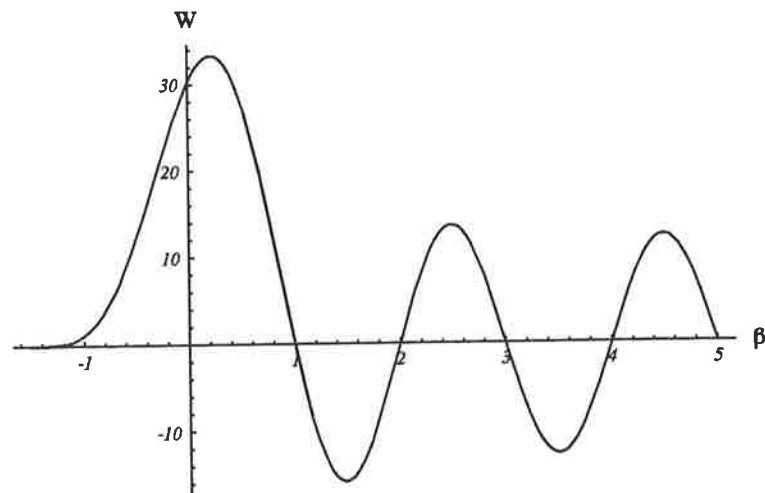
3.2.5 Effet du Point de Normalisation WKB sur la Séparation Phase-Amplitude

Prenons l'exemple du potentiel coulombien-centrifuge pour un moment orbital avec $l = 1$

$$V(r) = -\frac{2}{r} + \frac{2}{r^2}$$



Phase accumulée asymptotique.

Paramètre A_l intervenant dans la normalisation.Wronskien de $s_0^{N_l}$ et $s_\infty^{N_l}$.FIG. 3.1 – Paramètres des potentiels coulombiens centrifuges pour $V_\infty = 0$, $b = 1$, $l = 3/2$.

et plaçons-nous à l'énergie $E = -0.2 \text{ u.n.}$. La figure (fig. 3.2) représente les trois solutions (eq. 3.1, 3.2 et 3.3) pour $N = 1$ oscillant dans l'enveloppe $\pm\alpha(r, E)$ pour une normalisation WKB en deux points différents

- (i) en haut (fig. 3.2), lorsque la normalisation est effectuée au point radial correspondant au minimum du potentiel
- (ii) en bas (fig. 3.2), lorsque la normalisation est effectuée au point radial minimisant les 2 termes de la correction d'ordre 2 dans le développement WKB du moment quantique

A cette énergie, la phase accumulée asymptotique est comprise entre π et $3\pi/2$. On peut s'en rendre compte en suivant par exemple la fonction s_0 qui, nulle à l'origine, rejoint son enveloppe $\alpha(r, E)$, puis s'annule à nouveau et enfin diverge parallèlement à l'enveloppe.

On peut apprécier (fig. 3.2 en bas) l'amélioration du comportement de l'amplitude apportée par l'utilisation optimisée de l'approximation WKB. L'enveloppe ne présente apparemment plus les ondulations étrangères au potentiel qui apparaissent lorsque la normalisation est réalisée au minimum du potentiel. De plus, les potentiels ne possèdent pas tous un minimum. La normalisation au minimum du potentiel revient à annuler dans la correction WKB d'ordre 2, le premier terme $\frac{3}{8}(\frac{\partial k}{\partial r})^2$ au détriment du second $\frac{1}{4k^3}(\frac{\partial^2 k}{\partial r^2})$ (eq. 3.17). Les ondulations des fonctions d'onde (fig. 3.2 en bas) sont contenues par les fonctions trigonométriques, dont les phases ont elles aussi, un comportement bien plus lisse (fig. 3.3), tant suivant r pour la phase radiale (en haut) que suivant l'énergie pour la phase accumulée asymptotique.

Bien qu'il semble possible de construire des bases correctes avec des phases et des amplitudes qui oscillent, il est préférable de les choisir lisses. Nous pourrions en constater l'utilité lors de l'étude temporelle (les interpolations s'en trouvent facilitées). La dérivée énergétique d'une phase correspond à un délai (§ 4.2.5), qui pour un paquet d'ondes, correspond à un temps de diffusion. Cette interprétation repose sur un argument de phase stationnaire et donc sur une «bonne» définition des phases et des amplitudes: les ondulations doivent être éliminées des amplitudes et donc des phases aussi. Des ondulations des phases liées à une définition arbitraire se traduiront par des distorsions artificielles de leur dérivée énergétique; les délais, définis comme les dérivées énergétiques des phases, perdront leur sens de temps de diffusion à cause de ces distorsions.

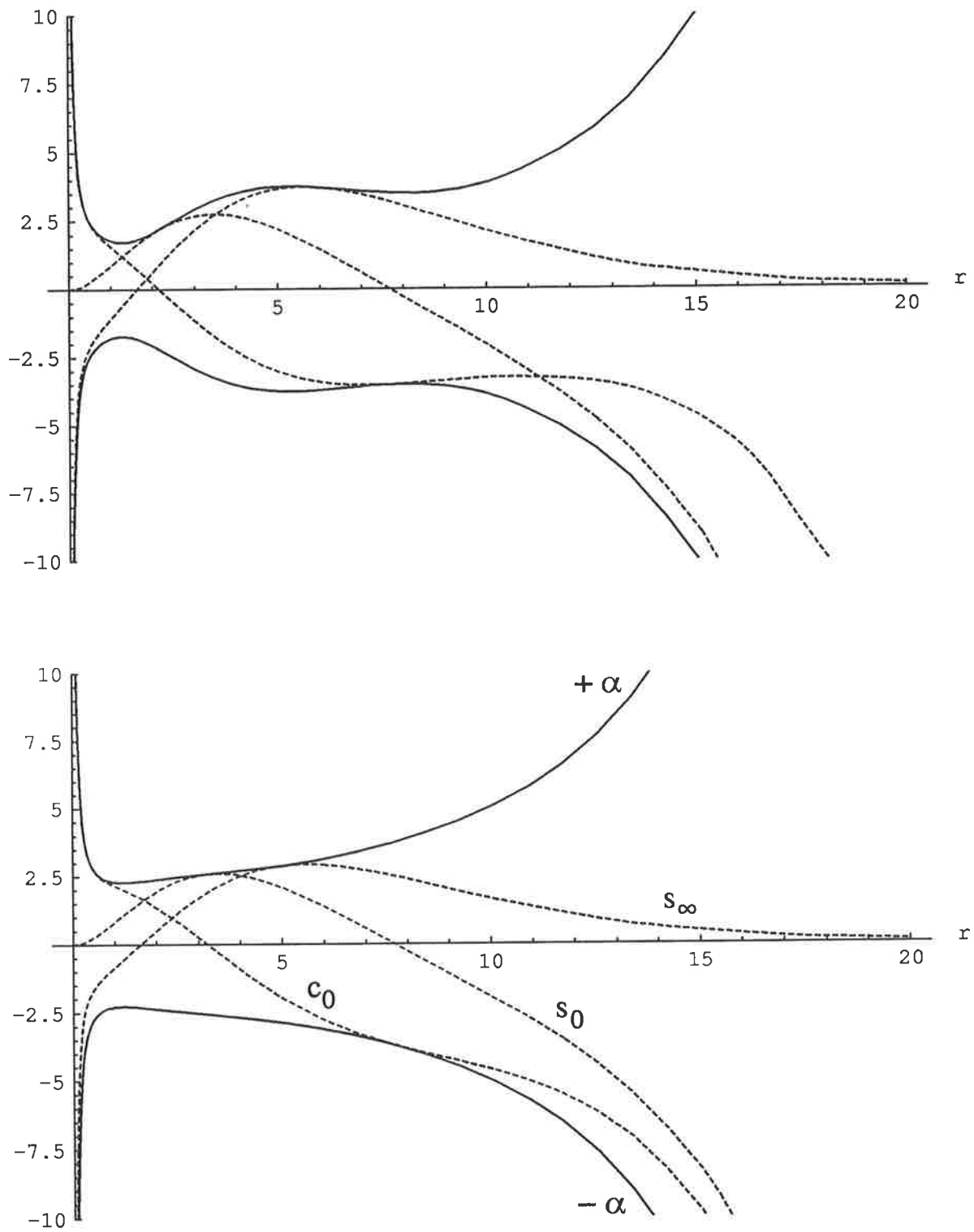
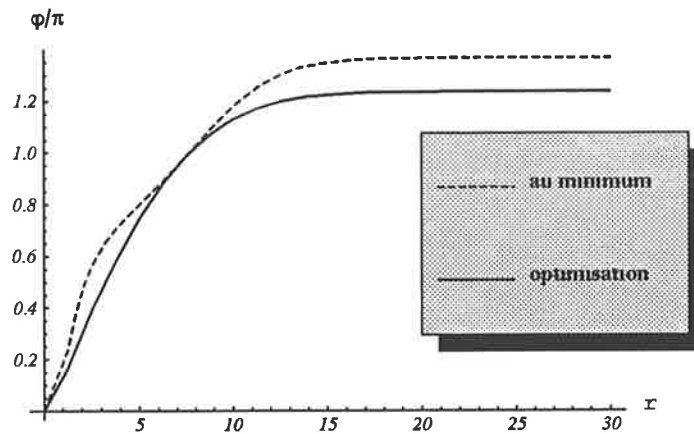
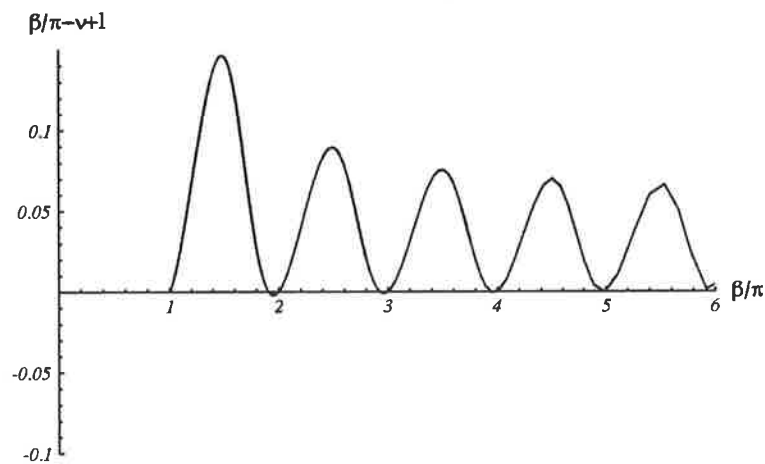


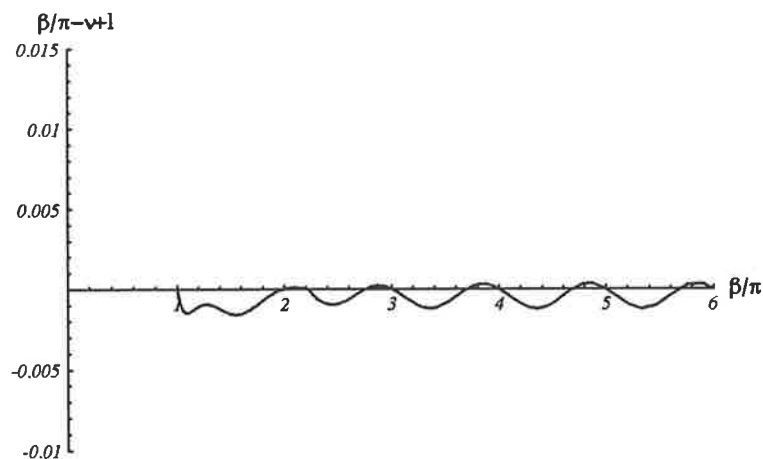
FIG. 3.2 - Effet de la normalisation sur l'amplitude $\pm\alpha$ (en trait plein) des fonctions de base (en pointillé).



Phase $\varphi(r, E)$ suivant que la normalisation est effectuée au minimum du potentiel (en pointillé) ou bien au point radial qui optimise l'approximation WKB à l'ordre 3 (en trait plein).



Déviations numériques de la phase accumulée asymptotique $\beta(E)$ en fonction de sa valeur analytique pour la normalisation au minimum du potentiel.



Déviations numériques de la phase accumulée asymptotique $\beta(E)$ en fonction de sa valeur analytique pour la normalisation optimisant l'approximation WKB à l'ordre 3.

FIG. 3.3 – *Effet de la normalisation sur la variation des phases.*

3.3 Voies Tunnel aux Très Basses Energies

Aux très basses énergies, les fonctions de base s_0 , c_0 et s_∞ oscillantes sont remplacées par les fonctions $s_{+,r_{wkb}}$ et $s_{-,r_{wkb}}$ au comportement exponentiel respectivement croissant et décroissant. La généralisation à des potentiels non coulombiens, nous conduit à interpoler la phase accumulée asymptotique $\beta(E)$ en-dessous de $\beta = \pi$.

La théorie de défaut quantique multivoie nous entraîne parfois dans l'étude d'états physiquement acceptables bien que situés à des énergies inférieures aux minima de certains puits de potentiels. L'état quantique représentant le système quantique total est décomposé, en dehors du cœur, sur les voies considérées. Dans les voies ouvertes ou simplement fermées la fonction d'onde de l'état total oscille. Dans d'autres, que nous appellerons voies tunnel, la fonction qui doit converger est évanescence. A cette évanescence correspond néanmoins une certaine probabilité de présence ainsi qu'une phase accumulée et un délai (eq. 4.5) que nous prenons en compte.

3.3.1 Solutions dans les Voies Tunnel

Dans le domaine classiquement interdit posons

$$k(r, E) \stackrel{\text{déf}}{=} -i\sqrt{|E - V(r, E)|}, \quad \text{pour } E < V(r, E). \quad (3.33)$$

de façon à pouvoir exprimer le moment quantique sans ambiguïté. Ainsi

$$|\kappa(r, E)| = i\kappa(r, E), \quad \text{pour } E < V(r, E). \quad (3.34)$$

Dans le domaine classiquement interdit, les solutions radiales s'expriment en termes d'exponentielles du module du moment quantique

$$s_{+,r_{wkb}}^N(r, E) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{N(E, r_{wkb})}{\sqrt{|\kappa(r, E)|}} \exp + \int_{r_{wkb}(E)}^r |\kappa(r', E)| dr' \quad (3.35)$$

$$s_{-,r_{wkb}}^N(r, E) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{N(E, r_{wkb})}{\sqrt{|\kappa(r, E)|}} \exp - \int_{r_{wkb}(E)}^r |\kappa(r', E)| dr' \quad (3.36)$$

Les conditions initiales pour leur intégration numérique découlent immédiatement de leur définition

$$s_{\pm, r_{wkb}}(r_{wkb}, E) = \frac{1}{\sqrt{|\kappa(r_{wkb}, E)|}} \quad (3.37)$$

$$s_{\pm, r_{wkb}}(r_{wkb} + \delta r, E) = \frac{1}{\sqrt{|\kappa(r_{wkb}, E)|}} \exp \pm \int_{r_{wkb}}^{r_{wkb} + \delta r} |\kappa(r_{wkb}, E)| dr \quad (3.38)$$

$$\approx \frac{1}{\sqrt{|\kappa(r_{wkb}, E)|}} \exp \pm (|\kappa(r_{wkb}, E)| \delta r) \quad (3.39)$$

Le moment quantique $\kappa(r, E)$ est estimé par le développement WKB à l'ordre 3 (eq. 3.17) en un point $r = r_{wkb}$ minimisant les corrections d'ordre 2 (et 3). δr représente une très petite distance radiale.

remarque:

Ces solutions sont reliées aux fonctions précédentes s_0 , c_0 et s_∞ (eq. 2.32 à 2.36) par

$$s_0(r, E) = \frac{W_{r_{wkb}}^{+1}(E)s_{+,r_{wkb}}(r, E) - W_{r_{wkb}}^{-1}(E)s_{-,r_{wkb}}(r, E)}{2i^{1/2}} \quad (3.40)$$

$$c_0(r, E) = \frac{W_{r_{wkb}}^{+1}(E)s_{+,r_{wkb}}(r, E) + W_{r_{wkb}}^{-1}(E)s_{-,r_{wkb}}(r, E)}{2i^{-1/2}} \quad (3.41)$$

$$s_\infty(r, E) = \cos \beta(E)s_0(r, E) - \sin \beta(E)c_0(r, E) \quad (3.42)$$

$$\begin{aligned} &= s_{-,r_{wkb}}^N(r, E) [-i \cos \beta(E) + \sin \beta(E)] \frac{-\sqrt{i}}{2W_{r_{wkb}}} + \\ & s_{+,r_{wkb}}^N(r, E) [-i \cos \beta(E) - \sin \beta(E)] \frac{\sqrt{i}W_{r_{wkb}}}{2} \end{aligned} \quad (3.43)$$

avec

$$W_{r_{wkb}}(E) \stackrel{déf}{=} \exp \int_0^{r_{wkb}} |\kappa(r, E)| dr \quad (3.44)$$

Le terme croissant de s_∞ dans (eq. 3.43) ne disparaît pas lorsque la phase accumulée β est réelle. Ainsi, contrairement à $s_{-,r_{wkb}}$, s_∞ diverge et n'est, pour cette raison, pas physiquement acceptable.

$s_{+,r_{wkb}}$ et $s_{-,r_{wkb}}$ interviennent dans les relations remarquables suivantes

$$W[s_{+,r_{wkb}}, s_{-,r_{wkb}}] = 1 \quad (3.45)$$

$$s_{+,r_{wkb}}(r_{wkb}, E) = s_{+,r_{wkb}}(r_{wkb}, E) = |\kappa(r_{wkb}, E)|^{-1/2} \quad (3.46)$$

$$\frac{\partial \ln s_\pm(r, E)}{\partial r} = \pm |\kappa(r, E)|, \text{ en } r = r_{wkb} \quad (3.47)$$

$$(3.48)$$

$s_{+,r_{wkb}}$ et $s_{-,r_{wkb}}$ sont égales en $r = r_{wkb}$ et sont toujours linéairement indépendantes comme l'indique leur wronskien.

Les calculs ab-initio dans le cœur fournissent les dérivées logarithmiques $-b(E)$ et la fonction d'onde à la limite du cœur. Les solutions sont physiquement acceptables lorsque les solutions à l'intérieur du cœur peuvent être reliées aux solutions à l'extérieur. Cette condition prend dans notre cas la forme

$$-b(E) = -|\kappa(r_0, E)| \quad (3.49)$$

3.3.2 Déphasage dans les Voies Tunnel

Comportement des déphasages, illustration par le problème à une voie pour un potentiel coulombien-centrifuge.

Afin de mieux se représenter le problème des voies tunnel, écrivons sous forme phase-amplitude la fonction radiale pour un système ne comportant qu'une voie (eq. 2.87)

$$\Psi(r \geq r_0, E) = \alpha(r, E) \sin[\varphi(r, E) + \delta(E)] \quad (3.50)$$

Nous avons besoin de la valeur asymptotique $\beta(E) = \varphi(r \sim \infty, E)$ de la phase radiale pour imposer les conditions aux limites à longue portée (eq. 2.112). La phase $\varphi(r, E)$ apporte l'effet de phase du potentiel radial, la phase $\delta(E) = \pi\mu(E)$ celui du reste du système. Cette séparation de la phase globale en deux termes dont un indépendant de r , est rendue possible par la portée limitée r_0 des interactions de cœur. Dans les «voies tunnel», le déphasage β peut devenir négatif (eq. 3.28) c'est à dire répulsif. Dans le cas du potentiel coulombien-centrifuge la contribution négative est apportée par le terme centrifuge. Cela implique clairement que la solution Ψ n'oscille plus hors du cœur. Cependant, elle possède une queue évanescence en dehors du cœur et donc une certaine probabilité de présence qui n'est pas nécessairement négligeable. S'il existe un état à l'énergie considérée, cette évanescence se prolonge dans le cœur (ou dans d'autres voies si le système en comporte plusieurs).

A la limite des énergies infiniment négatives, on peut prévoir le comportement du déphasage asymptotique total:

- (i) Aucune fonction d'onde ne peut osciller à une énergie infiniment négative en absence de pôle attractif d'ordre strictement supérieur à 1 des potentiels d'interaction. Ceci se traduit par

$$\lim_{E \rightarrow -\infty} [\beta(E) + \delta(E)] = 0^+ \quad (3.51)$$

- (ii) La phase croît avec l'énergie puisque dans le cas contraire sa dérivée énergétique qui correspond à un temps de diffusion (§ 4.2) serait négative, ce qui contredirait le principe d'action et de réaction

$$\frac{\partial [\beta(E) + \delta(E)]}{\partial E} > 0 \quad (3.52)$$

Le principe d'action et de réaction n'est pas nécessairement violé lorsque l'une des deux phases est décroissante.

Dans le cas d'un potentiel externe coulombien-centrifuge, il existe pour la phase accumulée asymptotique l'expression analytique (eq. 3.26)

$$\beta(E) = \pi[\nu(E) - l]$$

Les états liés apparaissent lorsque la phase totale divisée par π est un entier n strictement positif

$$\beta(E_n) + \delta(E_n) = n\pi \quad (3.53)$$

Ainsi, il peut apparaître des états liés pour $\beta(E) < \pi$. La figure (fig. 3.4) illustre le comportement des déphasages β et δ séparés et réunis en fonction du nombre quantique effectif ν dans le cas du potentiel coulombien-centrifuge avec un nombre quantique orbital $l = 2$, $\delta = 3\pi/4$ en dehors du cœur. Pour $\nu(E)$ petit le déphasage de cœur doit pouvoir varier de sorte que les conditions (eq. 3.51 et 3.52) soient satisfaites.

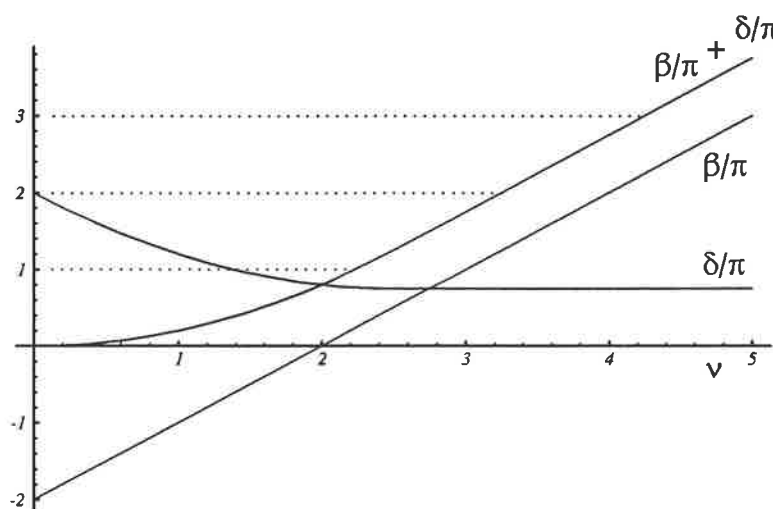


FIG. 3.4 – Voie tunnel - comportement de la phase accumulée asymptotique coulombienne $\beta(E)$ et déphasage de cœur associé $\delta(E)$ pour un système à une voie. Les états liés apparaissent lorsque la somme est un entier strictement positif.

Pour $\beta < \pi$, le déphasage de cœur décroît de manière à annuler toute oscillation de la fonction d'onde lorsque l'énergie tend vers $-\infty$ ($\nu \sim 0$). Le premier état lié ne possède qu'une queue évanescence dans la voie isolée, puisqu'à cette énergie $\beta \approx \pi/4$. Dans le cas d'un système comportant plusieurs voies, plusieurs déphasages de cœur interviennent, cependant on pourra conserver dans chaque voie le comportement de la phase β .

Lorsque dans une voie, l'énergie devient inférieure à celle du premier état convergent dans la voie isolée, il peut exister un état lié du système complet. La notion de voie persiste

tant que la fonction d'onde de cet état possède une valeur appréciable hors du cœur, bien que son comportement devienne évanescant. Pour ces raisons la voie est dite «tunnel». Elle devient successivement fermée puis ouverte lorsque l'énergie augmente.

Interpolation des déphasages β des potentiels non coulombiens de voies tunnels

Les potentiels non coulombiens pose un problème supplémentaire puisque leurs déphasages ne sont généralement pas connus analytiquement. De plus nous ne pouvons plus utiliser le développement WKB pour normaliser les solutions de bases et ainsi fixer la phase accumulée β par la formule (eq. 3.16).

Lorsque l'énergie devient infiniment basse, la phase accumulée ne dépend plus que du pôle d'ordre 2 dans le cas coulombien centrifuge, il doit en être de même pour les potentiels utilisés en théorie du défaut quantique qui partagent avec les potentiels coulombiens leurs pôles.

$$\lim_{E \rightarrow -\infty} \beta_j(E) = -l\pi \quad (3.54)$$

$$\lim_{E \rightarrow -\infty} \beta'_j(E) = 0 \quad (3.55)$$

Il est donc possible d'interpoler β depuis une énergie E_B correspondant à un nombre quantique effectif ν_B jusqu'à la limite $E \sim -\infty$ correspondant à $\nu = 0$. La variable ν présente sur E l'avantage de varier dans un intervalle fini $[0, \nu_B]$ dans le domaine des très basses énergies. De plus, β est une fonction linéaire de ν dans le cas d'un potentiel coulombien-centrifuge. L'interpolation revient à déterminer les trois paramètres l , b_B et V_B^∞ fixant la phase accumulée d'un potentiel coulombien-centrifuge respectant la continuité de $\beta(E)$ et $\beta'(E)$ en ν_B et la limite en $\nu = 0$ (eq. 3.54)

$$l = -1/2 + \sqrt{1/4 + a_2} \quad (3.56)$$

$$V_B^\infty = \left[\frac{2\beta'(E_B)}{E_B} \right]^{2/3} + E_B \quad (3.57)$$

$$b_B = [\beta'(E_B) + l] \sqrt{V_\infty - E_B} \quad (3.58)$$

où a_2/r^2 représente le pôle d'ordre deux du potentiel. Le déphasage accumulé sera estimé aux très basses énergies par (eq. 3.26).

On améliore cette interpolation en choisissant une valeur de l'énergie E_B respectant au mieux la limite $\beta'(\infty)$ (eq. 3.55). Ainsi, on évite dans une certaine mesure la propagation des ondulations résiduelles des basses énergies aux très basses.

Notre interpolation à l'aide des caractéristiques coulombiennes-centrifuges devient exacte (aux variations numériques près) lorsque le potentiel des voies se trouve être justement coulombien-centrifuge. Dans les autres situations, l'énergie est assez basse pour considérer l'influence des pôles (coulombiens-centrifuges) prédominante et l'interpolation raisonnable.

3.4 Etats de Basses Energie - Conclusion

Les états de basse énergie posent un problème particulier lorsque l'on souhaite généraliser la théorie du défaut quantique à des potentiels non coulombiens. Encore plus bas en énergie, apparaît le problème spécifique des voies tunnel. Ces voies interviennent dans la position des états liés ou quasi-liés ainsi que dans la durée de la diffusion. Nous avons proposé notre méthode pour traiter ces situations et écrit un logiciel pour les applications. Notre réflexion sur les voies tunnel apporte une justification physique a-posteriori à leur incorporation lors de l'étude ab-initio des molécules CaF, BaF et KrH (M.Arif et Ch.Jungen [2] - Jungen, Arif et A.L.Roche [20]). Dans le cadre de ces calculs ab-initio, il n'était pas indispensable de respecter le comportement du déphasage β pour les énergies tunnel, seul le comportement du déphasage total importait (eq. 3.51 et 3.52), le raccordement des fonctions d'ondes aux limites du cœur s'adaptant au comportement du déphasage β .

Le travail que nous avons réalisé sur les états stationnaires, va maintenant être utilisé dans l'étude spatio-temporelle des états préionisés et prédissociés (Chap. 4 et 5).

Chapitre 4

THEORIE DU DEFAUT QUANTIQUE DEPENDANTE DU TEMPS: TDQDT

4.1 Introduction

Nous allons maintenant mettre à profit le formalisme phase-amplitude des systèmes comportant plusieurs voies pour représenter dans le temps les processus de photoionisation moléculaire. Nous allons dans un premier temps nous intéresser à la notion de délai (§ 4.2). Les délais correspondent à un temps de diffusion et sont définis comme la dérivée énergétique des diverses phases. Ils permettront de dégager un certain nombre d'interprétations ainsi que des prévisions concernant les sections efficaces dépendantes du temps pour la photoionisation rotationnelle de la molécule d'hydrogène dans un système simplifié à deux voies. Nous mettrons en évidence les effets de la quantification radiale sur les phases et les délais.

Le processus de photoionisation peut être formellement séparé en deux étapes: (i) l'excitation du système quantique par un champ électromagnétique faible, (ii) les processus de recombinaison dans chacune des voies ouvertes. Ces processus n'étant pas nécessairement bien séparés dans le temps. La dépendance radiale du processus de recombinaison est introduite par l'onde stationnaire de recombinaison Ψ_k^- construite (§ 2.9) à partir des solutions réelles en imposant les conditions aux limites dictées par le processus. Le processus de diffusion du photon sur la molécule sera représenté par l'amplitude complexe de diffusion du champ $c(\mathbf{t}, E)$, nous en détaillerons l'origine et nous familiariserons avec elle. Le processus de recombinaison de la molécule sera représenté à l'aide de l'onde stationnaire de recombinaison multipliée par le moment dipolaire associé D_k^- (§ 4.4.2).

L'évolution temporelle du processus incluant excitation et recombinaison est donnée par la fonction d'onde dépendante du temps et de l'espace (§ 4.4.1) construite par intégration sur l'énergie. Nous représenterons les flux et les paquets d'ondes associés à cette fonction.

4.2 Notion de Délai - Conséquences Temporelles de la Quantification

4.2.1 Equation de Schrödinger Dépendante du Temps

L'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t, E)}{\partial t} = H\Psi(t, E) \quad (4.1)$$

régit l'évolution de l'état $\Psi(t, E)$ d'un système isolé dont l'hamiltonien est H . Cette équation n'est pas déduite analytiquement mais postulée de manière à satisfaire trois principes de la mécanique quantique (Messiah [24]):

- (1) le principe de superposition linéaire: l'équation doit être linéaire et homogène
- (2) la connaissance de $\Psi(t, E)$ à un instant donné doit suffire à déterminer son évolution: l'équation différentielle doit être du premier ordre par rapport au temps
- (3) les prévisions de la mécanique quantique doivent tendre vers celles de la mécanique classique dans la limite de validité de celle-ci.

La solution formelle de cette équation est

$$\Psi(t, E) = \Psi(t_0, E)e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)H}, \quad \text{pour tout instant } t \text{ et } t_0. \quad (4.2)$$

où l'opérateur d'évolution $Exp[-i\hbar(t-t_0)H]$ est unitaire, assurant ainsi la conservation de la norme de la fonction d'onde au cours du temps. Cette condition d'unitarité, doit être respectée en mécanique quantique non relativiste. Elle peut être utilisée pour postuler l'équation de Schrödinger dépendante du temps.

Si $\Psi(t, E)$ est un état propre d'un hamiltonien H indépendant du temps, ayant pour valeur propre E , la solution est simplement

$$\Psi(t, E) = \Psi(t_0, E)e^{-iE(t-t_0)}, \quad \text{pour tout instant } t \text{ et } t_0. \quad (4.3)$$

en unités naturelles (u.n., voir eq. 4.2.3). Le système est alors déterminé à tout instant par la donnée de Ψ à un instant quelconque t_0 et d'un simple facteur de phase temporel. Ces états sont stationnaires dans le sens où, leur évolution donnée par un simple facteur de phase, ne dépend que de l'énergie et du temps: cette dépendance est arbitraire lorsqu'on ne considère qu'une seule énergie et le facteur de phase peut alors être omis. Il en est autrement lorsque l'hamiltonien dépend du temps, l'état du système au cours du temps peut alors être représenté par une superposition linéaire des états stationnaires. Cette superposition est appelée «paquets d'ondes»

$$\psi(t) = \int_E b(t, E)\Psi(t_0, E) \exp[-iE(t-t_0)] \quad (4.4)$$

\int_E : indique une sommation sur tous les états liés du système quantique additionnée d'une intégrale sur l'énergie des états du continuum.)

Les facteurs de phase temporels donnent alors lieu à des effets d'interférences pouvant se matérialiser par une localisation dans l'espace de la probabilité de présence $|\psi(t)|^2$.

Les solutions stationnaires (eq. 4.3) ne sont qu'une forme particulière des solutions temporelles (eq. 4.4) lorsque $b(t, E)$ est la distribution de Dirac de l'énergie centrée sur E . Dans bon nombre de situations physiques, $b(t, E)$ est une distribution possédant un maximum autour d'une certaine énergie E_{Max} dont le paquet d'ondes dépendra. La transformation de Fourier (eq. 4.4) permet de représenter l'état du système en fonction de la variable temps au lieu de la variable énergie E , cependant la notion d'énergie persiste paramétriquement dans E_{Max} , qui s'interprète classiquement comme l'énergie du paquet. Des états dont le comportement énergétique s'approche d'une distribution en peigne de Dirac, auront un comportement temporel partiellement périodique: ce sera le cas des états autoionisants. Il existe donc deux «types» d'énergie: E_{Max} qui intervient dans la représentation temporelle, et E énergie propre du système dans la représentation énergétique.

4.2.2 Argument de Phase Stationnaire - Position, Vitesse et Délai d'un Paquet d'Ondes

Le théorème d'Ehrenfest donne la loi d'évolution dans le temps des valeurs moyennes des coordonnées q et des moments conjugués p d'un système quantique. Il stipule que les équations d'évolution de ces valeurs moyennes sont formellement identiques aux équations de Hamilton de la Mécanique Classique, à ceci près que les grandeurs qui figurent dans chaque membre des équations classiques doivent être remplacées par leurs valeurs moyennes (Messiah [24] Chap VI). La notion de délai quantique nous renseigne sur l'évolution temporelle du système quantique. Cette notion est déduite d'un argument de phase stationnaire, autrement dit d'un principe d'extremum sur la phase. Les délais positifs (resp. négatifs) introduisent un retard (resp. une avance) dans le processus de diffusion. La mécanique classique, vers laquelle doit tendre la mécanique quantique dans le domaine de validité de celle-là, se déduit d'un principe d'extrémum de l'intégrale d'action (Landau [22]); de manière analogue, les délais quantiques doivent tendre vers les intervalles de temps de la mécanique classique dans les conditions de validité de celle-ci.

La présence du facteur de phase temporel dans l'intégrale (eq. 4.4) donne lieu à des effets d'interférences. Ces interférences seront constructives lorsque la phase totale de l'intégrant varie peu en énergie et destructives dans le cas contraire. Cet argument dit de phase stationnaire permet de situer les maxima \mathfrak{R}_G des paquets d'ondes à chaque instant lorsque ces maxima sont assez prononcés: lorsque $|b(t, E)|$ est une distribution possédant un pic en l'énergie E_{Max} , le paquet d'ondes résultant possédera lui aussi un pic situé en un point de l'espace donné par

$$\frac{\partial \theta(t, \vec{\mathfrak{R}}, E) - Et}{\partial E} \Big|_{\vec{\mathfrak{R}} = \vec{\mathfrak{R}}_G(t)} = 0 \quad \longrightarrow \quad \vec{\mathfrak{R}}_G(t) \quad \text{et} \quad \vec{\mathfrak{V}}_G(t) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{d\vec{\mathfrak{R}}_G(t)}{dt}$$

avec $\theta(t, \vec{\mathfrak{R}}, E) \stackrel{\text{déf}}{=} \text{Arg}[b(t, E)\Psi(t_0, E)]$ (4.5)

- $\vec{\mathfrak{R}}_G(t)$ position du pic du paquet d'ondes,
- $\vec{\mathfrak{V}}_G(t)$ vitesse de groupe du paquet d'ondes,
- $\vec{\mathfrak{R}}(t)$ ensemble des variables d'espace dont dépend Ψ ,
- $-Et$ phase d'évolution temporelle,
- $\theta(t, \vec{\mathfrak{R}}, E)$ phase totale sans l'évolution temporelle $-Et$.

Il peut être intéressant au point de vue de l'interprétation d'écrire la phase $\theta(t, \vec{\mathfrak{R}}, E)$ comme la somme de plusieurs déphasages.

$$\theta(t, \vec{\mathfrak{R}}, E) = \sum_{p=1}^P \theta_p(t, \vec{\mathfrak{R}}, E) \quad (4.6)$$

A chaque terme de $\theta(t, \vec{\mathfrak{R}}, E)$ on pourra faire correspondre un délai $\mathfrak{D}(t, \vec{\mathfrak{R}}, E)$, le délai correspondant à toute somme de déphasages étant égal à la somme des délais de chacun des déphasages (eq. 4.5)

$$\mathfrak{D}(t, \vec{\mathfrak{R}}, E) = \sum_{p=1}^P \mathfrak{D}_p^\theta(t, \vec{\mathfrak{R}}, E) \quad (4.7)$$

$$\text{avec } \mathfrak{D}^\theta(t, \vec{\mathfrak{R}}, E) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\partial \theta(t, \vec{\mathfrak{R}}, E)}{\partial E} \quad (4.8)$$

$$\mathfrak{D}_p^\theta(t, \vec{\mathfrak{R}}, E) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\partial \theta_p(t, \vec{\mathfrak{R}}, E)}{\partial E} \quad (4.9)$$

Le délai associé à la phase accumulée asymptotique coulombienne-centrifuge s'exprime par (eq. 2.93)

$$\mathfrak{D}_j^\beta(E) = \frac{\pi}{2} \left(\frac{\beta_j(E)}{\pi} - l \right)^3, \quad j \text{ voie fermée} \quad (4.10)$$

Par leur définition algébrique (eq. 4.8), les délais sont des fonctions bi-linéaires des phases. Ainsi, les mêmes opérations qui donnent naissance aux diverses matrices de diffusion réaction ou autres à partir des déphasages, donnent naissance à des matrices de temps de diffusion à partir des délais (Smith [32]).

La notion d'énergie propre, ainsi que celle de délai est définie rigoureusement dans le cadre de la mécanique quantique stationnaire. On sort de ce cadre pour entrer dans celui de la mécanique quantique dépendante du temps par une intégrale sur les énergies stationnaires. La fonction d'onde résultant de cette transformation de Fourier ne dépend plus explicitement des énergies stationnaires. Cependant, l'intégrale introduit une dépendance énergétique nouvelle reliée à l'excitation, et transforme les délais stationnaires en temps de parcours des paquets d'ondes, sous certaines conditions concernant en particulier la localisation des paquets d'ondes. On pourra suivre au cours du temps, par exemple le maximum d'un paquet

d'ondes produit par une impulsion laser dont le profil énergétique possède un maximum bien prononcé à l'énergie E_M au dessous du niveau inférieur, grâce aux délais utilisés comme fonctions de E_M . Plus rigoureusement, on devrait également tenir compte du moment dipolaire de transition pour choisir l'énergie. En théorie de diffusion, on parvient à séparer l'effet de différents potentiels grâce à la notion de déphasage. En théorie du défaut quantique appliquée à un simple système à une voie, le déphasage β du potentiel radial s'additionne avec celui δ des interactions de cœur pour donner une phase globale. De même les délais, dérivées énergétiques des déphasages, s'ajoutent pour donner la durée du processus complet. En raison de leur propriété d'additivité, les délais ne peuvent donc généralement pas être confondus avec le temps d'une horloge externe.

4.2.3 Unités de Temps - Correspondance Energie-Temps

Nous dirons d'un temps homogène à l'inverse d'une variation d'énergie exprimée en unités naturelles [u.n.] qu'il est lui-même exprimé en unités naturelles de temps. La conversion en unités usuelles est donnée par

$$t = t_{[u.n.]} \frac{1}{2\pi c R_{SQ}} \quad (4.11)$$

où R_{SQ} est la constante de Rydberg du système quantique (SQ), c la vitesse de la lumière. Ainsi, pour la molécule d'hydrogène, les temps en pico-secondes sont données par

$$\begin{aligned} t_{[p.s.]} &= 0.00004839087 t_{[u.n.]} \text{ pour } H_2 \\ \text{avec } R_{H_2} &= 109707.42 [cm^{-1}] \end{aligned} \quad (4.12)$$

Les largeurs spectrales à mi-hauteur Γ , sont reliées aux largeurs temporelles τ à mi-hauteur par

$$\begin{aligned} \Gamma \tau &= \hbar \mathfrak{P} \\ \Gamma_{[u.n.]} \tau_{[u.n.]} &= \mathfrak{P} \\ \Gamma_{[u.n.]} \tau &= \mathfrak{P}/(2\pi c R_{SQ}) \\ \Gamma_{[u.n.]} \tau_{[p.s.]} &= 0.00004839087 \mathfrak{P} \text{ pour } H_2 \\ \Gamma_{[cm^{-1}]} \tau_{[p.s.]} &= 5.3088375 \mathfrak{P} \text{ pour } H_2 \\ \mathfrak{P} &= 1 \text{ si les profils sont lorentziens} \\ &= 8 \ln 2 \text{ si les profils sont gaussiens} \end{aligned} \quad (4.13)$$

4.2.4 Délai et Approximation Adiabatique

Le délai associé à une phase linéaire en énergie est indépendant de l'énergie. Celui d'une phase indépendante de l'énergie est nul. Les matrices d'interaction à courte portée sont souvent des fonctions lisses en énergies, en particulier les défauts quantiques et donc les déphasages de cœur peuvent souvent être pris indépendants de l'énergie. Ceci implique l'annulation

des délais dans le cœur, équivalente à l'approximation adiabatique qui revient classiquement à négliger dans un premier temps près du cœur la vitesse des noyaux devant celle des électrons. Dans ce cas, une base adiabatique diagonalise les matrices d'interaction à courte portée (§ 2.7.2).

4.2.5 Conséquences Temporelles de la Quantification

La notion de délai permet d'accéder aux effets temporels du comportement énergétique des différents déphasages intervenant en TDQM. Nous allons décrire qualitativement ces effets à partir des courbes des phases et coefficients A^{CS} pour un système à deux voies dans un domaine d'énergie situé entre les deux seuils d'ionisation: seule une voie est ouverte.

Réécrivons pour un système à deux voies: une voie ouverte 1 et une fermée 2, la solution (eq. 2.43)

$$|\Psi_\rho(r \geq r_0, E)\rangle = \frac{1}{r\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^2 |\Psi_i^{\text{CS}}(r, E)\rangle A_{i,\rho}^{\text{CS}}(E)$$

Les coefficients $A_{i,\rho}^{\text{CS}}(E)$ apparaissent comme des amplitudes de probabilité de la voie i dans la solution ρ à l'énergie E . Ces coefficients sont issus de l'application des conditions aux limites unifiées (eq. 2.112), ils permettent d'obtenir les déphasages de cœur multivoies $\phi_{j,\rho}(E)$ par (eq. 2.102) ou (eq. 2.104). Nous allons montrer (fig. 4.1 et 4.2) les conséquences des conditions aux limites sur le comportement énergétique de ces grandeurs.

Figures (fig. 4.1 et 4.2)

- Les discontinuités des phases sont imputables à l'inversion de la fonction tangente (eq. 2.102). Elles n'ont pas d'incidence sur les fonctions d'onde que nous utilisons car elles interviennent dans des arguments de fonctions trigonométriques (§ 2.8). Par contre la dérivée énergétique de ces phases qui correspond à un délai (eq. 4.5) est bien continue comme le confirme leur graphe.
- A la distance de $r = 7000$ u.n., le délai $\mathcal{D}_{j=2}^\alpha(r, E)$ dans la voie ouverte diminue régulièrement lorsque l'énergie totale et donc l'énergie cinétique augmente: ce comportement est nécessaire pour que la mécanique classique puisse tendre dans certaines conditions vers la mécanique classique (l'intervalle de temps mis par une particule classique pour parcourir une même distance diminuant lorsque son énergie cinétique augmente). Dans la voie fermée, le délai $\mathcal{D}_{j=2}^\beta(E)$ croît avec l'énergie comme le cube de la phase accumulée asymptotique ou du nombre quantique principal (eq. 4.10). Il diverge lorsque l'énergie tend vers le seuil d'ionisation du potentiel coulombien. Cette divergence, qui correspond à une divergence de la périodicité des états de Rydberg, établit une continuité entre les états liés et ceux du continuum: les états du continuum peuvent être considérés comme des états liés de période infinie. Cette divergence explique aussi, du moins en partie, la grande durée de vie des états de Rydberg très excités: lorsque l'énergie augmente, les résonances des séries de Rydberg s'affinent et se rapprochent,

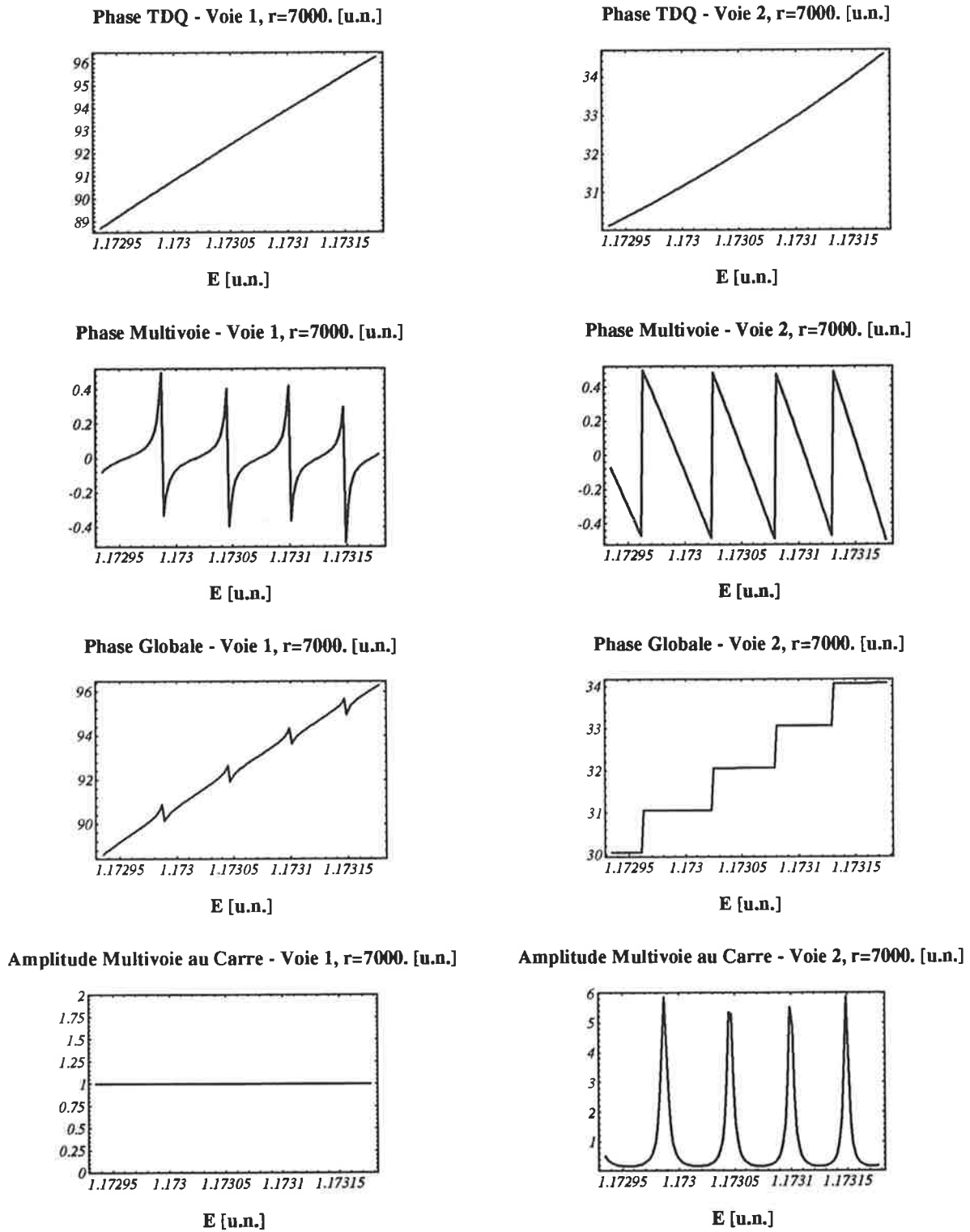


FIG. 4.1 - Phases et Amplitudes Quantifiées pour 2 voies. De haut en bas: 1) déphasage φ_j/π du potentiel TDQ $V_j(r)$, $j = 1, 2$. (eq. 2.30), 2) déphasage de cœur $\phi_{j,\rho}/\pi$, 3) phase globale $(\varphi_j + \phi_{j,\rho})/\pi$, 4) carré du facteur d'amplitude $\mathbb{T}_{j,\rho}$.

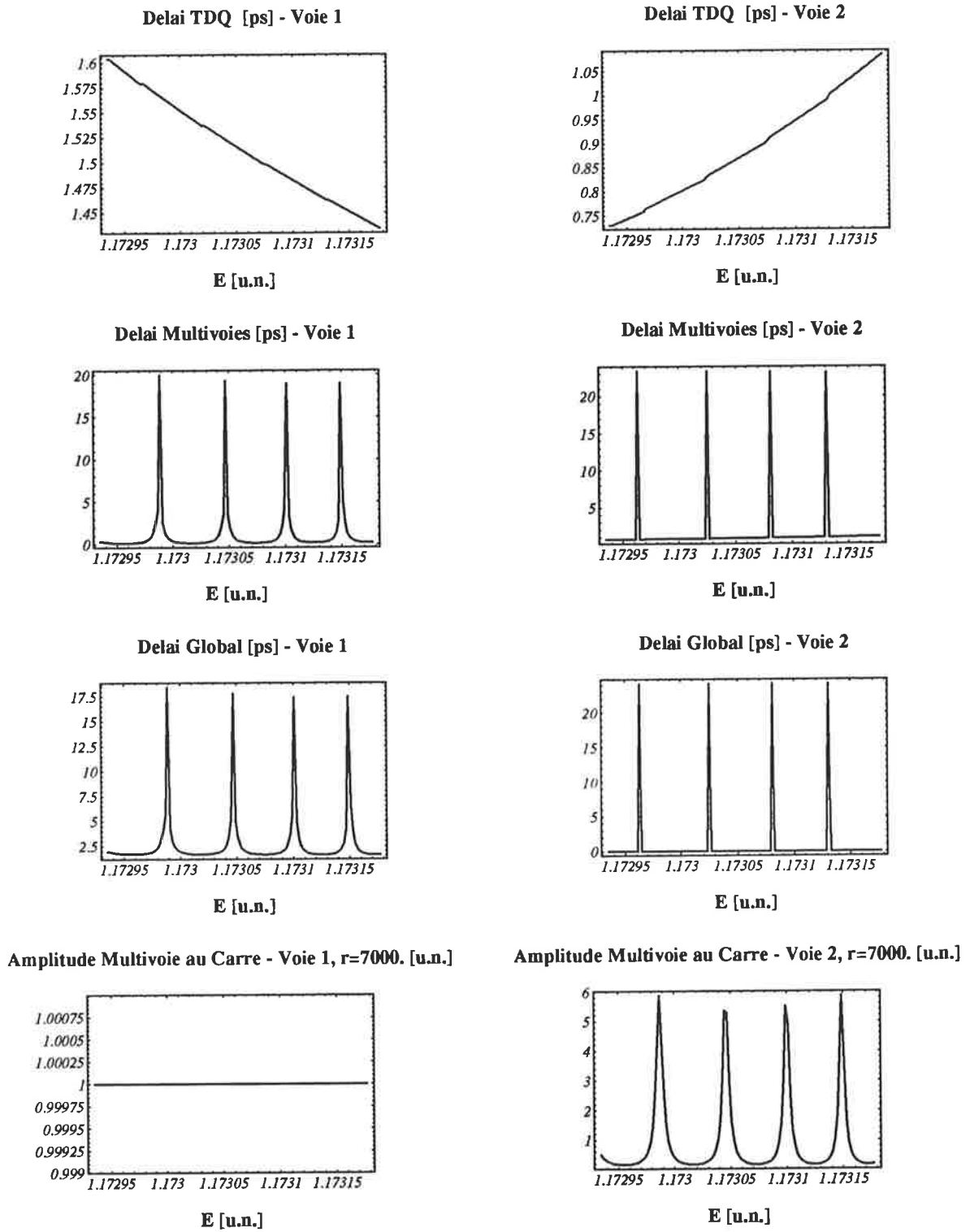


FIG. 4.2 – Délais et Amplitudes Quantifiées pour 2 voies. De haut en bas: 1) délai \mathcal{D}_j^φ du potentiel TDQ $V_j(r)$, $j = 1, 2$. (eq. 2.30), 2) délai de cœur $\mathcal{D}_{j,\rho}^\phi$, 3) délai global $\mathcal{D}_j^\varphi + \mathcal{D}_{j,\rho}^\phi$, 4) carré du facteur d'amplitude $\mathbb{T}_{j,\rho}$.

les dérivées énergétiques et donc les délais augmentent ainsi que les durées de vie, la contraction énergétique se traduit par une dilatation temporelle.

- Les discontinuités de la phase globale de la voie fermée peuvent être considérées comme un artifice lié à l’approche en voies séparées: le déphasage de cœur $\phi_{j=2}$ dans la voie fermée doit être tel que la phase asymptotique globale est une fonction escalier qui élimine dans la solution (eq. 2.87) l’effet des divergences de l’amplitude $\alpha_j = 2$. Chaque palier indique le nombre de nœuds d’un état autoionisant qui lui correspond: on peut placer chacun des pics d’amplitude (fig. 4.1 en bas à droite) sur une des marches de la phase globale quantifiée (fig. 4.1 3^e ligne à droite). On peut exprimer la quantification en termes temporels: le délai $\mathcal{D}_{j=2}^\phi$ (fig. 4.2 3^e ligne à gauche) doit être tel que le délai globale de la voie fermée soit la dérivée d’une fonction marche, soit, un peigne de Dirac. Ces discontinuités n’en provoquent heureusement pas sur les fonctions d’onde elles-mêmes. Au contraire, intervenant en tant qu’arguments de fonctions trigonométriques, elles permettent de décrire de façon continue les résonances d’autoionisation (fig. 4.1 en bas à droite) tout en assurant la convergence parfaite des états liés; le carré du facteur d’amplitude $\mathbb{T}_{j=2,\rho=1}$ de la voie fermée fournit une représentation «spectrale» individuelle des états autoionisants, à chaque solution sont associées les notions d’énergie, de largeur, de profil, chaque raie est associée à une phase globale asymptotique multiple de π (fig. 4.1 3^e ligne à droite).
- Dans la voie ouverte le carré du facteur d’amplitude $\mathbb{T}_{j=1,\rho=1}$ se confond avec la matrice $T_{j=1,\rho=1}$. Dans notre exemple une seule voie est ouverte, ces matrices sont donc réduites à un unique élément; de plus, puisque T est unitaire et réelle, cet élément est nécessairement égal à ± 1 .
- Dans la voie ouverte, le délai $\mathcal{D}_{j,\rho}^\phi(E)$ augmente brutalement aux énergies où l’on peut observer une brusque croissance de la phase, énergies coïncidant avec une résonance d’autoionisation de $\mathbb{T}_{j=2,\rho=1}$. Le délai devient beaucoup trop grand pour s’interpréter comme un temps d’interaction avec le cœur, d’autant plus que dans notre exemple l’interaction de cœur étant indépendante de l’énergie, le délai associé est nul. Ces brusques résonances du délai correspondent donc à des récurrences dans la voie fermée. On peut les construire à l’aide d’une série entière infinie du double délai $\mathcal{D}_{j=2}^\beta$ modulé par les amplitudes $\mathbb{T}_{j=2,\rho=1}$ (cela revient à dériver par rapport à l’énergie l’équation (eq. 4.50) qui devient scalaire pour ce système à 2 voies).

4.3 Interaction avec un Champ Electrique

L’excitation d’un système quantique neutre par un champ électromagnétique est traitée dans un modèle où le champ intervient classiquement. On utilise l’approximation dipolaire électrique en champ faible. Le champ électrique est supposé être correctement décrit par une impulsion gaussienne de lumière cohérente de durée arbitraire. Le système quantique sera décrit à tout instant y compris pendant son interaction avec

l'impulsion du champ (Shapiro[23]).

La description de l'interaction entre un système quantique (Syst. Q.), par exemple une molécule ou un atome, et un champ électromagnétique externe, sera traitée dans le cadre du modèle dit semi-classique dans lequel le champ traité classiquement est régi par les équations de Maxwell. On utilise de plus l'approximation dipolaire électrique qui revient à négliger toute variation spatiale du champ dans l'espace occupé par le Syst. Q. (l'extension spatiale du Syst. Q. doit être petite devant la longueur d'onde du champ). Dans le cas d'un atome ou d'une molécule, le Syst. Q. est globalement neutre et par conséquent il n'apparaît pas dans l'hamiltonien total de termes associés au mouvement d'ensemble du Syst. Q. . Les termes d'interaction des moments magnétiques de spin avec le champ magnétique externe du même ordre de grandeur que certains termes négligés dans l'approximation dipolaire électrique sont eux aussi négligés. L'équation de Schrödinger dépendante du temps peut alors s'écrire (Cohen-Tannoudji et al. [6], Complément A4 eq. 8)

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = [H + W(t)]\psi(t) \text{ avec } W(t) = -\vec{d} \cdot \vec{E}_{\perp}(0, t) \quad (4.14)$$

- H représente le hamiltonien du système quantique en absence de champ,
- $W(t)$ le terme d'interaction du système avec le champ
- \vec{E}_{\perp} la composante transverse du champ électrique
- \vec{d} le moment dipolaire de la distribution de charge par rapport à l'origine

$$\vec{d} = \sum_{\alpha} q_{\alpha} \vec{r}_{\alpha} \quad (4.15)$$

Le champ électrique peut être représenté par une intégrale de différents modes (Cohen-Tannoudji et al. [6], Chapitre I eq. C.19)

$$\vec{E}_{\perp}(Z, t) = i \int_0^{\infty} d\omega \sum_{\hat{\epsilon}} \{ \hat{\epsilon} \epsilon(\omega) \exp[i\omega(Z/c - t)] + c.c. \} \quad (4.16)$$

- Z la projection du centre de masse du Syst. Q. sur l'axe de propagation de la lumière,
- c la vitesse de la lumière dans le vide,
- ω la fréquence de chaque mode,
- $\epsilon(\omega)$ son amplitude généralement complexe,
- $\hat{\epsilon}$ sa polarisation,

La présence du terme conjugué complexe (c.c.) nous assure du caractère réel du champ.

L'équation de Schrödinger (4.14) se résout en introduisant des solutions de la forme

$$\psi(t) = \sum_n \int_E b_n(t, E) \Psi_n(E) \exp[-iEt/\hbar] \quad (4.17)$$

- n : ensemble des nombres quantiques décrivant le système,
- $\Psi_n(E)$: fonction propre du hamiltonien stationnaire H pour une énergie propre E .

On suppose que le système se trouve avec certitude dans un état s bien avant le passage de l'impulsion laser. De plus, on ne considère que des champs suffisamment faibles pour que le dépeuplement de l'état initial puisse formellement être négligé

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} b_s(t, E) = 1 \quad \text{et} \quad \lim_{t \rightarrow -\infty} b_n(t, E) = 0 \quad (4.18)$$

$$b_s(t, E) \approx 1 \quad \text{quel que soit } t, n \neq s. \quad (4.19)$$

En champ faible, la probabilité pour qu'une molécule subisse une excitation est très petite, on négligera celle d'une double excitation.

En introduisant la solution (4.17) dans (4.14) on trouve après projection sur l'état initial Ψ_s

$$b_n(t, E) = -\frac{D_{ns}(E)}{\hbar} \left\{ \int_0^\infty d\omega \varepsilon(\omega) \exp[+i\omega Z/c] \int_{-\infty}^t dt' \exp[i(\omega_{ns} - \omega)t'] \right. \\ \left. + \int_{-\infty}^0 d\omega \varepsilon^*(\omega) \exp[-i\omega Z/c] \int_{-\infty}^t dt' \exp[i(\omega_{ns} + \omega)t'] \right\} \quad (4.20)$$

$$\text{avec } D_{ns}(E) \stackrel{\text{déf}}{=} \int_{\vec{\varepsilon}} \langle \Psi_n(E) | \vec{d} \cdot \hat{\varepsilon} | \Psi_s(E) \rangle \quad (4.21)$$

$$\text{et } \omega_{ns} \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{E_n - E_s}{\hbar} \quad (E_s : \text{énergie de l'état initial}) \quad (4.22)$$

L'intégrale temporelle du second (res. premier) des termes entre accolades de (4.20) s'annule après le passage de l'impulsion laser si $\omega_{ns} > 0$ (res. $\omega_{ns} < 0$) i.e. dans le cas de l'absorption (res. émission induite) comme le montre l'identité

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp[i(\omega_{ns} \pm \omega)t] = 2\pi\delta(\omega_{ns} \pm \omega) \quad (4.23)$$

Les deux processus inverses que sont l'absorption et l'émission induite sont donc présents dans $b_n(t, E)$. Ils peuvent être réunis sous une unique intégrale. Posons pour cela

$$\Delta \stackrel{\text{déf}}{=} \omega_{ns} \mp \omega \quad (4.24)$$

et intégrons temporellement à l'aide de

$$\int_{-T}^t dt' \exp[i(\omega_{ns} \mp \omega)t'] = \frac{\exp[i\Delta t] - \exp[-i\Delta T]}{i\Delta} \quad (4.25)$$

On se place de surcroît dans une situation physique où les amplitudes ε du champ sont des fonctions gaussiennes de l'énergie et peuvent être prises réelles (c'est le cas du rayonnement d'un laser à mode bloqué)

$$\varepsilon(\omega) = |\varepsilon_0| \exp[-\alpha^2(\omega_0 \mp \omega)^2] = |\varepsilon_0| \exp[-\alpha^2(\Delta - \Delta_0)^2] \quad (4.26)$$

- $\alpha \equiv \tau/(4\sqrt{\ln 2})$ où la durée τ est la largeur totale de l'impulsion laser à mi-hauteur,
- $\Delta_0 \equiv \omega_{ns} - \omega_0$ représente l'écart à la résonance de la pulsation centrale du laser.

On obtient une nouvelle forme de $b_n(t, E)$ dans laquelle la dépendance temporelle est contenue dans une unique intégrale

$$b_n(t, E) = -\frac{D_{ns}(E)}{\hbar} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} d\Delta \xi(\Delta) \frac{\exp[+i\Delta t]}{i\Delta} - \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\Delta \xi(\Delta) \frac{\exp[-i\Delta T]}{i\Delta} \right\} \quad (4.27)$$

$$\text{avec } \xi(\Delta) \stackrel{\text{déf}}{=} |\varepsilon_0| \exp[-\alpha^2(\Delta - \Delta_0)^2] \exp[i(\omega_{ns} - \Delta)Z/c] \quad (4.28)$$

On démontre au moyen d'un contour dans le plan complexe que la seconde intégrale est nulle. Il est intéressant d'isoler une intégrale $c(\mathbf{t}, E)$ particulière en raison de son indépendance vis-à-vis des paramètres moléculaires; nous l'appellerons «amplitude complexe d'excitation».

$$b_n(t, E) = -\frac{D_{ns}(E)}{\hbar} e^{i(\phi + \omega_{ns}Z/c)} c(\mathbf{t}, E) \quad (4.29)$$

$$\text{avec } c(\mathbf{t}, E) \stackrel{\text{déf}}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} d\Delta |\varepsilon(\omega)| \frac{\exp[i\Delta \mathbf{t}]}{i\Delta} \quad (4.30)$$

$$\mathbf{t} \stackrel{\text{déf}}{=} t - Z/c \quad (4.31)$$

L'instant où le centre de l'impulsion laser atteint la projection du centre de masse du système quantique fixe l'origine des temps \mathbf{t} .

4.3.1 Calcul de l'amplitude complexe d'excitation $c(\mathbf{t}, E)$ en champ faible gaussien

L'application au champ gaussien (4.26) donne

$$c(\mathbf{t}, E) = -i |\varepsilon_0| e^{-(\alpha\Delta_0)^2} e^{z^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\Delta}{\Delta} e^{-(\alpha\Delta-z)^2}$$

$$\text{avec } z \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \alpha\Delta_0 + i \frac{\mathbf{t}}{2\alpha} \quad (4.32)$$

On obtient l'int\u00e9grale par l'interm\u00e9diaire (par exemple) de la fonction erreur compl\u00e9mentaire ($erfc \equiv 1 - erf$) (Abramowitz et Stegun [1], eq. 7.1.4, 7.1.3, 7.1.11). Suivant le signe du temps \mathbf{t} , l'int\u00e9grale s'identifie \u00e0 deux fonctions qui ne se prolongent pas analytiquement l'une en l'autre.

$$-i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\Delta}{\Delta} e^{-(\alpha\Delta-z)^2} = -i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-x^2}}{x+z} dx = -\pi e^{-z^2} erfc(-iz), \quad \Im(z) > 0, \quad \Delta \equiv \frac{x-z}{\alpha}$$

$$-i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\Delta}{\Delta} e^{-(\alpha\Delta-z)^2} = -i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-x^2}}{x+z} dx = +\pi e^{-z^2} erfc(+iz), \quad \Im(z) < 0, \quad \Delta \equiv \frac{x+z}{\alpha}$$

$\Im(z)$ d\u00e9signe la partie imaginaire de z , partie de m\u00eame signe que celui de \mathbf{t} ; un changement de signe de z implique un renversement du temps. Nous allons montrer que l'une des solutions correspond avec son prolongement analytique \u00e0 l'\u00e9mission d'un photon, et l'autre inversement \u00e0 l'absorption. La fonction erreur erf (et par cons\u00e9quent nos int\u00e9grales) peut \u00eatre repr\u00e9sent\u00e9e par un d\u00e9veloppement en s\u00e9rie enti\u00e8re absolument convergent dans tout le plan complexe,

$$erf(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n z^{(2n+1)}}{n!(2n+1)}$$

$$|erf(z \equiv re^{i\phi})| \leq \frac{2}{\sqrt{\pi}} r \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|(-1)^n r^{(2n)}|}{n!(2n+1)} \leq \frac{2}{\sqrt{\pi}} r \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|[(ir)^2]^n|}{n!} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} r e^{-r^2}$$

qui nous permet de construire le prolongement analytique des deux solutions. La premi\u00e8re solution d\u00e9finie \u00e0 partir de la partie sup\u00e9rieure du plan complexe z , tend vers z\u00e9ro lorsque le temps \mathbf{t} tend vers $+\infty$ i.e. apr\u00e8s le passage de l'impulsion laser sur la mol\u00e9cule, son prolongement analytique tend vers une constante non nulle lorsque \mathbf{t} tend vers $-\infty$, ce qui correspondrait \u00e0 un d\u00e9peuplement de l'\u00e9tat final en contradiction avec les conditions initiales (4.18). Inversement le comportement de la seconde solution d\u00e9crit le processus souhait\u00e9 et correspond \u00e0 la formule (II.8) de Shapiro[23] si l'on en rectifie le signe global pour $\mathbf{t} < 0$.

Finalement on obtient l'amplitude complexe d'excitation en champ faible gaussien en terme de la fonction erreur compl\u00e9mentaire $erfc$

$$c(\mathbf{t}, E) = \pi |\varepsilon_0| e^{-(\alpha\Delta_0)^2} \operatorname{erfc} - \left[\frac{\mathbf{t}}{2\alpha} - i\alpha\Delta_0 \right] \quad (4.33)$$

Cette fonction (fig: 4.3) n'est reliée au Syst.Q. que par les énergies et la position de la molécule (implicite dans \mathbf{t}).

$c(\mathbf{t}, E)$ tend vers 0 hors résonance ($|\Delta_0| \gg 1/\alpha$) et avant le passage de l'impulsion laser sur le Syst.Q. ($\mathbf{t} \ll -\alpha$), la population des états excités est alors encore nulle. Le passage de l'impulsion sur la projection du centre du Syst.Q. a lieu à l'instant $\mathbf{t} = 0$ et à la résonance l'amplitude d'excitation atteint la moitié de sa valeur maximale $\pi|\varepsilon_0|$. Après le passage de l'impulsion, le module $|c(\mathbf{t}, E)|$ est maximal et indépendant du temps (fig. 4.4), sa dépendance énergétique est gaussienne.

$$\begin{aligned} \lim_{[\Delta_0 \rightarrow \pm\infty \text{ ou } \mathbf{t} \rightarrow -\infty]} c(\mathbf{t}, E) &= 0 \\ \lim_{\mathbf{t} \rightarrow +\infty} c(\mathbf{t}, E) &= 2\pi |\varepsilon_0| e^{-(\alpha\Delta_0)^2} \\ c(\mathbf{t} = 0, E = E_0) &= \pi |\varepsilon_0| \\ c(\mathbf{t} = \mp\tau, E = E_0) &\approx \pi |\varepsilon_0| \pm 1.0\% \\ \text{avec } \tau &\equiv 4\alpha\sqrt{\ln 2} \end{aligned} \quad (4.34)$$

La largeur temporelle gaussienne à mi-hauteur τ , coïncide avec la moitié du temps d'excitation lorsque l'on néglige les premiers ou derniers 1% du module de l'amplitude d'excitation.

La partie imaginaire de $c(\mathbf{t}, E)$ est nulle à la résonance $E = E_0$, elle tend vers zéro loin de la résonance, avant et après le passage de l'impulsion laser. Elle tend vers une fonction gaussienne de l'énergie après le passage de l'impulsion. Tant que l'argument de $c(\mathbf{t}, E)$ dépend de l'énergie, le champ modifie la vitesse du paquet d'onde qu'il est en train de créer. La dérivée énergétique de cet argument, non nul seulement pendant le passage de l'impulsion, apporte un délai additionnel aux délais propres au Syst. Q.. Ce délai apporté par le champ, contrairement aux délais propres au Syst. Q., ne dépend pas explicitement de l'espace; de plus il est le même dans toutes les voies.

Sur les figures (5) et (6) apparaissent des pics dûs à l'inversion de la fonction tangente pour obtenir l'argument de c . Ces pics visualisent la zone de résonance hors de laquelle c s'annule. Dans cette zone (figure (5)), le délai $\partial c(\mathbf{t}, E)/\partial E$ est d'abord négatif c'est à dire contraire à la propagation: le champ a donc pour effet d'accumuler, pendant l'excitation, la probabilité de présence: de localiser initialement les paquets d'ondes électroniques. Ce délai de retenue, s'annule après le passage de l'impulsion ce qui libère les paquets d'ondes formés. La dérivée énergétique de la phase temporelle totale $\partial(E\mathbf{t})/\partial E$ (figure (6)) s'annule hors du domaine d'excitation, c'est à dire hors résonance ou, ou et, avant le passage de l'impulsion laser.

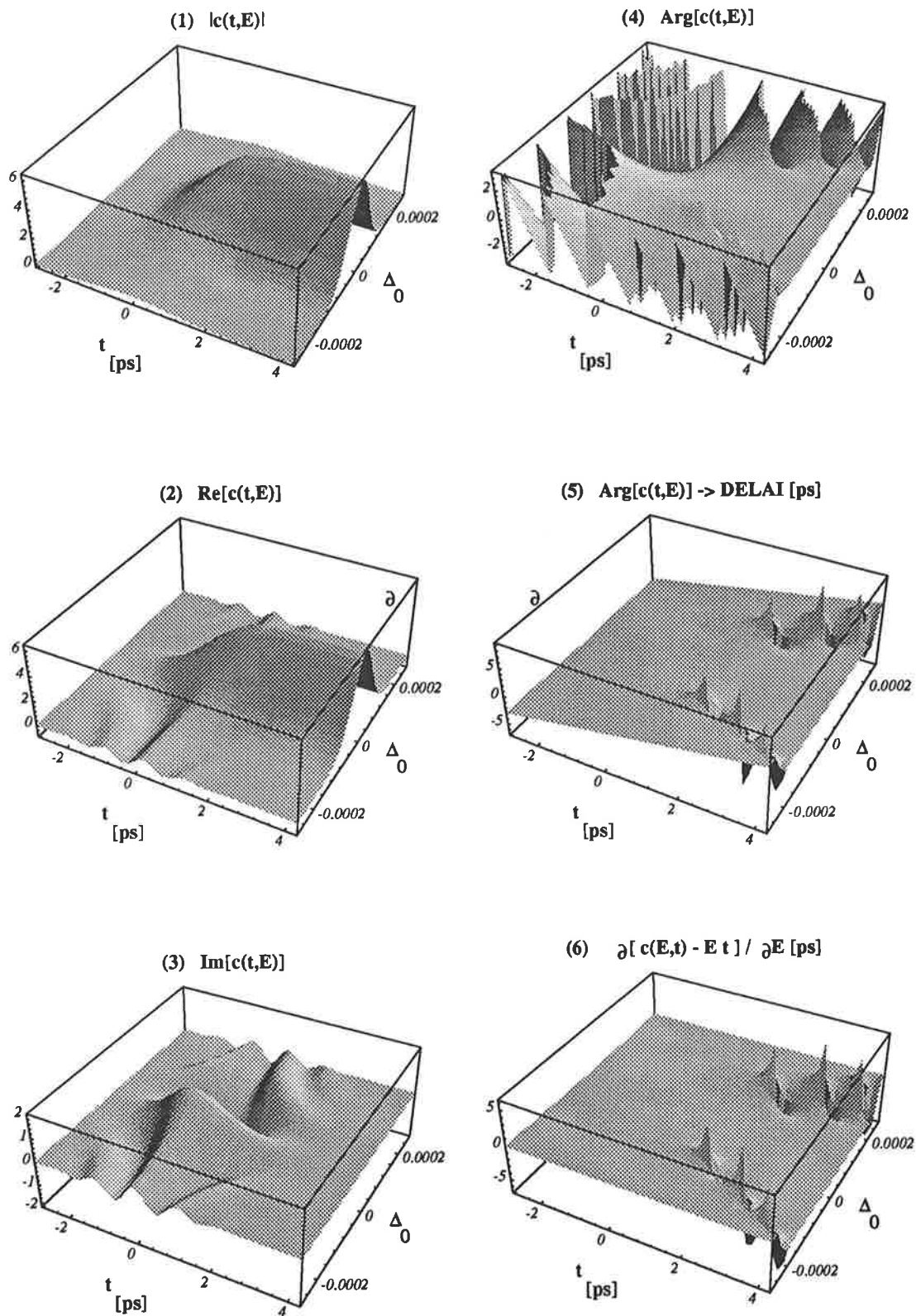


FIG. 4.3 – Amplitude et délai d'excitation en champ faible gaussien: (1) module, (2) partie réelle, (3) imaginaire, (4) argument, (5) délai $\partial c(t, E) / \partial E$, (6) $\partial [c(t, E) - Et] / \partial E$, en fonction du temps t et de l'écart à la résonance Δ_0 , pour $\alpha = 0.71888[\text{ps}]$ et $|\epsilon_0| = 1$. Temps et délais sont exprimés en picosecondes [ps].

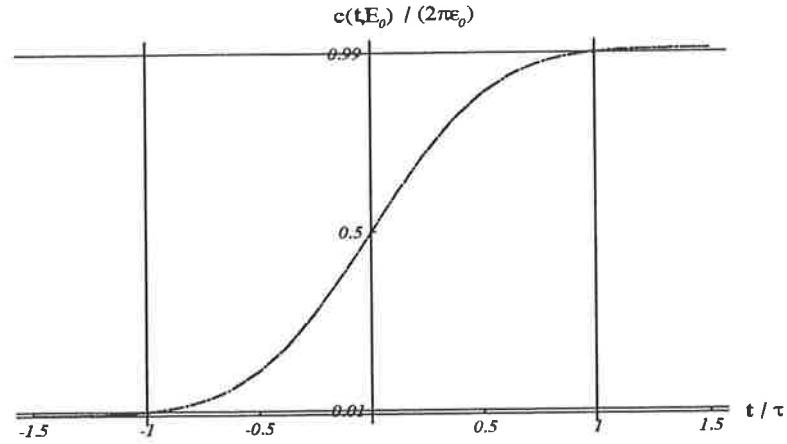


FIG. 4.4 – Module $|c(t, E)|$ de l'amplitude complexe d'excitation à la résonance $E = E_0$.

4.3.2 Paquets d'Ondes Excités

Les paquets d'ondes excités prennent finalement la forme

$$\psi(t) = - e^{i(\phi - \frac{E_s Z}{\hbar c})} \sum_n \psi_n(t) \quad (4.35)$$

$$\text{avec } \psi_n(t) = \int_E \frac{D_{ns}(E)}{\hbar} c(t, E) \Psi_n(E) \exp[-iEt/\hbar] \quad (4.36)$$

La phase $(\phi + E_s Z)/(\hbar c)$ varie généralement très peu en fonction de la projection Z du centre de la molécule sur l'axe de propagation de la lumière: Nous ignorerons les effets d'interférences entre des Syst. Q. identiques excités, pour peu que les projections sur l'axe de propagation de la lumière des distances $|\Delta Z|$ qui les séparent soient suffisamment petites

$$|\Delta Z| \ll \frac{\hbar c}{E - E_s} \quad (4.37)$$

L'origine des temps t dépend formellement de Z et donc de la position des Syst. Q., cette dépendance sera donc négligée.

Le choix de la fonction d'onde stationnaire $\Psi_n(E)$ est dicté par le processus que l'on souhaite représenter. Le moment dipolaire de transition $D_{ns}(E)$ contient (§ 4.4.2) une grande partie des informations relatives à la diffusion: le carré de son module est proportionnel aux sections efficaces d'autoionisation.

4.4 Paquets d'Ondes de Diffusion dans une Voie Ouverte k

4.4.1 Onde Stationnaire de Recombinaison $|\Psi_k^-(r, E)\rangle$ et Flux Associés

Afin de représenter un processus de diffusion dans une voie ouverte d'un système quantique excité par un champ faible, on superpose dans l'intégrale (eq. 4.36), les ondes stationnaires de recombinaison $|\Psi_k^-(r, E)\rangle$ (eq. 2.122)

$$|\psi_k(t, r \geq r_0)\rangle = - \int_E c(t, E) D_{k,s}^-(E) |\Psi_k^-(r, E)\rangle e^{-iEt} \quad (4.38)$$

avec

$$D_{k,s}^-(E) = \int_{\hat{\epsilon}} dr \langle \Psi_k^-(r, E) | \vec{d} \cdot \hat{\epsilon} | \Psi_s(r, E) \rangle \quad (4.39)$$

et

$$\begin{aligned} |\Psi_k^-(r \geq r_0, E)\rangle &= + \frac{1}{2i} |k\rangle \alpha_k(r, E) e^{+i\varphi_k(r, E)} \\ &- \frac{1}{2i} \sum_{j=1}^{N_O} |j\rangle \alpha_j(r, E) e^{-i\varphi_j(r, E)} \sum_{\rho=1}^{N_O} T_{j,\rho} e^{-2i\pi\tau_\rho} (T^{-1})_{\rho,k} \\ &+ \sum_{j=N_O+1}^N |j\rangle \alpha_j(r, E) \sin[\varphi_j(r, E) + \phi_j(E)] \sum_{\rho=1}^{N_O} T_{j,\rho} e^{-i\pi\tau_\rho} (T^{-1})_{\rho,k} \end{aligned} \quad (4.40)$$

A chaque terme de l'onde stationnaire de recombinaison, on peut associer un flux probabilité (flux sortant, eq. 2.41). Les ondes complexes sortantes $\alpha(r, E) e^{+i\varphi(r, E)}$ donnent un flux égal à +1, celles entrantes $\alpha(r, E) e^{-i\varphi(r, E)}$ un flux égal à -1. Le flux des ondes réelles $\alpha(r, E) \sin \varphi(r, E)$ apparaissant dans les voies fermées est nul; il se décompose cependant en deux flux opposés, qui prédisent des aller-retours dans les voies fermées.

La théorie du défaut quantique ne donne pas les fonctions d'onde à l'intérieur du cœur, lieu des interactions non radiales qui sont pourtant à l'origine des processus décrits par la théorie. Cependant la très faible étendue spatiale du cœur rend la description pratiquement complète, les interactions à l'intérieur du cœur ont pour effet de déphaser les fonctions radiales et de modifier leur amplitude, les déphasages «propagent» radialement l'interaction jusqu'aux plus grandes distances. Ces modifications sont le plus souvent très peu dépendantes de l'énergie si bien qu'elles introduisent des délais extrêmement brefs qui ne modifieront pratiquement pas l'évolution temporelle des processus physiques. D'éventuels paquets d'ondes traverseront presque instantanément le cœur et nous pourrions constater qu'une très faible partie des paquets d'ondes y pénètrent.

Montrons en quoi un tel paquet représente le processus de diffusion dans la voie k . En dehors du cœur, l'onde stationnaire $|\Psi_k^-(r, E)\rangle$ est la somme d'une onde sortante dans la voie ouverte k avec les ondes entrantes dans toutes les voies ouvertes et des ondes entrantes et sortantes dans les voies fermées. Aux phases de chaque onde on peut associer (§ 4.2.2) un délai

$$\pm \mathcal{D}_j^\varphi(r, E) \equiv \frac{\partial \pm \varphi_j(r, E)}{\partial E}$$

Chacun de ces délais permet, dans une représentation temporelle, de distinguer dans le paquet global $|\psi_k(t, r)\rangle$ différents sous-paquets dont le comportement découle directement de la dépendance radiale et énergétique de la phase associée.

- La phase $+\varphi_k(r, E)$ donne un délai positif qui croît avec la distance r : l'onde correspondante s'exprime donc pendant $t \approx 0$ et après le passage du pulse $t > 0$. Puisque le délai augmente avec la distance, l'onde est dite sortante.
- Les phases $-\varphi_j(r, E)$, où j indice une voie ouverte donne à l'opposé un délai négatif qui décroît avec la distance r , d'où son appellation d'onde entrante. Avant l'interaction avec le champ, l'amplitude complexe de diffusion du champ $c(t, E)$ (fig. 4.3) élimine cette voie comme toutes les autres avant le passage du pulse: l'onde stationnaire de recombinaison ne risque pas de produire des paquets d'ondes entrant depuis de grandes distances avant l'excitation.
- Les phases $\varphi_j(r, E)$, où j indice une voie fermée, sont arguments de la fonction sinus et donnent donc lieu à des ondes dites entrantes et sortantes. Les délais des voies fermées tendent asymptotiquement vers la valeur limite $\beta_j(E)$ (eq. 2.31) permettant de représenter les réflexions sur le mur du potentiel $V_j(r)$ fermant la voie.

A courte portée, nous ne voyons pas de raison pour modifier le traitement des voies ouvertes par rapport à celui des voies fermées. Ceci conduit à prendre en compte les ondes entrantes et sortantes dans toutes les voies. Dans les voies fermées, ces ondes sont nécessaires à l'élimination des divergences asymptotiques, dans les voies ouvertes elles sont nécessaires à la conservation du flux à la limite du cœur (§ 4.5.3); pour le moment, remarquons seulement que la notion d'onde stationnaire entrante ou sortante n'est pas directement reliée à la dynamique du processus physique.

4.4.2 Moment de Transition Dipolaire Electrique

Les phases de l'onde stationnaire de recombinaison $|\Psi_k^-(r, E)\rangle$ (eq. 4.40) n'expliquent que très partiellement le processus de diffusion. L'onde sortante dans la voie k , qui nous intéresse tout particulièrement, ne comprend aucun effet du cœur, ceux-ci lui sont en fait apportés par le moment de transition $D_{k,s}^-$ (eq. 4.39).

Chaque état stationnaire permet de définir un moment de transition, par exemple

$$\mathcal{D}_{\alpha,s}^{\text{CS}}(E) = \int_{\hat{\epsilon}} dr \langle \Psi_{\alpha}^{\text{CS}}(r, E) | \vec{d} \cdot \hat{\epsilon} | \Psi_s(E) \rangle \quad (4.41)$$

$$\mathcal{D}_{j,s}^{\text{CS}}(E) = \int_{\hat{\epsilon}} dr \langle \Psi_j^{\text{CS}}(r, E) | \vec{d} \cdot \hat{\epsilon} | \Psi_s(E) \rangle \quad (4.42)$$

$$\mathcal{D}_{\rho,s}(E) = \int_{\hat{\epsilon}} dr \langle \Psi_{\rho}(r, E) | \vec{d} \cdot \hat{\epsilon} | \Psi_s(E) \rangle \quad (4.43)$$

$$\mathcal{D}_{i,s}^{-}(E) = \int_{\hat{\epsilon}} dr \langle \Psi_i^S(r, E) | \vec{d} \cdot \hat{\epsilon} | \Psi_s(E) \rangle \quad (4.44)$$

$$D_{k,s}^{-}(E) = \int_{\hat{\epsilon}} dr \langle \Psi_k^{-}(r, E) | \vec{d} \cdot \hat{\epsilon} | \Psi_s(E) \rangle \quad (4.45)$$

où $|\Psi_i^S(r \geq r_0, E)\rangle$ représente une onde de diffusion à courte portée (eq. 2.46), les barrières de potentiel externes n'étant pas prises en compte. Les relations entre les moments de transition s'obtiennent par linéarité

$$\mathcal{D}_{\rho,s}(E) = \sum_{\alpha=1}^N A_{\alpha,\rho}^{\text{CS}}(E) \mathcal{D}_{\alpha,s}^{\text{CS}}(E) \quad (4.46)$$

$$\mathcal{D}_{\rho,s}(E) = \sum_{j=1}^N A_{j,\rho}^{\text{CS}}(E) \mathcal{D}_{j,s}^{\text{CS}}(E) \quad (4.47)$$

$$D_{k,s}^{\pm}(E) = \sum_{\rho=1}^{N_O} \mathbb{T}_{k,\rho} e^{\mp i\phi_{k,\rho}(E)} \mathcal{D}_{\rho,s}(E) \quad (4.48)$$

- Souvent l'extension spatiale de l'état initial $|\Psi_s(E)\rangle$ est suffisamment petite pour que l'on puisse limiter l'intégrale radiale à un domaine où l'approximation Born-Oppenheimer est loisible; les moments dipolaires $\mathcal{D}_{\alpha,s}^{\text{CS}}(E)$ peuvent être évalués dans cette approximation, les autres moments de transition s'en déduisent.
- Le moment $\mathcal{D}_{\rho,s}(E)$ dans (eq. 4.48) représente l'effet de l'excitation et de la première demi-diffusion électronique du système quantique.
- Dans $\mathcal{D}_{k,s}^{-}(E)$ (eq. 4.48), l'amplitude $\mathbb{T}_{k,\rho}(E)$ forme avec le déphasage de cœur $\phi_{\rho}(E)$ commun à toutes les voies ouvertes, une amplitude complexe de demi-diffusion dans la voie k (eq. 2.109). Le comportement énergétique du déphasage $\phi_{\rho}(E)$ et du délai (fig. 4.1 et 4.2) traduit la prise en compte des retours dans les voies fermées.
- Le moment $\mathcal{D}_{\rho,s}(E)$ représente dans (eq. 4.48) l'effet de l'excitation et de la première demi-diffusion.

Le moment de transition dipolaire à longue portée $D_{k,s}^{-}$ dans la voie k ouverte, s'obtient de façon équivalente en éliminant les divergences dans les voies fermées par une opération de contraction (Seaton[31], eq. 6.64)

$$D_O^{-} = D_O^{-} - \mathcal{S}_{OF} \cdot [\mathcal{S}_{FF} - e^{-2i\beta_F}]^{-1} \cdot \mathcal{D}_F^{-} \quad (4.49)$$

dans la notation matricielle (eq. 2.125). Le développement en série $(1 - x^{-1})^{-1} = -\sum_{n=1}^{\infty} x^n$, permet de distinguer différents moments dans le processus de diffusion (Robicheaux et Hill [28], eq. 27)

$$\begin{aligned}
 D_{\bar{O}}^- &= \mathcal{D}_{\bar{O}}^- + \\
 &\quad \mathcal{S}_{OF} \cdot e^{2i\beta_F} \cdot \mathcal{D}_{\bar{F}}^- + \\
 &\quad \mathcal{S}_{OF} \cdot e^{2i\beta_F} \cdot \mathcal{S}_{FF} \cdot e^{2i\beta_F} \cdot \mathcal{D}_{\bar{F}}^- + \\
 &\quad \mathcal{S}_{OF} \cdot e^{2i\beta_F} \cdot \mathcal{S}_{FF} \cdot e^{2i\beta_F} \cdot \mathcal{S}_{FF} \cdot e^{2i\beta_F} \cdot \mathcal{D}_{\bar{F}}^- + \dots
 \end{aligned} \tag{4.50}$$

- $\mathcal{D}_{\bar{O}}^-$ représente l'ionisation directe des voies ouvertes après l'excitation radiative de l'état s
- $\mathcal{D}_{\bar{F}}^-$, l'excitation des voies fermées
- $e^{2i\beta_F} \cdot \mathcal{S}_{FF}$, un aller-retour dans les voies fermées. Les barrières de potentiel des voies fermées provoquent des diffusions radiales récurrentes liées à des réflexions totales à l'extérieur dans chaque voie fermée sans changement de voie. La matrice de diffusion associée est donc unitaire et diagonale, ses éléments sont $\exp 2i\beta_F(E)$. La somme comporte un nombre infini de termes représentant l'ensemble des aller-retours
- \mathcal{S}_{OF} , l'autoionisation des voies fermées dans les voie ouvertes.

Finalemnt, le moment dipolaire à longue portée $D_{\bar{k},s}^-$ dans la voie k ouverte, représente la quasi-intégralité de la diffusion depuis l'excitation de l'état s , privée de la demi-diffusion radiale finale de sortie dans la voie k , diffusion de phase $\varphi_k(r, E)$ et d'amplitude $\alpha_k(r, E)$ (eq. 4.40).

4.5 Application à l'Autoionisation Rotationnelle de la Molécule de para-Hydrogène

Nous allons chercher à reproduire les résultats analytiques de H. Fielding (H.F. [10], 1997) en utilisant notre approche numérique, qui fournit les fonctions d'onde, flux et paquets d'ondes dépendants de la coordonnée radiale et du temps. Dans le but de dégager des interprétations claires, nous réduirons au minimum, c'est à dire à 2, le nombre de voies nécessaires à la représentation d'un processus d'autoionisation.

4.5.1 Autoionisation Rotationnelle pour un Système à 2 Voies.

Des molécules de para-hydrogène sont supposées être excitées depuis leur état fondamental de spin électronique \vec{S} , et de moment orbital total \vec{N} nuls, vers des états de spin électronique nul et de moment orbital correspondant à $N = 1$ ($|\vec{N}|^2 = N(N + 1) = 2$) par symétrie. On néglige les interactions avec le spin nucléaire, si bien que le moment orbital total \vec{N} de l'état final est conservé. L'énergie d'excitation permet de peupler

6 états rovibrationnels du cœur caractérisés par les nombres quantiques vibrationnels ($v^+ = 0, 1, 2$) et rotationnel ($N^+ = 0, 2$). Les changements d'état rovibrationnel du cœur sous la diffusion d'un électron excité sont pris en compte dans le traitement multivoies; le changement d'état électronique du cœur est par contre négligé. Le spectre d'autoionisation présente entre les seuils $V_{N^+=0, v^+=2}(r \sim \infty)$ et $V_{N^+=2, v^+=2}(r \sim \infty)$ une structure de résonances en fenêtres caractéristique de l'autoionisation purement rotationnelle (Ch. Jungen et D. Dill [19], fig. 3). Ceci s'explique par la localisation du profil d'excitation entre les deux seuils d'ionisation rovibroniques ci-dessus. Les voies correspondant à des états vibrationnels du cœur supérieurs strictement à $v^+ = 2$ n'étant pas considérées, seule la voie $|v^+ = 2, N^+ = 2\rangle$ est fermée. Dans la voie $|v^+ = 2, N^+ = 0\rangle$ dont le seuil est situé juste en-dessous, la section partielle d'autoionisation ne peut être «alimentée» que par la seule voie fermée. Ainsi, la section efficace du système quantique réduit à ces deux seules voies ressemblera fortement (à un facteur global près) à la section efficace partielle correspondante (de $|v^+ = 2, N^+ = 2\rangle$ vers $|v^+ = 2, N^+ = 0\rangle$) du système à six voies. On peut d'ailleurs vérifier directement la similarité entre notre spectre d'autoionisation purement rotationnel (fig. 4.5), et celui rovibrationnel (H.F. [10]), tous deux déduits au moyen du moment dipolaire effectif $D_k^-(E)$ (eq. 4.45, 4.50)

$$I_k(E) = |D_k^-(E)|^2 \quad (4.51)$$

Cette similarité nous incite donc à oublier l'interaction vibrationnelle, réduisant ainsi à 2 le nombre de voies. Les autres voies bien plus profondes interviennent probablement dans la position des niveaux mais sans grande dépendance énergétique, comme l'indique le décalage global entre les deux spectres. Le problème de l'élimination des voies profondes est exposé plus en détail (§ 5.2.2) dans le chapitre consacré à la préionisation en compétition avec la prédissociation.

Les résonances représentent une diminution de l'ionisation effective dans la voie ouverte ($N^+ = 0$) imputable à un peuplement de la voie fermée ($N^+ = 2$), comme nous l'avons montré à l'aide de la notion de délai (§ 4.2.5). Les voies d'ionisation j correspondent aux deux états de rotation du cœur $N^+ = 0$ et 2, les voies propres α aux états Rydberg-B.O. $np\sigma$ et $np\pi$ (notées simplement σ ou π).

Les paramètres moléculaires à insérer dans le cas de notre système à 2 voies sont au nombre de 12, 3 d'entre eux sont égaux à l'unité, les autres sont tirés de G.Herzberg et Ch.Jungen [17] conformément à H.F.. L'interaction à longue portée, de l'électron de Rydberg avec le cœur est décrite par 5 d'entre eux: un terme centrifuge, un terme coulombien et la limite d'ionisation (eq. 2.30)

$$V_j(r > r_0) = \frac{l_j(l_j + 1)}{r^2} - \frac{2b}{r} + V_j(\infty), \quad j = 1, 2. \quad (4.52)$$

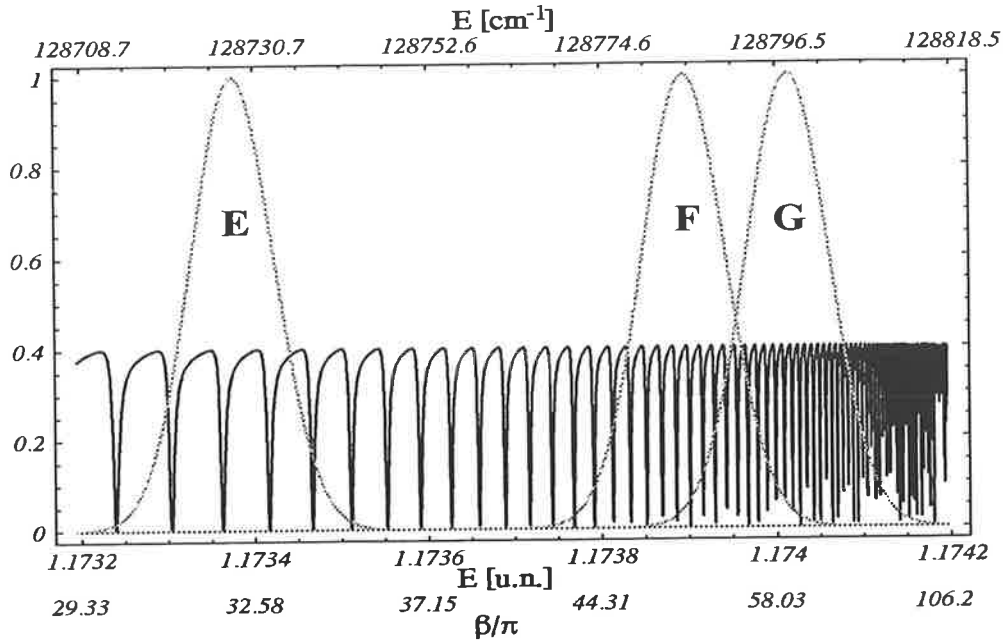


FIG. 4.5 – Spectre de préionisation rotationnelle superposé à trois profils d'excitation E , F , G .

où $l_j = 1$ sont les nombres quantiques orbitaux de l'électron excité identiques dans les deux voies, b le produit des charges du cœur ionique et de l'électron diffusé, les potentiels d'ionisation $V_j(\infty)$ s'identifient à l'énergie du cœur ionique (eq. 2.84) par conservation de l'énergie.

$$\begin{aligned} V_{v^+=2, N^+=0}(\infty) &= 1.1728705 \text{ [u.n.]} \leftrightarrow 128672.6 \text{ [cm}^{-1}\text{]} \\ V_{v^+=2, N^+=2}(\infty) &= 1.1742870 \text{ [u.n.]} \leftrightarrow 128828.0 \text{ [cm}^{-1}\text{]} \end{aligned} \quad (4.53)$$

(G.Herzberg et Ch.Jungen [17] tab. VI).

Les interactions à courte portée sont introduites par 2 défauts quantiques propres (2.84) extraits des courbes de potentiel B.O. via l'équation de Rydberg (eq. 2.94). Les défauts quantiques sont pratiquement indépendants de la distance internucléaire et de l'énergie dans les domaines considérés. Omettant la vibration nucléaire, nous prendrons leur valeur à la distance d'équilibre des deux noyaux dans l'ion (ref. [17] p. 477).

$$\mu_\sigma = 0.191 \quad , \quad \mu_\pi = -0.078 \quad (4.54)$$

La matrice unitaire de changement de repère $\langle j | \alpha \rangle$ permet la transformation des déphasages et des moments dipolaires. Les éléments de cette matrice dans le cas d'une interaction purement rotationnelle sont (U.Fano[8] eq. 7, ou [17] eq. 6)

$$\langle j | \alpha \rangle \equiv \langle N^+ | \Lambda \rangle^{N,l} \equiv (l N N^+ 0 | l - \Lambda, N \Lambda) [2 - \delta_{\Lambda 0}]^{1/2} (-1)^{N^+ + \Lambda}$$

$$\text{sous forme matricielle :} \quad \begin{pmatrix} +\sqrt{\frac{1}{3}} & +\sqrt{\frac{2}{3}} \\ -\sqrt{\frac{2}{3}} & +\sqrt{\frac{1}{3}} \end{pmatrix} \quad (4.55)$$

- δ : symbole de Kronecker
- (...|...) coefficient de Wigner
- $| N \rangle$ symbolise un état rotationnel de la molécule par rapport à un axe Z dont la direction reste fixe dans le laboratoire
- $| \Lambda \rangle$ la projection de l'état rotationnel moléculaire et électronique sur l'axe internucléaire z , la projection du moment orbital nucléaire sur cette axe étant nulle.

Les deux derniers paramètres à introduire sont les moments de transition dipolaires \mathcal{D}_α dans les voies propres. Ils peuvent être pris indépendants de l'énergie.

$$\mathcal{D}_\sigma = 1/3 \quad , \quad \mathcal{D}_\pi = \sqrt{2}/3 \quad (4.56)$$

(une erreur de signe s'est glissée dans l'équation (25) de [17]).

4.5.2 Comparaison avec des Résultats Théoriques Précédents (H.Fielding (H.F.) [10]).

H.F. obtient les sections efficaces partielles d'autoionisation en effectuant directement une transformée de Fourier énergie-temps du moment dipolaire effectif $D_k^-(E)$, modifié par un facteur de champ. Cette approche est la première (à notre connaissance) à faire usage de la théorie du défaut quantique pour décrire au cours du temps la dynamique d'autoionisation. Cependant, nous apportons ici deux éléments supplémentaires (4.38).

- (i) la fonction d'onde radiale elle-même, présente dans $|\Psi_k^-(r, E)\rangle$, qui introduit notamment un délai ainsi que l'élargissement lors de la sortie dans la voie k
- (ii) l'amplitude complexe d'excitation $c(t, E)$ qui décrit l'excitation du système quantique pendant et après l'excitation.

L'aspect des sections efficaces d'autoionisation nous amènera curieusement à les comparer aux sections partielles dans les voies $v^+ = 0$ et 1 plutôt que $v^+ = 2$. Nous suivrons H.F. en ce qui concerne le choix des profils d'excitation et de leur désignation par les lettres E, F, G (H.F. [10] fig. 6). Ces 3 profils sont respectivement centrés aux énergies 128728., 128785., 128798. cm^{-1} (1.17337549, 1.173895099, 1.1740136 *u.n.*). L'intégrale sur l'énergie du paquet d'onde est coupée symétriquement de chaque côté du maximum

de façon à limiter l'erreur à 2 fois 0.0275 % sur l'intégrale ainsi coupée de la fonction de Gauss du champ, par rapport à l'intégrale complète. Cette erreur est donnée analytiquement par la fonction erreur. Les profils se caractérisent tous trois par une largeur à mi-hauteur de 12.3 cm^{-1} soit $0.000112116 [u.n.]$, ce qui correspond à une impulsion gaussienne de largeur totale à mi-hauteur de 2.391 pico-secondes.

L'absence du facteur de phase radiale $\exp[+i\varphi_{N+=0}(r, E)]$ chez H.F., explique le décalage temporel d'ensemble de nos flux (fig. 4.6). Ce décalage peut être prévu du moins approximativement par le délai $\mathfrak{D}_{N+=0}^\varphi(r, E_0)$ (eq. 4.8) de sortie dans la voie ouverte, E_0 est l'énergie centrale du profil d'excitation. A l'extérieur du domaine radial accessible à la voie fermée, l'intervalle de temps séparant deux pics successifs correspond au délai $2 \mathfrak{D}_{N+=2}^\beta(E_0)$ d'un aller-retour dans cette voie. La dépendance énergétique des délais, donnée par la dérivée énergétique deuxième des phases, explique l'élargissement des paquets d'ondes et des flux avec le temps. Tant que l'élargissement ne brouille pas la structure en pic des flux, leur délai d'arrivée en un point r sera donné approximativement par

$$\mathfrak{D}_n(r, E_0) = \mathfrak{D}_{N+=0}^\varphi(r, E_0) + 2n \mathfrak{D}_{N+=2}^\varphi(r, E_0) \quad (4.57)$$

- n nombre de périodes dans la voie fermée,
- E_0 énergie du centre du profil d'excitation.

Nous jugeons la ressemblance graphique entre nos flux (fig. 4.6) et ceux de H.Fielding (ref. [10], fig. 7) assez satisfaisante pour notre système à 2 voies. Les intervalles temporels entre les maxima des pics de nos flux coïncident avec les délais à l'énergie de résonance associés aux phases que nous avons obtenus numériquement (fig. 4.6 et tab. 4.1 lignes du milieu) et, dans la voie fermée, avec les délais analytiques (eq. 4.10) des potentiels coulombiens centrifuges (tab. 4.1 lignes du bas). Dans la voie ouverte, phases et délais analytiques sont représentés par leur forme asymptotique qui ne converge pas encore. Aucun retard, qui serait causé par les interactions de cœur, n'est à prendre en compte puisque les défauts quantiques propres sont indépendants de l'énergie (§ 4.2.4).

4.5.3 Flux et Paquets d'Ondes - Rôle des Ondes Stationnaires Entrantes dans les Voies Ouvertes

Les trois exemples E, F, G diffèrent essentiellement par le nombre de résonances recouvertes par le profil d'excitation (fig. 4.5). Les profils des flux de l'exemple E sont lisses contrairement à ceux de l'exemple F qui présentent une structure plus complexe et G encore plus accidentée. Ces irrégularités absentes dans le pic initial, apparaissent dans le pic secondaire et s'accroissent dans le troisième au point de brouiller entièrement la succession des pics. Ceci s'explique au moyen des délais coulombiens-centrifuges (eq. 4.10) dans la voie fermée. Les variations énergétiques de ce délai augmentent avec l'énergie. Ainsi, et puisque les profils E, F et G ont la même largeur, la variation (par

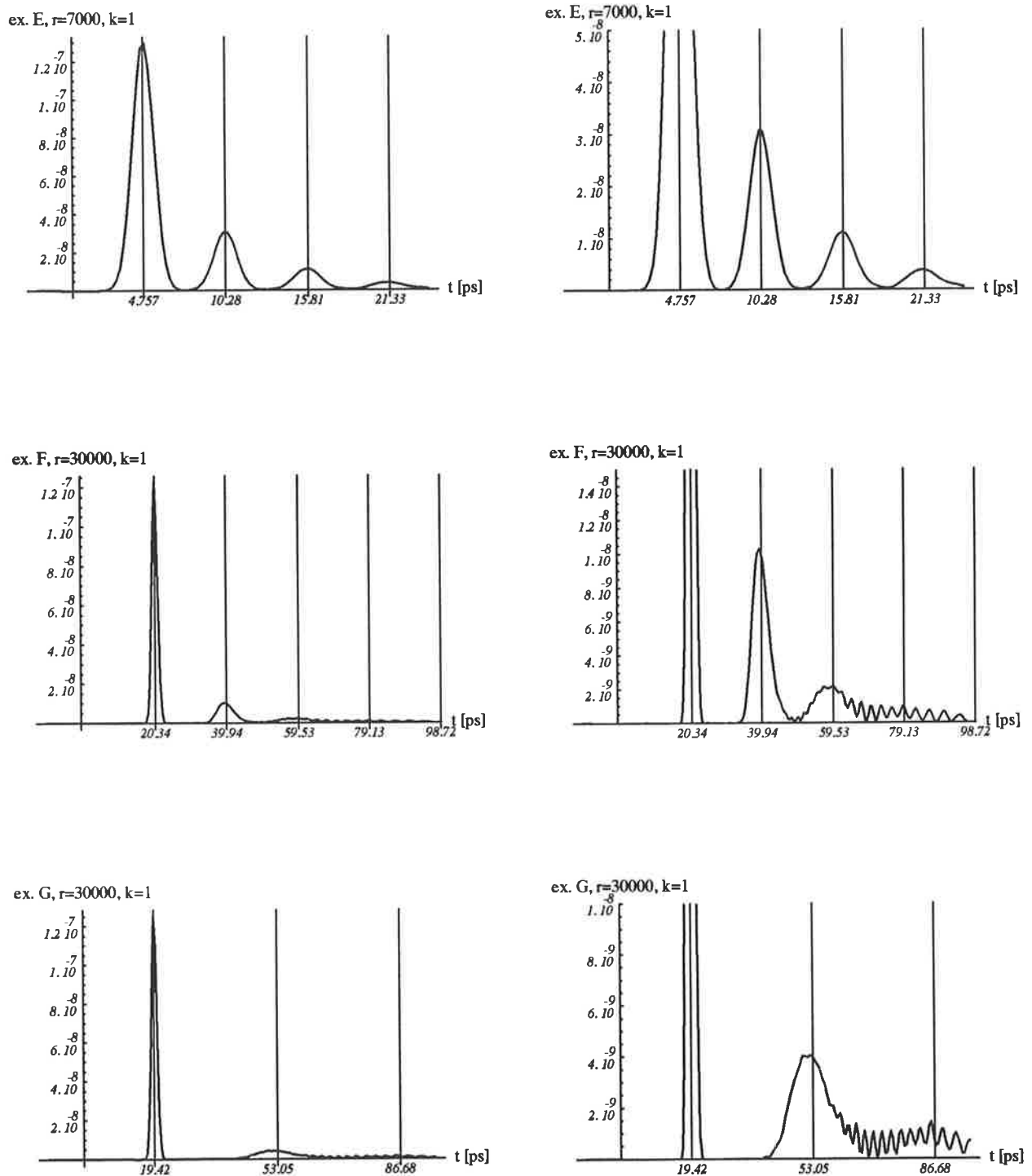


FIG. 4.6 – Flux d'ionisation rotationnelle; de haut en bas ex E, F, G; comparaison avec les délais \mathcal{D} à la résonance déduits des phases obtenues numériquement (tab. 4.1) représentés ci-dessus par les barres verticales. La colonne de gauche ne diffère de celle de droite que par un facteur d'échelle.

E	$\varphi_1(r, E)$	$\beta_2(E)$	$\mathcal{D}_1^\varphi(r, E)$	$2 \mathcal{D}_2^\beta(E)$
H.Fielding[10]	0π	32.0π	$0 p.s.$	$5.5 p.s.$
numérique	92.47209π	32.12181π	$4.756759 p.s.$	$5.524616 p.s.$
analytique	$\sim 130.7 \pi$	32.12239π		$5.524313 p.s.$

F	$\varphi_1(r, E)$	$\beta_2(E)$	$\mathcal{D}_1^\varphi(r, E)$	$2 \mathcal{D}_2^\beta(E)$
H.Fielding[10]	0π	48.3π	$0 p.s.$	$17.7 p.s.$
numérique	355.4888π	49.51316π	$20.34190 p.s.$	$19.59554 p.s.$
analytique	$\sim 381. \pi$	49.51407π	$\sim 17.8 p.s.$	$19.59523 p.s.$

G	$\varphi_1(r, E)$	$\beta_2(E)$	$\mathcal{D}_1^\varphi(r, E)$	$2 \mathcal{D}_2^\beta(E)$
H.Fielding[10]	0π	59.0π	$0 p.s.$	$31.7 p.s.$
numérique	370.9778π	59.47737π	$19.42137 p.s.$	$33.62943 p.s.$
analytique	$\sim 395. \pi$	59.47846π	$\sim 17.3 p.s.$	$33.62912 p.s.$

TAB. 4.1 – Comparaison des délais - profils E (en $r = 7000$ u.n.), F (en $r = 30000$ u.n.), G (en $r = 30000$ u.n.)

ex. à mi-hauteur) du délai augmente considérablement lorsque l'on passe de E à G; par conséquent, dans la voie ouverte, les pics récurrents ont tendance à se mêler les uns aux autres.

Au contraire, la voie fermée ne pose apparemment pas son empreinte sur le pic initial de la voie ouverte qui mérite ainsi son appellation de pic d'ionisation directe. Comme nous l'avons souligné (§ 4.4.2), le processus de diffusion peut être décomposé en une suite d'événements contenus presque entièrement dans le moment de transition $D_k^-(E)$, qui inclut les conditions aux limites à longue portée dans les voies fermées, équivalentes aux retours sur la barrière coulombienne externe du potentiel radial.

La projection sur chaque état $|j\rangle$ du cœur de l'onde de diffusion dépendante du temps $|\Psi_k^-(r, E)\rangle$ (eq. 4.38), donne dans chaque voie j , les flux partiels d'ionisation vers la voie k en fonction du temps à différentes distances r .

Prenons l'exemple de l'excitation E (fig. 4.7). A la colonne de droite figure le flux dans

la voie ouverte, à celle de gauche dans la voie fermée. Le flux calculé en $r = 7000$ u.n. (ligne du bas) est nul dans la voie fermée car à cette distance et pour toutes les énergies excitées le moment quantique (fig. 2.1 en corrigeant le seuil d'ionisation) s'annule presque strictement. A cette distance, le flux partiel dans la voie $k = 1$ est égal presque strictement au flux total. On distingue le pic d'ionisation directe centré en \mathcal{D}_1^φ (tab. 4.1) puis les pics décroissants d'autoionisation espacés du délai $2\mathcal{D}_2^\beta$ de la voie fermée.

A la seconde ligne, les flux sont calculés à la distance de 1000 u.n., dans la zone classiquement permise. Dans la voie ouverte (à gauche), la structure récurrente presque identique se manifeste plus tôt en raison de la distance plus courte. Dans la voie fermée (à droite), l'alternance du signe des flux est liée à la traversée par le paquet d'onde, dans un sens puis dans l'autre, de la sphère de rayon $r = 1000$. Dans cette voie il est plus difficile de distinguer des pics récurrents car comme nous le verrons les paquets d'ondes associés n'y sont pas nettement localisés.

A la limite du cœur ($r = r_0 = 2.5$ u.n., ex. E, fig. 4.7 en haut), le flux partiel dans la voie ouverte (à gauche) est à quelques centièmes près et à chaque instant l'opposé du flux partiel dans la voie fermée, comme le montre le flux total (leur somme algébrique, fig. 4.10 en haut), très petite devant les flux partiels. Cette particularité est liée au très fort couplage des deux voies par les interactions non radiales qui règnent à l'intérieur du cœur: les flux entrant dans une voie sortent quasi-instantanément dans l'autre. Lorsque l'on se livre à l'expérience numérique qui consiste à modifier artificiellement la valeur des défauts propres (eq. 4.56) de façon à diminuer l'interaction à courte portée, en prenant par exemple $\mu_\sigma = 0.03$ et $\mu_\pi = 0.02$, le flux total devient du même ordre que les flux partiels (fig. 4.12). On remarquera l'allongement de la durée de vie dans la voie fermée (au milieu) et donc la faiblesse de l'autoionisation dans la voie ouverte (en haut).

Revenons aux défauts quantiques réalistes, et expérimentons cette fois la suppression pure et simple de l'onde entrante dans la voie fermée. L'égalité des flux sortant dans la voie ouverte et entrant dans la voie fermée n'est alors plus vérifiée. En effet, au niveau du cœur les phases radiales sont très faibles, et, à une même énergie, l'onde entrante et l'onde sortante ont des phases encore très peu différenciées, leur interférence sera donc constructive. L'élimination arbitraire de l'onde entrante dans la voie ouverte à pour effet de diminuer de façon globale la valeur absolue du flux dans la voie ouverte, la conservation du flux à la limite du cœur s'en trouve alors violée. Nous avons déjà insisté sur le caractère arbitraire d'une telle opération en mentionnant simplement (lors de la construction des ondes stationnaires de diffusion) qu'à courte portée, nous ne trouvons aucune raison de différencier les ondes entrantes des ondes sortantes (ne conserver qu'une seule de ces deux ondes dans les voies ouvertes différencie, bien-sûr, celles-ci des voies fermées). Les voies fermées doivent quant à elles comporter l'onde entrante et sortante pour que s'éliminent les divergences à l'issue de la quantification radiale (§ 2.9).

La rapidité de la diffusion s'explique par la très faible variation énergétique (qui n'est

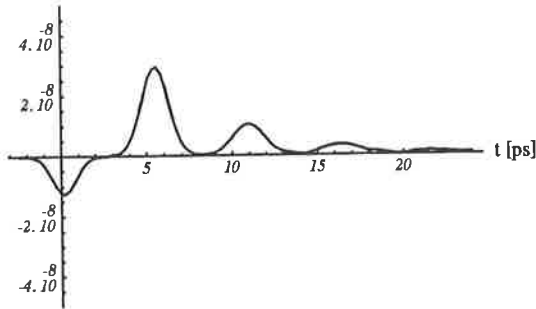
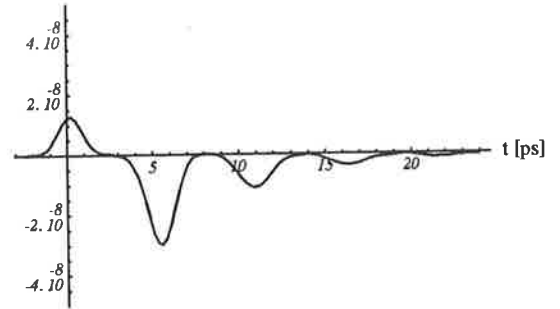
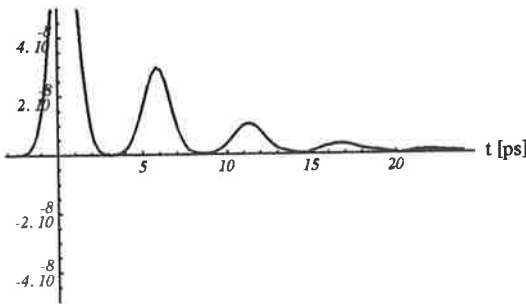
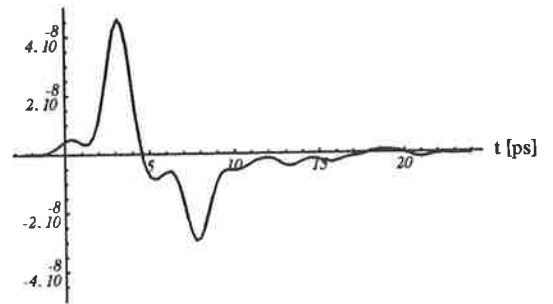
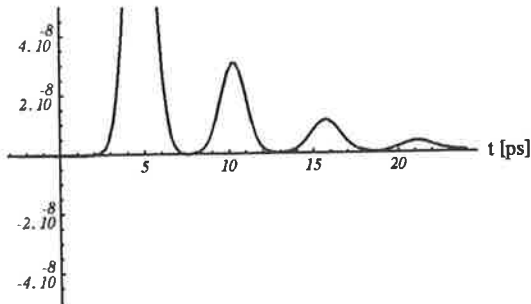
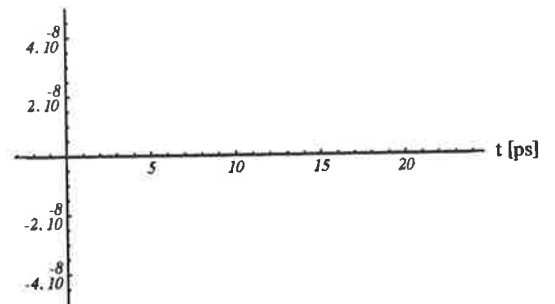
ex. E, $r=2.5$, $k=1$, $j=1$ ex. E, $r=2.5$, $k=1$, $j=2$ ex. E, $r=1000$, $k=1$, $j=1$ ex. E, $r=1000$, $k=1$, $j=2$ ex. E, $r=7000$, $k=1$, $j=1$ ex. E, $r=7000$, $k=1$, $j=2$ 

FIG. 4.7 – Flux partiels d'ionisation rotationnelle (profil E); à gauche la voie ouverte, à droite la voie fermée; du haut vers le bas: à la limite du cœur, vers le centre la zone classiquement permise de la voie fermée, à l'extérieur de cette zone

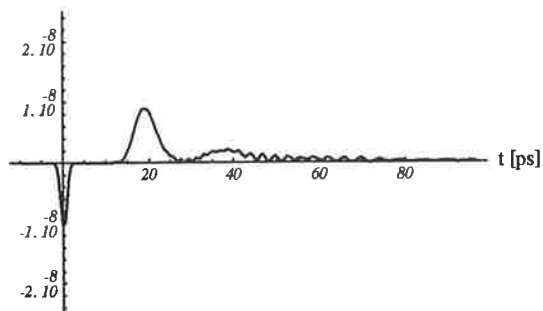
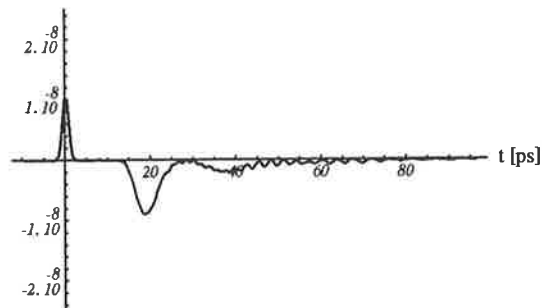
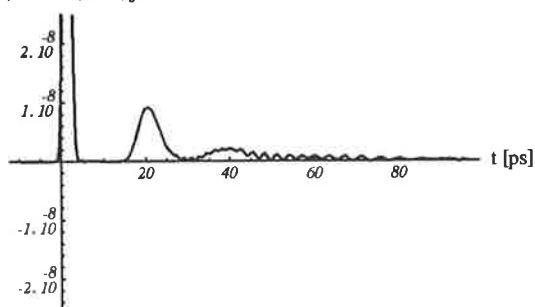
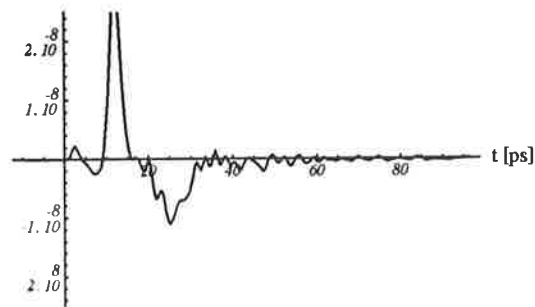
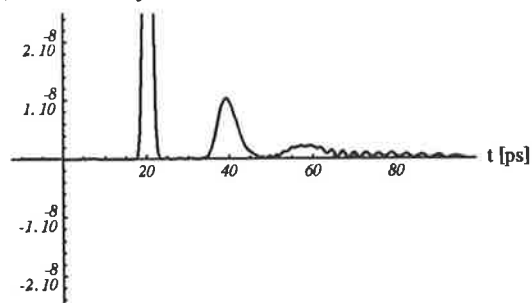
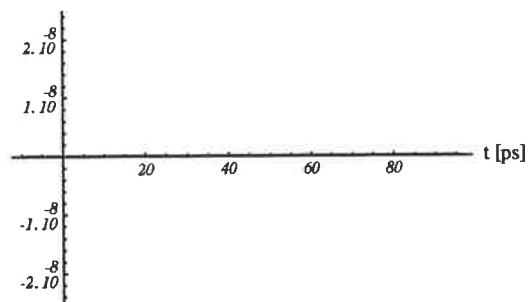
ex. F, $r=2.5, k=1, j=1$ ex. F, $r=2.5, k=1, j=2$ ex. F, $r=3120, k=1, j=1$ ex. F, $r=3120, k=1, j=2$ ex. F, $r=30000, k=1, j=1$ ex. F, $r=30000, k=1, j=2$ 

FIG. 4.8 – Flux partiels d'ionisation rotationnelle (profil F); à gauche la voie ouverte, à droite la voie fermée; du haut vers le bas: à la limite du cœur, vers le centre la zone classiquement permise de la voie fermée, à l'extérieur de cette zone

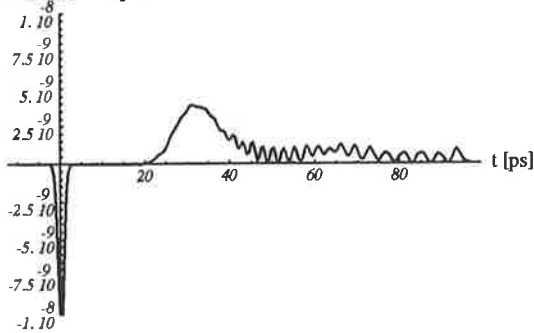
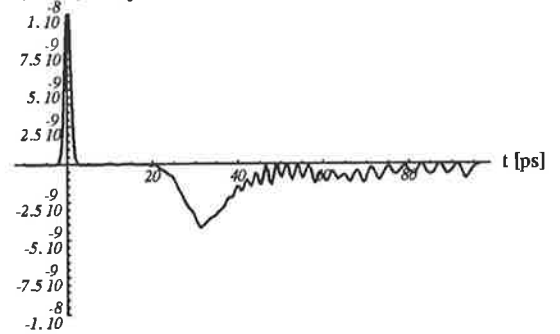
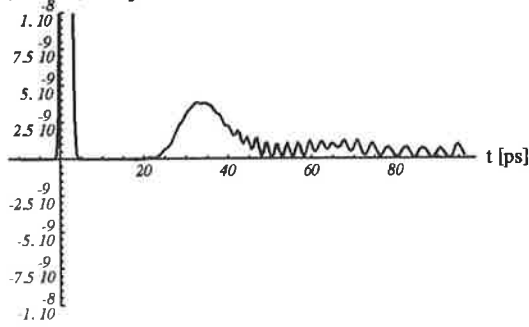
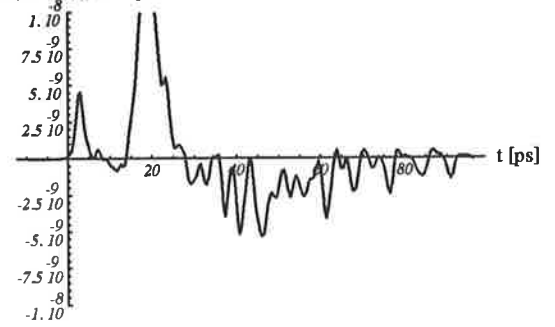
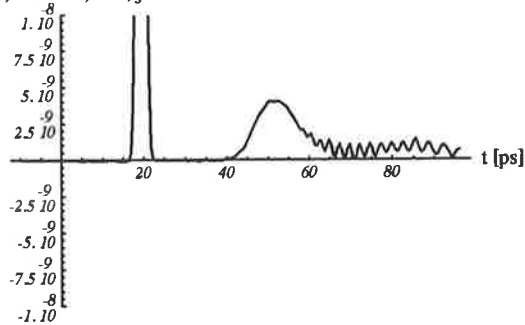
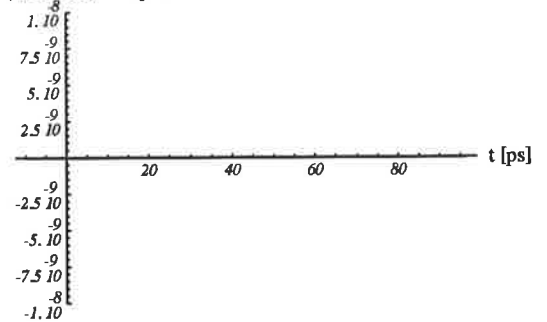
ex. G, $r=2.5, k=1, j=1$ ex. G, $r=2.5, k=1, j=2$ ex. G, $r=3|20, k=1, j=1$ ex. G, $r=3|20, k=1, j=2$ ex. G, $r=30000, k=1, j=1$ ex. G, $r=30000, k=1, j=2$ 

FIG. 4.9 – Flux partiels d'ionisation rotationnelle (profil G); à gauche la voie ouverte, à droite la voie fermée; du haut vers le bas: à la limite du cœur, vers le centre la zone classiquement permise de la voie fermée, à l'extérieur de cette zone

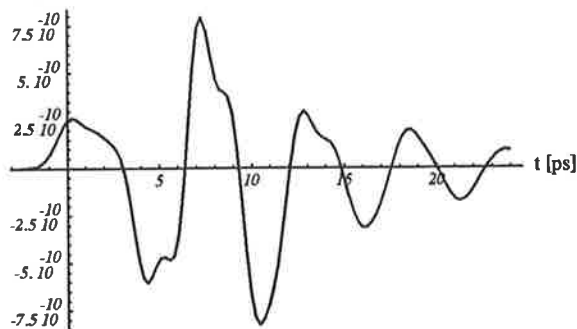
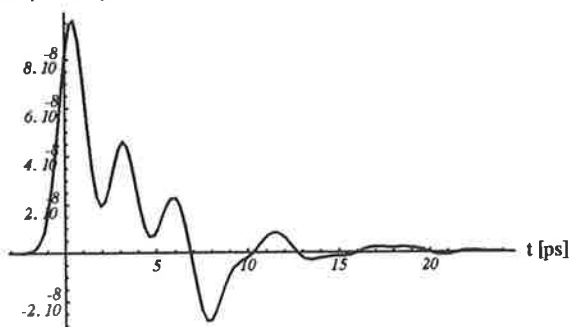
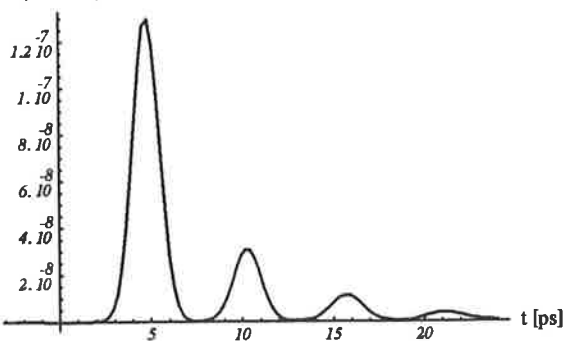
ex. $E, r=2.5, k=1$ ex. $E, r=1000, k=1$ ex. $E, r=7000, k=1$ 

FIG. 4.10 – Flux totaux d'ionisation rotationnelle, ex E ; du haut vers le bas: à la limite du cœur, dans la zone classiquement permise de la voie fermée, à l'extérieur de cette zone.

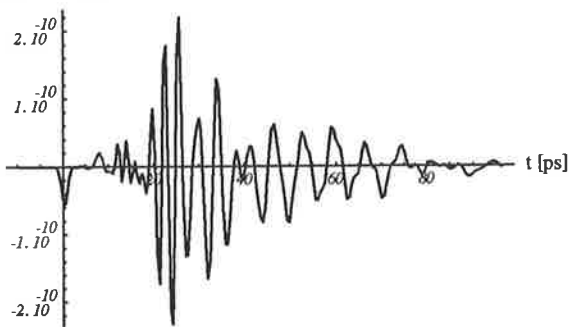
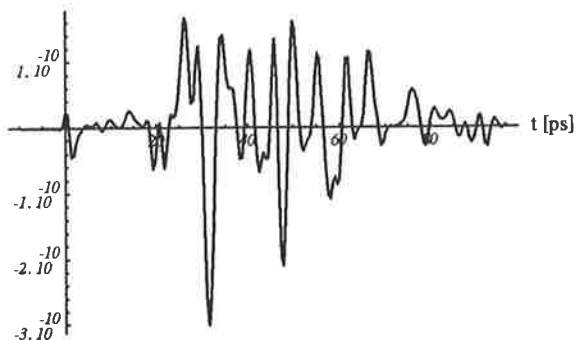
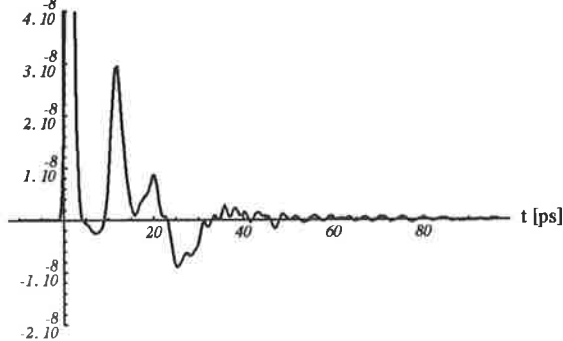
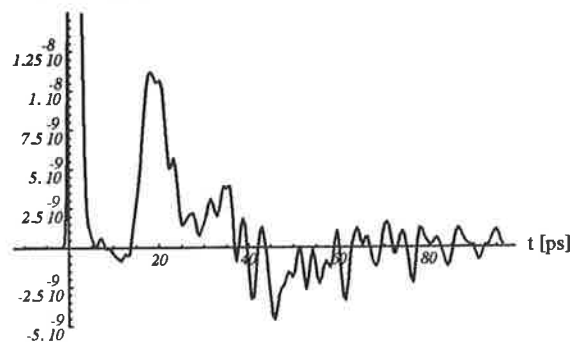
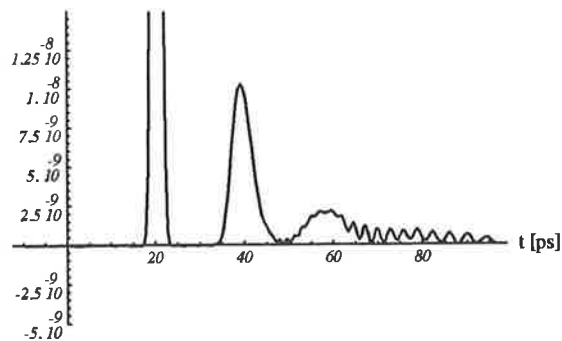
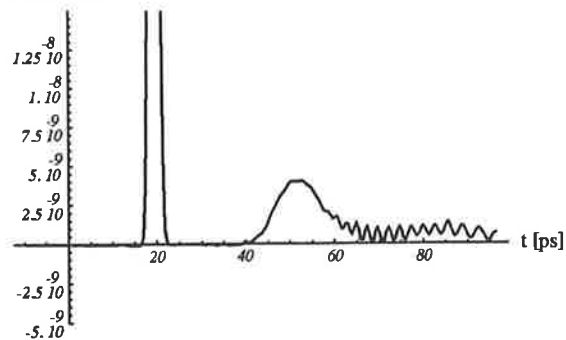
ex. F, $r=2.5, k=1$ ex. G, $r=2.5, k=1$ ex. F, $r=3120, k=1$ ex. G, $r=3120, k=1$ ex. F, $r=30000, k=1$ ex. G, $r=30000, k=1$ 

FIG. 4.11 – Flux totaux d'ionisation rotationnelle; à gauche ex F, à droite G; du haut vers le bas: à la limite du cœur, vers le centre la zone classiquement permise de la voie fermée, à l'extérieur de cette zone.

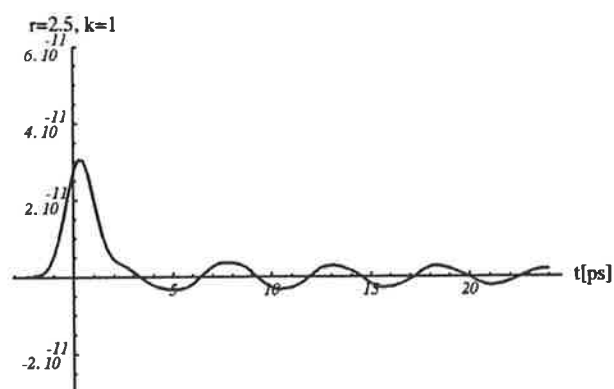
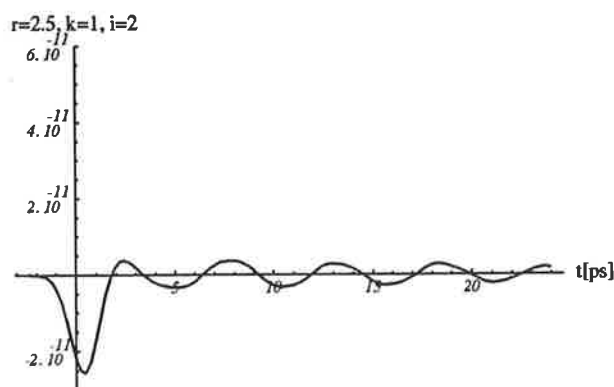
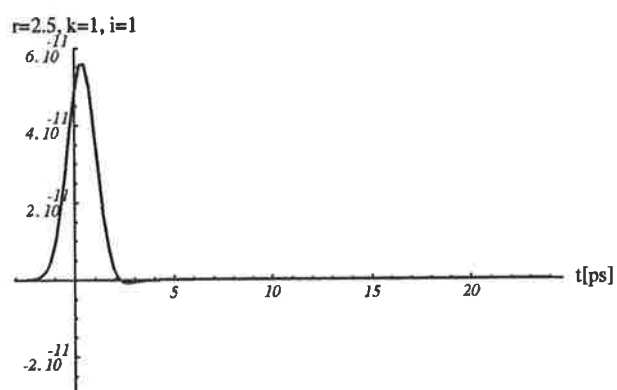


FIG. 4.12 – Flux partiels et total d'ionisation rotationnelle correspondant au profil E , pour une interaction artificiellement faible $\mu_\sigma = 0.03$ et $\mu_\pi = 0.02$.

autre, rappelons le, qu'un délai divisé par \hbar) de la phase radiale

$$\varphi_j(r_0, E) = \int_0^{r_0} \kappa_j(r, E) dr$$

encore petite en $r = r_0$, les délais de cœur étant nuls. Ces considérations, fondent l'approximation adiabatique et sont directement liées à l'approximation qui consiste à considérer comme égales dans un domaine dit «Rydberg-B.O.», les fonctions radiales (§ 2.7.2) de voies différentes mais possédant un même moment orbital de la particule diffusée. Près du cœur, ces voies sont presque semblables.

Nous apercevons dès lors la cohérence d'hypothèses fondatrices de la théorie du défaut quantique: électron et cœur sont, en ce qui concerne leur mouvement relatif considérés comme des particules ponctuelles - la diffusion dans le cœur est très rapide, souvent instantanée - les fonctions radiales pour un même moment orbital de diffusion sont peu différentes - l'extension spatiale du cœur est très restreinte (cette dernière condition intervient dans les calculs ab-initio de l'interaction à courte portée). La continuité analytique des fonctions d'ondes à la limite du cœur rend naturel l'enchaînement de ces hypothèses.

Ainsi voies fermée et ouverte (ex. E, F, G, fig. 4.7, 4.8, 4.9 en haut) sont très peu différentes à la limite du cœur. Le flux entrant dans une voie est réparti presque instantanément dans les deux voies. La force de l'interaction guide presque tout le flux dans l'autre voie. Le flux total, très faible par rapport aux flux partiels (fig. 4.10, 4.11 en haut), montre à quel point est faible la variation de la probabilité de présence électronique dans le cœur. Puisque cette probabilité est nulle avant l'excitation, elle reste très faible ensuite. Les paquets d'ondes (fig. 4.15-4.52) montrent très nettement un gonflement de probabilité de présence dans la voie ouverte très fortement délocalisée à l'extérieur du cœur limité à un rayon de 2.5 u.n.. Le flux entrant d'autoionisation dans la voie fermée au niveau du cœur est de même intensité que le flux sortant correspondant dans la voie ouverte: «la voie fermée gonfle périodiquement par l'embouchure du cœur la voie ouverte». La notion de déphasage, et donc la nature ondulatoire du processus, explique la propagation du paquet d'ondes: les interactions entre voies se traduisent par un déphasage des fonctions radiales à l'intérieur du cœur. Ce déphasage «se propage» dans tout l'espace, car les déphasages comme les wronskiens sont indépendants de la coordonnée radiale tant que le mouvement est régi par l'équation radiale (eq. 2.26 et § 2.5.2).

Les flux ainsi que les paquets d'ondes montrent que l'ionisation directe se forme surtout à l'extérieur du cœur et dans la voie ouverte. Regardons l'exemple E (fig. 4.7). Au niveau du cœur, et dans les deux voies le pic d'ionisation directe est beaucoup plus faible qu'à l'extérieur. On remarque que contrairement aux pics ultérieurs, celui-ci entre par la voie ouverte pour sortir dans la voie fermée. Le mur de potentiel externe de la voie fermée n'a manifestement «pas encore été exploré», près du cœur par contre

la plus grande profondeur du potentiel radial pour la voie ouverte semblerait conduire le sens du flux.

Dans la voie fermée les paquets d'ondes sont peu localisés, ainsi il est délicat de vérifier que dans la voie fermée, à travers une section dans le domaine classiquement permis, un pic de flux sortant est égal au pic entrant suivant (fig. 4.7, 4.8, 4.9 au milieu à droite). Une forte localisation des paquets d'ondes se traduirait par des plages temporelles d'annulation du flux. La localisation du paquet d'onde peut être considérée comme un phénomène interférentiel; or, dans la voie fermée, cet effet est moindre que dans la voie ouverte en raison de la quantification des niveaux. On constate que dans la voie ouverte, la localisation est du même ordre que l'étendue du domaine classiquement permis de la voie fermée. Ceci explique que, dans la voie fermée, le comportement du paquet d'ondes s'apparente à celui d'un fluide. «Sur le haut fond de la rive externe, ce fluide développe des vagues qui ne déferlent pas en raison de l'absence de frottement entre le fluide et le fond. A l'intérieur le fluide se brise sur le mur de potentiel centrifuge.»

Nous allons maintenant nous intéresser à la situation extrême où un seul état préionisé est excité.

4.5.4 Paquets d'Ondes Statiques

Après avoir construit les paquets d'ondes associés à l'excitation d'un nombre variable de résonances, réalisons la même opération pour l'excitation d'une seule résonance dont le maximum est centré à l'énergie 1.1733660 u.n. ($128726.95 \text{ cm}^{-1}$) correspondant à des états stationnaires préionisés dont la phase accumulée asymptotique analytique vaut 31.9511π (ex. H, fig. 4.5 et 4.13 en haut à gauche). La largeur de la résonance (1.23 cm^{-1} ou 0.0000112116 u.n.) est du même ordre que celle du pulse exciteur, la durée du processus d'autoionisation sera donc du même ordre que la durée de l'excitation. L'amplitude complexe d'excitation $c(t, E)$ (§ 4.3: eq. 4.36, 4.33, fig. 4.3) nous permet de décrire les processus moléculaires pendant l'excitation, en particulier elle offre la possibilité de suivre l'évolution temporelle d'un seul état préionisé.

A la limite du cœur ($r = 2.5$), on retrouve l'effet du couplage fort que nous venons de décrire ainsi que l'inversion du sens des flux au début de l'excitation. En $r = 1000$, l'inversion du sens des flux qui se manifeste dans les deux voies n'est pas associée à un aller-retour d'un paquet d'ondes localisé. Au contraire, le paquet d'onde conserve au cours du temps sa position dans l'espace (fig. 4.45-4.50). De plus, il semble délicat de distinguer une ionisation directe et une autoionisation.

La localisation d'un paquet d'ondes s'expliquait par l'interférence dans une même voie d'ondes stationnaires d'énergie différente. Dans le cas de l'excitation d'une seule résonance, la phase radiale de la fonction d'onde (eq. 2.107) de la voie fermée varie peu sur

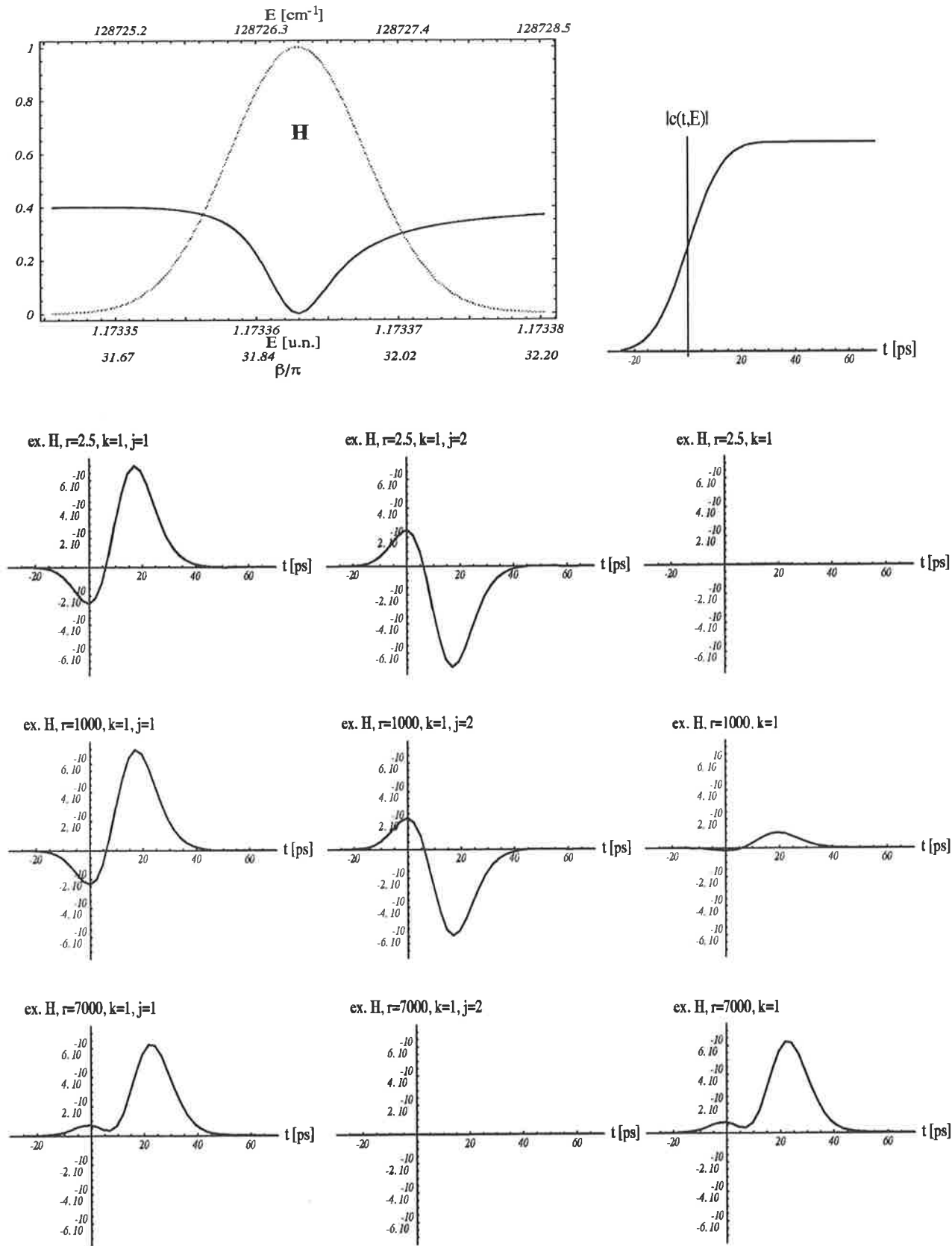


FIG. 4.13 – Ex. H - 1^e ligne à gauche spectre et profil d'excitation, 1^e ligne à droite module de l'amplitude temporelle d'excitation - plus bas flux d'ionisation à gauche voie ouverte, au milieu fermée à droite flux total.

l'intervalle d'énergie associé; il s'en suit que les interférences ne dépendent pratiquement pas de la variable radiale. Elles dépendent cependant du temps car les déphasages multi-voies $\phi_{j,\rho}$ varient beaucoup dans l'intervalle énergétique de la résonance (fig. 4.1, 2^e ligne à gauche). L'importance des effets de cette variation dépendent de l'amplitude de diffusion multivoie $T_{j,\rho}$ de la voie fermée (fig. 4.1, en bas à droite). Les valeurs importantes de celle-ci coïncident justement avec les grandes variations de la phase, on doit donc s'attendre à une variation interférentielle de l'onde de diffusion dépendant fortement du temps et très faiblement de la coordonnée radiale. Ces caractéristiques nous conduisent à appeler «Paquets d'Ondes Statiques» la superposition cohérente de ces ondes. Le comportement de ces états très éloigné du comportement classique, se rapproche de celui d'états discrets dont l'évolution temporelle serait introduite au moyen d'une partie imaginaire dans l'hamiltonien. Lorsque l'on réduit formellement la largeur du profil d'excitation à une distribution de Dirac, le paquet d'ondes (eq. 4.36)

$$\psi_n(t) = \int_E \frac{D_{ns}(E)}{\hbar} c(t, E) \Psi_n(E) \exp[-iEt/\hbar]$$

devient un simple état stationnaire dont la dépendance temporelle après l'excitation est entièrement contenue dans le facteur de phase $\exp[-iEt/\hbar]$ sans incidence sur la probabilité de présence.

4.5.5 Dépendance Temporelle de la Probabilité de Présence

Comparons l'évolution temporelle de la probabilité de présence intégrée radialement dans la voie fermée dans le cas de quelques résonances excitées avec la cas d'une unique résonance excitée (fig. 4.14, ex. E et H). On observe pendant l'excitation le peuplement de la voie fermée, puis une décroissance de la probabilité de présence électronique dans cette voie.

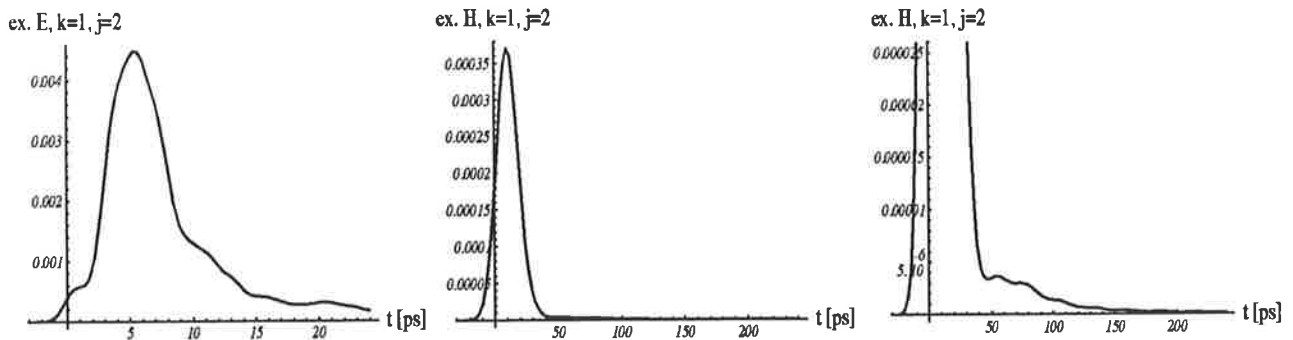


FIG. 4.14 – Dépendance temporelle de la probabilité de présence intégrée radialement dans le cas de l'excitation de plusieurs résonances ex. E (à gauche) et d'une seule (au milieu et à droite pour deux échelles différentes).

La largeur totale à mi-hauteur pour notre exemple à deux voies est donnée analytiquement par (G.Herzberg et Ch.Jungen [17])

$$\Gamma(\beta) = 2\pi \frac{2R_{SQ}}{(\beta/\pi)^3} \frac{2}{9} (\mu_\sigma - \mu_\pi)^2 \quad (4.58)$$

	ex. E	ex. F	ex. G	ex. H
E [u.n.]	1.173375	1.173895	1.174014	1.173366
E [cm ⁻¹]	128728.00	128785.00	128798.00	128726.96
Γ [u.n.]	6.097	1.665	9.603	6.195
Γ [cm ⁻¹]	0.6688	0.1826	0.1054	0.6796
τ^{cal} [p.s.]	7.94	29.07	50.39	7.81
τ^{fig} [p.s.]	7.47	17.86	43.57	7.41

La différence entre les durées de vies calculées et celles tirées de la décroissance des flux s'explique par le fait que les profils ne sont pas lorentziens et recouvrent plusieurs résonances. Les durées de vie τ^{cal} sont calculées au sommet des profils d'excitation à l'aide des formules (eq. 4.58 et 4.13). La décroissance des flux est estimée à partir des figures (fig. 4.6 à droite et 4.13 en bas).

Au-delà 40 ps après l'excitation à $t=0$, on observe (fig. 4.14 à droite) une structure plus complexe de la dynamique de désexcitation qui ressemble au comportement de la dynamique dans le cas où plusieurs résonances sont excitées (ex. fig. 4.14 à gauche). Il est théoriquement possible de passer continuellement de la situation où sont excitées plusieurs résonances à celle où une seule est excitée, l'évolution temporelle de la probabilité de présence subit alors aussi une transformation continue, au cours de laquelle l'évolution temporelle de la population se simplifie.

4.6 Evolution des Paquets d'Ondes Electroniques

Les paquets d'ondes, représentant la probabilité de présence électronique dans les états excités, sont donnés dans une voie j par le carré du module de la projection de la fonction d'onde dépendante du temps (eq. 4.38) sur un état $|j\rangle$ du cœur. La représentation graphique de ces paquets est reléguée en annexe à cause du nombre important

de figures. Chacune des figures suivantes (fig. 4.15-4.32) représente la probabilité de présence électronique à un instant donné en fonction de la coordonnée radiale (on procédera à un changement d'échelle au cours du processus).

Paquet d'ondes ex. E, voie ouverte

L'exemple E correspond à l'excitation de quelques états préionisés (fig. 4.5).

* **Fig. 4.15**

Naissance dans la voie ouverte (cœur ionique sans rotation) d'un paquet d'ondes pendant l'excitation. Au centre de la page se trouve l'instant $t = 0$ où le centre de l'impulsion laser coïncide avec la projection sur l'axe de propagation de la lumière, du centre de masse de la molécule. A la fin de l'excitation le paquet électronique, qui s'est déjà éloigné du centre de la molécule, adopte grossièrement le profil gaussien de l'impulsion laser; en cela, le paquet d'ionisation directe renseigne davantage sur l'impulsion laser que sur la molécule.

* **Fig. 4.16**

Départ du paquet d'ondes en ionisation directe et naissance du premier paquet d'autoionisation alimenté par la voie fermée. Il est possible de prévoir qualitativement la valeur du flux de probabilité en $r = 7000$ u.n.¹ en plaçant à cette distance un détecteur imaginaire (parfaitement transparent) sur chacune des figures qui « mesure » le flux électronique (fig. 4.7 en bas à gauche). Au début, le paquet reste éloigné du détecteur ($t < 2.5$ p.s.), le flux reste quasi-nul. Puis, le flux croît jusqu'à $t \approx 4.8$ instant où le sommet du paquet d'onde atteint le détecteur. Ensuite le flux diminue pendant que le paquet s'éloigne, jusqu'à disparaître presque entièrement ($t \approx 6.6$) lorsque le paquet a traversé le détecteur imaginaire.

* **Fig. 4.17-4.20**

Suite de l'autoionisation avec des paquets d'ondes successifs s'élargissant avec le temps et diminuant en intensité.

* **Fig. 4.21-4.22**

Naissance du paquet d'ondes dans la voie fermée et rebond sur la barrière de potentiel externe située vers $r = 2000$ u.n.. On pourra placer un détecteur virtuel capable d'enregistrer sans les modifier les flux sortant (positifs) et les flux entrant (négatifs) à $r = 1000$ au milieu du domaine classiquement permis.

* **Fig. 4.23-4.26**

Le paquet d'ondes se brise à l'intérieur, une partie repart vers l'extérieur. Le processus se répète jusqu'à épuisement de la probabilité de présence. L'intégrale radiale du paquet d'onde dans la voie fermée (fig. 4.14 à gauche) peut être suivie en coïncidence avec le paquet d'ondes.

1. Les unités naturelles de distance sont égales aux unités atomiques de longueur pour la particule fictive représentant pratiquement l'électron dans le repère du centre de masse moléculaire.

*** Fig. 4.27-4.32**

Le paquet d'ondes **total** est représenté au mêmes instants. Là encore il est possible de suivre en coïncidence flux et paquets d'ondes aux trois distances $r = 2.5, 1000, 7000$ u.n.. Le paquet d'ondes total est simplement la somme algébrique des paquets partiels en raison de l'orthogonalité des voies entre elles. On observera vers $r = 2000$ la division du paquet total en un paquet réfléchi dans la voie fermée et un paquet sortant dans la voie ouverte.

Paquet d'ondes ex. F

L'exemple F correspond à l'excitation d'un grand nombre états préionisés (fig. 4.5) situés à des énergies supérieures à celle de l'exemple E.

*** Fig. 4.33-4.44**

On pourra suivre le paquet d'ondes comme on l'a fait pour l'exemple E. Le paquet d'ionisation directe est davantage séparé du premier paquet d'autoionisation en raison de la plus grande périodicité dans la voie fermée. Par contre il devient très difficile de distinguer des paquets d'autoionisation successifs en raison de leur élargissement dans la voie fermée, la confusion des paquets se prolonge dans la voie ouverte.

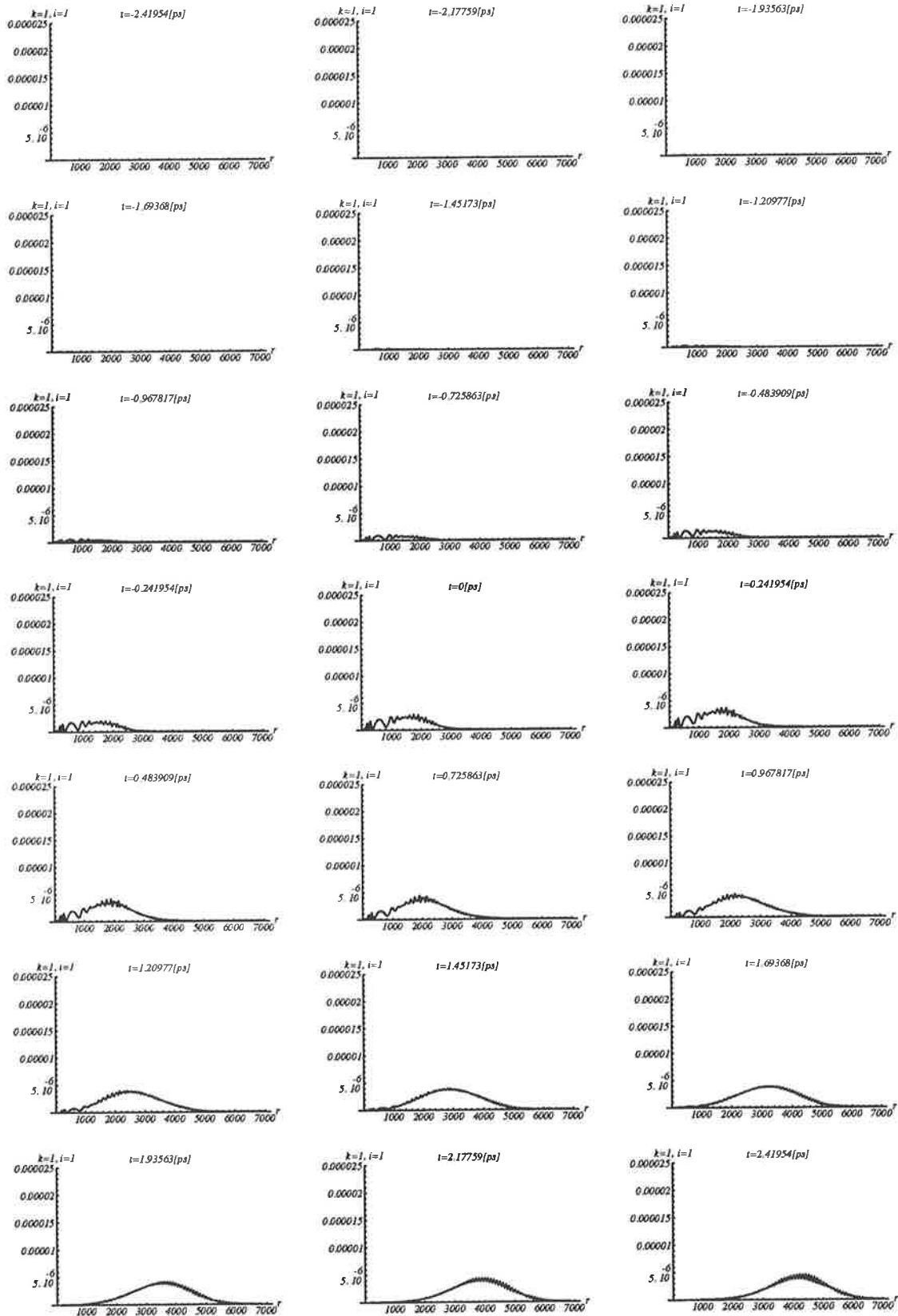


FIG. 4.15 – Paquets d’ondes de préionisation, *ex. E*, dans la voie ouverte, pendant l’intervalle de temps $[-2.41954, +2.41954]$ p.s.

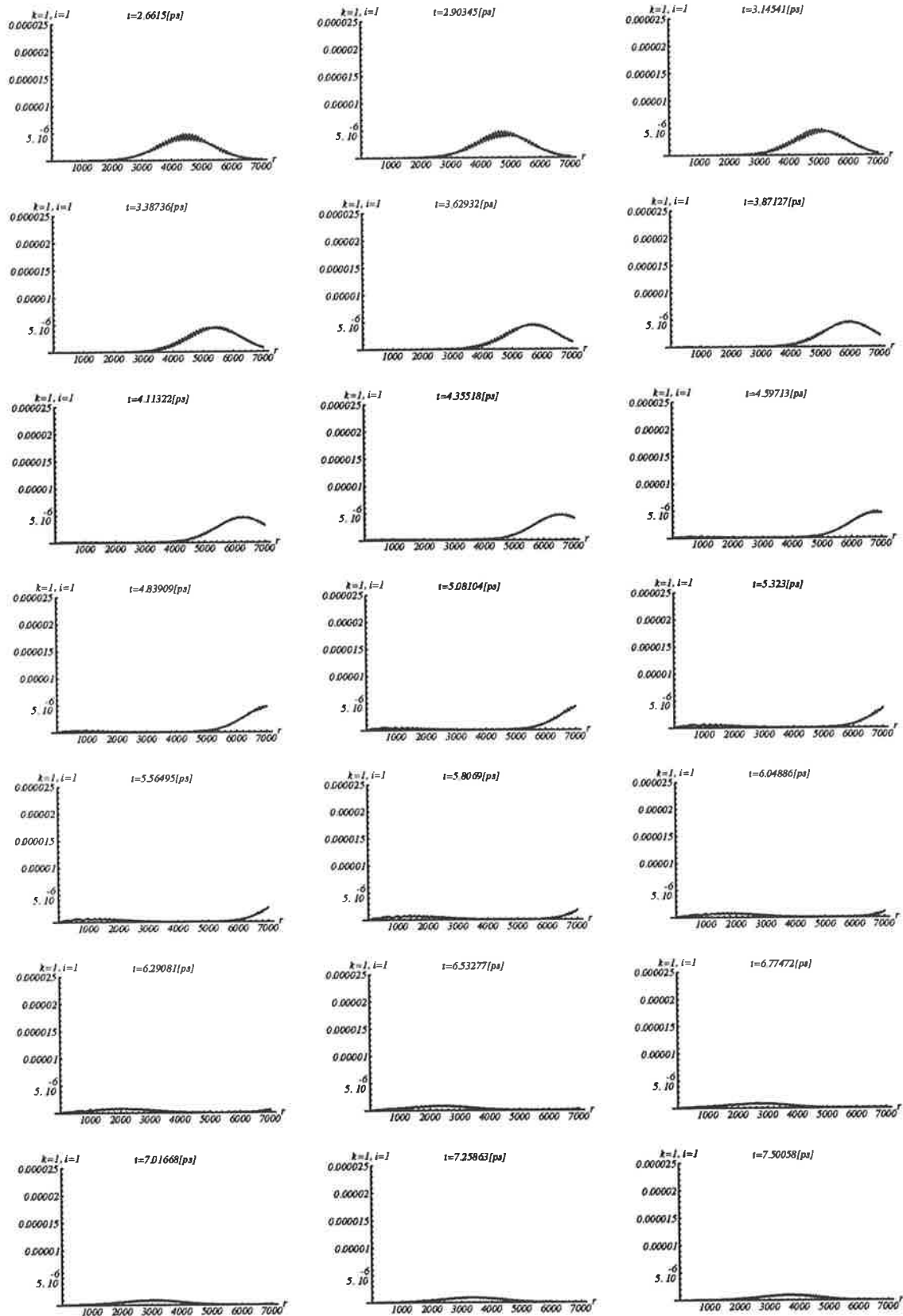


FIG. 4.16 – Paquets d'ondes de préionisation, ex. E, dans la voie ouverte, pendant l'intervalle de temps $[2.6615, 7.50058]$ p.s.

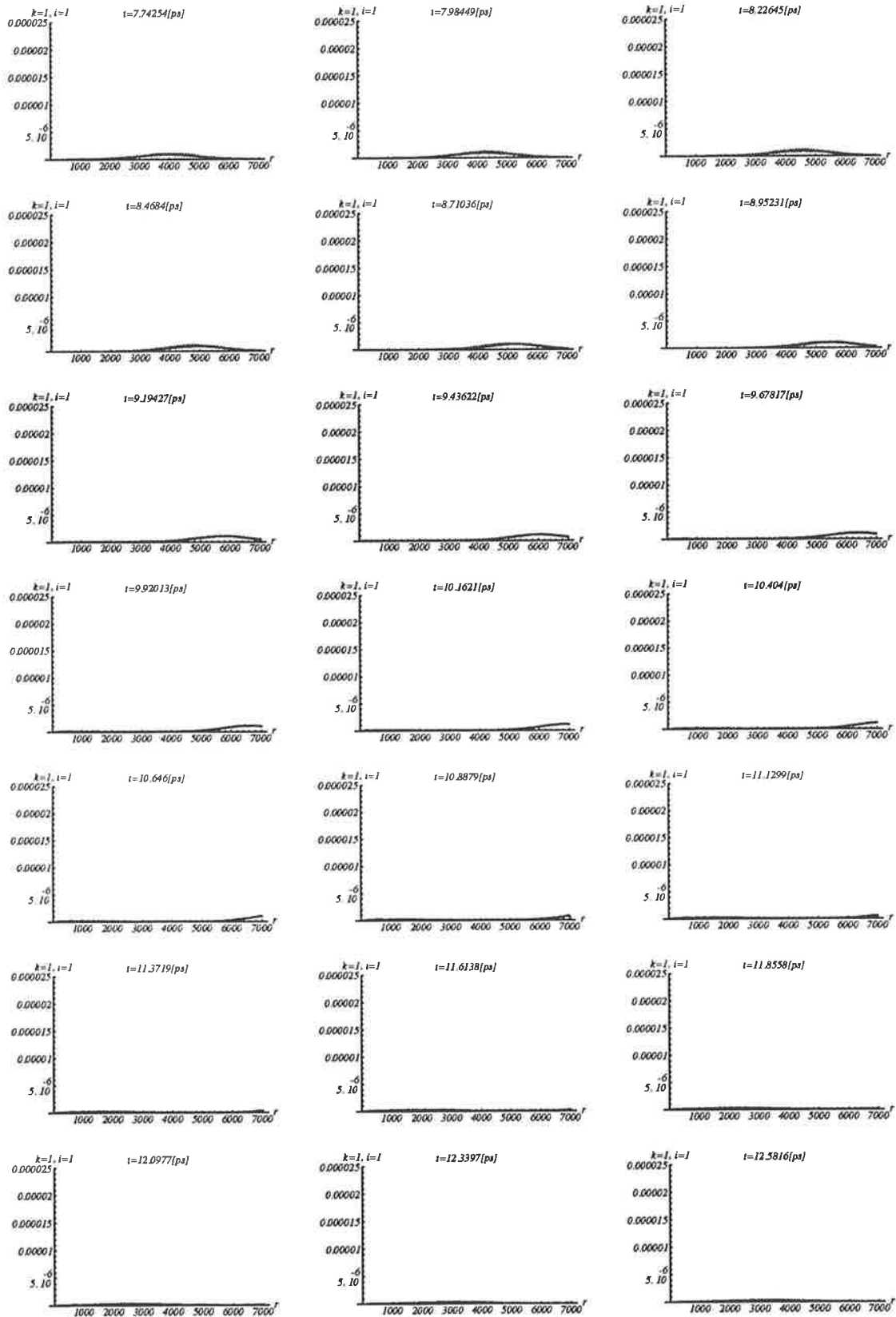


FIG. 4.17 – Paquets d’ondes de préionisation, *ex. E*, dans la voie ouverte, pendant l’intervalle de temps $[7.74254, 12.5816]$ p.s.

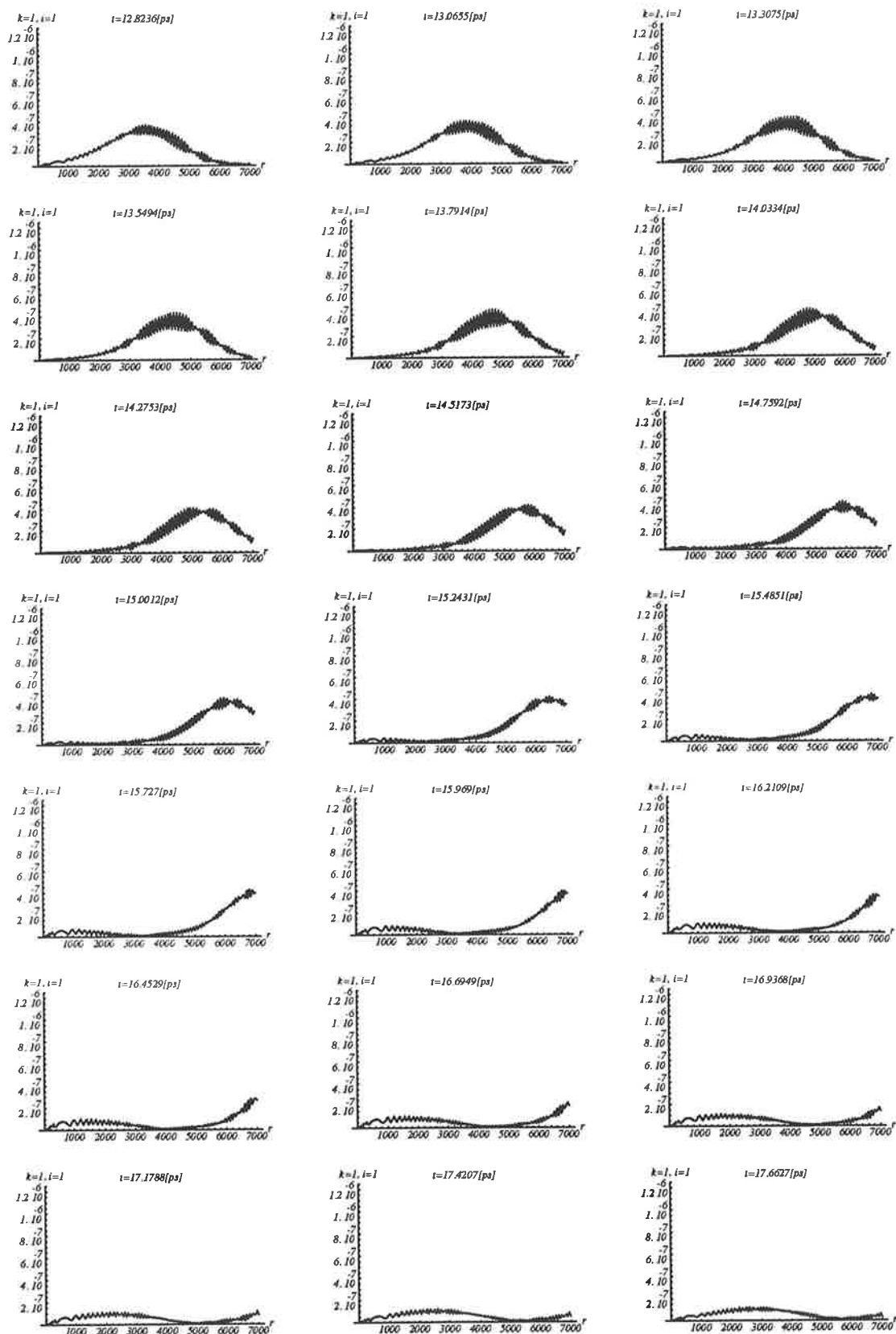


FIG. 4.18 – Paquets d'ondes de préionisation, ex. E, dans la voie ouverte, pendant l'intervalle de temps $[12.8236, 17.6627]$ p.s.

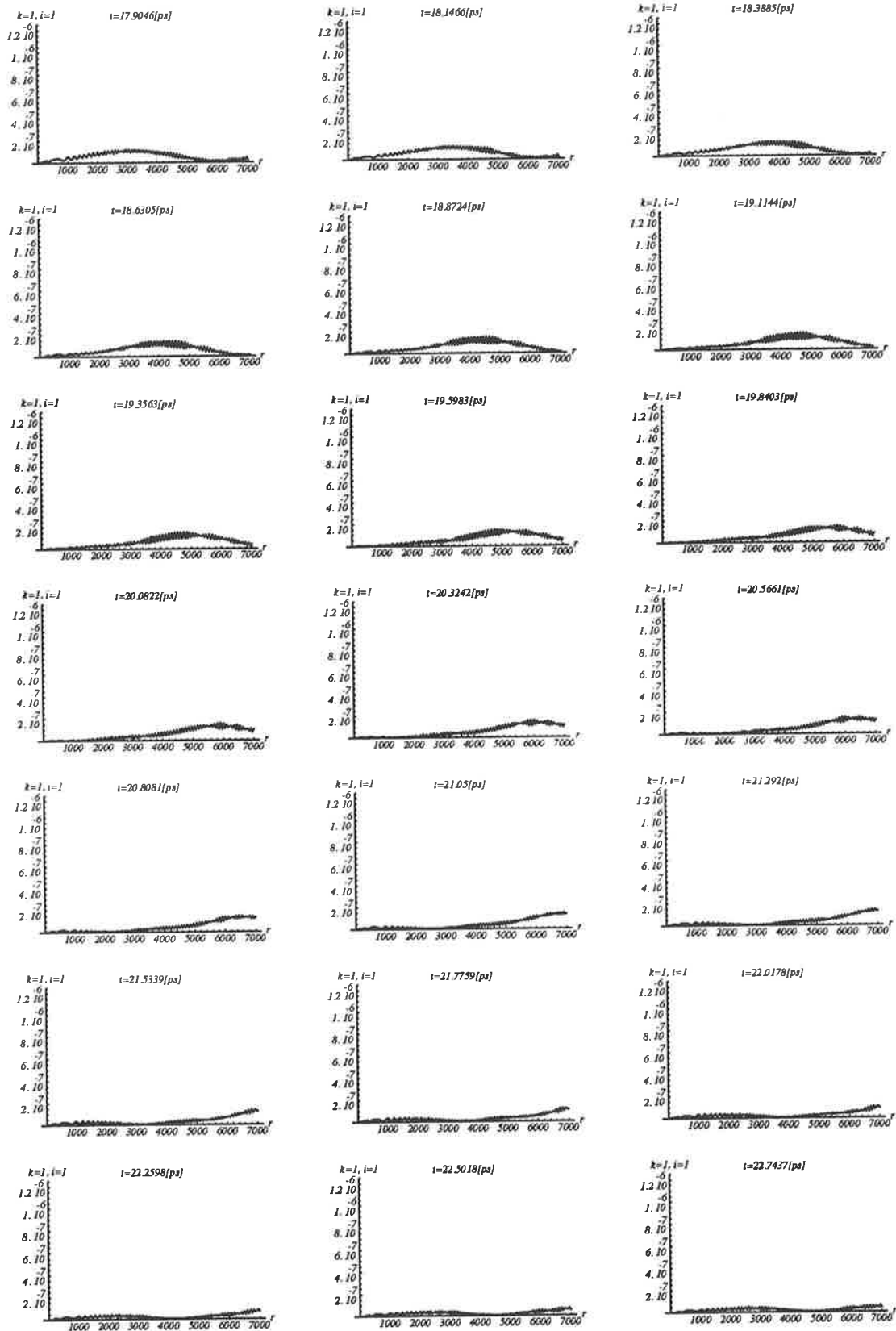


FIG. 4.19 – Paquets d’ondes de préionisation, ex. E, dans la voie ouverte, pendant l’intervalle de temps $[17.9046, 22.7437]$ p.s.

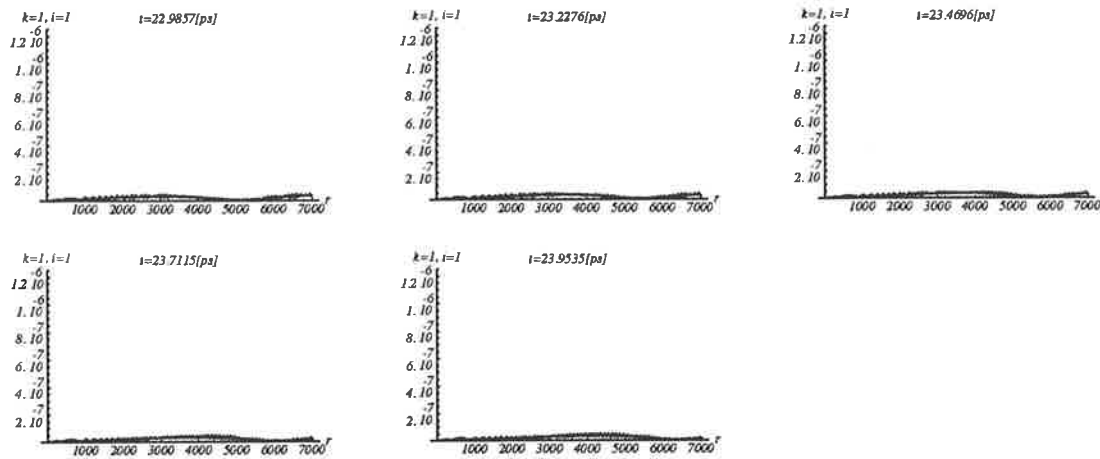


FIG. 4.20 – Paquets d'ondes de préionisation, ex. E , dans la voie ouverte, pendant l'intervalle de temps $[22.9857, 23.9535]$ p.s.

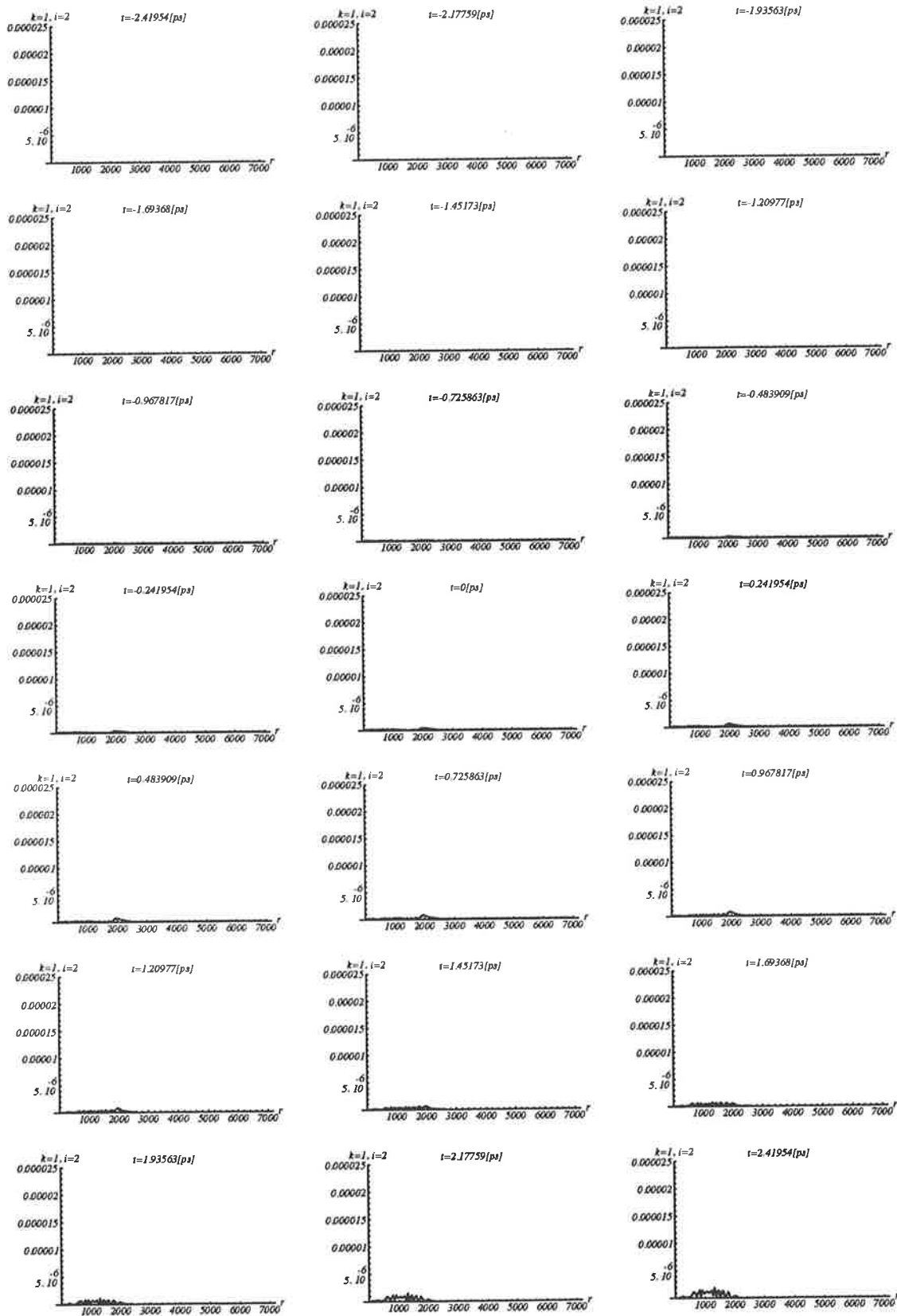


FIG. 4.21 – Paquets d’ondes de préionisation, ex. E, dans la voie fermée, pendant l’intervalle de temps $[-2.41954, +2.41954]$ p.s.

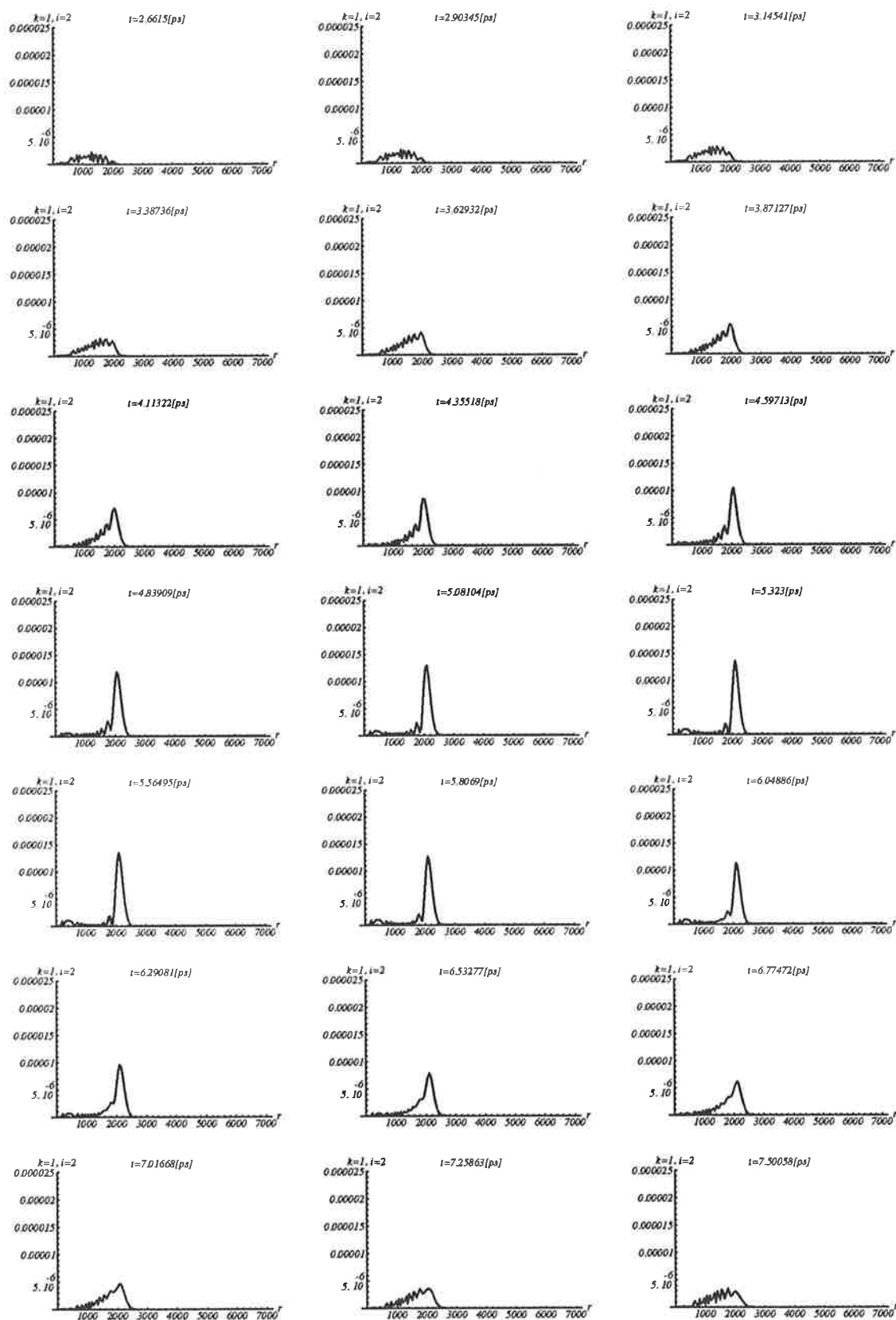


FIG. 4.22 – Paquets d'ondes de préionisation, ex. E , dans la voie fermée, pendant l'intervalle de temps $[2.6615, 7.50058]$ p.s.

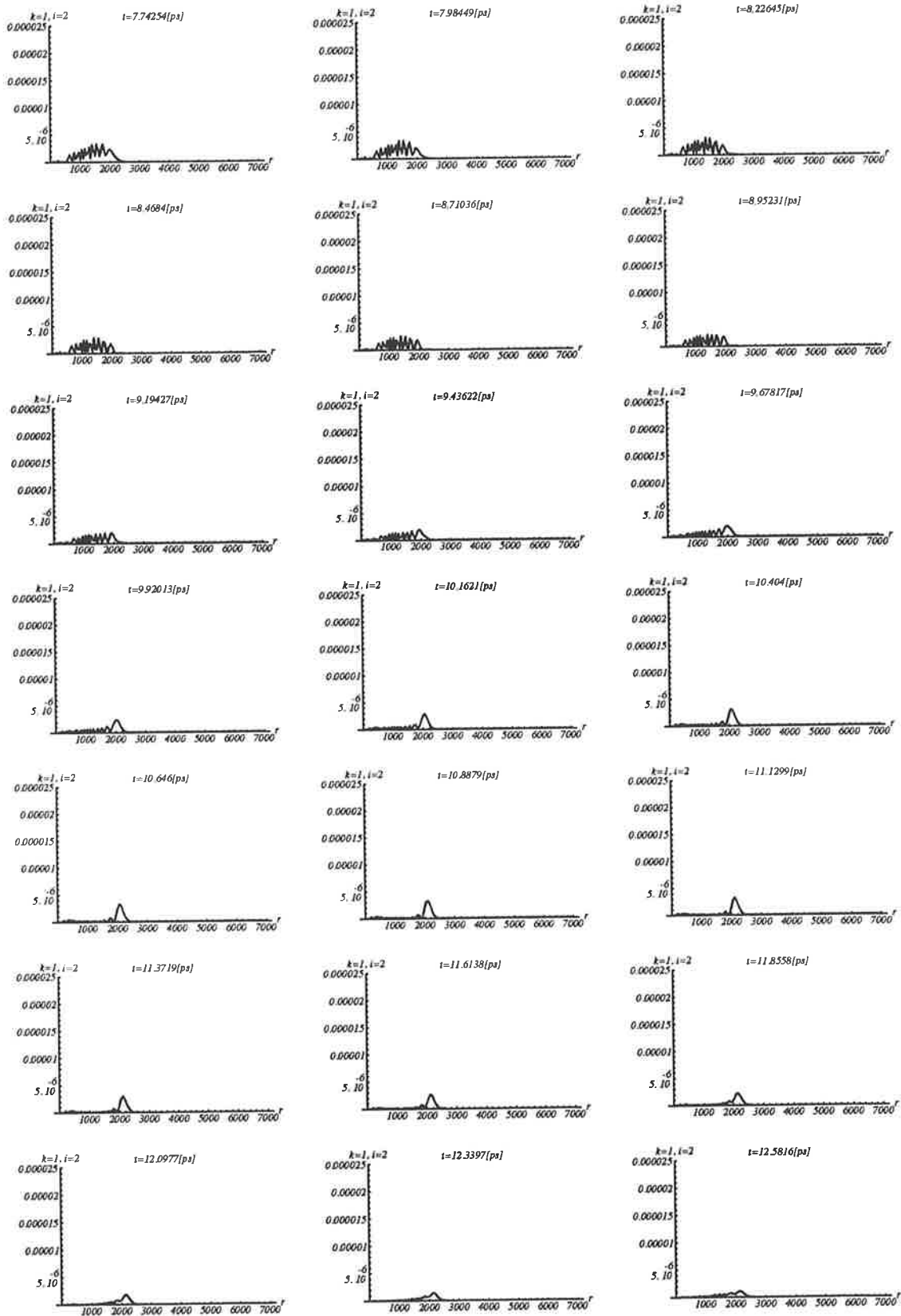


FIG. 4.23 – Paquets d’ondes de préionisation, ex. E , dans la voie fermée, pendant l’intervalle de temps $[7.74254, 12.5816]$ p.s.

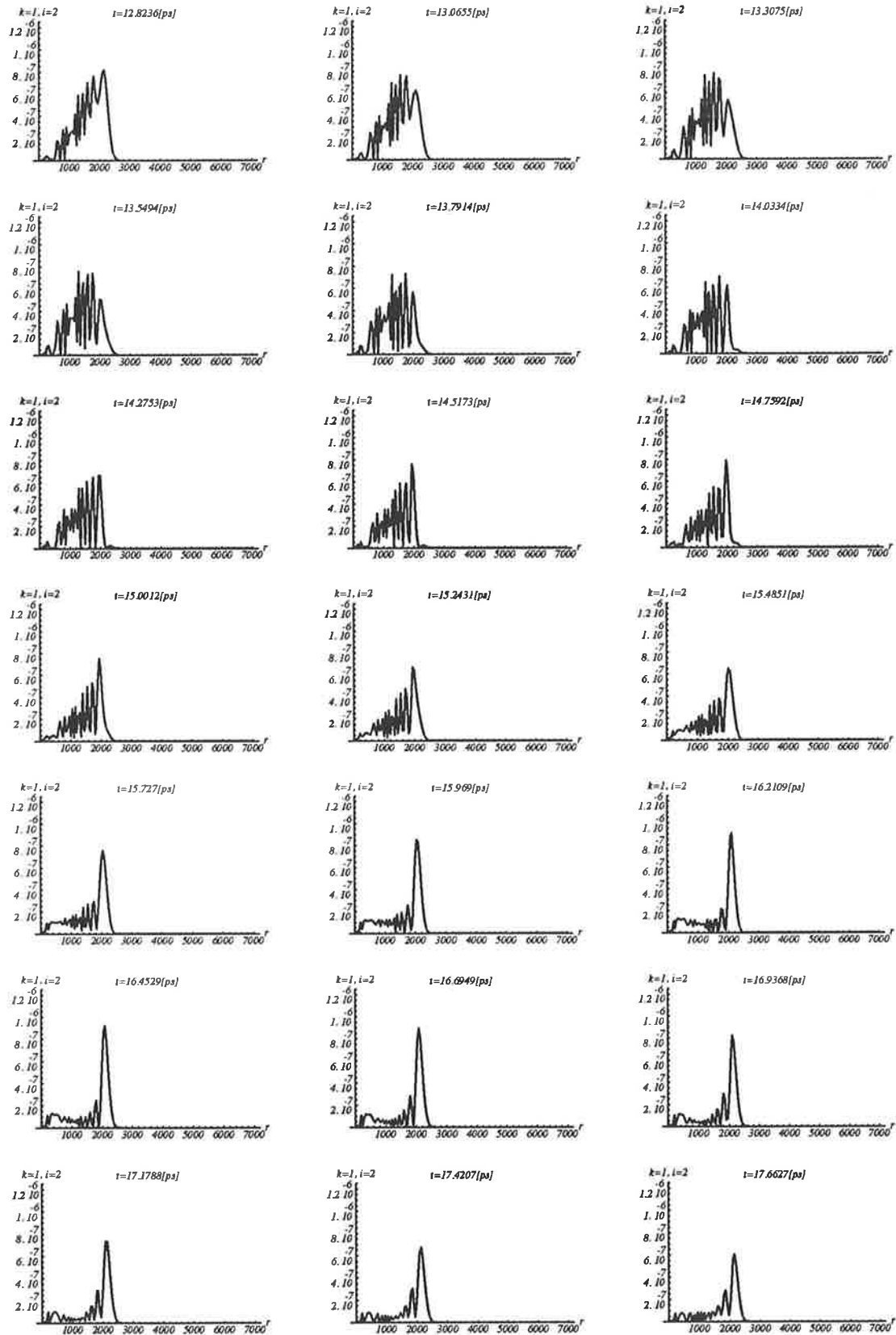


FIG. 4.24 – Paquets d'ondes de préionisation, ex. E, dans la voie fermée, pendant l'intervalle de temps $[12.8236, 17.6627]$ p.s.

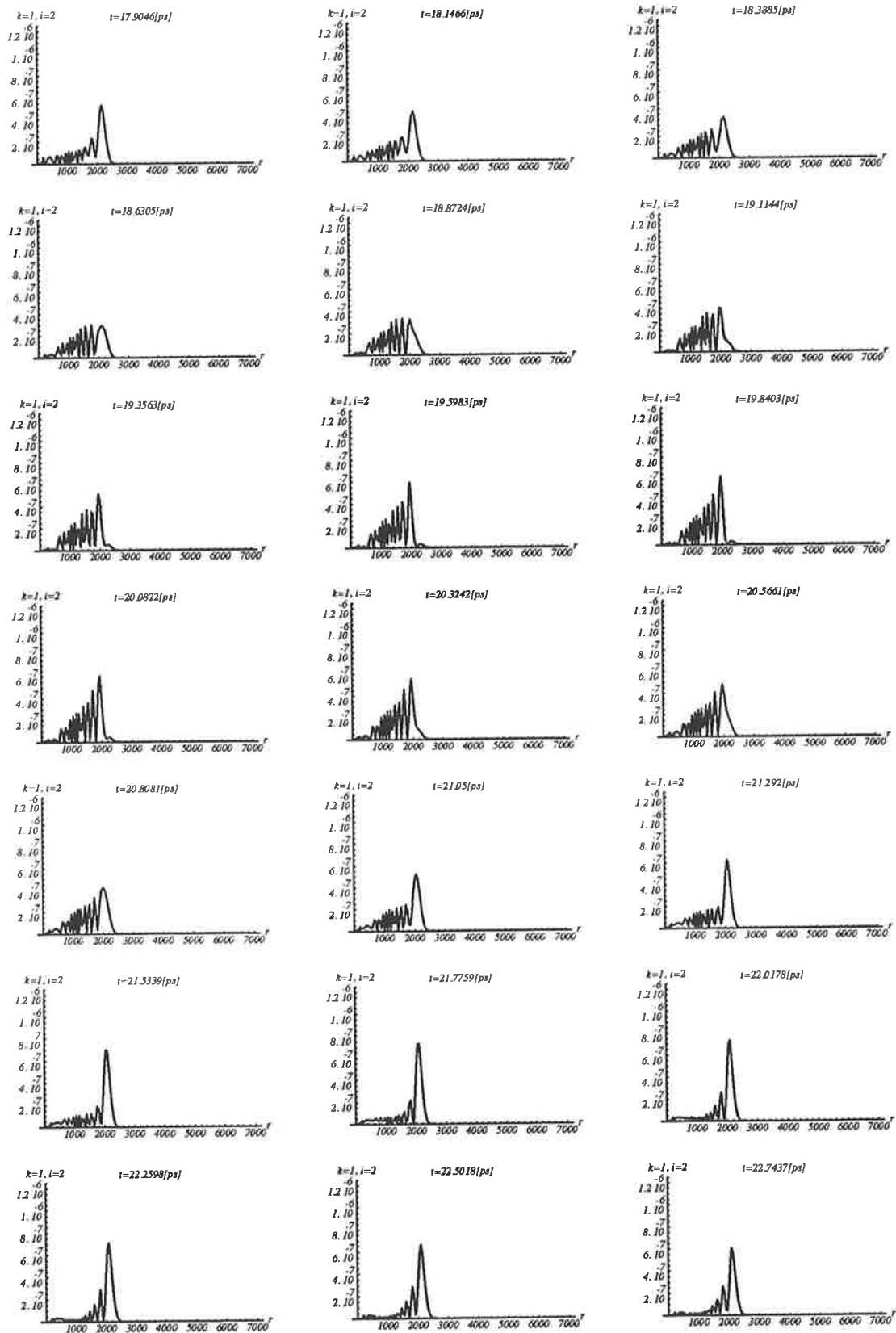


FIG. 4.25 – Paquets d’ondes de préionisation, ex. E, dans la voie fermée, pendant l’intervalle de temps $[17.9046, 22.7437]$ p.s.

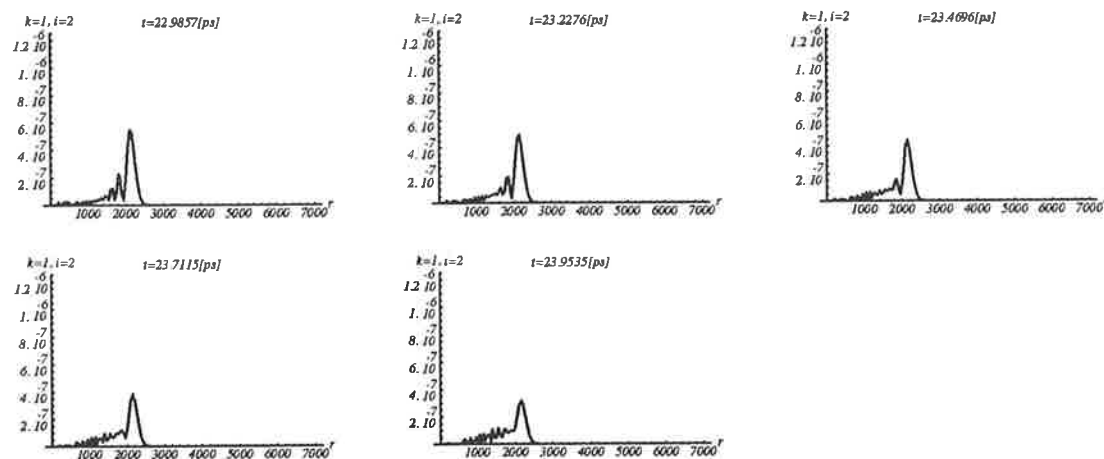


FIG. 4.26 – Paquets d'ondes de préionisation, ex. E, dans la voie fermée, pendant l'intervalle de temps $[22.9857, 23.9535]$ p.s.

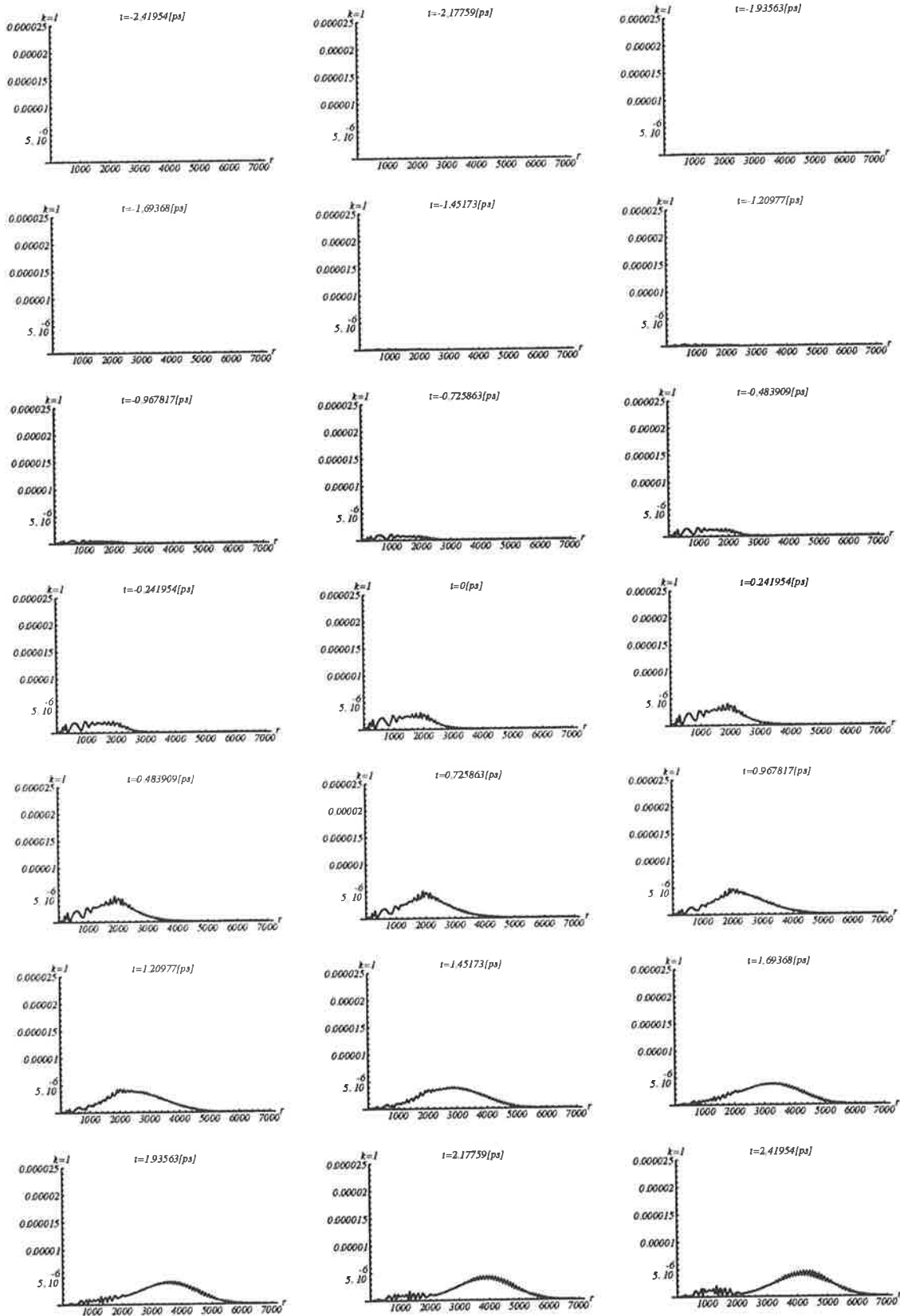


FIG. 4.27 – Paquets d’ondes de préionisation, ex. E, dans les voies ouverte et fermée, pendant l’intervalle de temps $[-2.41954, +2.41954]$ p.s.

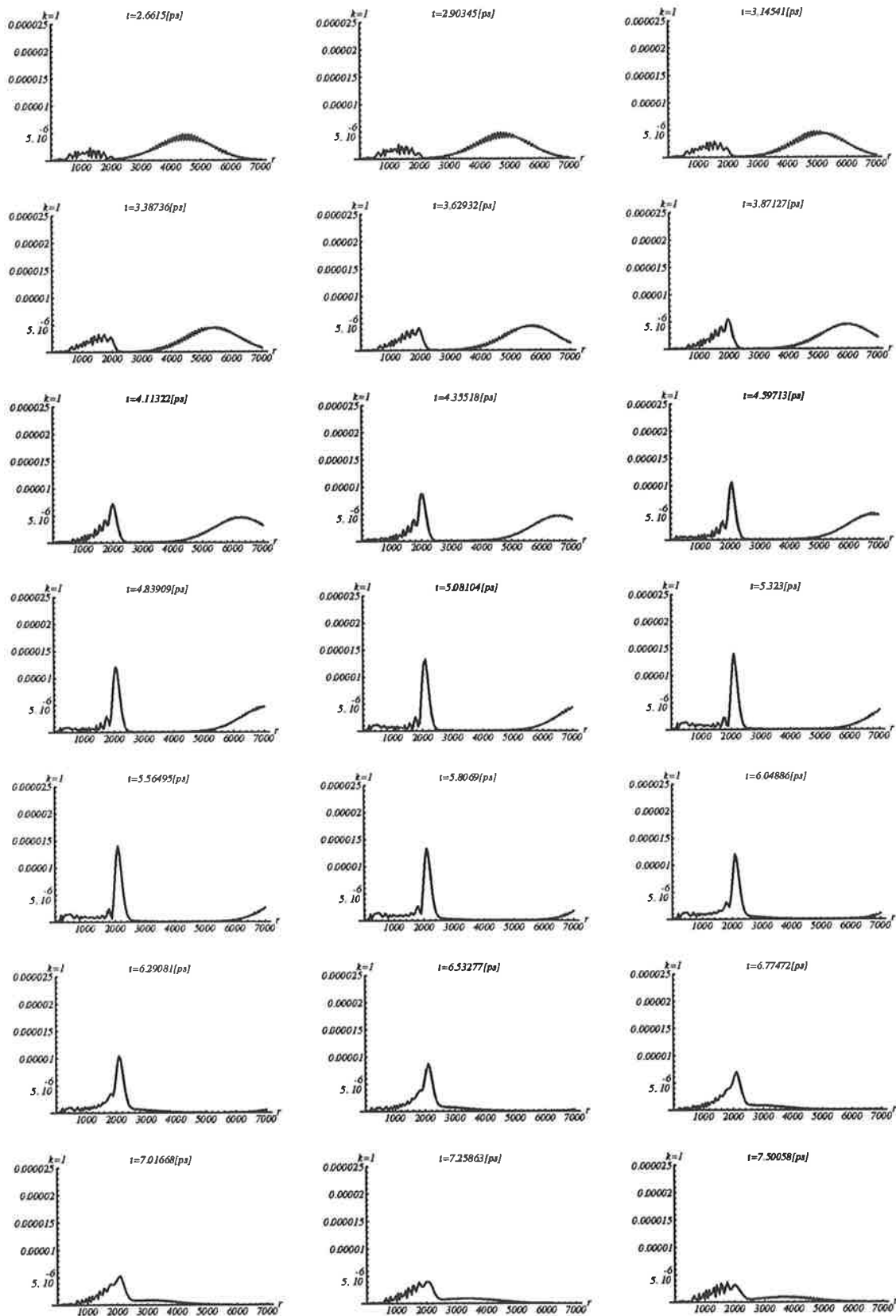


FIG. 4.28 – Paquets d'ondes de préionisation, ex. E, dans les voies ouverte et fermée, pendant l'intervalle de temps $[2.6615, 7.50058]$ p.s.

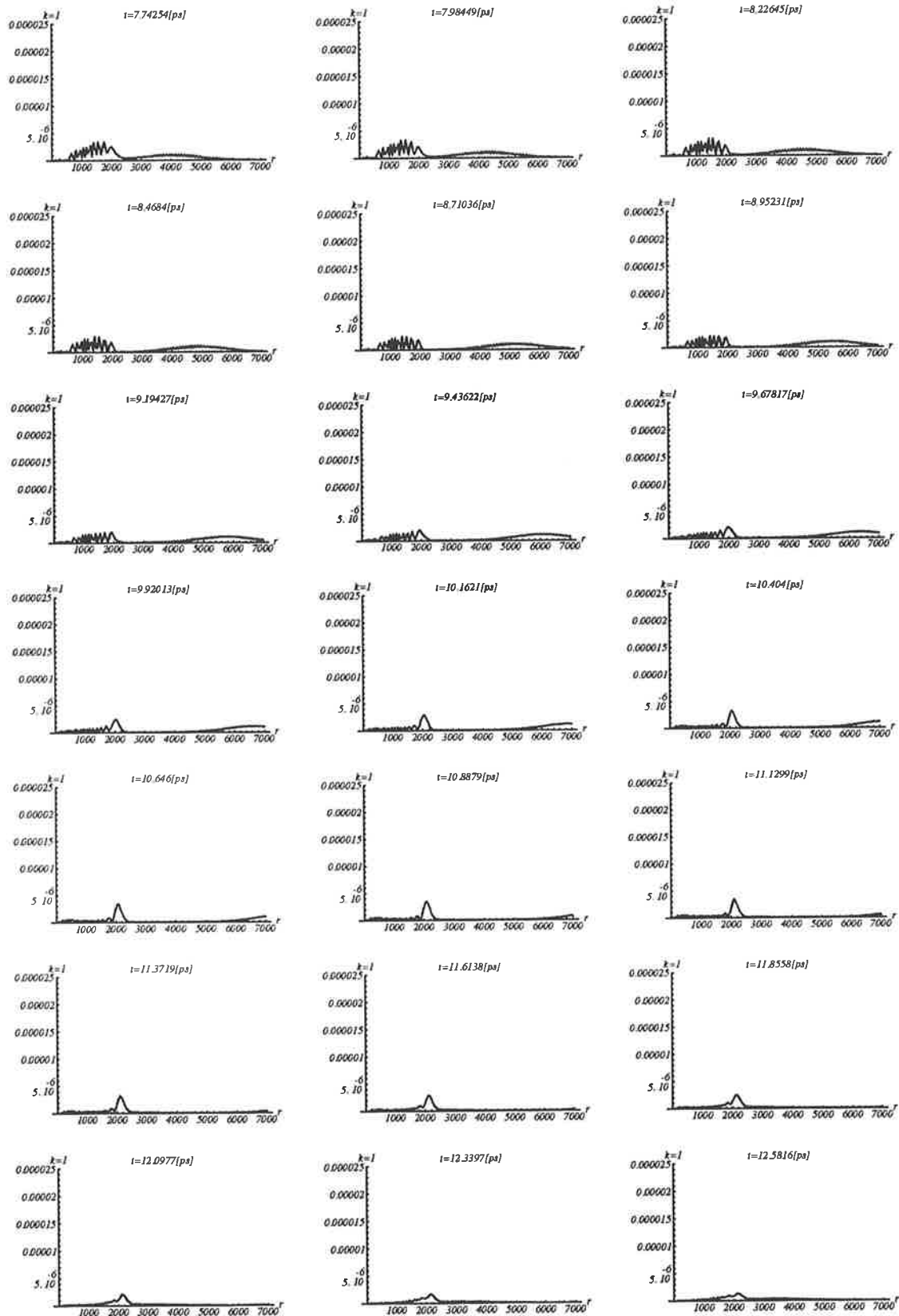


FIG. 4.29 – Paquets d’ondes de préionisation, *ex. E*, dans les voies ouverte et fermée, pendant l’intervalle de temps $[7.74254, 12.5816]$ p.s.

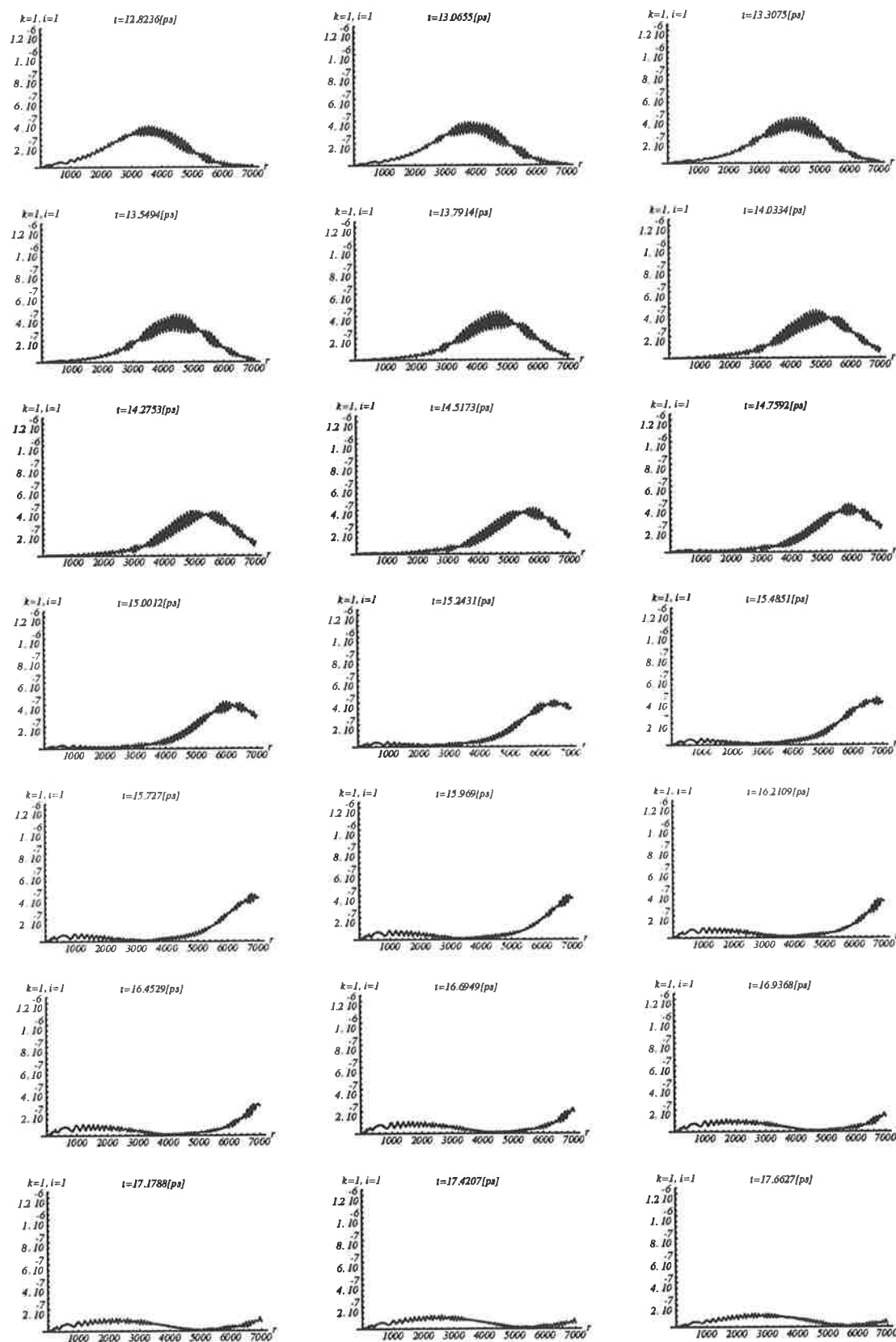


FIG. 4.30 – Paquets d'ondes de préionisation, ex. E , dans les voies ouverte et fermée, pendant l'intervalle de temps $[12.8236, 17.6627]$ p.s.

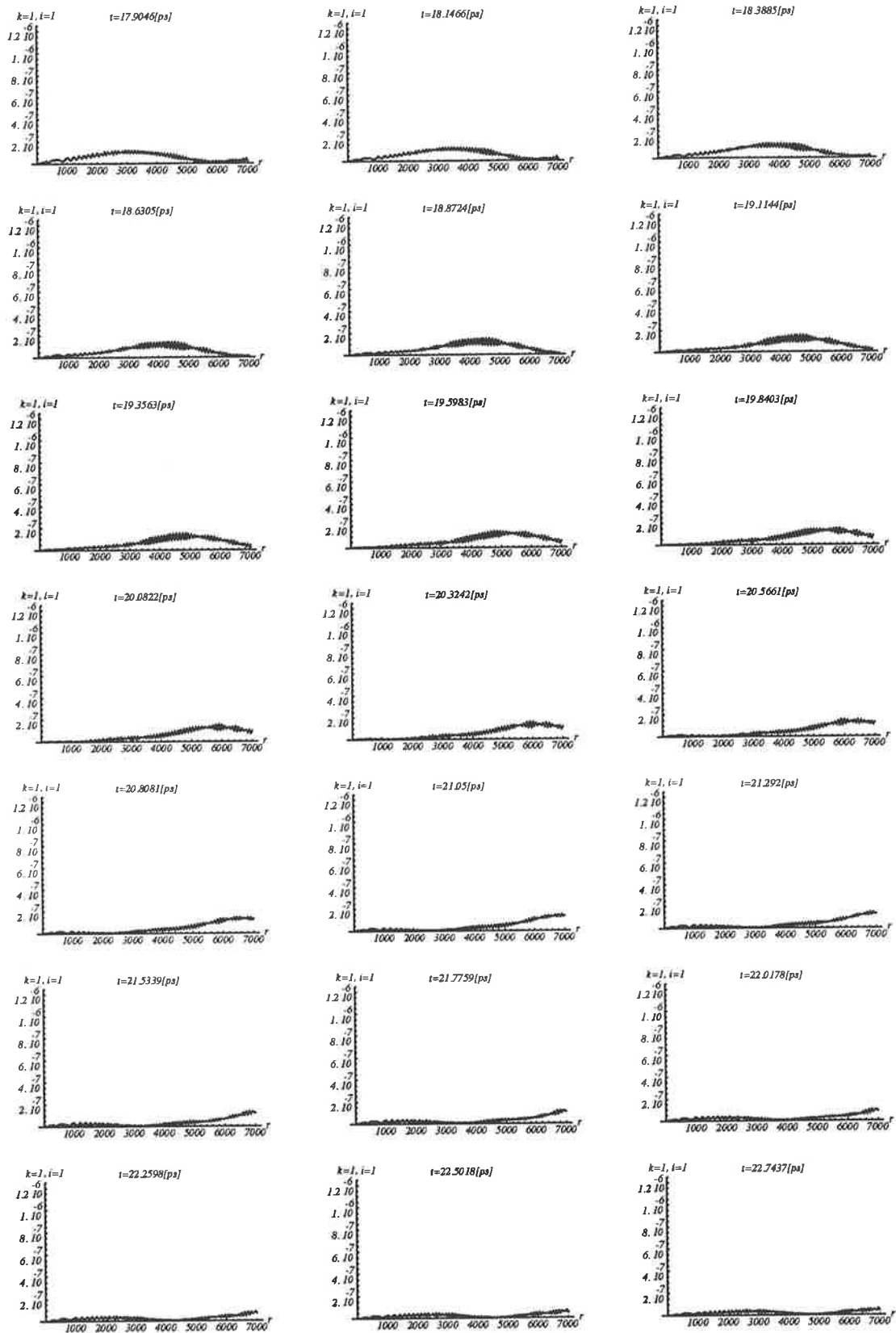


FIG. 4.31 – Paquet d'onde d'ionisation rotationnelle (profile E) pendant l'intervalle de temps $[17.9046, 22.7437]$ p.s.

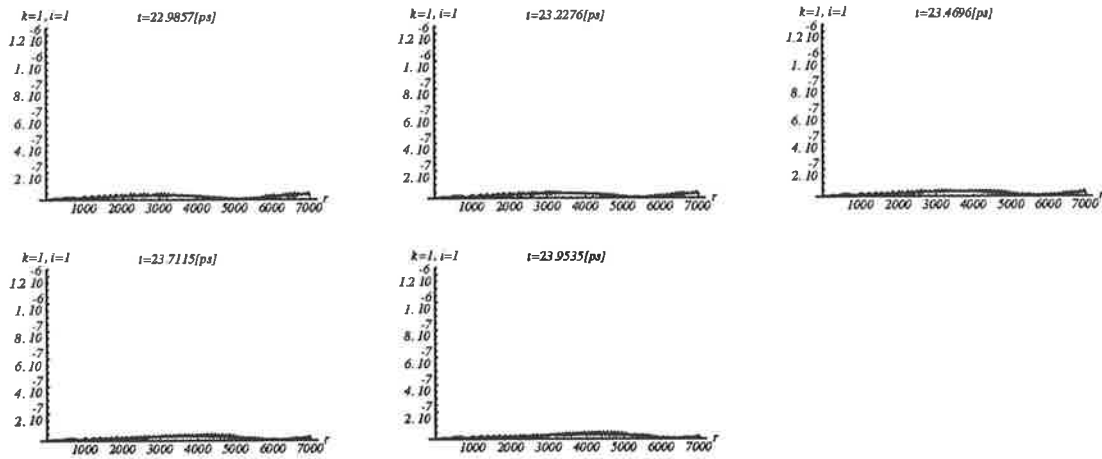


FIG. 4.32 – Paquets d'ondes de préionisation, ex. E, dans les voies ouverte et fermée, pendant l'intervalle de temps $[22.9857, 23.9535]$ p.s.

Paquet d'ondes statique, ex. H*** Fig. 4.45-4.50**

L'excitation d'un seul état préionisé (fig. 4.13) donne naissance à un paquet d'onde très délocalisé dans la voie ouverte (4.45-4.47) et presque immobile dans la voie fermée (4.48-4.50). Dans la voie, le paquet d'onde, créé par l'excitation d'une seule résonance, ressemble au carré du module de la fonction d'onde presque invariant dans l'intervalle d'énergies considérées. La largeur énergétique de l'excitation est du même ordre que celle du temps de vie de l'état, il est donc impossible de distinguer une ionisation directe d'une autoionisation. L'intégrale radiale du paquet d'ondes dans la voie fermée (fig. 4.14 au centre et à droite pour deux échelles différentes) peut être suivie en coïncidence avec les paquets d'ondes statiques.

*** Fig. 4.51-4.52**

Paquet d'ondes **total**

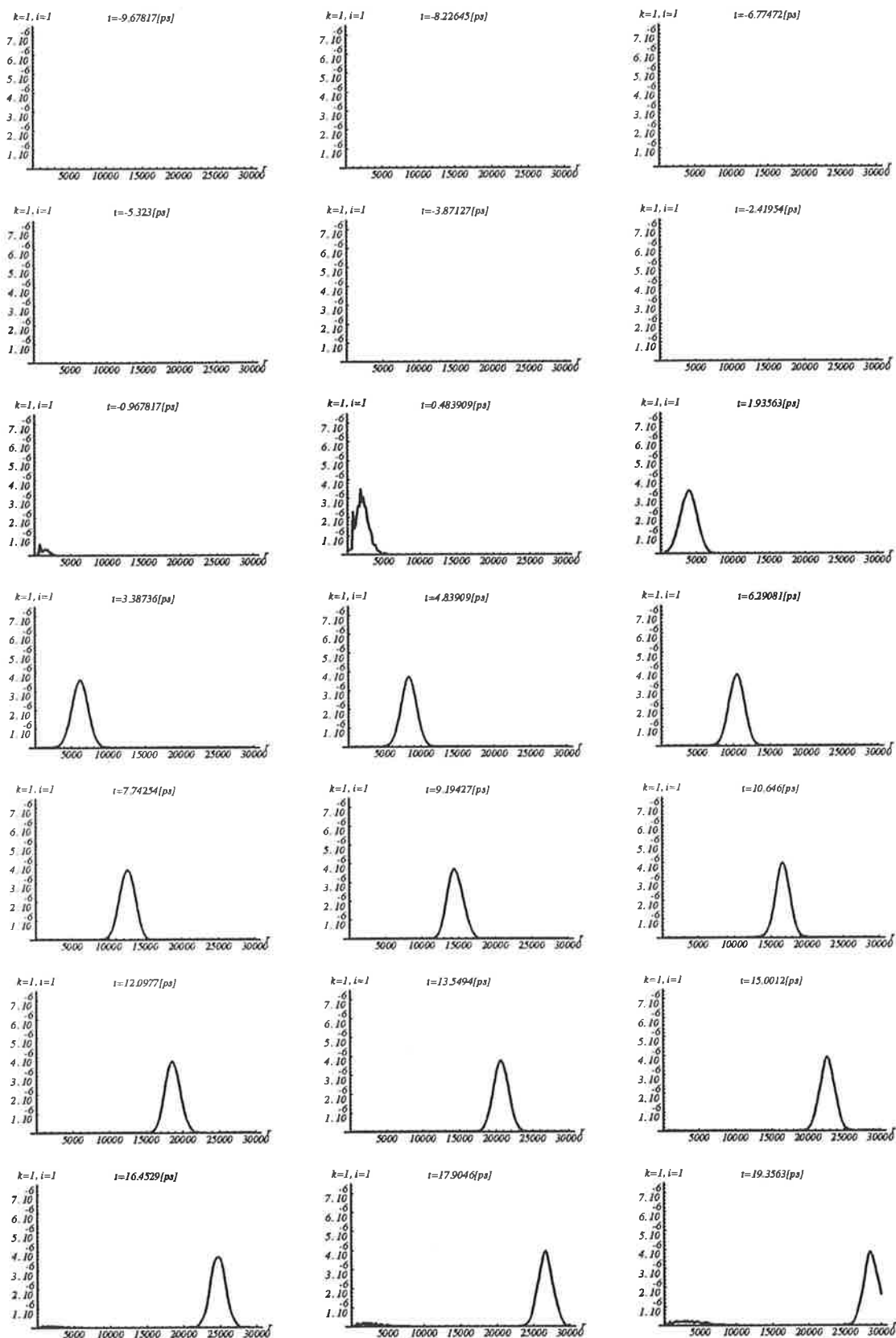


FIG. 4.33 – Paquets d'ondes de préionisation, ex. F , dans la voie ouverte, pendant l'intervalle de temps $[-9.678117, +19.3563]$ p.s.

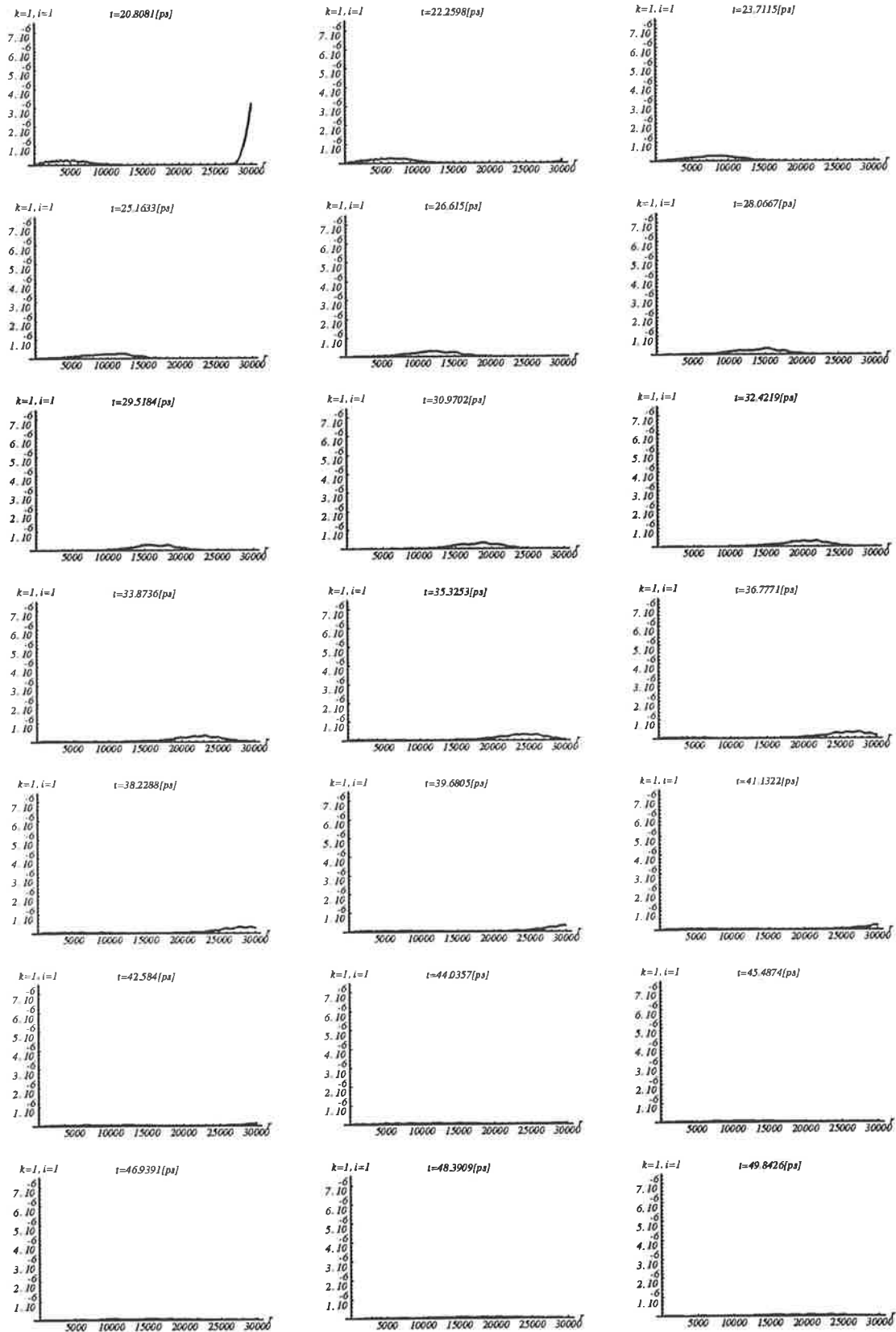


FIG. 4.34 – Paquets d’ondes de préionisation, ex. F , dans la voie ouverte, pendant l’intervalle de temps $[20.8081, 49.8426]$ p.s.

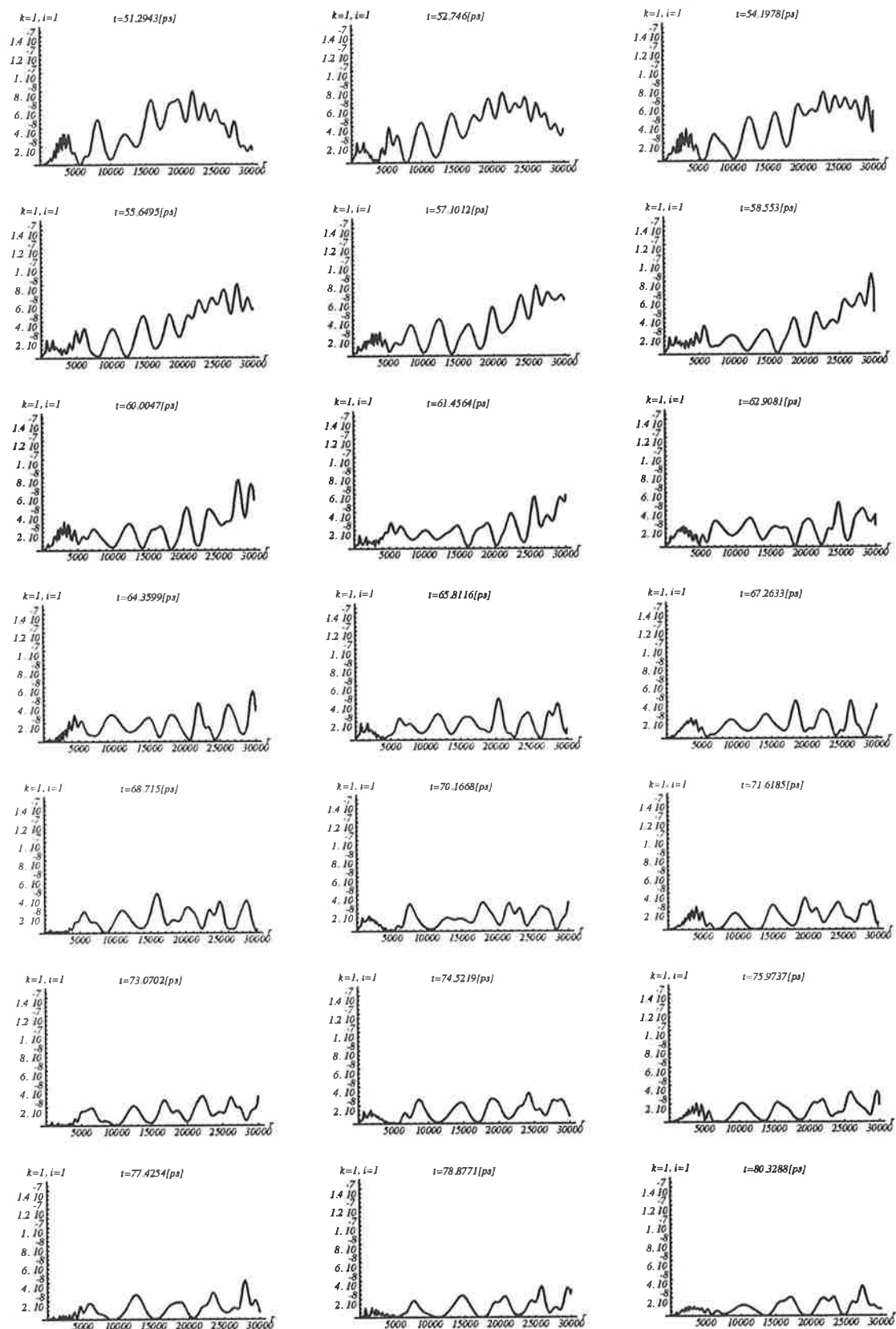


FIG. 4.35 – Paquets d'ondes de préionisation, ex. F , dans la voie ouverte, pendant l'intervalle de temps $[51.2943, 80.3288]$ p.s.

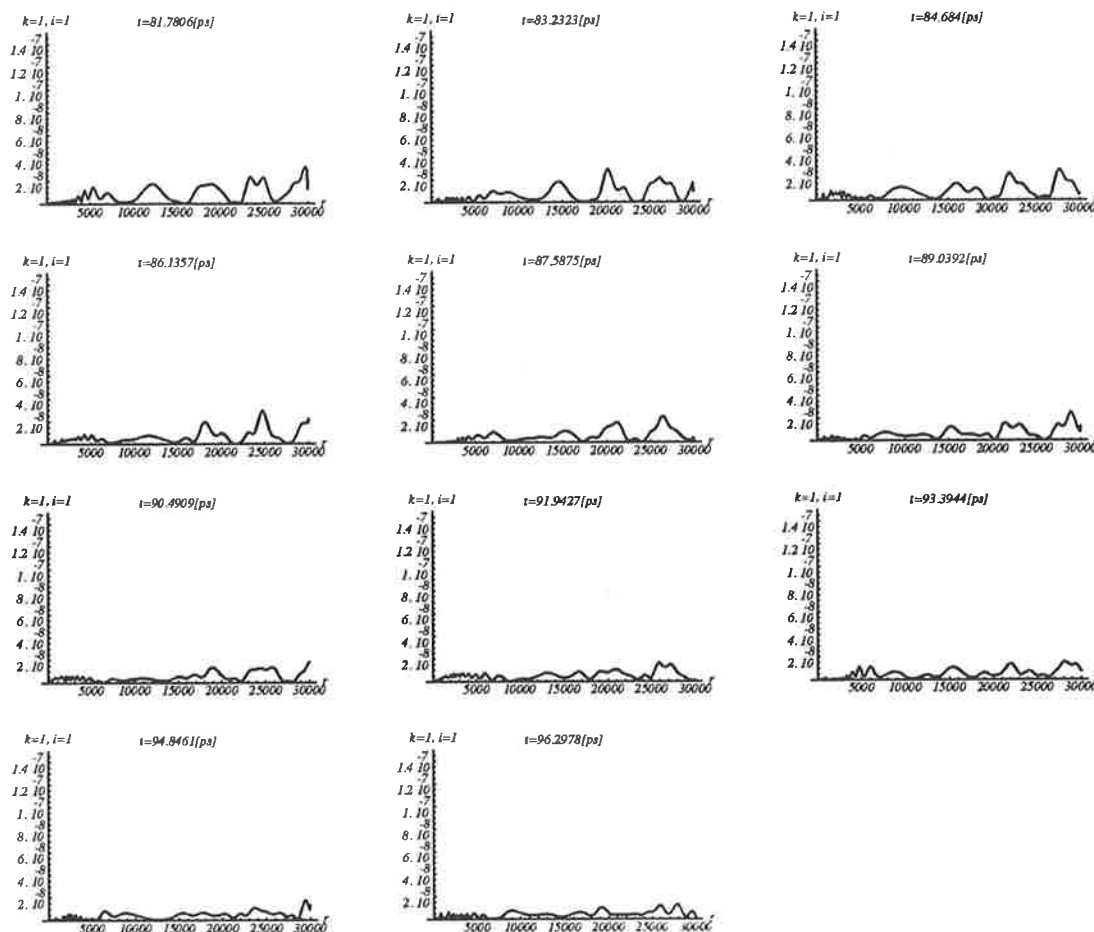


FIG. 4.36 – Paquets d’ondes de préionisation, *ex. F*, dans la voie ouverte, pendant l’intervalle de temps $[81.7806, 96.2978]$ p.s.

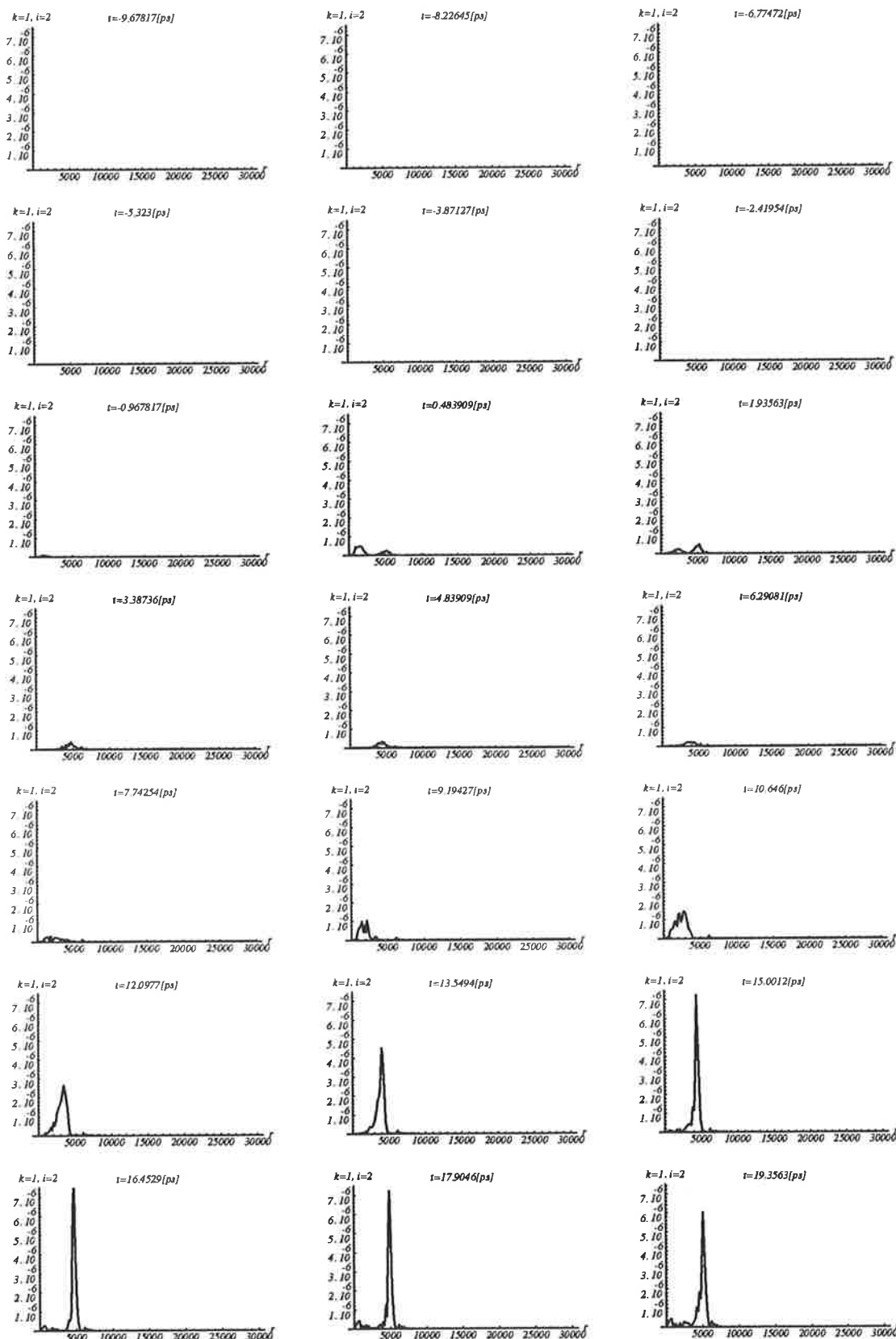


FIG. 4.37 – Paquets d'ondes de préionisation, ex. F , dans la voie fermée, pendant l'intervalle de temps $[-9.678117, +19.3563]$ p.s.

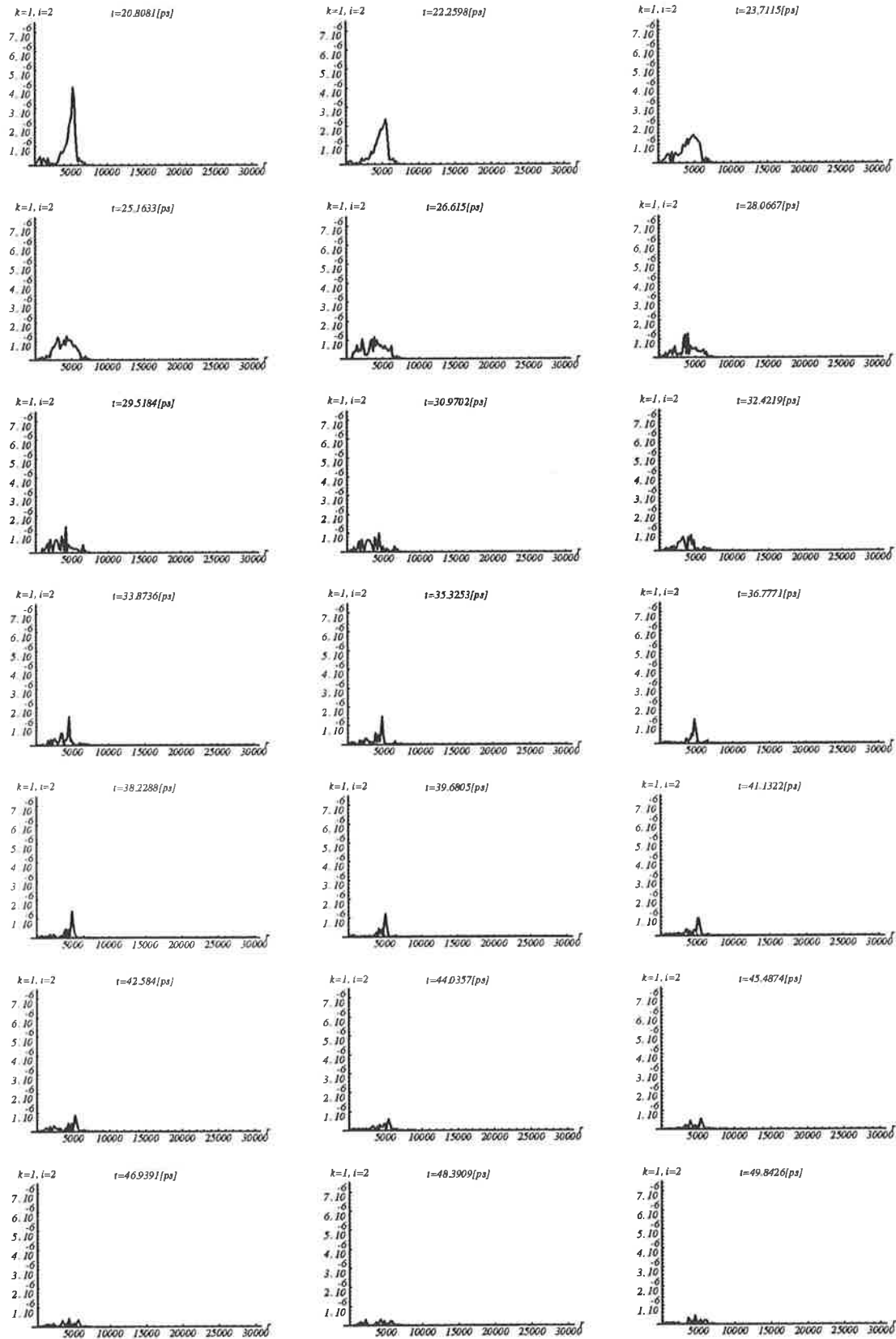


FIG. 4.38 – Paquets d’ondes de préionisation, *ex. F*, dans la voie fermée, pendant l’intervalle de temps $[20.8081, 49.8426]$ p.s.

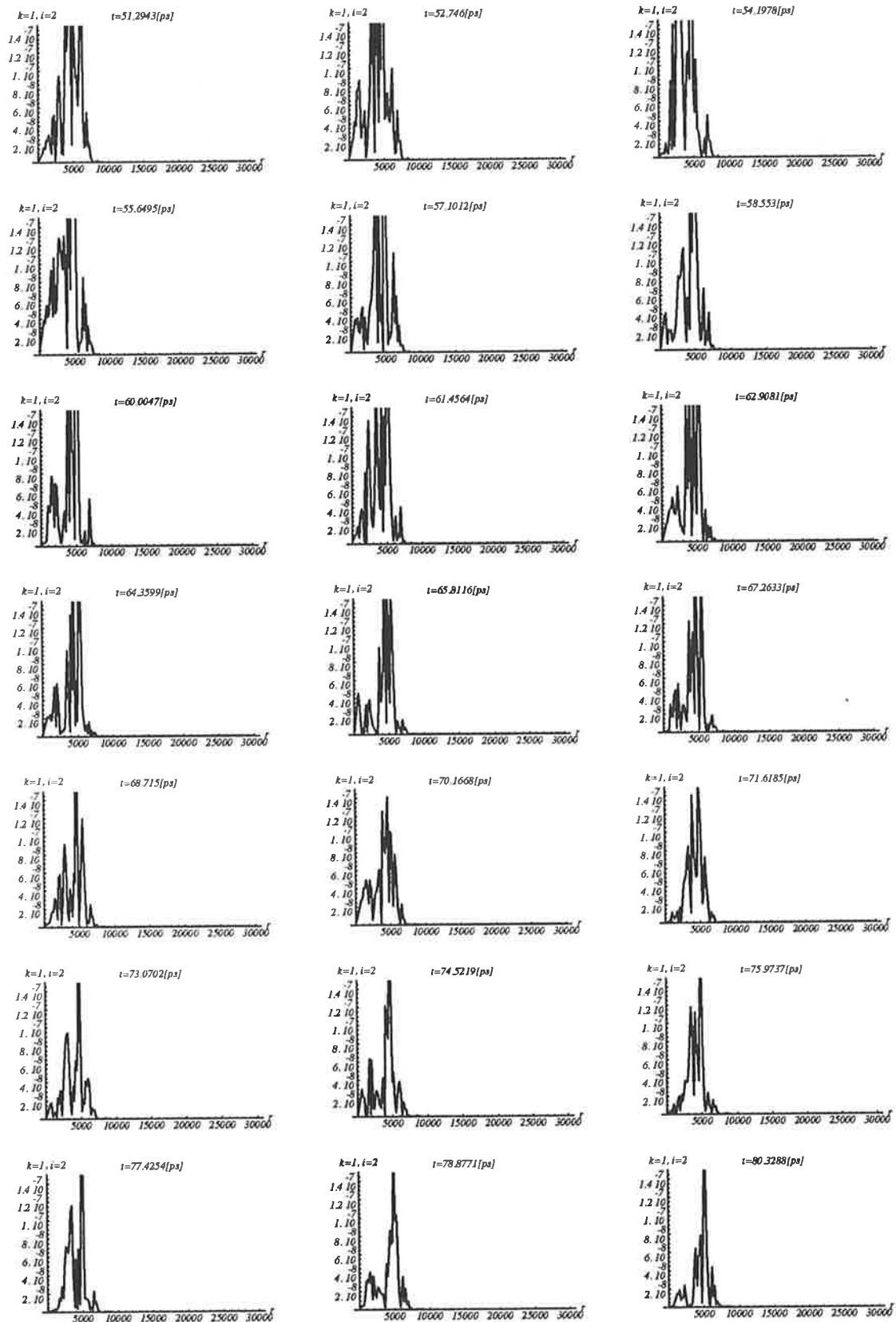


FIG. 4.39 – Paquets d'ondes de préionisation, ex. F , dans la voie fermée, pendant l'intervalle de temps $[51.2943, 80.3288]$ p.s.

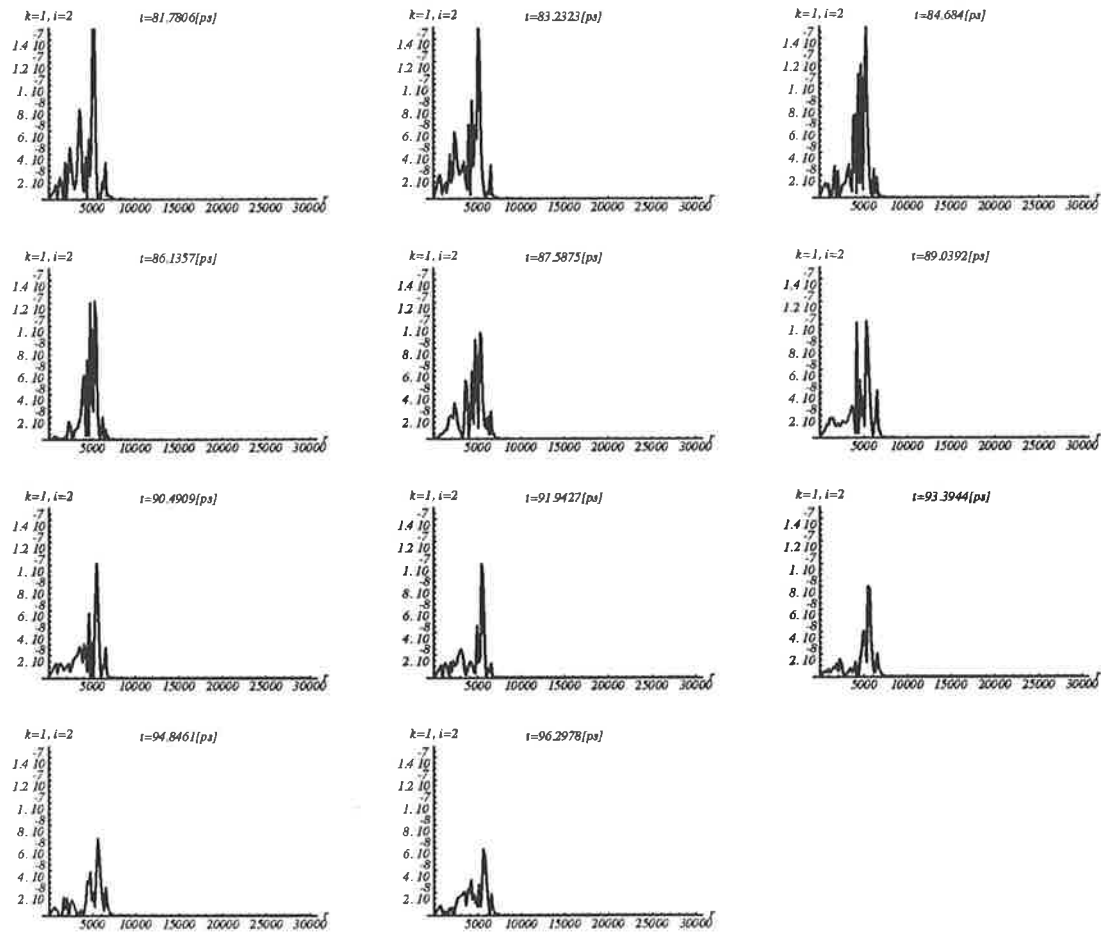


FIG. 4.40 – Paquets d’ondes de préionisation, ex. F , dans la voie fermée, pendant l’intervalle de temps $[81.7806, 96.2978]$ p.s.

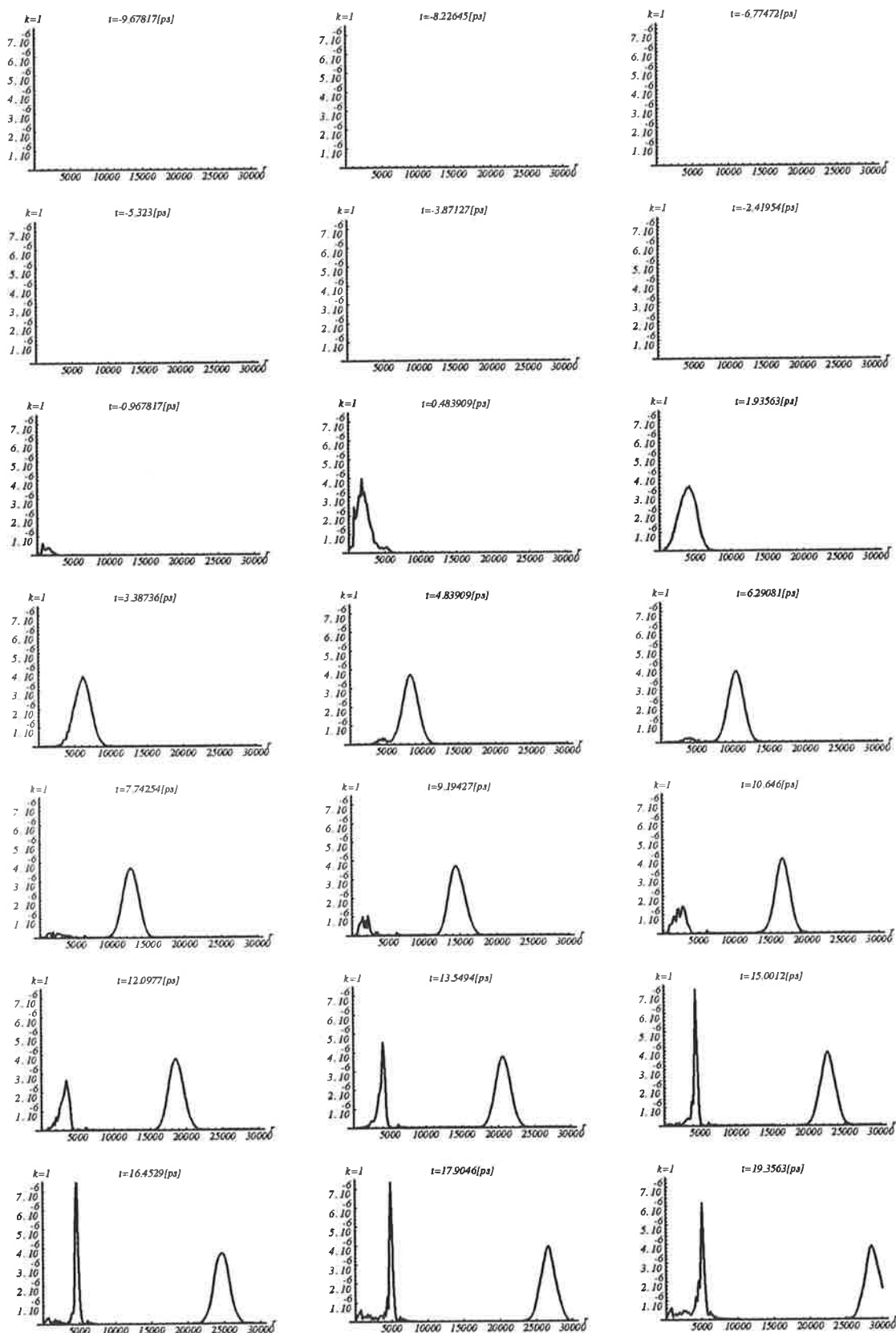


FIG. 4.41 – Paquets d'ondes de préionisation, ex. F , dans les voies ouverte et fermée, pendant l'intervalle de temps $[-9.678117, +19.3563]$ p.s.

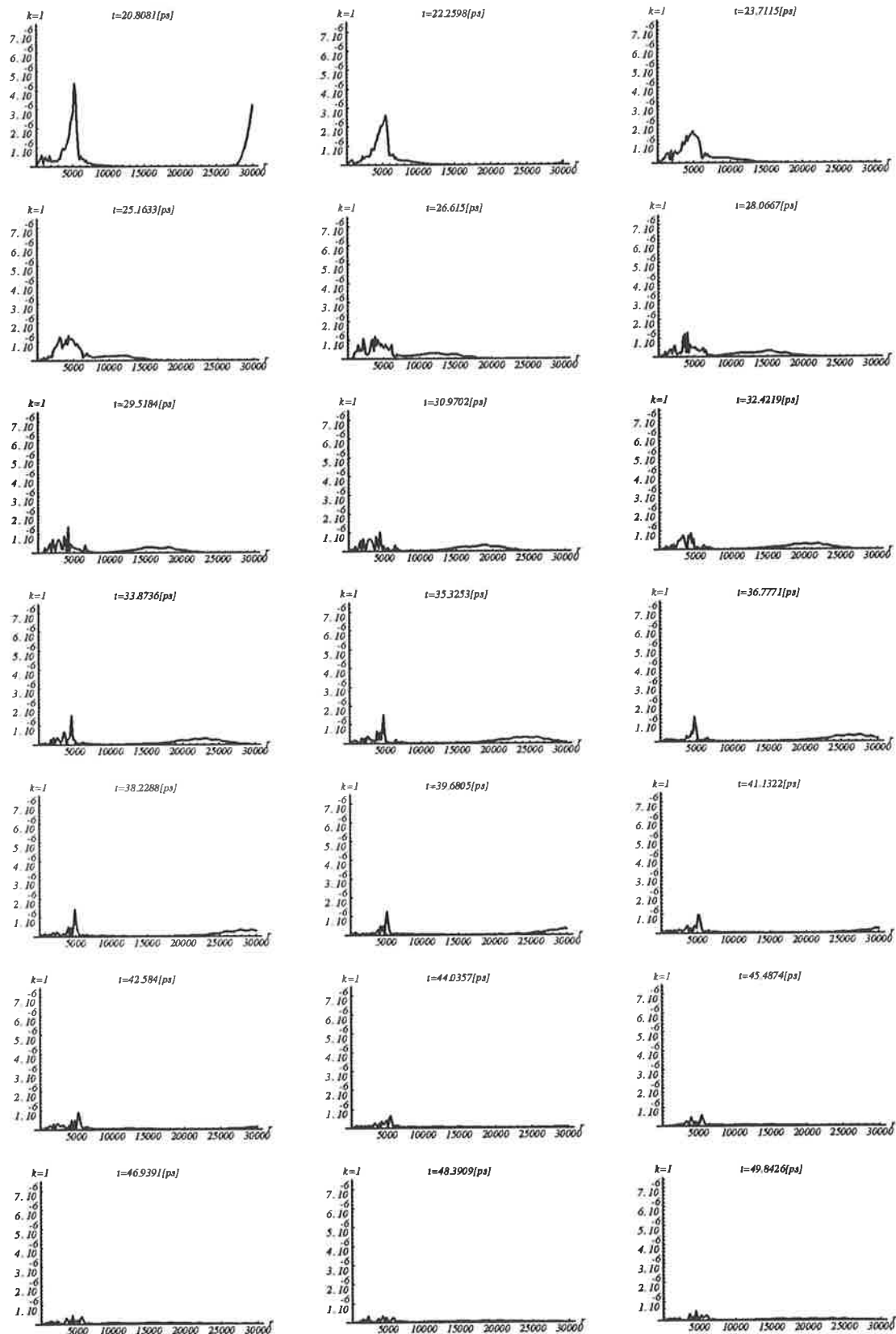


FIG. 4.42 – Paquets d’ondes de préionisation, ex. F' , dans les voies ouverte et fermée, pendant l’intervalle de temps $[20.8081, 49.8426]$ p.s.

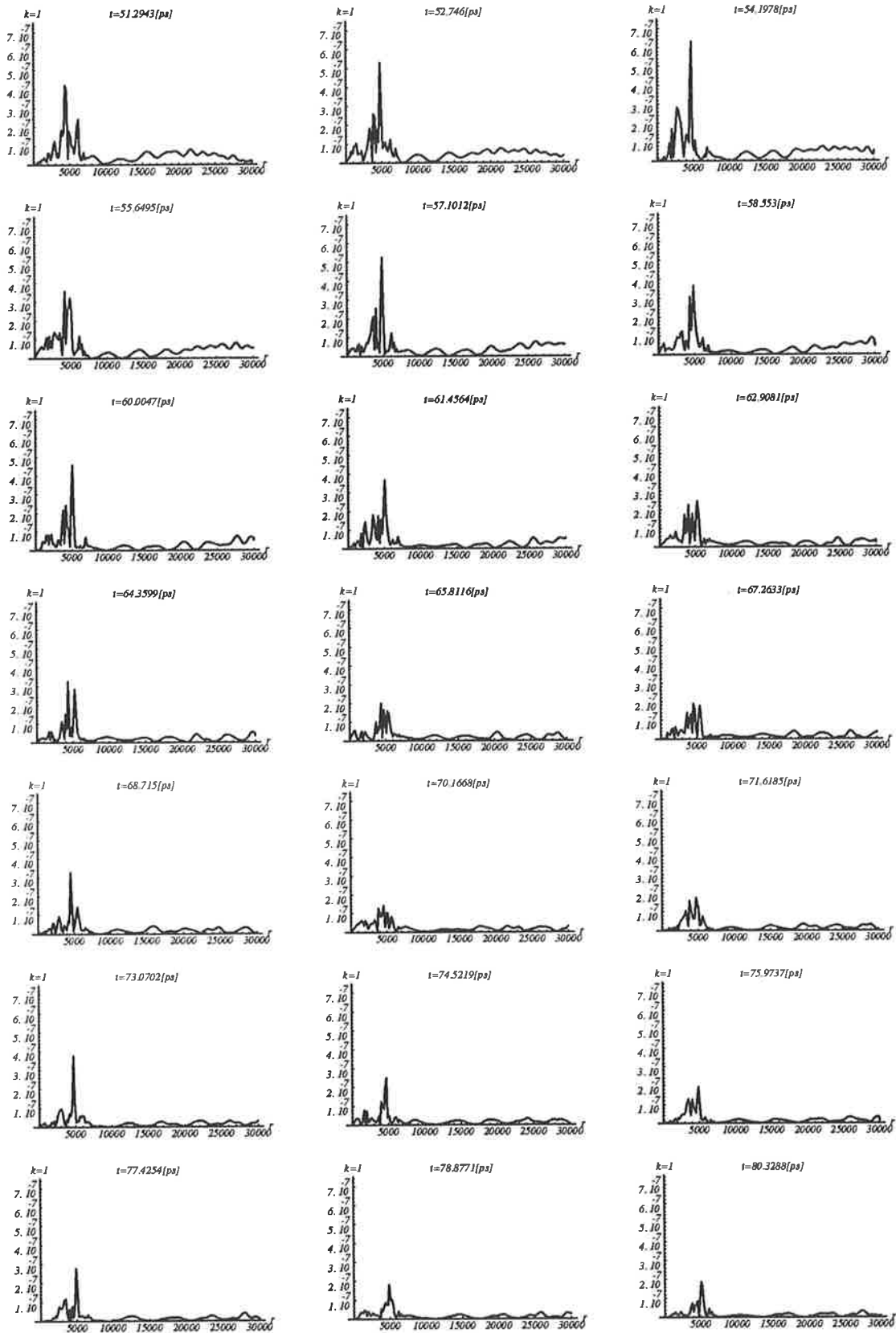


FIG. 4.43 – Paquets d’ondes de préionisation, ex. F , dans les voies ouverte et fermée, pendant l’intervalle de temps $[51.2943, 80.3288]$ p.s.

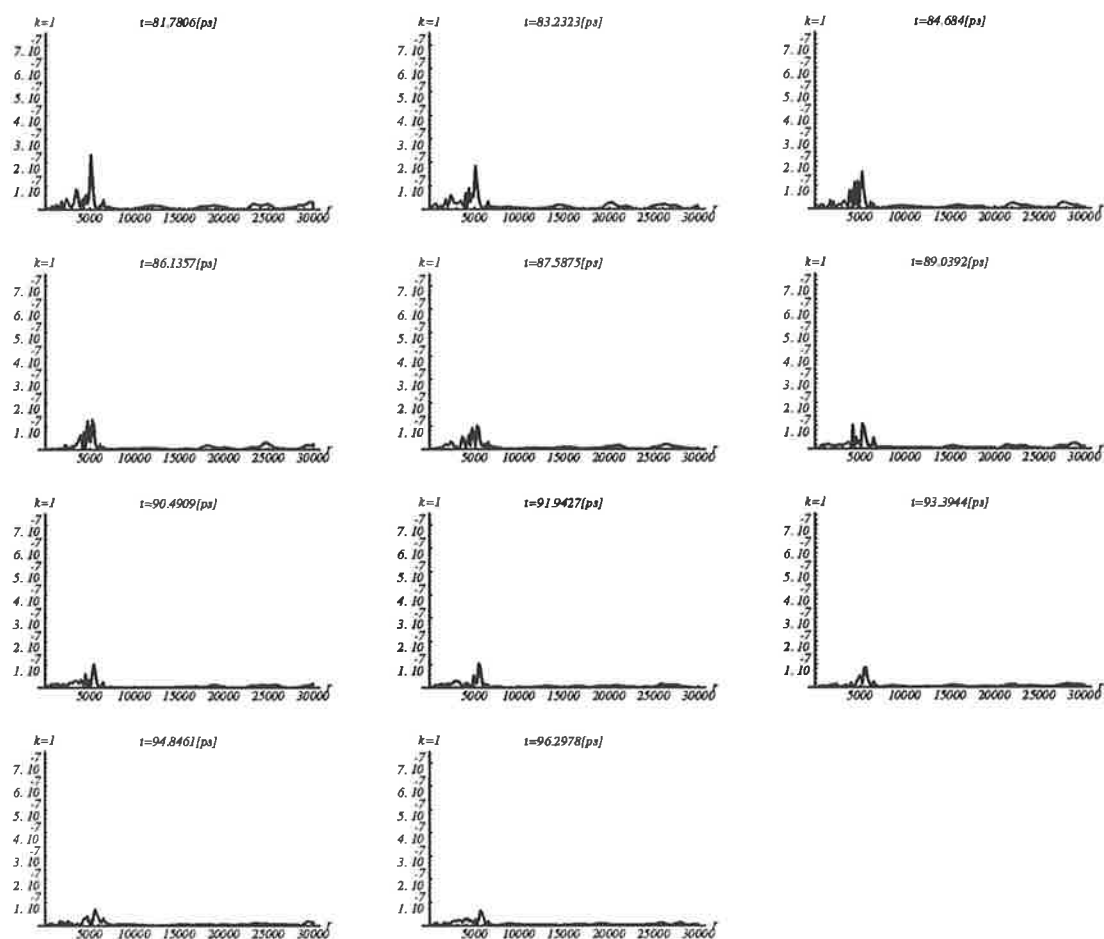


FIG. 4.44 – Paquets d’ondes de préionisation, ex. F , dans les voies ouverte et fermée, pendant l’intervalle de temps $[81.7806, 96.2978]$ p.s.

La théorie du défaut quantique nous a permis de suivre dans chaque voie l'évolution spatio-temporelle des états de Rydberg autoionisant pour la molécule d'hydrogène simplifié à un système ne comportant que deux voies. Nous allons maintenant chercher à représenter des états de Rydberg prédissociés ainsi que les paquets d'ondes nucléaires associés, pour un système plus élaboré.

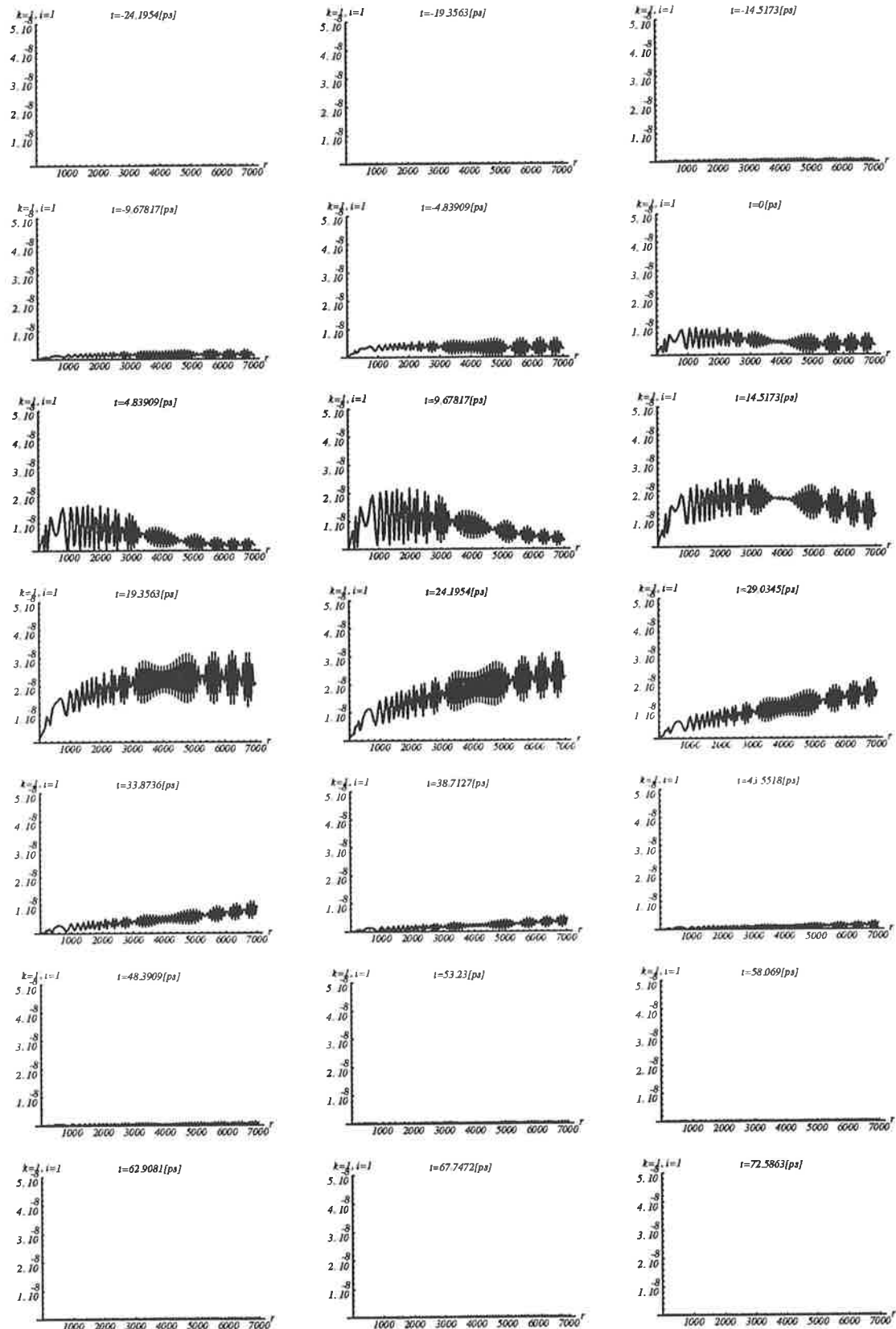


FIG. 4.45 – Paquets d’ondes de préionisation, *ex. H*, dans la voie ouverte, pendant l’intervalle de temps $[-24.1954, 72.5863]$ p.s.

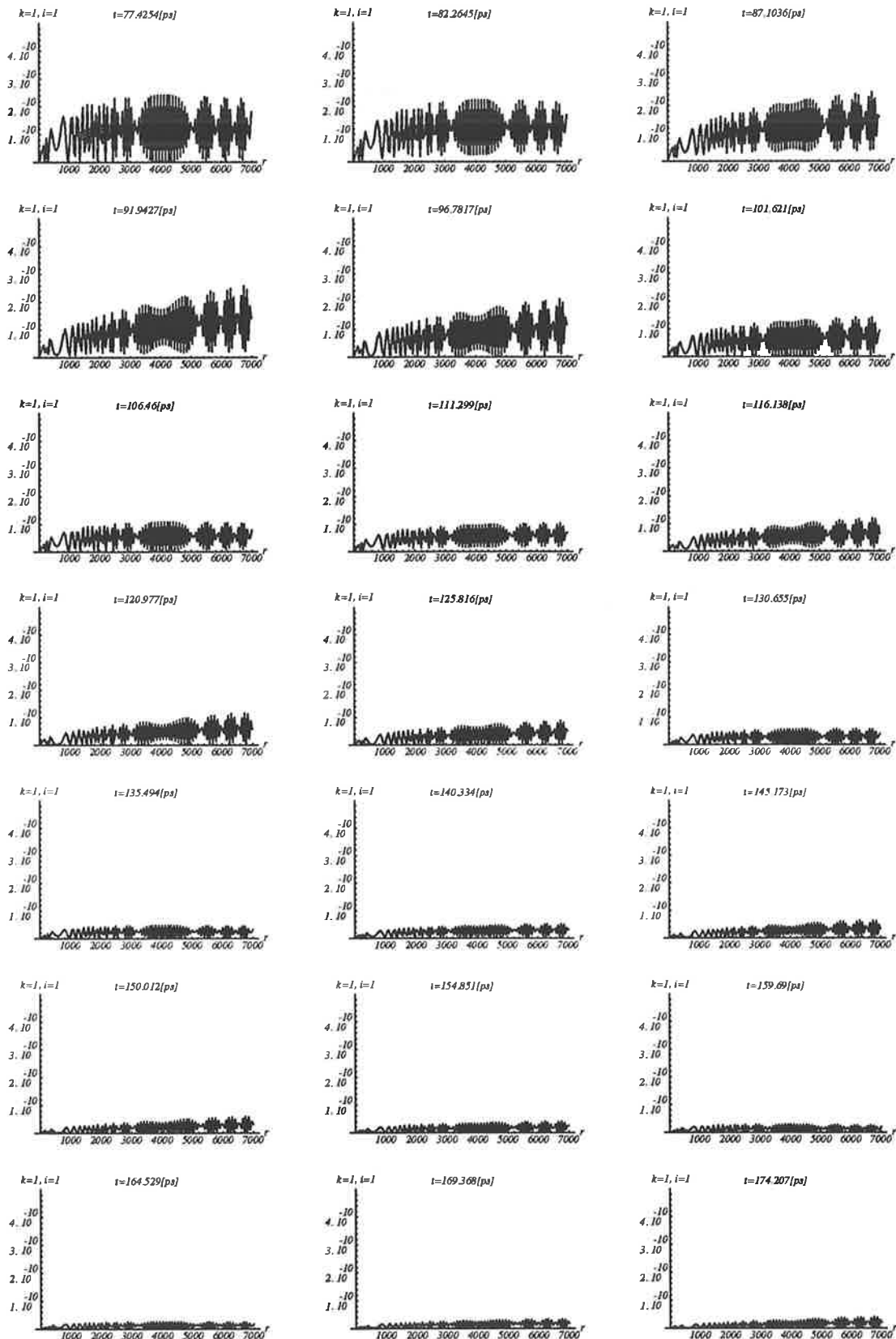


FIG. 4.46 – Paquets d'ondes de préionisation, ex. H, dans la voie ouverte, pendant l'intervalle de temps $[77.4264, 174.207]$ p.s.

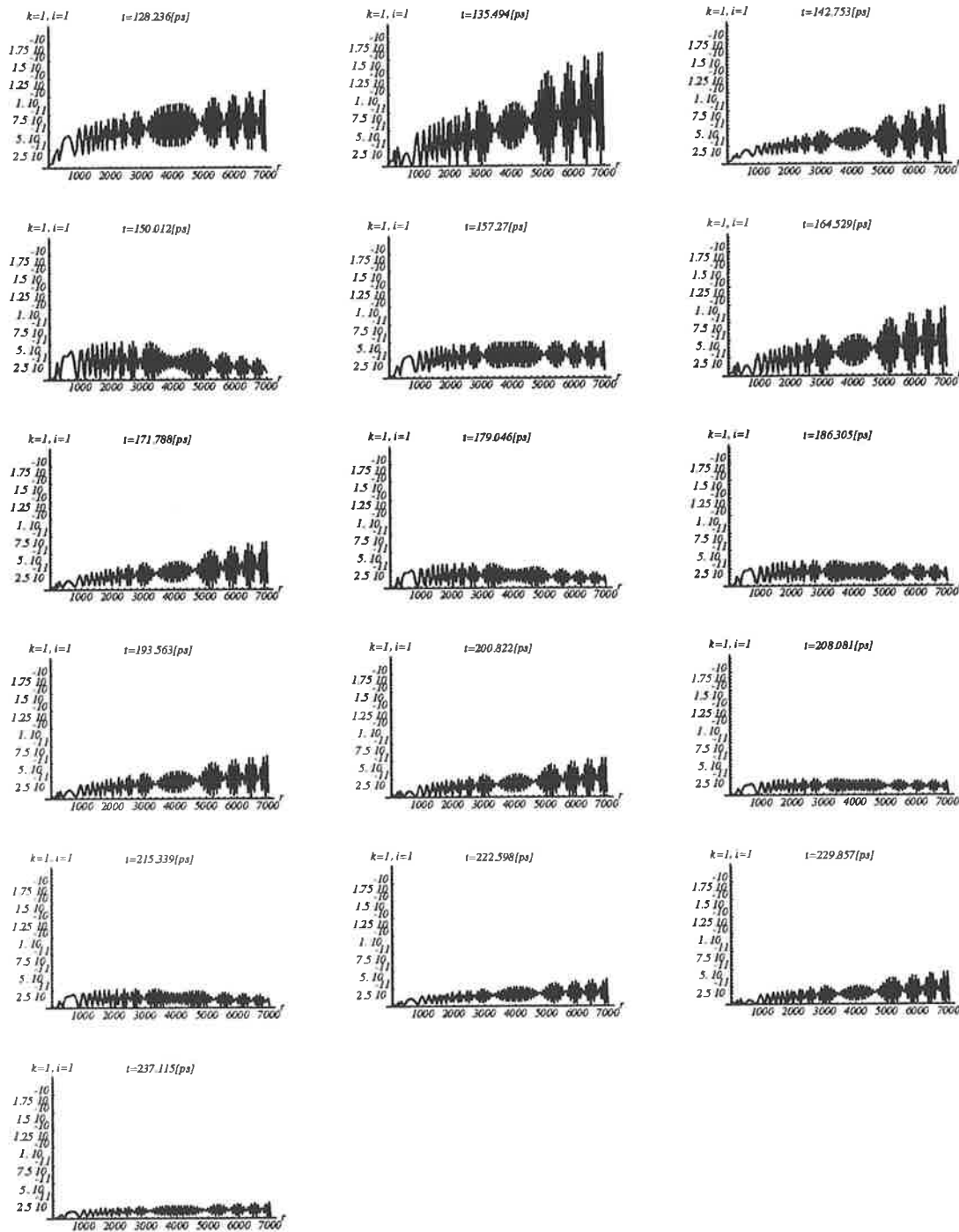


FIG. 4.47 – Paquets d’ondes de préionisation, ex. H , dans la voie ouverte, pendant l’intervalle de temps $[128.36, 237.15]$ p.s.

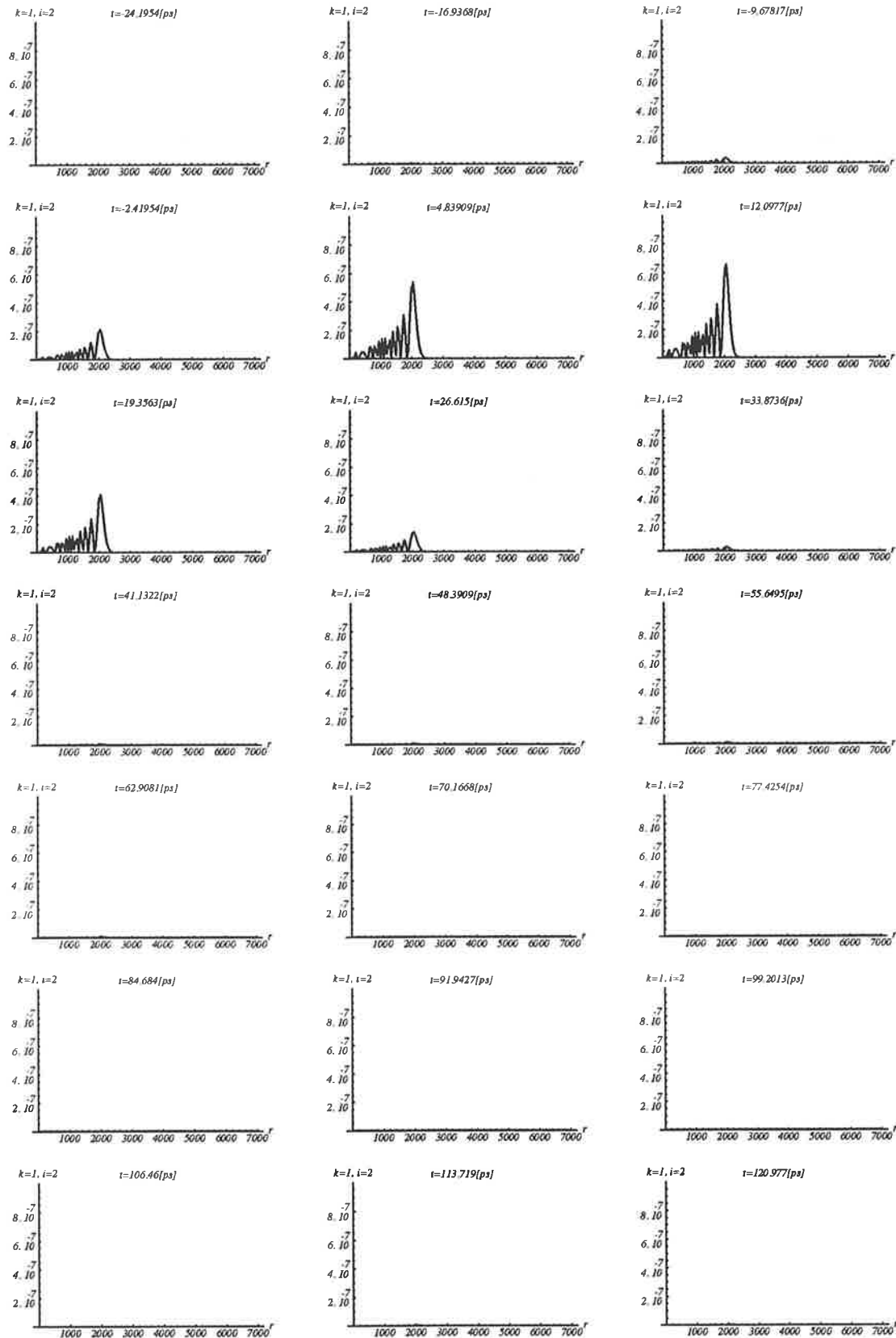


FIG. 4.48 – Paquets d'ondes de préionisation, ex. H, dans la voie fermée, pendant l'intervalle de temps $[-24.1954, 120.977]$ p.s.

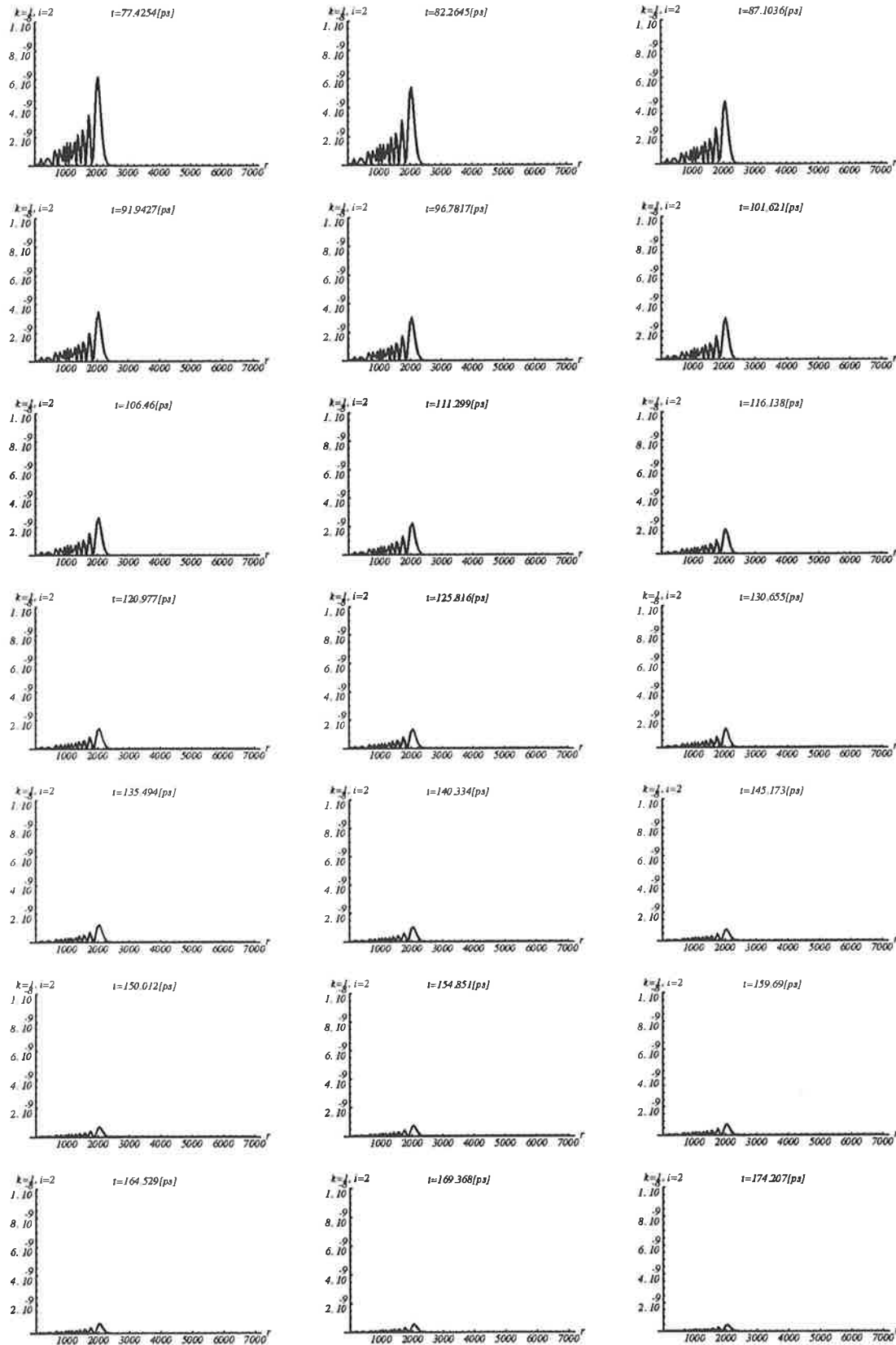


FIG. 4.49 – Paquets d’ondes de préionisation, ex. H, dans la voie fermée, pendant l’intervalle de temps $[77.4264, 174.207]$ p.s.

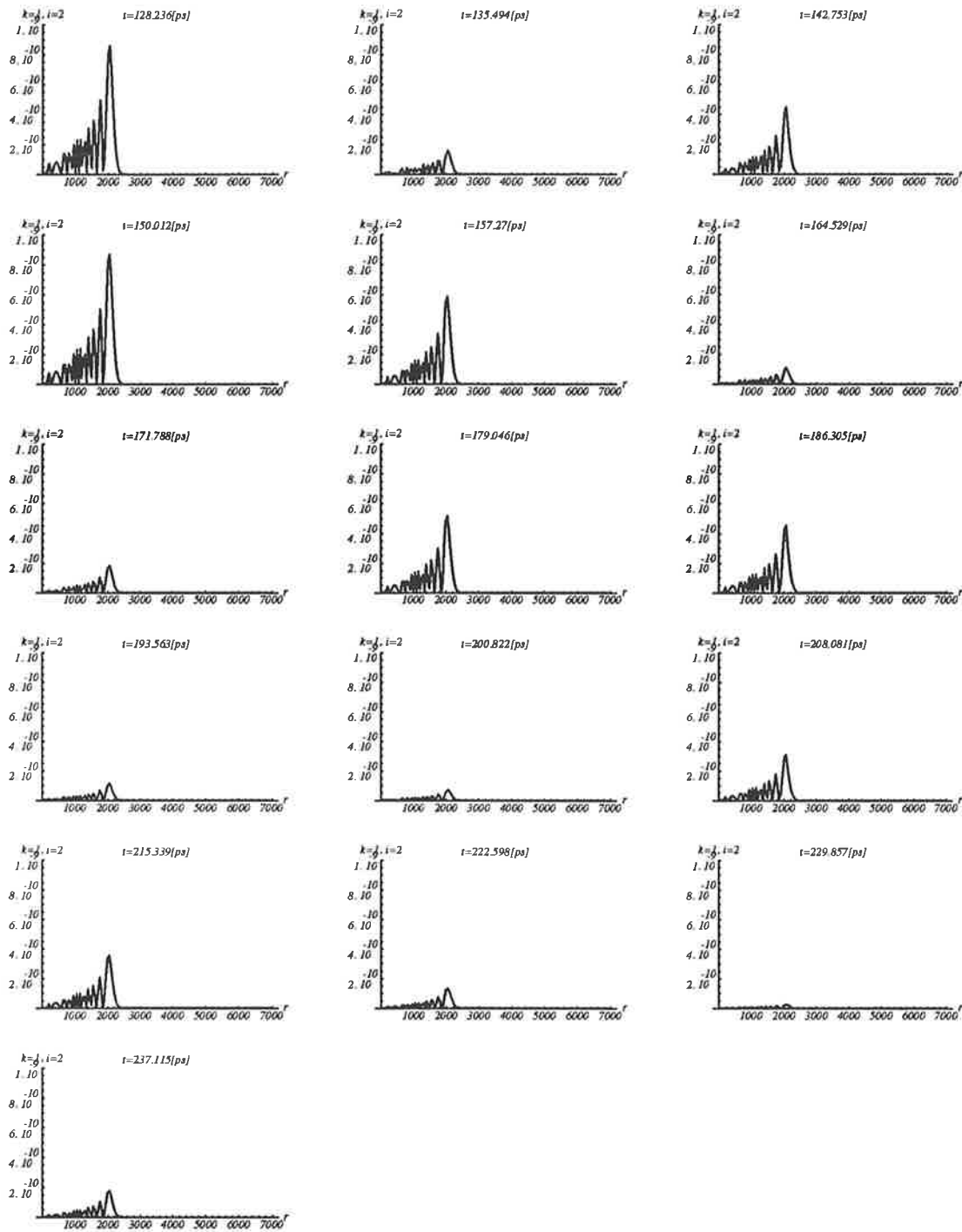


FIG. 4.50 – Paquets d'ondes de préionisation, ex. H, dans la voie fermée, pendant l'intervalle de temps $[128.236, 229.857]$ p.s.

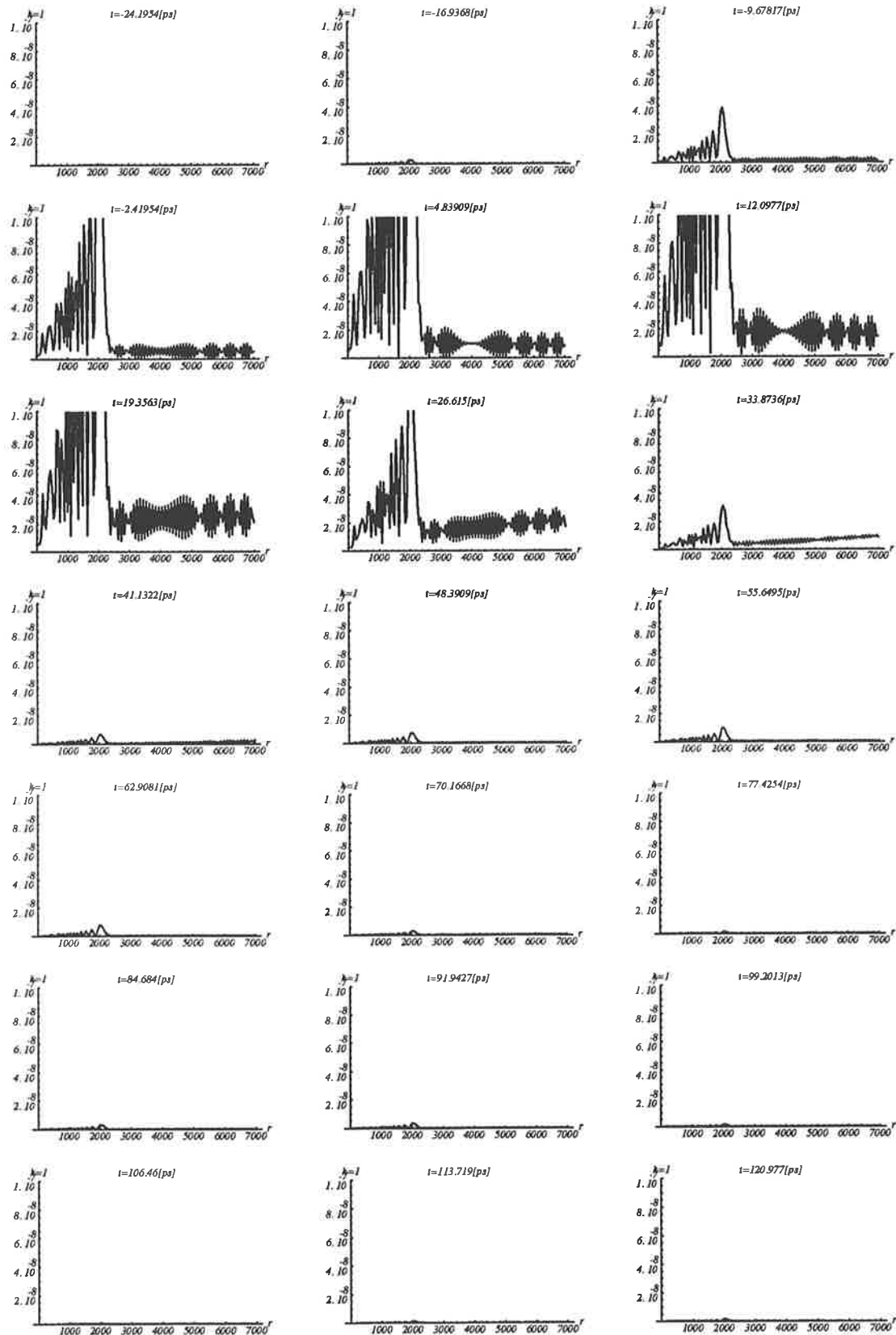


FIG. 4.51 – Paquets d’ondes de préionisation, *ex. H*, dans les voies ouverte et fermée, pendant l’intervalle de temps $[-24.1954, 120.977]$ p.s.

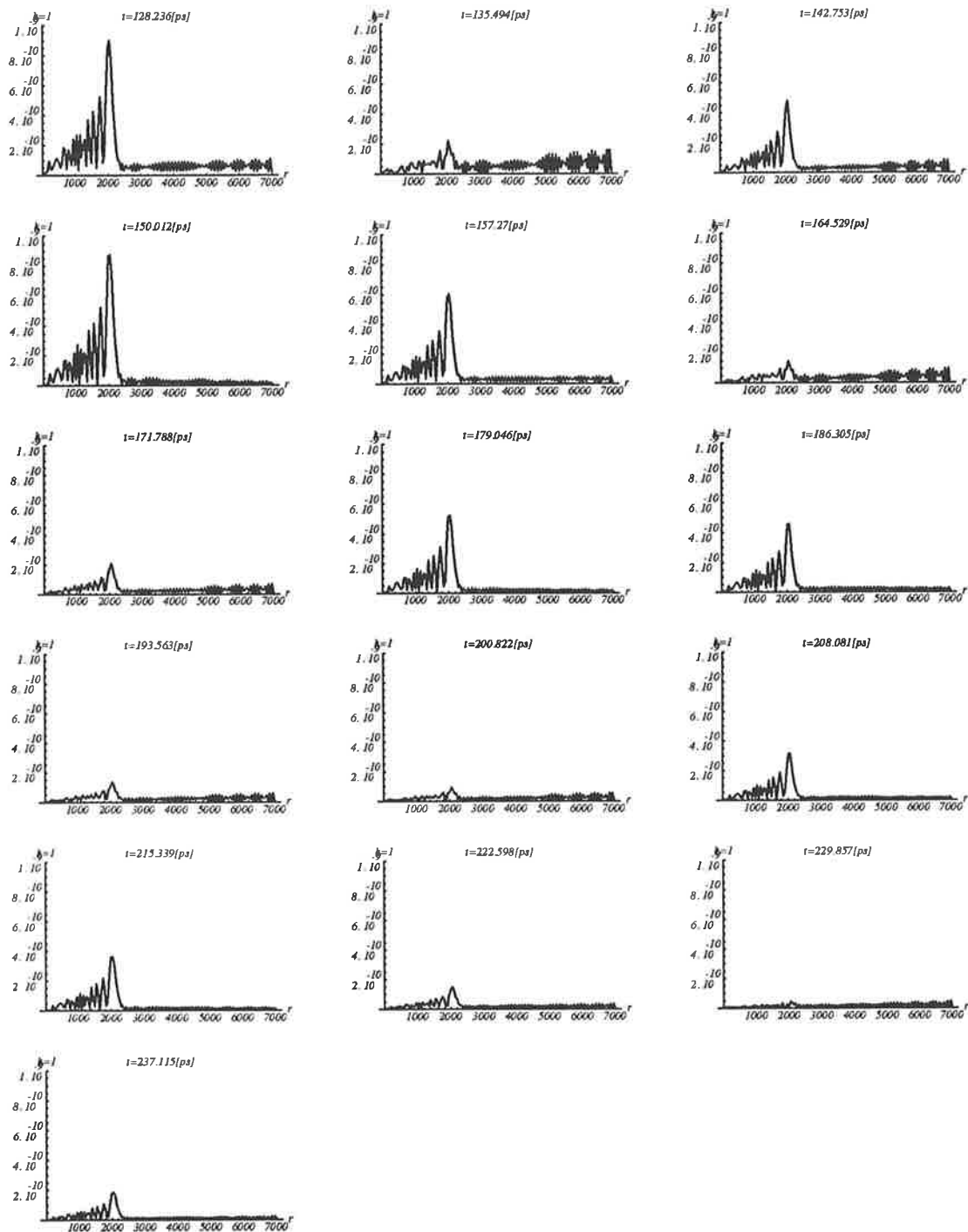


FIG. 4.52 – Paquets d'ondes de préionisation, ex. H, dans les voies ouverte et fermée, pendant l'intervalle de temps $[128.236, 237.115]$ p.s.

Chapitre 5

PREDISSOCIATION ET AUTOIONISATION - DEPENDANCE TEMPORELLE

5.1 Introduction

Nous avons montré (§ 4) comment la théorie du défaut quantique traditionnelle pouvait être utilisée pour décrire au cours du temps des processus moléculaires. Une première application à la préionisation rotationnelle de la molécule d'hydrogène (§ 4.5) nous a permis d'observer flux et paquets d'ondes. Le système simplifié à l'extrême (seulement deux voies ont été utilisées) conservait néanmoins une certaine réalité. Sa simplicité même nous a permis d'y comprendre les processus moléculaires. Nous présentons maintenant une application plus complexe, concernant toujours la molécule d'hydrogène. L'étape stationnaire traite la prédissociation en compétition avec la préionisation de manière non perturbative et non itérative (C.Jungen et S.Ross [21], 1997); non itératif qualifie en particulier le calcul des matrices de ces interactions à courte portée. La première approche des deux processus en compétition a été réalisée pour les molécules en phase gazeuse (A.Giusti en 1984 [13], Raoult en 1987 [27]). Pour des molécules adsorbées par une surface ces processus ont été décrits temporellement en 1995 [16], au moyen de potentiels effectifs.

Notre traitement est dit rovibronique car il décrit les réarrangements rotationnels, vibrationnels et électroniques dans la molécule. Les réarrangements entre 189 voies de fragmentation sont pris en compte dans le traitement stationnaire. Parmi ces voies, on compte 3 voies de dissociation ouvertes et 186 d'ionisation fermées aux énergies considérées. Une application partielle des conditions aux limites permet de dégager parmi ces voies, celles dont l'extension spatiale est la plus importante, à savoir les trois voies de dissociation ainsi que 18 voies d'ionisation prédissociées. Nous allons représenter l'évolution temporelle de la probabilité de présence dans ces 21 voies peuplées

par l'excitation d'un champ électromagnétique faible.

5.2 Prédissociation et Autoionisation en Compétition:

Théorie du Défaut Quantique pour la Fragmentation Moléculaire

5.2.1 Fragmentation: Ionisation et Dissociation Unifiées

La représentation symétrique de l'ionisation et de la dissociation passe par une généralisation $\psi_{f,\beta}$ des solutions $\psi_{j,\rho}$ (eq. 2.107)

$$\psi_{f,\beta}(r_f \geq r_1, E) = \mathbb{T}_{f,\beta}(E) \alpha_f(r_f, E) \sin[\varphi_f(r_f, E) + \phi_{f,\beta}(E)] \quad (5.1)$$

Dans le cas de l'ionisation seule, r_f désigne la coordonnée radiale r d'un électron en dehors du cœur. Les interactions d'échange entre particules identiques, souvent négligées, peuvent cependant être calculées dans le cœur et prises en compte dans les défauts quantiques. Dans le cas de l'ionisation seule, la diffusion intervient entre des particules identiques, c'est pourquoi il n'est pas nécessaire d'indicer r . Nous ne traitons que des systèmes monoexcités, c'est à dire des systèmes dans lesquels une seule coordonnée spatiale peut s'étirer au-delà d'une limite donnée. La compétition entre un processus de dissociation et d'ionisation peut donc être traitée sur un même plan formel, on la conçoit alors comme un échange entre coordonnées nucléaire et électronique. Ainsi la coordonnée r_f désignera r ou R suivant que j indice une voie d'ionisation ou de dissociation respectivement. La notion de cœur telle que nous la connaissons pour l'étirement de la coordonnée radiale électronique doit cependant être réexaminée dans le cas de l'étirement dissociatif. En effet, avec l'augmentation de la distance internucléaire la molécule diatomique se scinde en atomes séparés. Tout au long de cette transformation, la symétrie autour de l'axe internucléaire reste définie ainsi que l'approximation Born-Oppenheimer, la notion de cœur localisé fait place à un système bi-atomique allongé, unifié cependant par la symétrie axiale.

Les solutions de base $\psi_{j,\rho}$ pour l'ionisation pure, peuvent être superposées en des fonctions d'onde stationnaires représentant l'évolution radiale d'un électron dans un processus de diffusion ou de recombinaison (eq. 2.109). L'introduction tardive de la quantification radiale au moment même de cette superposition constitue l'un des points clef de la théorie pour la préionisation. Pour les autres degrés de liberté au contraire la quantification intervient dès le choix de la base de représentation, en particulier suivant la distance internucléaire R . Les états du cœur ne peuvent alors représenter la dissociation. En effet, leur dérivée logarithmique par rapport à R tend toujours vers

l'infini à grande distance. Or, deux fonctions de R déphasées doivent être introduites à chaque énergie pour représenter un continuum.

En pratique, on n'introduit pas une telle base, mais seulement un ensemble de fonctions suffisamment riche pour représenter correctement la dissociation. On choisit l'ensemble des fonctions solutions de l'équation de Schrödinger ayant pour potentiel les courbes d'énergie électronique de Born-Oppenheimer. Les conditions initiales étant fixées par l'annulation à l'origine des fonctions de base et le choix d'une dérivée logarithmique $-b$ par rapport à R en un point $r_f^{(b)}$ ¹. Lorsque l'on se place suffisamment loin dans le domaine classiquement interdit, le moment quantique réel s'annule et la phase se stabilise (voir par exemple fig. 2.2 en remplaçant r par R), ce qui a pour conséquence de rendre insensible la fonction d'onde à la valeur de sa dérivée logarithmique à cause de la divergence de l'amplitude. Ainsi, il devient possible, en-dessous du seuil de dissociation, de faire tendre l'ensemble des fonctions défini ci-dessus vers la base des états vibrationnels liés utilisée en absence de dissociation. Pour une valeur fixée du point $r_f^{(b)}$ de calcul de la dérivée logarithmique situé dans la zone classiquement interdite, cette convergence s'accroît lorsque l'on descend en énergie (fig. 2.2). A l'opposé, lorsque l'énergie augmente, le moment quantique commence à prendre des valeurs plus significatives et la «base» à se dédoubler progressivement. Chaque fonction se scinde en deux fonctions d'énergies très voisines lorsque $r_f^{(b)}$ est suffisamment grand. Ces deux fonctions fournissent une «quasi-base» assez souple pour être raccordée de façon satisfaisante aux états dissociatifs ou aux états vibrationnels élevés pour $R \geq r_f^{(b)}$. Pour $R \leq r_f^{(b)}$ les états moléculaires seront donc représentés à l'aide des fonctions

$$|\psi_{i,\rho}^{(b)}(r \geq r_0, E)\rangle = |i^{(b)}\rangle \alpha_i^{(b)}(r, E) \sin[\varphi_i^{(b)}(r, E) + \phi_{i,\rho}^{(b)}] \mathbb{T}_{i,\rho}^{(b)} \quad (5.2)$$

pour $R \leq r_f^{(b)}$, avec

$$b(E) \equiv -\left. \frac{\partial \ln \langle \bar{r} | i^{(b)}(E) \rangle}{\partial R} \right]_{R=r_f^{(b)}} \quad (5.3)$$

qui constituent une généralisation des expressions (eq. 2.107) des solutions pour $b \sim \infty$ en termes des phases $\phi_{i,\rho}$ et amplitudes $\mathbb{T}_{i,\rho}$ multivoies. La manière d'obtenir ces dernières est présentée succinctement plus bas (§ 5.2.2). \bar{r} désigne l'ensemble des degrés de liberté privé de r .

1. b désigne traditionnellement l'opposé d'une dérivée logarithmique des fonctions d'onde à la surface d'un volume de réaction dans les calculs de matrice R (E.P.Wigner et L.Eisenbud[35, 34, 36]). A chaque valeur de b correspond un ensemble de fonctions, sous-ensemble de la base totale utilisée. On se limite dans cet exposé théorique à seulement deux valeurs différentes de b , en pratique, il semble préférable d'utiliser autant de dérivées logarithmiques que de potentiels de dissociation de façon à pouvoir faire coïncider l'énergie d'un état de dérivée logarithmique $-b$ avec l'énergie totale (H.Gao, Ch.Jungen and C.H.Greene [12]).

En pratique, des problèmes de précision numérique peuvent diriger le choix des b . La vérification de l'orthonormalité de la matrice $\mathbb{T}_{i,\rho}^{(b)}$ peut constituer un critère pour ce choix².

Les phases $\varphi_i^{(b)}$ et amplitudes $\alpha_i^{(b)}(r, E)$ sont indépendantes de R . Elles dépendent cependant de b qui modifie l'énergie des états vibrationnels et donc celle du cœur qui coïncide avec la limite d'ionisation du potentiel $V_i^{(b)}(r)$ dans lequel $\varphi_i^{(b)}(r, E)$ et $\alpha_i^{(b)}(r, E)$ sont construites. L'effet de la dérivée logarithmique se manifeste aussi, a priori, dans le déphasage $\phi_{i,\rho}^{(b)}$ de la fonction radiale électronique, ainsi que dans son facteur d'amplitude $\mathbb{T}_{i,\rho}^{(b)}$.

On peut alors décomposer les solutions $\psi_{f,\beta}$ sur l'ensemble des fonctions $\psi_{i,\rho}^{(b)}$ ici pour deux dérivées logarithmiques différentes, par exemple:

$$\psi_\beta = c_{\rho,\beta}^{(b_1)} \psi_\rho^{(b_1)} + c_{\rho,\beta}^{(b_2)} \psi_\rho^{(b_2)}, \quad R \leq r_f^{(b)} \quad (5.4)$$

avec

$$\psi_\beta \equiv \sum_{f=1}^{N^{(i)}+N^{(d)}} |f\rangle \psi_{f,\beta} \quad \text{et} \quad \psi_\rho^{(b)} \equiv \sum_{i=1}^{N^{(i)}} |i^{(b)}\rangle \psi_{i,\rho}^{(b)} \quad (5.5)$$

- i indice les voies dites d'ionisation: dans lesquelles la coordonnée radiale électronique est séparée des autres
- d indice les voies dites de dissociation: dans lesquelles la distance internucléaire est séparée des autres coordonnées
- $N^{(i)}$ nombre de voies d'ionisation
- $N^{(d)}$ nombre de voies de dissociation

Avec l'accroissement de la distance internucléaire, il devient souhaitable de séparer le mouvement relatif entre les atomes comme on le fait avec la coordonnée radiale d'un électron de Rydberg dans le cas de l'ionisation

$$|\psi_{d,\rho}^{(b)}(R \geq r_f^{(b)}, E)\rangle = |d\rangle \alpha_d(R, E) \sin[\varphi_d(R, E) + \phi_{d,\rho}^{(b)}] \mathbb{T}_{d,\rho}^{(b)} \quad (5.6)$$

Les phases $\varphi_d(R, E)$ et amplitudes $\alpha_d(R, E)$ peuvent être obtenues par notre procédure numérique (§ 3.2.1), les potentiels sont donnés par les courbes d'énergie électronique de l'approximation Born-Oppenheimer. Les déphasages $\phi_{d,\rho}^{(b)}$ sont donnés par la dérivée logarithmique $-b(E)$

2. La question du choix des b est bien connue des personnes qui pratiquent couramment les calculs de matrice R . Le problème plus général du choix de base en chimie quantique repose en partie sur un savoir-faire.

$$-b(E) = \left. \frac{\partial \ln \alpha_d(R, E)}{\partial R} \right]_{R=r_f^{(b)}} + \frac{\cot[\varphi_d(R, E) + \phi_{d,\rho}^{(b)}]}{\alpha_d^2(R, E)} \Big|_{R=r_f^{(b)}} \quad (5.7)$$

Les facteurs d'amplitude $\mathbb{T}_{d,\rho}^{(b)}$ s'obtiennent de l'identification en $R = r_f^{(b)}$ des deux formes (eq. 5.2 et 5.6) de la fonction d'onde et en effectuant la projection sur un état $|d\rangle$ quelconque

$$\mathbb{T}_{d,\rho}^{(b)} = \frac{\sum_{i=1}^{N^{(i)}} \langle d(r_f^{(b)}) | i^{(b)}(r_f^{(b)}); \alpha_i^{(b)} \sin[\varphi_i^{(b)} + \phi_{i,\rho}^{(b)}] \rangle}{\alpha_d(r_f^{(b)}) \sin[\varphi_d(r_f^{(b)}) + \phi_{d,\rho}^{(b)}]} \mathbb{T}_{i,\rho}^{(b)} \quad (5.8)$$

Lorsque $r_f^{(b)}$ est suffisamment grand, l'état vibrationnel $|v^+\rangle$ du cœur est numériquement découplé de sa dérivé logarithmique $-b$

$$|i^{(b)}(r_f^{(b)})\rangle \approx |i(r_f^{(b)})\rangle = |i^+(r_f^{(b)})\rangle |v^+(r_f^{(b)})\rangle |N^+(r_f^{(b)})\rangle \quad (5.9)$$

Il doit exister un domaine de R où l'on peut choisir $r_f^{(b)}$ suffisamment grand pour que les états du cœur restent pratiquement insensibles à la valeur de b , mais simultanément suffisamment petit pour qu'un cœur puisse être défini.

Les états d de dissociation sont supposés respecter l'approximation Born-Oppenheimer sur leur domaine de définition puisque la valeur élevée de R interdit à tout électron de s'échapper de la zone de validité de cette approximation. Ces états sont donc séparables en parties rotationnelle $|NM\rangle$, vibrationnelle $|\alpha_d \sin[\varphi_d + \phi_{d,\rho}^{(b)}]\rangle$ et électronique $|d(R)\rangle$. Cette dernière partie dépend paramétriquement de la distance internucléaire et doit avoir une symétrie définie par rapport à l'axe internucléaire.

$$|d(R \geq r_f^{(b)})\rangle = |d_e(R \geq r_f^{(b)})\rangle |\Lambda\rangle \quad (5.10)$$

d'où

$$\mathbb{T}_{d,\rho}^{(b)} = \frac{\sum_{i^+, v^+, N^+} \langle \Lambda | N^+ \rangle \langle r_f^{(b)} | v^+ \rangle \langle d_e(r_f^{(b)}) | i^+(r_f^{(b)}); \alpha_i \sin[\varphi_i + \phi_{i,\rho}] \rangle^{(b)} \mathbb{T}_{i,\rho}^{(b)}}{\alpha_d(r_f^{(b)}) \sin[\varphi_d(r_f^{(b)}) + \phi_{d,\rho}^{(b)}]} \quad (5.11)$$

La somme des troisièmes brackets est une projection complète de tous les états électroniques moléculaires sur l'état B.O. $|d_e(r_f^{(b)})\rangle$ que l'on suppose normalisé à l'unité. Les états électroniques $|i^+(r_f^{(b)}); \alpha_i^{(b)} \sin[\varphi_i^{(b)} + \phi_{i,\rho}]\rangle$ correspondent à une situation où un électron est décrit hors du cœur. Cependant, en raison de la valeur suffisamment grande de la distance internucléaire $r_f^{(b)}$, ces états correspondent aussi à des états B.O., l'état de Rydberg étant normalisé à l'énergie à un facteur π près

$$\langle \alpha_i \sin[\varphi_i + \phi_{i,\rho}] | \alpha_i \sin[\varphi_i + \phi_{i,\rho}] \rangle^{(b)} \approx \beta_i'(E) \quad (5.12)$$

Cette norme est approximative car la fonction d'onde reste indéfinie à l'intérieur du cœur. Finalement, en utilisant l'orthonormalisation des états électroniques B.O.

$$\mathbb{T}_{d,\rho}^{(b)} = \frac{\sum_{v^+, N^+} \langle \Lambda | N^+ \rangle \langle r_f^{(b)} | v^+ \rangle \beta^{(b)'}(E) \mathbb{T}_{i,\rho}^{(b)}}{\alpha_d(r_f^{(b)}) \sin[\varphi_d(r_f^{(b)}) + \phi_{d,\rho}^{(b)}]} \quad (5.13)$$

- $\langle \Lambda | N^+ \rangle$ donnés par (eq. 4.55), sont les éléments de matrice qui permettent de passer d'un référentiel fixe par rapport au laboratoire, au référentiel attaché à la molécule.
- $\langle r_f^{(b)} | v^+ \rangle$ est la fonction vibrationnelle nucléaire en $R = r_f^{(b)}$

Les coefficients $c_{\rho,\beta}^{(b_1)}$ et $c_{\rho,\beta}^{(b_2)}$ de (eq. 5.4) sont déterminés en construisant un système d'équations linéaires et homogènes incluant les voies d'ionisation et de dissociation. On se place cette fois dans la situation où l'un des électrons est décrit hors du domaine spatial B.O..

(1) On pose

$$\begin{aligned} c_{g=1,\beta} &\equiv c_{\rho=1,\beta}^{(b_1)} \quad , \quad c_{g=2,\beta} \equiv c_{\rho=2,\beta}^{(b_1)} \quad , \quad \dots \quad , \quad c_{g=N_O^{(i)},\beta} \equiv c_{\rho=N_O^{(i)},\beta}^{(b_1)} \quad , \\ c_{g=N_O^{(i)}+1,\beta} &\equiv c_{\rho=1,\beta}^{(b_2)} \quad , \quad c_{g=N_O^{(i)}+2,\beta} \equiv c_{\rho=2,\beta}^{(b_2)} \quad , \quad \dots \quad , \quad c_{g=2N_O^{(i)},\beta} \equiv c_{\rho=N_O^{(i)},\beta}^{(b_2)} \end{aligned} \quad (5.14)$$

- (2) on identifie pour chaque voie de fragmentation f les expressions (eq. 5.1) et (eq. 5.4) de $\psi_{f,\beta}$. On doit pour cela négliger la dépendance en b des phases φ et amplitudes radiales α . Cette approximation reste raisonnable pour $r_f^{(b)}$ grand car les électrons sont alors décrits dans le domaine B.O.. Deux valeurs $-b_1$ et $-b_2$ des dérivées logarithmiques pas trop éloignées amélioreront cette approximation, de même qu'une distance $r_f^{(b)}$ assez grande. La valeur de la dérivée logarithmique b par rapport à R modifie les phases et amplitudes radiales seulement à cause de la modification du seuil d'ionisation. Cette approximation est familière en théorie du défaut quantique: elle est utilisée lors des changements de référentiel (§

2.7.2) dans un domaine où, comme ici, les approximations B.O. et coulombiennes-centrifuges coexistent. Pour estimer les matrices de changement de base $\langle j | \alpha \rangle$ on avait alors négligé, tout comme ci-dessous, l'influence sur les phases et amplitudes radiales du seuil d'ionisation. Pour un électron hors du cœur on obtient

$$\begin{aligned} \sum_i \langle \bar{r} | i \rangle \alpha_i \sin(\varphi_i + \phi_{i,\beta}) \mathbb{T}_{i,\beta} + \sum_d \langle \bar{R} | d \rangle \alpha_d \sin(\varphi_d + \phi_{d,\beta}) \mathbb{T}_{d,\beta} \\ = \sum_g c_{g,\beta} \sum_i \langle \bar{r} | i \rangle \alpha_i \sin(\varphi_i + \phi_{i,g}) \mathbb{T}_{i,g} \end{aligned}$$

(i indice les voies d'ionisation, d de dissociation, β généralisé pour la fragmentation ρ , q est mis pour ρ et b)

- (3) Puisqu'un électron doit se trouver en dehors de la zone B.O., l'état électronique $\langle \bar{R} | d \rangle$ doit s'annuler. Le développement des fonctions trigonométriques donne après identification des termes en $\sin \varphi_i$ et $\cos \varphi_i$ pour chaque voie d'ionisation i

$$\begin{aligned} \sum_g c_{g,\beta} \mathbb{T}_{i,g} \cos \phi_{i,g} &= \mathbb{T}_{i,\beta} \cos \phi_{i,\beta} \\ \sum_g c_{g,\beta} \mathbb{T}_{i,g} \sin \phi_{i,g} &= \mathbb{T}_{i,\beta} \sin \phi_{i,\beta} \end{aligned}$$

- (4) Un raisonnement analogue donne l'équation symétrique pour la dissociation. A l'aide de l'indice f des voies de fragmentation, on réunit ces équations

$$\begin{aligned} \sum_g c_{g,\beta} \mathbb{T}_{f,g} \cos \phi_{f,g} &= \mathbb{T}_{f,\beta} \cos \phi_{f,\beta} \\ \sum_g c_{g,\beta} \mathbb{T}_{f,g} \sin \phi_{f,g} &= \mathbb{T}_{f,\beta} \sin \phi_{f,\beta} \end{aligned}$$

- (5) En soustrayant membre à membre, les équations en cosinus multipliées par $\sin \phi_{f,\beta}$ de celles en sinus multipliées par $\cos \phi_{f,\beta}$ on obtient finalement le système linéaire souhaité

$$0 = \sum_g \mathbb{T}_{f,g} \sin(\phi_{f,g} - \phi_{f,\beta}) c_{g,\beta}, \quad f = 1, \dots, N^{(i)} + N^{(d)}$$

Comme dans le cas de l'ionisation simple, les conditions aux limites à longue portée nous amènent à poser (§ 2.9)

$$0 = \sum_{g=1}^{N^{(i)}+N^{(d)}} \mathbb{T}_{f,g} \sin(\phi_{f,g} - \Upsilon_f) c_{g,\beta}, \quad f = 1, \dots, N^{(i)} + N^{(d)} \quad (5.15)$$

$$\text{avec } \Upsilon_f = +\beta_f, \quad \text{si } f \text{ est une voie de fragmentation fermée} \quad (5.16)$$

$$\text{et } \Upsilon_f = -\phi_\beta, \quad \text{si } f \text{ est une voie de fragmentation ouverte} \quad (5.17)$$

(5.15) est équivalent à

$$0 = \sum_{g=1}^{N_d+N_i} [\mathbb{C}_{f,g}(E) \sin \Upsilon_g(E) + \mathbb{S}_{f,g}(E) \cos \Upsilon_g(E)] c_{g,\beta} , f = 1, N^{(d)} + N^{(i)} \quad (5.18)$$

et analogue à (eq. 2.112) pour l'ionisation, avec

$$\begin{aligned} \mathbb{C}_{f,g}(E) &\equiv \mathbb{T}_{f,g}(E) \cos \phi_{f,g}(E) \\ \mathbb{S}_{f,g}(E) &\equiv \mathbb{T}_{f,g}(E) \sin \phi_{f,g}(E) \end{aligned} \quad (5.19)$$

analogue à (eq. 2.98 et 2.99).

La condition (eq. 5.16) est nécessaire pour éliminer les divergences dans les voies f fermées. La phase commune à toutes les voies f ouvertes (eq. 5.17) est nécessaire pour la représentation des états stationnaires de diffusion.

Les coefficients $c_{g,\beta}$ sont les inconnues. Pour une solution non trivialement nulle, le déterminant $|\mathbb{T}_{f,g} \sin(\phi_{f,g} - \Upsilon_{f,\beta})|$ doit s'annuler, ce qui donne $N_O^{(i)} + N_O^{(d)}$ phases ϕ_β solutions de l'équation caractéristique, où $N_O^{(i)} + N_O^{(d)}$ est le nombre de voies ouvertes (les phases $2\phi_\beta$ sont les phases de la matrice de diffusion à longue distance). Considérons chaque solution comme un vecteur: $\vec{c}_\beta \equiv \{c_{g,\beta} ; g = 1, \dots, N^{(i)} + N^{(d)}\}$, seul un ensemble de solutions \vec{c}_β linéairement indépendantes et normalisées à 1 sera retenu.

L'onde stationnaire de diffusion ou recombinaison dans la voie k (eq. 2.122) se généralise alors par

$$\begin{aligned} |\Psi_k^\pm(r \geq r_1, E) \rangle &= \pm |k \rangle \alpha_k(r_k, E) e^{\mp i\varphi_k(r_k, E)} \\ &\mp \sum_{f=1}^{N_O} |f \rangle \alpha_f(r_f, E) e^{\pm i\varphi_f(r_f, E)} \sum_{\beta=1}^{N_O} T_{f,\beta} e^{\pm 2i\pi\tau_\beta} (T^{-1})_{\beta,k} \\ &- 2i \sum_{f=N_O+1}^N |f \rangle \alpha_f(r_f, E) \sin[\varphi_f(r_f, E) + \phi_f(E)] \sum_{\beta=1}^{N_O} \mathbb{T}_{f,\beta} e^{\pm i\pi\tau_\beta} (T^{-1})_{\beta,k} \end{aligned} \quad (5.20)$$

- k est une voie ouverte de fragmentation
- $2i\pi\tau_\beta$ sont les phases propres de la matrice de diffusion \mathcal{S}
- $\mathbb{T}_{f,\beta}$ en rassemble les vecteurs propres orthonormés.

La matrice de diffusion devant être hermitique, la matrice \mathbb{T} doit être orthonormale. Cette dernière propriété est utilisée, rappelons-le, comme un critère du choix des dérivées logarithmiques $-b$.

Les fonctions d'onde dépendantes du temps qui représentent le système préfragmenté issu d'une excitation en champ faible, dont le profil complexe est $c(t, E)$, est donnée par (eq. 4.38)

$$|\psi_k(t, r_k \geq r_1)\rangle = - \int_E^{\dagger} c(t, E) D_{k,s}^-(E) |\Psi_k^-(r_k, E)\rangle e^{-iEt} \quad (5.21)$$

$$\text{avec } D_{k,s}^-(E) = \int_{\vec{\varepsilon}}^{\dagger} \int dr \langle \Psi_k^-(r_k, E) | \vec{d} \cdot \hat{\varepsilon} | \Psi_s(r, E) \rangle \quad (5.22)$$

$$\begin{aligned} \text{et } |\Psi_k^-(r_k \geq r_1, E)\rangle &= + \frac{1}{2i} |k\rangle \alpha_k(r_k, E) e^{+i\varphi_k(r_k, E)} \\ &- \frac{1}{2i} \sum_{f=1}^{N_o} |f\rangle \alpha_f(r_f, E) e^{-i\varphi_f(r_f, E)} \sum_{\beta=1}^{N_o} T_{f,\beta} e^{-2i\pi\tau_\beta} (T^{-1})_{\beta,k} \\ &+ \sum_{f=N_o+1}^N |f\rangle \alpha_f(r_f, E) \sin[\varphi_f(r_f, E) + \phi_f(E)] \sum_{\beta=1}^{N_o} T_{f,\beta} e^{-i\pi\tau_\beta} (T^{-1})_{\beta,k} \end{aligned} \quad (5.23)$$

Cet état représente le processus de diffusion dans la voie $|k\rangle$ en fonction du temps. La projection sur un état $|f\rangle$ quelconque, s'interprète comme l'état représentant dans la voie $|f\rangle$, la diffusion vers la voie $|k\rangle$.

5.2.2 Quantification Partielle - Réduction du Nombre de Voies

Les facteurs d'amplitude $\mathbb{T}_{f,\beta}$ et les déphasages $\phi_{f,\beta}$ prennent en compte les interactions à longue portée. On doit donc s'attendre à ce qu'ils présentent des variations importantes selon l'énergie (fig. 4.1 et 4.2), causées par les récurrences dans les voies fermées. Il est possible d'exprimer ces quantités en termes, par exemple, des matrices \mathbb{C} et \mathbb{S} (eq. 2.98).

$$\phi_{i,\rho}^{(b)}(E) = \arctan \frac{\sum_{j=1}^N \mathbb{S}_{j,i}^{(A,b)}(E)}{\sum_{j=1}^N \mathbb{C}_{j,i}^{(A,b)}(E)} \quad (5.24)$$

$$\mathbb{T}_{i,\rho}^{(b)}(E) = \sum_{j=1}^N [\sin \phi_{i,\rho}(E) \mathbb{S}_{j,i}^{(A,b)}(E) + \cos \phi_{i,\rho}(E) \mathbb{C}_{j,i}^{(A,b)}(E)] \quad (5.25)$$

L'indice supérieur A indique que les coefficients $A^{\mathbb{C}\mathbb{S}}$ de (eq. 2.98) sont inclus dans les matrices $\mathbb{C}^{(A,b)}$ et $\mathbb{S}^{(A,b)}$. Ceci est parfaitement loisible car ces matrices sont les collections des coefficients de superposition des solutions d'équations linéaires du second

ordre. Les coefficients A^{CS} ne sont pas indispensables à la représentation de la solutions totale (sans quantification radiale), cependant ils se révèlent très utiles au cours des calculs car ils contiennent les variations énergétiques découlant de l'application des conditions aux limites par la résolution du système généralisé (eq. 2.112), puisqu'ils sont justement les inconnues de ce système. Ces variations vont donc nécessairement se retrouver dans les coefficients $\mathbb{C}^{(A,b)}$ et $\mathbb{S}^{(A,b)}$, ce qui constitue un inconvénient majeur pour les calculs qui exploitent le comportement énergétique lisse des matrices d'interaction à courte portée \mathbb{C} et \mathbb{S} .

Les matrices $\mathbb{C}^{(A,b)}$ et $\mathbb{S}^{(A,b)}$ incluent donc les conditions aux limites à longue portée.

Afin de contourner le problème de leur forte dépendance énergétique, les conditions aux limites sont imposées en deux temps. A chaque voie d'ionisation correspond un seuil d'ionisation dont l'énergie coïncide (eq. 2.16) avec celle d'un état quantique du cœur, ici celle d'un état Born-Oppenheimer de l'ion. La variation énergétique des matrices $\mathbb{C}^{(A,b)}$ et $\mathbb{S}^{(A,b)}$ est reliée à celle des déphasages asymptotiques. La variation de ces déphasages diminue lorsque l'énergie décroît ou de manière équivalente lorsque l'énergie du seuil d'ionisation de la série augmente (l'espacement des niveaux d'une série de Rydberg est plus grand loin du seuil).

Ainsi une application des conditions aux limites à l'extérieur ne portant que sur les déphasages asymptotiques des voies dont l'énergie du cœur est beaucoup plus grande que l'énergie totale n'apportera guère de résonances aux matrices $\mathbb{C}^{(A,b)}$ et $\mathbb{S}^{(A,b)}$.

Le nombre de voies prises en compte dans le calcul de dissociation de Ch.Jungen et S.Ross [21] est 186. Parmi ces 186, fermées pour l'électron diffusant, on peut considérer que seules 18 sont suffisamment proches pour induire des résonances après application des conditions aux limites, les autres sont «très fermées». Ces conditions aux limites partielles reviennent à éliminer les divergences des voies fermées (§ 2.9) dans le domaine radial interdit, et donc à définir un second cœur - limité par exemple par une sphère de rayon r_1 - englobant le premier $r_1 \geq r_0$.

Le déphasage dans chacune des 168 voies les plus profondes ne dépend plus de r au delà de r_1 et peut, par là même, être assimilé au déphasage d'un cœur de rayon r_1 . En contrepartie, les états quantiques moléculaires ne sont plus représentés dans ces voies en deçà de r_1 . Plus les voies quantifiées de prime abord seront fermées, moins grand sera le cœur correspondant. Une fois imposées les 168 conditions aux limites à longue portée de ces voies fermées, le système se trouve réduit à un système à 18 voies d'ionisation. Une condition aux limites restera à imposer dans chacune de ces voies et pour chaque valeur de la dérivées logarithmique $-b$.

La Quantification des 168 voies fournit les phases propres $2\pi\tau_\rho^{(b)}(E)$ et vecteurs propres

$\mathbb{T}_{i,\rho}^{(b)}(E)$ de la matrice de diffusion (eq. 2.123) associée à cette quantification partielle. Ces quantités dépendent très peu de l'énergie pour les raisons évoquées ci-dessus. La matrice orthogonale $\mathbb{T}_{i,\rho}^{(b)}$ constituait le chaînon manquant à l'évolution vers les matrices de fragmentation $\mathbb{T}_{f,\rho}^{(b)}$ et phases $\phi_{f,\rho}$ présentes en tant que paramètres dans le système de quantification final (eq. 5.15 ou 5.18).

Avec les trois voies de dissociation supplémentaires calculées dans les trois courbes de potentiel (fig. 5.1), Ch.Jungen et S.Ross [21] représentent 21 voies d'un système quantique qui prend en compte les interactions de 189 voies.

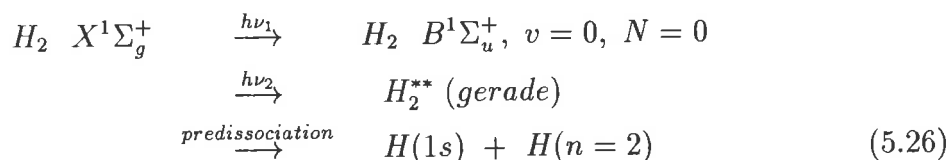
5.3 Prédissociation de H_2 Dépendante du Temps - Représentation de 21 Voies de Fragmentation d'un système de 189 voies B.O.

Nous nous proposons de conduire un calcul de théorie du défaut quantique dépendant du temps sur un système réaliste traitant l'ionisation en compétition avec la dissociation. La théorie stationnaire non itérative très récente (Ch.Jungen et S.Ross (JR) [21], 1997) est exposée ci-dessus (§ 5.2.2). Elle traite sur un même plan les deux processus réunis sous nom de fragmentation.

5.3.1 Système Physique, Processus d'Excitation

Nous étudions la prédissociation de la molécule para-hydrogène (gerade). Les paramètres d'interaction à courte portée sont extraits de 189 courbes de potentiel Born-Oppenheimer (Ch.Jungen et S.Ross [21], 1997). Par la méthode de quantification partielle (§ 5.2.2), ce nombre est réduit à 18 voies d'ionisation et 3 de dissociation. Aux énergies où nous nous plaçons, les autres voies (d'ionisation) sont très fermées, par conséquent, les probabilités de présence dans ces voies sont limitées à un petit domaine radial. Ces voies, bien que prises en compte, ne sont pas représentées explicitement par JR [21], nous ferons de même.

La partie du spectre à laquelle nous nous limiterons, à été observée expérimentalement par H.Rottke et K.H.Welge [29] et calculée théoriquement par JR [21], ce qui nous donne une nouvelle occasion de tester la partie stationnaire de nos calculs. H.Rottke et K.H.Welge obtiennent leur résultats par une expérience de double excitation que l'on peut schématiser par



Un premier laser de fréquence $h\nu_1$ excite électroniquement la molécule dans l'état électronique $B^1\Sigma_u^+$ sans excitation rovibrationnelle, un second porte la molécule dans l'état prédissocié dont nous allons étudier la dynamique.

5.3.2 Paramètres Moléculaires

Potentiels de Fragmentation

Les potentiels des 21 voies de fragmentation comportent 3 potentiels de dissociation fonction de la distance internucléaire R , et 18 d'ionisation fonction de la coordonnée

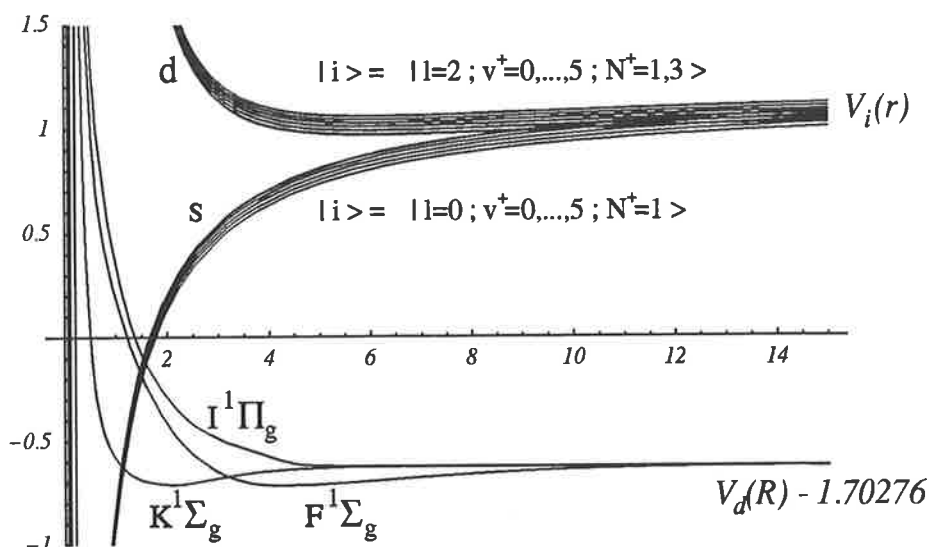


FIG. 5.1 - Potentiels de fragmentation pour la molécule de para hydrogène dans la symétrie gerade.

radiale électronique r (fig. 5.1 et tab. 5.1). Les potentiels de dissociation sont donnés par des courbes d'énergie électronique dans l'approximation B.O. pour $R \geq R^{(b)}$. Les voies de dissociation $|d\rangle$ sont caractérisées par leur symétrie autour de l'axe internucléaire qui se conserve à grande distance; les voies d'ionisation par l'état électronique i^+ équivalent ici à l , vibrationnel v^+ et rotationnel N^+ du cœur.

voies f, f = d ou i	symétrie axiale ou état du cœur	potentiel de fragmentation dissociation ou ionisation
$ f = 1\rangle$	$F^1\Sigma_g^+$	$V_{f=1}(R \sim \infty) \sim 1.07776$
$ f = 2\rangle$	$I^1\Pi_g$	$V_{f=2}(R \sim \infty) \sim 1.07776$
$ f = 3\rangle$	$K^1\Sigma_g^+$	$V_{f=3}(R \sim \infty) \sim 1.07776$
$ f = 4\rangle$	$l = 0, v^+ = 0, N^+ = 1$	$V_{f=4}(r \sim \infty) \sim 1.13462$
$ f = 5\rangle$	$l = 2, v^+ = 0, N^+ = 1$	$V_{f=5}(r \sim \infty) \sim 1.13462$
$ f = 6\rangle$	$l = 2, v^+ = 0, N^+ = 3$	$V_{f=6}(r \sim \infty) \sim 1.13725$
$ f = 7\rangle$	$l = 0, v^+ = 1, N^+ = 1$	$V_{f=7}(r \sim \infty) \sim 1.15456$
$ f = 8\rangle$	$l = 2, v^+ = 1, N^+ = 1$	$V_{f=8}(r \sim \infty) \sim 1.15456$
$ f = 9\rangle$	$l = 2, v^+ = 1, N^+ = 3$	$V_{f=9}(r \sim \infty) \sim 1.15705$
$ f = 10\rangle$	$l = 0, v^+ = 2, N^+ = 1$	$V_{f=10}(r \sim \infty) \sim 1.17335$
$ f = 11\rangle$	$l = 2, v^+ = 2, N^+ = 1$	$V_{f=11}(r \sim \infty) \sim 1.17335$
$ f = 12\rangle$	$l = 2, v^+ = 2, N^+ = 3$	$V_{f=12}(r \sim \infty) \sim 1.17571$
$ f = 13\rangle$	$l = 0, v^+ = 3, N^+ = 1$	$V_{f=13}(r \sim \infty) \sim 1.19101$
$ f = 14\rangle$	$l = 2, v^+ = 3, N^+ = 1$	$V_{f=14}(r \sim \infty) \sim 1.19101$
$ f = 15\rangle$	$l = 2, v^+ = 3, N^+ = 3$	$V_{f=15}(r \sim \infty) \sim 1.19324$
$ f = 16\rangle$	$l = 0, v^+ = 4, N^+ = 1$	$V_{f=16}(r \sim \infty) \sim 1.20759$
$ f = 17\rangle$	$l = 2, v^+ = 4, N^+ = 1$	$V_{f=17}(r \sim \infty) \sim 1.20759$
$ f = 18\rangle$	$l = 2, v^+ = 4, N^+ = 3$	$V_{f=18}(r \sim \infty) \sim 1.20969$
$ f = 19\rangle$	$l = 0, v^+ = 5, N^+ = 1$	$V_{f=19}(r \sim \infty) \sim 1.22311$
$ f = 20\rangle$	$l = 2, v^+ = 5, N^+ = 1$	$V_{f=20}(r \sim \infty) \sim 1.22311$
$ f = 21\rangle$	$l = 2, v^+ = 5, N^+ = 3$	$V_{f=21}(r \sim \infty) \sim 1.22508$

TAB. 5.1 – Potentiels de fragmentation

Interaction à Courte Portée

Les interactions à courte portée entre 189 voies B.O. sont introduites via les matrices $C_{f,g}$ et $S_{f,g}$ (eq. 5.19) prises indépendantes de l'énergie. Leur dimension est réduite à 21 par application de conditions aux limites partielles (§ 5.2.2) qui élimine de la représentation les voies les plus fermées. Leurs éléments sont donnés ci-dessous.

$$C_{f,g}$$

	01	02	03	04	05	06	07	08	09	
01	0.26961552	0.22638446	-0.00345037	-0.01967774	0.01032968	-0.01368224	0.06027177	-0.03540387	0.04601086	
02	0.22638446	0.50220914	0.03437906	0.00089863	-0.00989049	0.01274067	0.01178834	0.02030701	-0.02496495	
03	-0.00345037	0.03437906	0.94517623	-0.00057692	0.00181197	-0.00232288	-0.00006018	-0.00449217	0.00539723	
04	-0.01967774	0.00089863	-0.00057692	0.94786027	0.00225361	-0.00313372	0.02764441	-0.01325188	0.01693177	
05	0.01032968	-0.00989049	0.00181197	0.00225361	0.97783187	0.01447973	-0.01321247	0.02246941	-0.01986842	
06	-0.01368224	0.01274067	-0.00232288	-0.00313372	0.01447973	0.97055945	0.01725260	-0.02094867	0.03249070	
07	0.06027177	0.01178834	-0.00006018	0.02764441	-0.01321247	0.01725260	0.90549650	0.03750294	-0.04776654	
08	-0.03540387	0.02030701	-0.00449217	-0.01325188	0.02246941	-0.02094867	0.03750294	0.94034090	0.05236684	
09	0.04601086	-0.02496495	0.00539723	0.01693177	-0.01986842	0.03249070	-0.04776654	0.05236684	0.91564845	
10	-0.10152160	-0.03812644	0.00379508	-0.01540014	0.01742330	-0.02285320	0.08017995	-0.05225825	0.06659612	
11	0.06783444	-0.00561240	0.00319566	0.01727636	-0.01400783	0.01613592	-0.05140351	0.05324592	-0.05131875	
12	-0.08479031	0.00413162	-0.00283705	-0.02083251	0.01430425	-0.02072180	0.06238894	-0.04762604	0.07430100	
13	0.03339257	0.04842593	-0.00733217	0.00713323	-0.00276977	0.00374641	-0.01901811	0.01248578	-0.01619738	
14	-0.04006676	-0.03793504	0.00276278	-0.00299172	-0.00108956	0.00168911	0.01324462	-0.00341679	-0.00129984	
15	0.04422013	0.04827432	-0.00834002	0.00214002	0.00278093	-0.00327303	-0.01166015	-0.00530893	0.00162672	
16	0.05982045	0.01534058	-0.00001282	0.00914171	-0.00988672	0.01298040	-0.02484701	-0.02994508	-0.03804631	
17	-0.04491259	0.02383980	0.00276982	-0.01181770	0.00938606	-0.01258113	0.03601578	-0.03132848	0.04172590	
18	0.05768728	-0.02112567	0.01299210	0.01459964	-0.01137861	0.01488695	-0.04492884	0.03924267	-0.04907322	
19	-0.06919830	-0.07122545	0.00687703	-0.00852192	0.00554514	-0.00734371	0.02539361	-0.01938012	0.02495000	
20	0.06266181	0.04389252	-0.00931767	0.00319247	0.00020720	-0.00014455	-0.01273787	0.00208838	-0.00354623	
21	-0.04743100	-0.07096926	0.00636622	-0.00225790	-0.00164172	0.00209384	0.01090373	0.00157041	-0.00200348	
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
01	-0.10152160	0.06783444	-0.08479031	0.03339257	-0.04006676	0.04422013	0.05982045	-0.04491259	0.05768728	
02	-0.03812644	-0.00561240	0.00413162	0.04842593	-0.03793504	0.04827432	0.01534058	0.02383980	-0.02112567	
03	0.00379508	0.00319566	-0.00283705	-0.00733217	0.00276278	-0.00834002	-0.00001282	0.00276982	0.01299210	
04	-0.01540014	0.01727636	-0.02083251	0.00713323	-0.00299172	0.00214002	0.00914171	-0.01181770	0.01459964	
05	0.01742330	-0.01400783	0.01430425	-0.00276977	-0.00108956	0.00278093	-0.00988672	0.00938606	-0.01137861	
06	-0.02285320	0.01613592	-0.02072180	0.00374641	0.00168911	-0.00327303	0.01298040	-0.01258113	0.01488695	
07	0.08017995	-0.05140351	0.06238894	-0.01901811	0.01324462	-0.01166015	-0.02484701	0.03601578	-0.04492884	
08	-0.05225825	0.05324592	-0.04762604	0.01248578	-0.00341679	-0.00530893	0.02994508	-0.03132848	0.03924267	
09	0.06659612	-0.05131875	0.07430100	-0.01619738	-0.00129984	0.00162672	-0.03804631	0.04172590	-0.04907322	
10	0.84383067	0.07195376	-0.08768117	0.07275590	-0.02481940	0.02435793	0.03416899	-0.04687500	0.05945007	
11	0.07195376	0.91663894	0.06456796	-0.02292226	0.02674447	0.00264094	-0.03762761	0.04065571	-0.06264769	
12	-0.08768117	0.06456796	0.89151221	0.02852974	-0.00308234	0.02226787	0.04531309	-0.06291639	0.06604241	
13	0.07275590	-0.02292226	0.02852974	0.87696649	0.01644429	-0.01896554	0.04834187	0.00423393	-0.00670022	
14	-0.02481940	0.02674447	-0.00308234	0.01644429	0.95456803	-0.00725354	0.00417740	0.01608326	0.03526039	
15	0.02435793	0.00264094	0.02226787	-0.01896554	-0.00725354	0.95821781	-0.00126171	0.03116093	0.00673752	
16	0.03416899	-0.03762761	0.04531309	0.04834187	0.00417740	-0.00126171	0.86035236	0.03482712	-0.04313656	
17	-0.04687500	0.04065571	-0.06291639	0.00423393	0.01608326	0.03116093	0.03482712	0.90972511	0.00916190	
18	0.05945007	-0.06264769	0.06604241	-0.00670022	0.03526039	0.00673752	-0.04313656	0.00916190	0.90318119	
19	-0.03643144	0.03134927	-0.03850067	0.01913715	-0.01261823	0.01280760	0.07810442	-0.02077122	0.02718067	
20	0.02496059	-0.00915330	0.01594672	-0.01383458	0.00223104	-0.02673767	-0.01195356	0.04588014	0.02033898	
21	-0.02465085	0.00816930	-0.00822200	0.01747151	-0.02409036	0.01089857	0.00966565	0.02462063	0.03319138	
	19	20	21							
01	-0.06919830	0.06266181	-0.04743100							

02	-0.07122545	0.04389252	-0.07096926
03	0.00687703	-0.00931767	0.00636622
04	-0.00852192	0.00319247	-0.00225790
05	0.00554514	0.00020720	-0.00164172
06	-0.00734371	-0.00014455	0.00209384
07	0.02539361	-0.01273787	0.01090373
08	-0.01938012	0.00208838	0.00157041
09	0.02495000	-0.00354623	-0.00200348
10	-0.03643144	0.02496059	-0.02465085
11	0.03134927	-0.00915330	0.00816930
12	-0.03850067	0.01594672	-0.00822200
13	0.01913715	-0.01383458	0.01747151
14	-0.01261823	0.00223104	-0.02409036
15	0.01280760	-0.02673767	0.01089857
16	0.07810442	-0.01195356	0.00966565
17	-0.02077122	0.04588014	0.02462063
18	0.02718067	0.02033898	0.03319138
19	0.88776294	0.01957610	-0.02171355
20	0.01957610	0.93191719	-0.01383200
21	-0.02171355	-0.01383200	0.93947020

$$S_{f,g}$$

	01	02	03	04	05	06	07	08	09
01	-0.46547018	0.50081594	-0.06325223	-0.05513371	0.05509987	-0.07219384	0.15555458	-0.16236265	0.20645045
02	0.50081594	-0.45157241	-0.02681050	-0.03949608	0.03200891	-0.04226363	0.12881765	-0.10967478	0.14001710
03	-0.06325223	-0.02681050	-0.28647816	0.00611274	-0.00445259	0.00635320	-0.02044436	0.01615479	-0.02135699
04	-0.05513371	-0.03949608	0.00611274	-0.27986594	-0.06417327	0.07944423	0.03014103	0.02457805	-0.02737591
05	0.05509987	0.03200891	-0.00445259	-0.06417327	0.16403098	-0.02886006	0.02499288	-0.04067314	-0.00045872
06	-0.07219384	-0.04226363	0.00635320	0.07944423	-0.02886006	0.17805920	-0.03289694	0.00127596	-0.03977648
07	0.15555458	0.12881765	-0.02044436	0.03014103	0.02499288	-0.03289694	-0.27827391	-0.06685894	0.08065681
08	-0.16236265	-0.10967478	0.01615479	0.02457805	-0.04067314	0.00127596	-0.06685894	0.16853489	0.00694751
09	0.20645045	0.14001710	-0.02135699	-0.02737591	-0.00045872	-0.03977648	0.08065681	0.00694751	0.16302360
10	-0.18746514	-0.16770196	0.02729189	0.01402343	0.01192974	-0.01520749	0.06931280	-0.01416066	0.01673044
11	0.20525523	0.15678908	-0.02505542	0.01198165	-0.01746947	0.02611948	-0.01288098	-0.00490203	-0.07574957
12	-0.24755888	-0.19030750	0.02904090	-0.01654854	0.02534134	-0.03085082	0.02215609	-0.07602456	0.03139973
13	-0.01896401	0.01584833	-0.00478494	0.02216216	-0.01747109	0.02292647	-0.02177904	0.05222212	-0.06594393
14	-0.01306355	-0.04753808	0.01057477	-0.01790156	0.01666728	-0.02162702	0.05320558	-0.04727984	0.06796448
15	-0.00226711	0.04062672	-0.00563128	0.02109915	-0.01868333	0.02472195	-0.06430439	0.06085370	-0.07228614
16	0.13728285	0.11989553	-0.01936363	-0.00118116	-0.00269847	0.00340751	0.02667362	0.00081755	-0.00037302
17	-0.19148223	-0.13274801	0.00455665	-0.00479196	0.01084858	-0.01348976	0.00454558	-0.02460381	0.02983720
18	0.22192933	0.17484432	-0.03899129	0.00764030	-0.01426436	0.01902140	-0.01128601	0.03438713	-0.04381592
19	-0.02157719	-0.06530657	0.00514062	-0.01209226	0.01473175	-0.01922421	0.03703723	-0.04131095	0.05236320
20	0.02559630	0.04311039	0.07717484	0.01629235	-0.01489215	0.01962252	-0.04745250	0.04674109	-0.05872914
21	0.02779574	-0.05646492	0.08106897	-0.01881391	0.01650510	-0.02162701	0.05712584	-0.05282892	0.06798928

	10	11	12	13	14	15	16	17	18
01	-0.18746514	0.20525523	-0.24755888	-0.01896401	-0.01306355	-0.00226711	0.13728285	-0.19148223	0.22192933
02	-0.16770196	0.15678908	-0.19030750	0.01584833	-0.04753808	0.04062672	0.11989553	-0.13274801	0.17484432
03	0.02729189	-0.02505542	0.02904090	-0.00478494	0.01057477	-0.00563128	-0.01936363	0.00455665	-0.03899129
04	0.01402343	0.01198165	-0.01654854	0.02216216	-0.01790156	0.02109915	-0.00118116	-0.00479196	0.00764030
05	0.01192974	-0.01746947	0.02534134	-0.01747109	0.01666728	-0.01868333	-0.00269847	0.01084858	-0.01426436
06	-0.01520749	0.02611948	-0.03085082	0.02292647	-0.02162702	0.02472195	0.00340751	-0.01348976	0.01902140
07	0.06931280	-0.01288098	0.02215609	-0.02177904	0.05320558	-0.06430439	0.02667362	0.00454558	-0.01128601
08	-0.01416066	-0.00490203	-0.07602456	0.05222212	-0.04727984	0.06085370	0.00081755	-0.02460381	0.03438713
09	0.01673044	-0.07574957	0.03139973	-0.06594393	0.06796448	-0.07228614	-0.00037302	0.02983720	-0.04381592
10	-0.35531144	0.00243532	-0.00560998	0.14101534	-0.05311130	0.06699335	-0.00079517	0.01123006	-0.0692542
11	0.00243532	0.12144946	0.11243527	-0.05254819	-0.00751124	-0.10123676	0.01517935	0.02326545	-0.02248527
12	-0.00560998	0.11243527	0.07392125	0.06161465	-0.10647281	0.03001878	-0.01929306	-0.01176747	0.03574886
13	0.14101534	-0.05254819	0.06161465	-0.40370945	-0.00224987	0.00422105	0.12272601	-0.01635640	0.02059314

14	-0.05311130	-0.00751124	-0.10647281	-0.00224987	0.19060111	0.08619761	-0.01161403	-0.08010007	-0.05777763
15	0.06699335	-0.10123676	0.03001878	0.00422105	0.08619761	0.16205859	0.01190776	-0.06698884	-0.05514840
16	-0.00079517	0.01517935	-0.01929306	0.12272601	-0.01161403	0.01190776	-0.39694478	-0.00827235	0.00896802
17	0.01123006	0.02326545	-0.01176747	-0.01635640	-0.08010007	-0.06698884	-0.00827235	0.22377781	0.12799326
18	-0.00692542	-0.02248527	0.03574886	0.02059314	-0.05777763	-0.05514840	0.00896802	0.12799326	0.17324547
19	-0.01760704	0.04792045	-0.05671649	0.03633146	0.00882328	-0.01522332	0.15597796	-0.02952785	0.03325541
20	0.05918958	-0.06248151	0.07347102	0.00267928	0.01853030	0.00767770	-0.04040240	-0.07634220	-0.11701428
21	-0.07320751	0.07212421	-0.08856270	0.00209215	-0.00605169	0.01681312	0.04816123	-0.10273444	-0.03646578

	19	20	21
01	-0.02157719	0.02559630	0.02779574
02	-0.06530657	0.04311039	-0.05646492
03	0.00514062	0.07717484	0.08106897
04	-0.01209226	0.01629235	-0.01881391
05	0.01473175	-0.01489215	0.01650510
06	-0.01922421	0.01962252	-0.02162701
07	0.03703723	-0.04745250	0.05712584
08	-0.04131095	0.04674109	-0.05282892
09	0.05236320	-0.05872914	0.06798928
10	-0.01760704	0.05918958	-0.07320751
11	0.04792045	-0.06248151	0.07212421
12	-0.05671649	0.07347102	-0.08856270
13	0.03633146	0.00267928	0.00209215
14	0.00882328	0.01853030	-0.00605169
15	-0.01522332	0.00767770	0.01681312
16	0.15597796	-0.04040240	0.04816123
17	-0.02952785	-0.07634220	-0.10273444
18	0.03325541	-0.11701428	-0.03646578
19	-0.37715360	-0.00810521	0.01344342
20	-0.00810521	0.24338499	0.09693017
21	0.01344342	0.09693017	0.20225929

On constate la symétrie de ces deux matrices.

Moments Dipolaires de Transition

Les moments de transition dipolaire à courte portée (eq. 4.42), depuis l'état initial s jusqu'aux voies de fragmentation f , sont pris indépendants de l'énergie

$$D_{f,s}^{CS}, \quad f = 1, 21, \quad |s\rangle \equiv |B^1\Sigma_u^+, v=0, N=0\rangle$$

$f=01$	$-.240230$	$f=08$	$-.233850$	$f=15$	$-.115380$
$f=02$	$-.150830$	$f=09$	$-.085150$	$f=16$	$-.012060$
$f=03$	$-.019860$	$f=10$	0.158130	$f=17$	0.097620
$f=04$	0.036310	$f=11$	0.037740	$f=18$	$-.079710$
$f=05$	0.297700	$f=12$	0.185020	$f=19$	0.070430
$f=06$	$-.005490$	$f=13$	$-.118670$	$f=20$	$-.086470$
$f=07$	$-.093720$	$f=14$	0.016820	$f=21$	0.082340

5.3.3 Phase φ_f et Moment Quantique κ_f Externes

L'information spatiale d'origine numérique (r ou R) nécessaire à la représentation de la fonction d'onde hors du cœur dans chacune des 21 voies, est entièrement contenue dans la phase externe $\varphi_f(r_f, E)$ (fig. 5.2). La première ligne représente les phases externes des 3 voies dissociatives; les autres lignes, celles des 18 voies ionisantes les plus basses en énergie. Les 168 autres voies d'ionisation, fortement liées ne sont pas représentées.

Dans le domaine d'énergie exploré, les voies dissociatives sont toutes ouvertes à R grand, alors que les voies d'ionisation sont fermées à r grand, ceci se constate par l'annulation du moment quantique (fig. 5.3, sauf première ligne) dérivée radiale de la phase (eq. 2.25). L'annulation du moment quantique correspond à l'annulation de la probabilité de présence après élimination des divergences (§ 2.2).

Plus l'énergie du cœur (égale au seuil d'ionisation 2.6) augmente, moins grande est la phase (à énergie totale constante). Ainsi pour $f = 4$ et $f = 21$ ($v^+ = 0, N^+ = 1, l = 2$ et $v^+ = 5, N^+ = 3, l = 2$ respectivement), la phase s'accumule jusqu'à une valeur approximative de 20π et π respectivement (voir aussi fig. 5.4).

On constate également une diminution de la dépendance énergétique de la phase radiale lorsque l'énergie du cœur augmente (on observe, dans l'intervalle d'énergie représenté, une variation d'environ 5 u.n. pour $f = 4$, 0.1 u.n. pour $f = 21$ et $v^+ = 5, N^+ = 3, l = 2$), ainsi qu'une localisation plus forte de la probabilité de présence: le domaine radial dans lequel le moment quantique possède des valeurs significatives est de plus en plus restreint (1000 u.n. pour $f = 4$, 40 u.n. pour $f = 21$). Cela explique pourquoi Ch.Jungen et S.Ross [21] ne représentent que les 21 voies les moins fermées. En effet, la relative indépendance énergétique des phases permet de définir un nouveau cœur, ici de rayon $r_1 \approx 40$, à l'extérieur duquel les phases des voies très fermées sont considérées indépendantes de r et très peu dépendantes de l'énergie (§ 5.2.2), ce qui permet d'obtenir entre les 21 voies restantes des matrices d'interaction à courte portée au comportement raisonnable (§ 5.2.2).

Unités naturelles de longueur et unités atomiques

En unités naturelles (u.n.) $\frac{\hbar}{2M} = 1$ où M est la masse réduite de la particule virtuelle diffusée, par conséquent le facteur de conversion des longueur en unités atomiques (u.a.) dépend de la masse réduite M . Si m est la masse réduite de l'électron et R la coordonnée radiale de la particule diffusée on a

$$R_{[u.a.]} = \sqrt{\frac{m}{M}} R_{[u.n.]} \quad (5.27)$$

$$\kappa_{[u.a.]} = \sqrt{\frac{M}{m}} \kappa_{[u.n.]} \quad (5.28)$$

$$\frac{M}{m} \approx 918.555 \text{ pour la molécule d'hydrogene} \quad (5.29)$$

où κ est le moment quantique de la particule diffusée. Toutes les quantités seront exprimés dans les unités naturelles de la particule virtuelle diffusée sauf le temps exprimé en pico seconde.

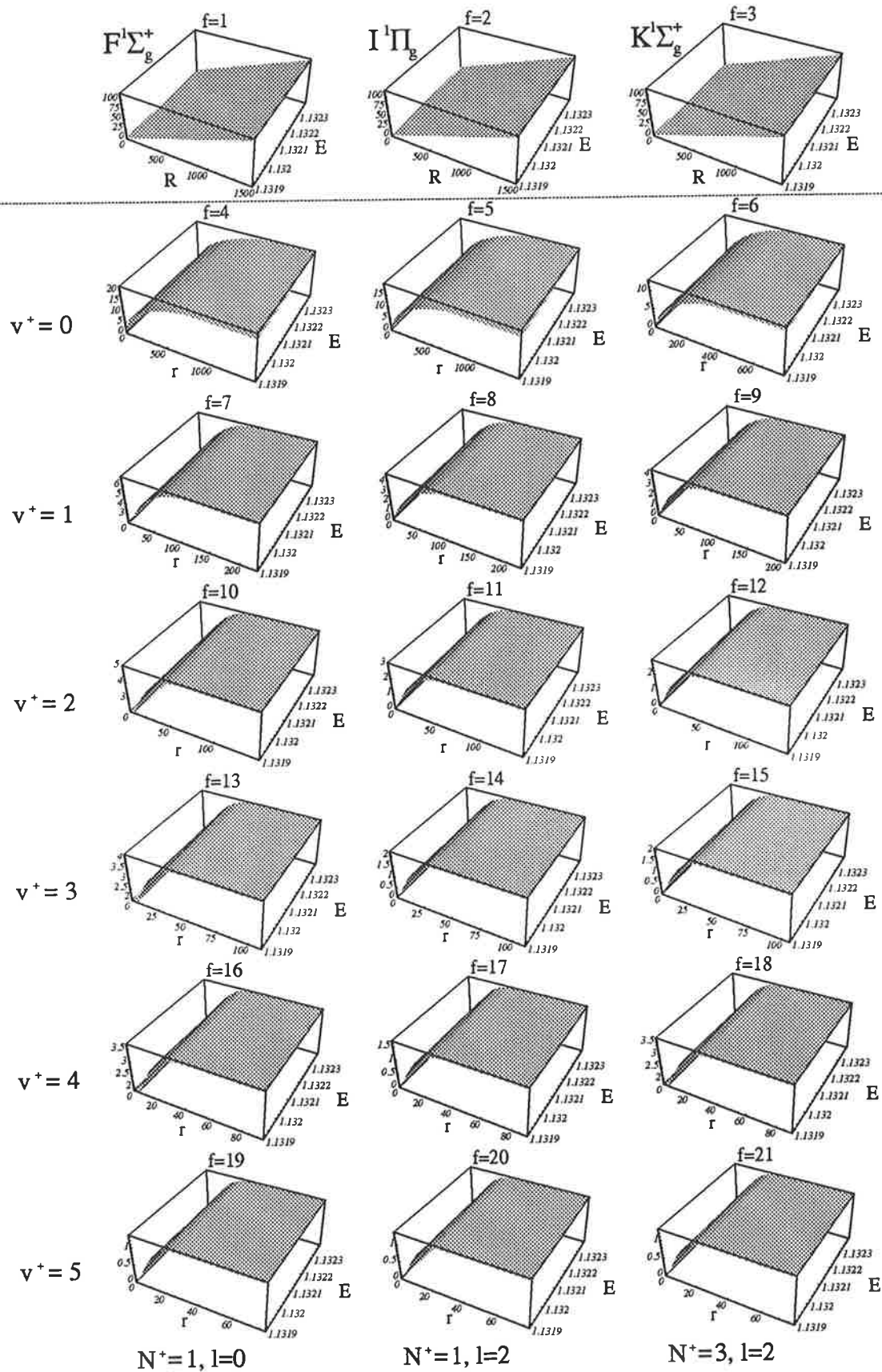


FIG. 5.2 - Phases externes $\varphi_f(r_f, E)/\pi$ des 21 voies f de fragmentation.

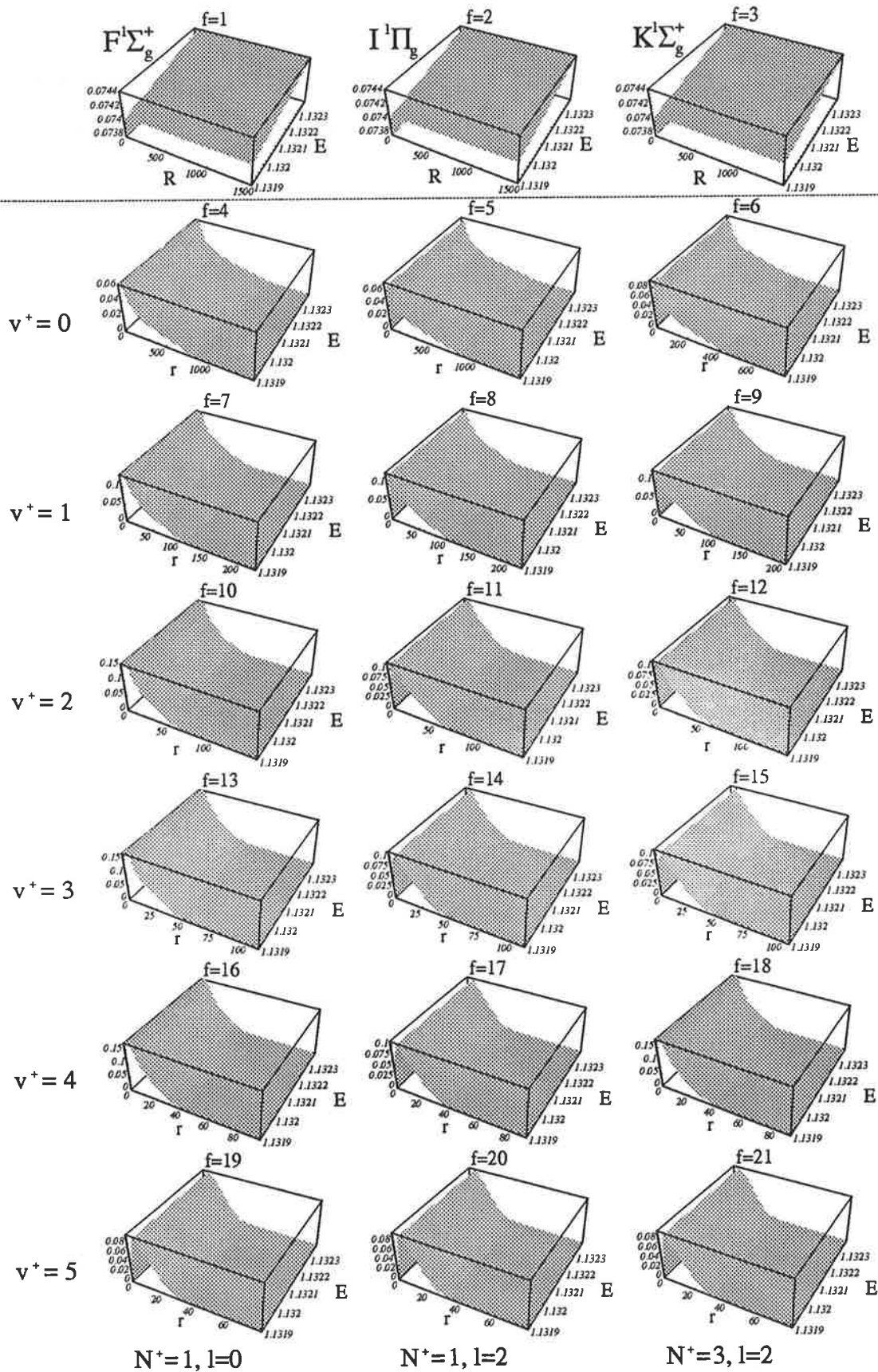


FIG. 5.3 – Moments quantiques externes $\kappa_f(r_f, E)$, 21 voies f de fragmentation

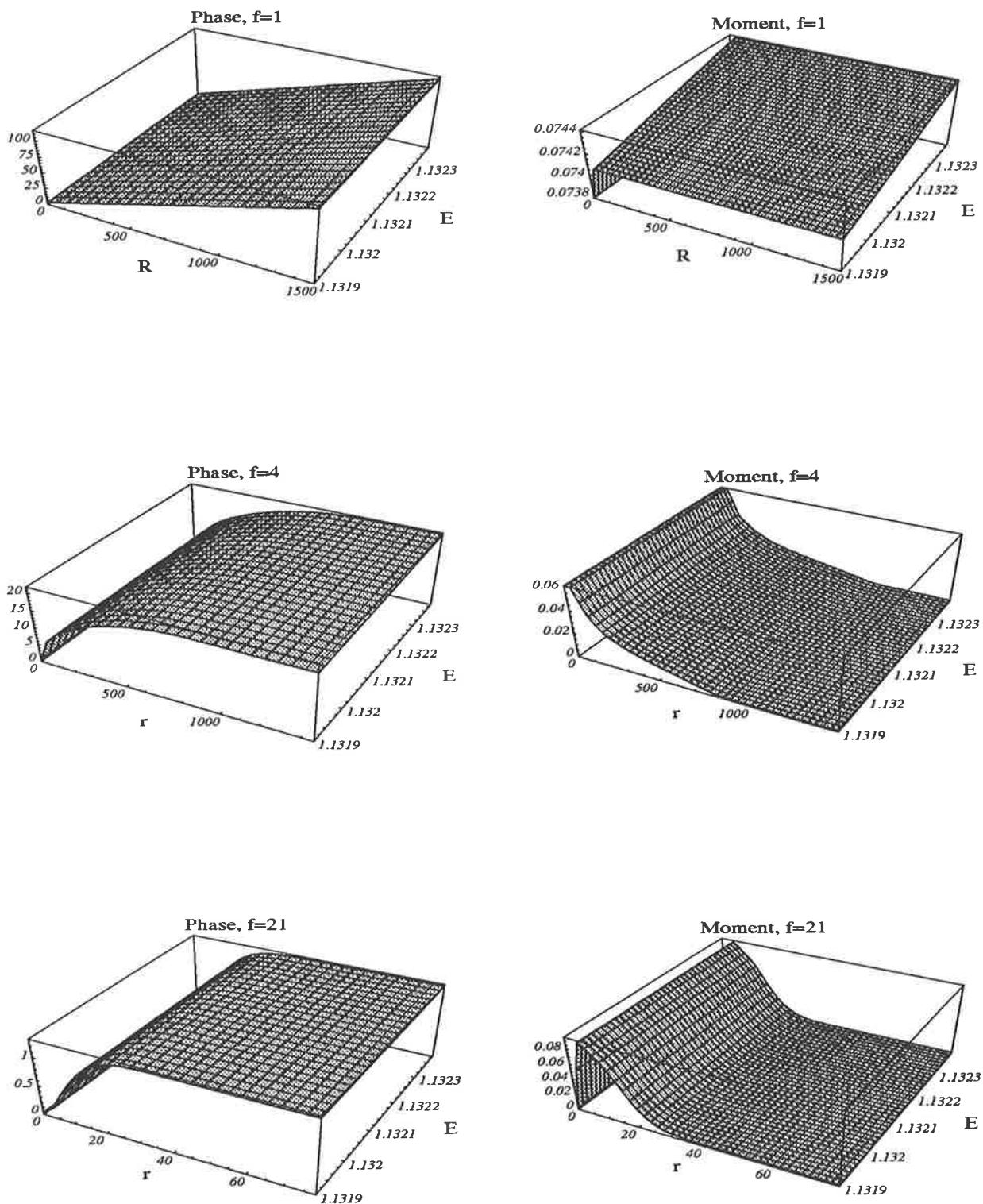


FIG. 5.4 – Phases $\varphi_f(r_f, E)/\pi$ et Moments quantiques $\kappa_f(r_f, E)$ externes, voies 1, 4, 21

5.3.4 Excitation dans une Résonance Complexe

Le spectre de dissociation du para-hydrogène dans la symétrie *gerade* présente une résonance complexe centrée autour de 124200 cm^{-1} au-dessus du niveau fondamental (fig. 5.5). Cette résonance est dite complexe car elle est composée d'une résonance large sur laquelle apparaissent des résonances plus fines. Du point de vue temporel, on s'attend à observer très tôt un premier flux de dissociation rapide, suivi de plusieurs autres, plus lents, plus ou moins séparés.

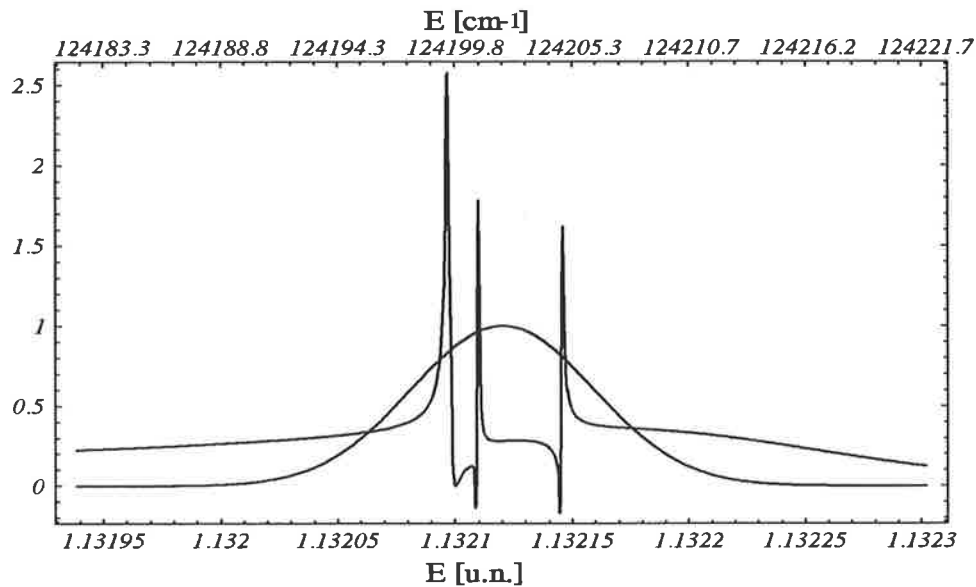


FIG. 5.5 – *Profil gaussien d'excitation et spectre de prédissociation*

Aspect temporel

- (0) La résonance large centrée en 124203 cm^{-1} , possède une largeur totale à mi-hauteur de 20 cm^{-1} correspondant à une durée de vie de 0.27 p.s.
- (1) La résonance fine centrée en 124199.1 cm^{-1} , possède une largeur totale à mi-hauteur de 0.22 cm^{-1} correspondant à une durée de vie de 24 p.s.
- (2) La résonance fine centrée en 124200.5 cm^{-1} , possède une largeur totale à mi-hauteur de 0.010 cm^{-1} correspondant à une durée de vie de 530 p.s.
- (3) La résonance fine centrée en 124204.3 cm^{-1} , possède une largeur totale à mi-hauteur de 0.11 cm^{-1} correspondant à une durée de vie de 48 p.s.

Nous constatons que la résonance la plus fine (2) diffère de la plus large (0), en ces caractéristiques temporelles et énergétiques par trois ordres de grandeur.

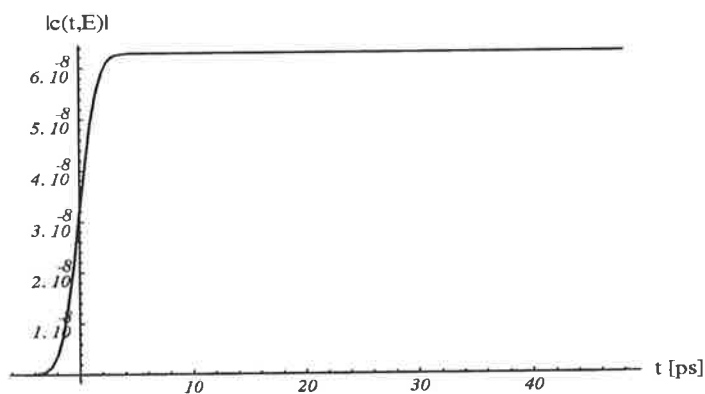


FIG. 5.6 - Amplitude d'excitation $|c(t, E)|$ à l'énergie de résonance en fonction du temps

Paramètres du Champ Electrique

La seconde impulsion laser excitatrice symbolisée par $h\nu_2$ (§ 5.3.1), supposée gaussienne, est centrée en $E = 1.1321203$ u.n. (124202 cm^{-1}) sur la résonance complexe de prédissociation (fig. 5.5). Sa largeur totale à mi-hauteur est de 0.0000911515 u.n. (10.00 cm^{-1}). L'intégrale sur l'énergie du profil d'excitation tronqué à chaque extrémité à $5 \cdot 10^{-4} \%$ de sa valeur totale, couvre le domaine spectral $[1.131939, 1.132302]$ u.n. ($[124182.05, 124221.94]$). La résonance large n'est que partiellement recouverte par le profil d'excitation, la durée du flux de dissociation associé dépendra donc surtout de l'impulsion laser. L'intensité maximale du champ, intervenant comme un facteur global, est prise égale à 1. On néglige la désexcitation spontanée. L'excitation par un champ faible gaussien, est représentée par le profil d'excitation complexe $c(t, E)$ (fig. 4.3, eq. 4.33).

$$c(t, E) = \pi |\varepsilon_0| e^{-(\alpha\Delta_0)^2} \operatorname{erfc} - \left[\frac{t}{2\alpha} - i\alpha\Delta_0 \right]$$

Δ_0 représente l'écart à la résonance (le profil est maximum pour $\Delta_0 = 0$). $\alpha = 18267.48$ ce qui correspond à une durée totale de $\tau = 2.94384 p.s.$ (fig. 5.6, eq. 4.34, eq. 4.12).

Spectres partiels

Le module au carré des moments dipolaires D_k^- dans chaque voie de dissociation est proportionnel au spectre ou section efficace partiel de dissociation dans chaque voie. On constate la très grande similitude entre les spectres partiels (fig. 5.7 à gauche). Cependant les rapports de branchement (fig. 5.7 à droite) montrent une certaine différence. Nous allons nous intéresser dans un premier temps à la dynamique de dissociation dans les deux premières voies, la dernière contribuant faiblement à la section efficace totale.

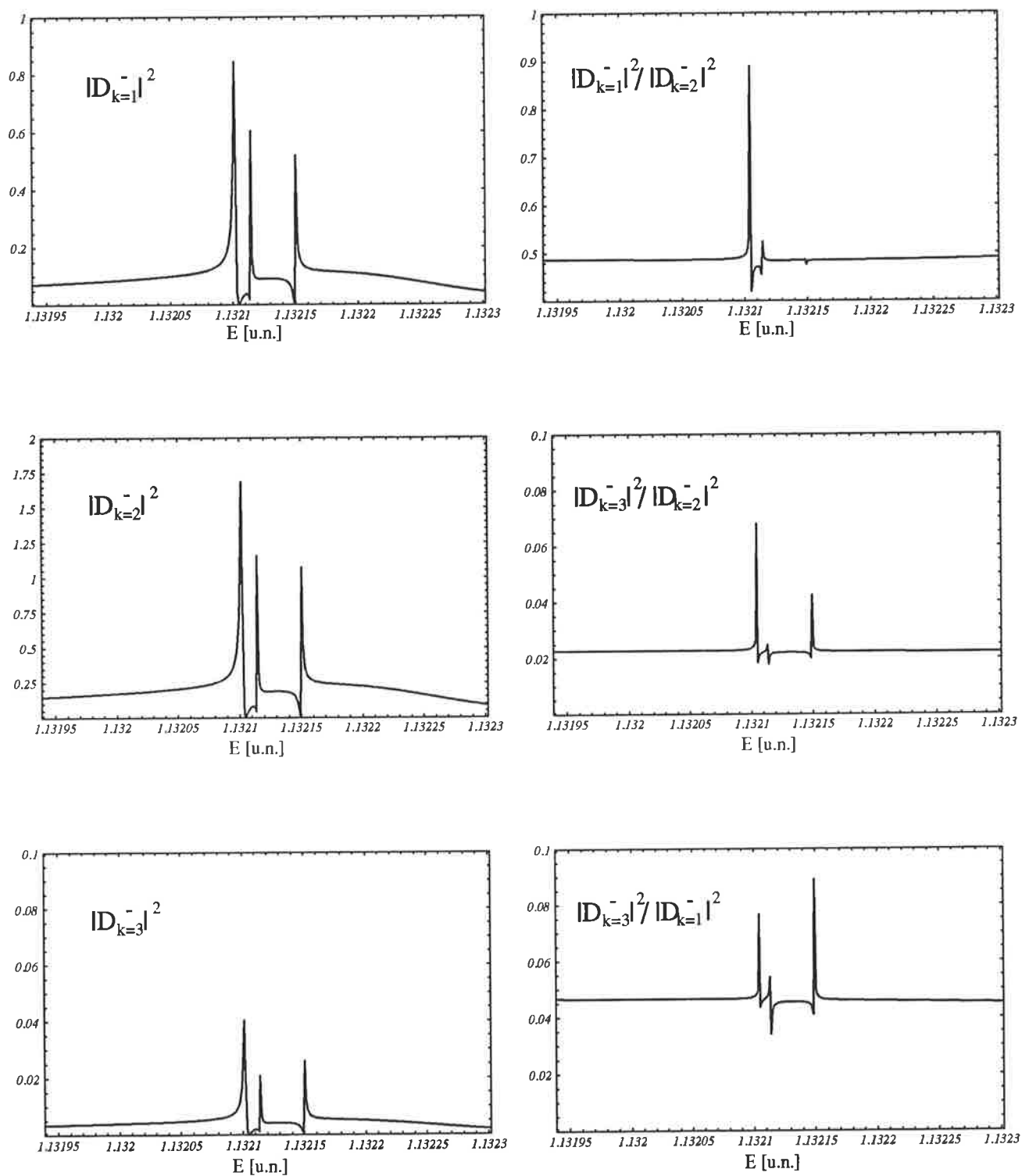


FIG. 5.7 – Spectres partiels de prédissociation dans les voies 1, 2, 3 (à gauche en descendant)

5.3.5 Flux électronique et nucléaire des Etats de Rydberg Prédissociés de H_2 au temps courts

La molécule se dissocie dans les trois voies vérifiant l'approximation Born-Oppenheimer caractérisées par leur symétrie: $F^1\Sigma_g^+$ ($k=1$), $I^1\Pi_g$ ($k=2$), $K^1\Sigma_g^+$ ($k=3$). Le flux de probabilité partiel contribuant à la dissociation dans chaque voie ouverte k (fig. 5.8, 5.9) s'obtient par la formule (eq. 2.41). Les flux dans les voies ouvertes sont proportionnels aux sections efficaces de photodissociation et peuvent donc être comparés à des observations expérimentales.

Dans chaque voie f on choisit la distance r_f (R ou r) du calcul des flux dans le domaine classiquement accessible qui correspond au domaine où le moment quantique $\kappa_f(r_f, E)$ (fig. 5.3) prend des valeurs importantes.

Les flux dans les voies nucléaires sont représentés (fig. 5.8 et 5.9 première ligne), sur la même page que les flux dans les voies électroniques, le premier tableau de figure représente le processus de dissociation vers la voie 1 dans les 21 voies, le second tableau ce même processus mais orienté vers la voie 2. Dans le domaine d'énergie exploré, les voies nucléaires sont ouvertes alors que les voies électroniques sont fermées. Les flux sont représentés sur un intervalle de temps d'environ 50 pico-secondes. En sortie dans la voie dissociative (fig. 5.8 en haut à gauche et 5.9 première ligne au centre) on observe entre -2.5 et +2.5 p.s. un premier flux qui correspond à la résonance large du spectre (fig. 5.5). La largeur temporelle de ce pic correspond à la durée de l'excitation (fig. 5.6) car seule une partie de la résonance est excitée. Ensuite ce flux présente une décroissance jusqu'à environ 20 p.s. et semble plutôt stationnaire. Certaines voies fermées excitées vibrationnellement se dissocient très rapidement; principalement la voie $f = 13$ ($v^+ = 3$, $N^+ = 1$, $l = 0$) vers la voie $k = 1$ ($F^1\Sigma_g^+$) et les voies $f = 13, 11$ ($v^+ = 2$, $N^+ = 1$, $l = 2$), 10 ($v^+ = 2$, $N^+ = 1$, $l = 0$) vers la voie $k = 2$ ($I^1\Pi_g$). Les voies fermées non excitées vibrationnellement (principalement la voie 4 vers la voie 2) provoquent une dissociation plus lente. On constate donc, dans le cas présent, une plus grande stabilité du cœur diatomique lorsque son état vibrationnel est minimum.

Les flux montrés dans les figures (fig. 5.8 et 5.9) présentent quelques imperfections numériques: des parties négatives dans la voie de sortie, coïncidant avec une légère croissance visible dans certaines voies ouvertes à partir de 25 p.s. (ex. voie 4 fig. 5.9). Tout ceci nous conduit à penser que l'intégrale du paquet d'ondes (eq. 4.38), portant sur un domaine où se manifeste des résonances extrêmement fines, n'a pas encore convergé.

Afin d'améliorer les résultats, nous allons développer une intégration numérique à pas variable.

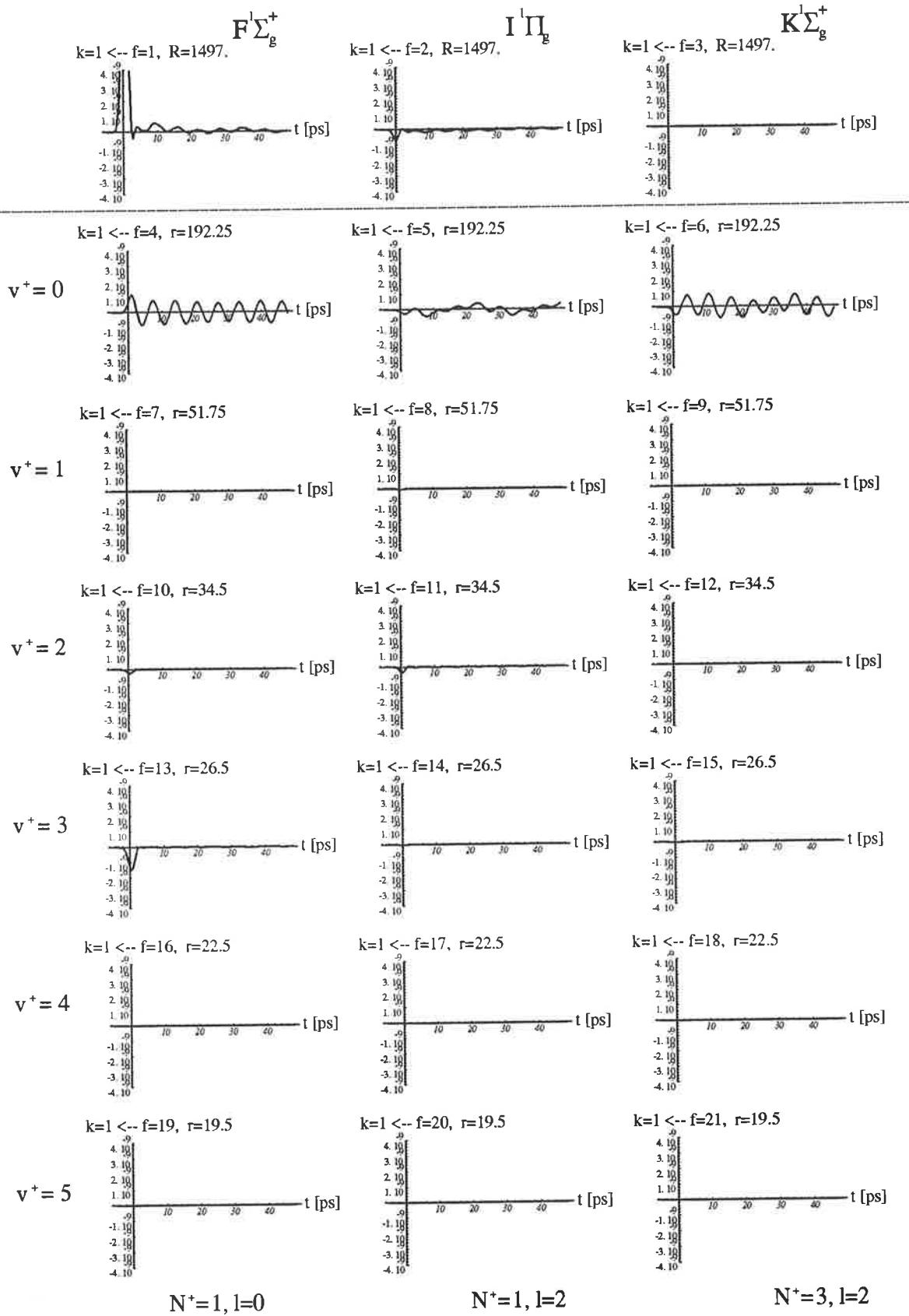


FIG. 5.8 – Flux partiels de diffusion dans la voie $F^1 \Sigma_g^+$ ($k=1$)

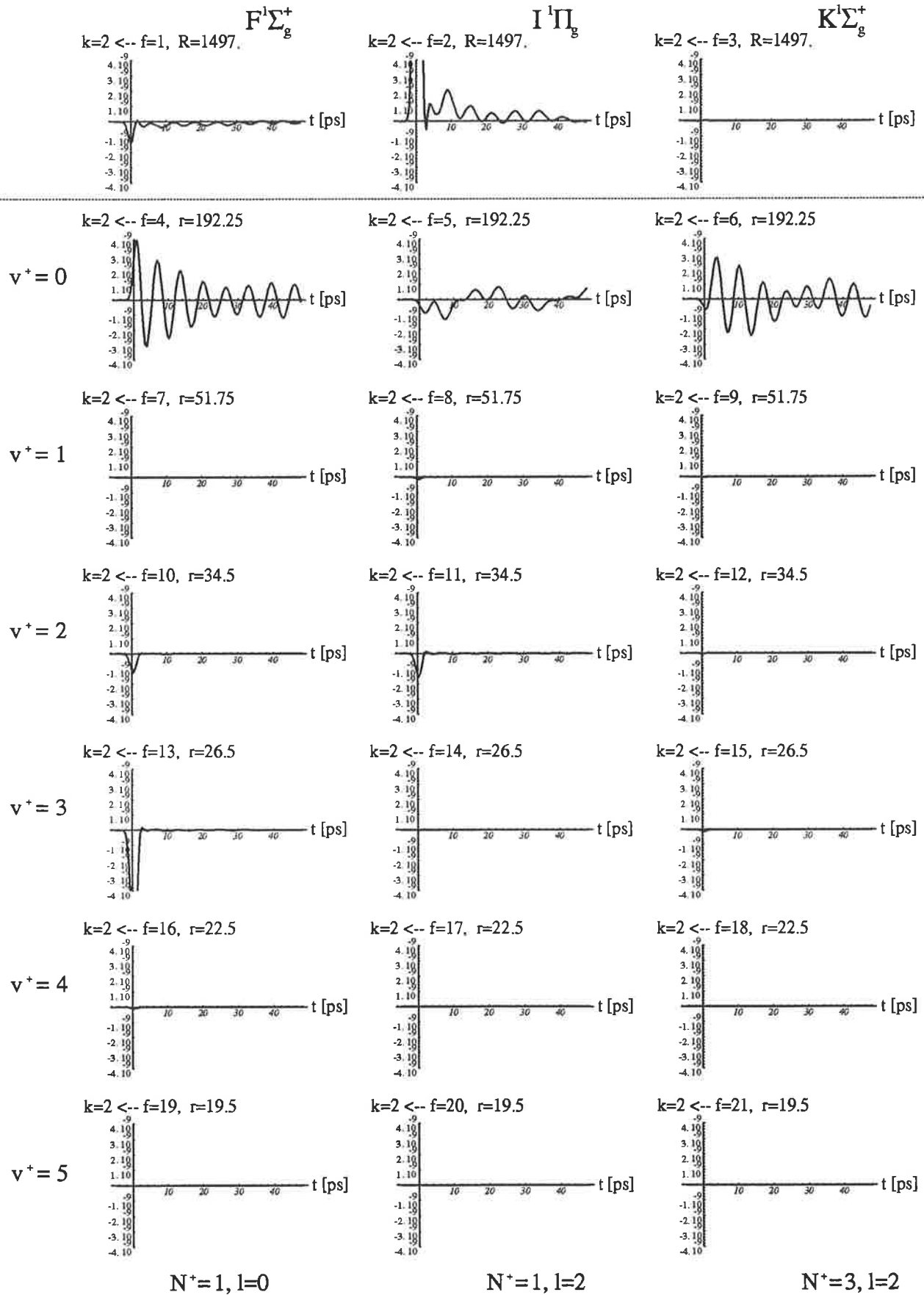


FIG. 5.9 – Flux partiels de diffusion dans la voie $I^1\Pi_g$ ($k=2$)

5.3.6 Détermination Spectrale du Pas en Energie pour l'Intégrale du Paquet d'Onde.

L'intégrale (transformée de Fourier, eq. 4.38) est calculée numériquement sur une grille d'énergies possédant un pas variable. Le pas est construit de façon à représenter correctement des résonances de durées de vie très différentes, tout en évitant une augmentation déraisonnable du nombre de points de la grille. Les variations du pas sont dirigées par l'intensité spectrale elle-même. De plus, il est nécessaire d'éliminer les pics artificiels qui apparaissent aux temps longs, pics causés par la périodicité des transformées de Fourier discrètes. Le remède consiste en l'annulation pure et simple des termes mis en jeu. Cette annulation sera dirigée par la grille à pas variable.

Variation du pas de la grille énergétique.

Construisons d'abord la fonction «marche-gaussienne» (fig. 5.10, ligne centrale)

$$G_n(d) \stackrel{\text{déf}}{=} \text{Ard} [e^{-d^2 (n) \ln(n)}] \quad (5.31)$$

- d sera reliée à la valeur absolue la dérivée par rapport à l'énergie de l'intensité spectrale
- Ard arrondit son argument à l'entier le plus proche
- $G_n(d)$ fonction «marche-gaussienne» sera le diviseur d'un pas initial en énergie
- n représente la division maximale

Ensuite, introduisons une fonction $D_{n,f}(i)$ (fig. 5.10, ligne du bas), à valeurs entières et positives strictement, qui divise localement le pas de la grille initiale en chaque point i de cette grille à pas fixe, suivant la valeur de la dérivée énergétique $|I'(E)|$ de l'intensité spectrale (fig. 5.10, ligne du haut)

$$D_{n,f}(i) \stackrel{\text{déf}}{=} n - G_{n-1} \left[\frac{|I'(E_i)|}{\max |I'(E_i)|} \right]^{1/f} \quad (5.32)$$

- $I'(E_i)$ dérivée «supérieure» par rapport à l'énergie de l'intensité spectrale divisée par l'intensité maximale; «supérieur» sous entend que l'on prend la valeur maximale de la dérivée sur un ensemble de quelques points entourant le point de calcul de la dérivée. Cette précaution est absolument nécessaire. En effet, lorsque l'on arrive au sommet d'une résonance spectrale, la dérivée devient très faible et sans cette précaution le pas augmenterait brusquement et le versant décroissant de la résonance s'en trouverait très mal représenté dans l'intégrale, voire complètement absent.

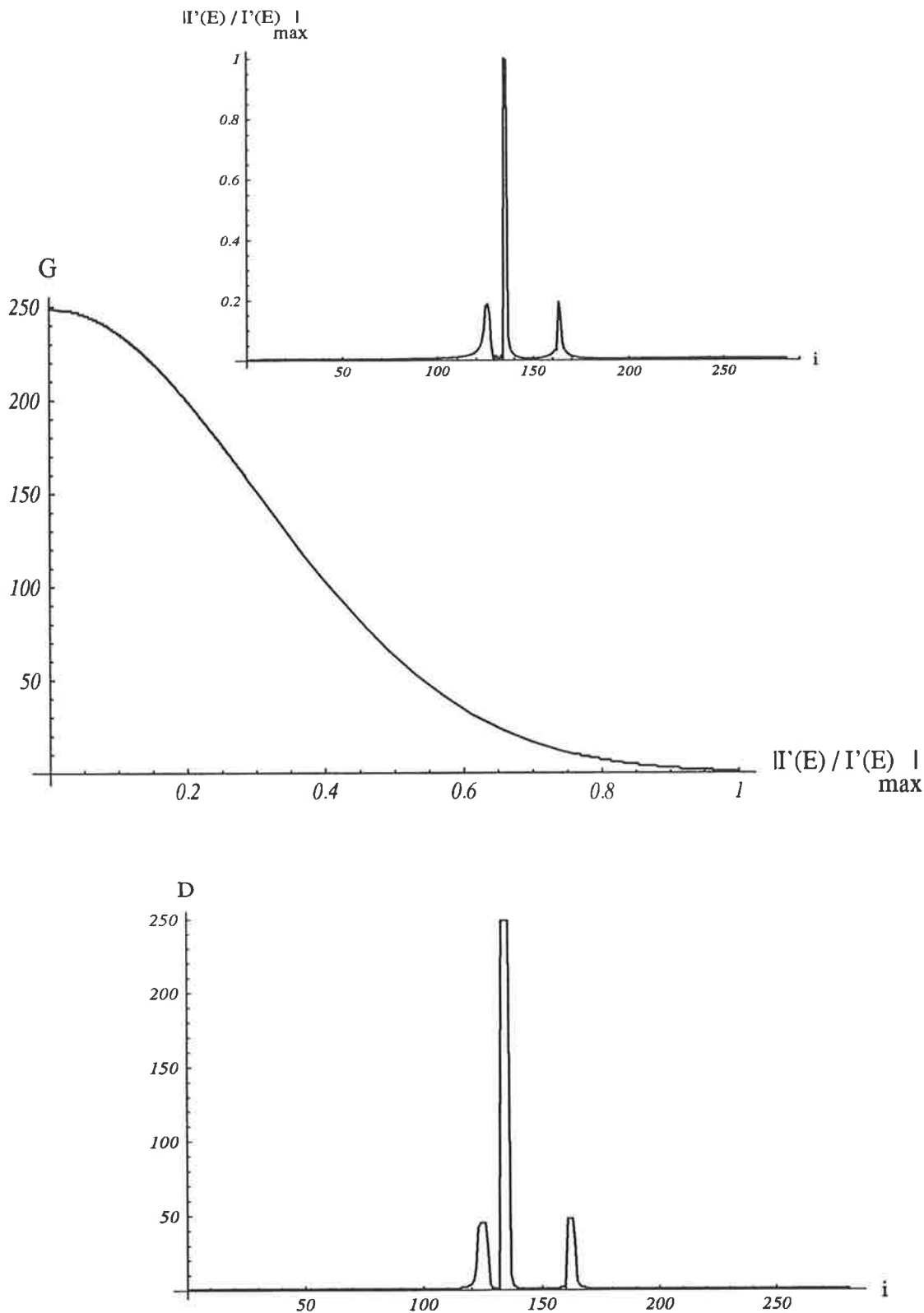


FIG. 5.10 – Grille énergétique à pas variable commandé par le spectre (fig. 5.5)
 - Dérivée «supérieure» du spectre $\frac{|I'(E)|}{\max |I'(E)|}$ (en haut)
 - Fonction «marche-gaussienne» $G_n(d)$, pour $n=250$ (au centre)
 - Division locale du pas de la grille en énergie $D_{n,f}(i)$, pour $n=250$ et $f=2$ (en bas)

- $\max |I'(E)|$ maximum de la valeur absolue de cette dérivée dans l'intervalle spectral considéré
- f paramètre permettant de jouer sur la division du pas.

Pour construire la grille d'énergie il suffit de suivre les étapes suivantes

- (i) Choisir une représentation discrète initiale de l'intensité spectrale, par exemple sur une grille à pas constant
- (ii) Calculer la fonction de division du pas $D_{n,f}(i)$ par la méthode décrite ci-dessus
- (iii) Calculer à nouveau l'intensité spectrale cette fois sur la nouvelle grille.

les étapes (i) à (iii) peuvent être répétées de façon récurrente pour représenter des résonances extrêmement fines, c'est à dire représenter des états quasi-liés de très grande durée de vie.

Caractéristiques de la grille (fig. 5.10) pour le spectre de prédissociation de H_2 (fig. 5.5)

- * domaine spectral excité [1.13195464 , 1.13228596] u.n. d'énergie
- * pas le plus gros: $1.25 \cdot 10^{-6}$ u.n.
- * pas le plus fin: $5 \cdot 10^{-9}$ u.n.
- * nombre total de points: 1019
- * nombre total de points si le pas était constant et égal à $5 \cdot 10^{-9}$: 66263

Elimination des récurrences liées à la discrétisation de la transformation énergies-temps.

Un dernier obstacle à la représentation d'états de durée de vie très différente est amené par la périodicité de la transformée de Fourier énergie-temps (eq. 4.38). Cette périodicité d'origine numérique, est liée à la discrétisation de l'intégrale. La période est inversement proportionnelle à la densité de la grille. Dans notre grille à pas variable, les résonances les plus larges sont représentées essentiellement par une grille large; les flux associés disparaissent aux temps courts mais réapparaissent artificiellement un peu plus loin au milieu des flux associés aux résonances plus fines, il n'est pas toujours possible de séparer ces effets numériques des véritables flux.

Afin d'éliminer ces récurrences numériques, nous utilisons le pas de la grille. Chaque point de la grille est représenté dans l'intégrale mais pour un temps limité. Au delà du temps $\Delta_t(E) = 1/\delta_E(E)$ ($\delta_E(E)$ est le pas de la grille, pas fonction de l'énergie E) nous annulons brutalement le terme correspondant dans l'intégrale discrétisée. Ce terme devenant négligeable après $\Delta_t(E)$ réapparaîtrait artificiellement aux temps plus grands. L'annulation brutale est sans danger tant que l'intégrale résultante reste une fonction dérivable de l'énergie. Ceci constitue d'ailleurs, a posteriori, un critère de qualité pour la grille à pas variable.

5.3.7 Flux électronique et nucléaire des Etats de Rydberg Prédissociés de H_2 jusqu'aux temps longs

La grille que nous venons de construire permet de représenter le processus de prédissociation sur un vaste intervalle de temps au delà de 750 p.s.. Le flux de diffusion de la particule virtuelle est représenté dans les premières voies dans lesquelles prend place la plus grande partie du processus de prédissociation lente. Nous avons en effet constaté (fig. 5.8 et 5.9) que les voies dont le cœur est excité vibrationnellement interviennent surtout dans la dissociation rapide. Dans les trois premières voies (ouvertes $f=1,2,3$) la particule virtuelle représente le mouvement des atomes se séparant, dans les autres voies il représente le mouvement d'un électron de Rydberg (très peu excité pour les dernières voies). Nous désignerons désormais la coordonnée radiale par r dans toutes les voies tant que les distances sont exprimées en unités naturelles électroniques. La distance $r \approx 1500$ correspond à approximativement $R \approx 50$ unités atomiques. A la distance où les flux atomiques sont calculés (fig. 5.11 5.13), les atomes subissent encore l'influence de la diffusion électronique dans les voies fermées, diffusion qui s'étend jusqu'à $r \approx 1000$ u.n. pour les voies 4 et 5 comme le montre leur moment quantique (fig. 5.3 et 5.4). Dans ce domaine il peut exister des flux entrant dans la voie vers laquelle est orientée la dissociation partielle (fig. 5.11 en haut à gauche et 5.13 au centre à gauche) en raison de la présence électronique.

Nous avons entrepris de représenter dans le temps un processus particulièrement difficile à traiter. L'amélioration du calcul révèle la complexité du processus de prédissociation. On distingue (fig. 5.11 5.13), malgré l'enchevêtrement des décroissances des flux, différents temps de vie correspondant aux différentes largeurs du spectre de dissociation (fig. 5.5). La résonance la plus large (en convolution avec le profil d'excitation) correspond à une dissociation 2000 fois plus rapide que la résonance la plus fine, toutes deux ainsi que les résonances intermédiaires sont représentées en fonction du temps sur les mêmes figures sans que des récurrences numériques troublent les résultats.

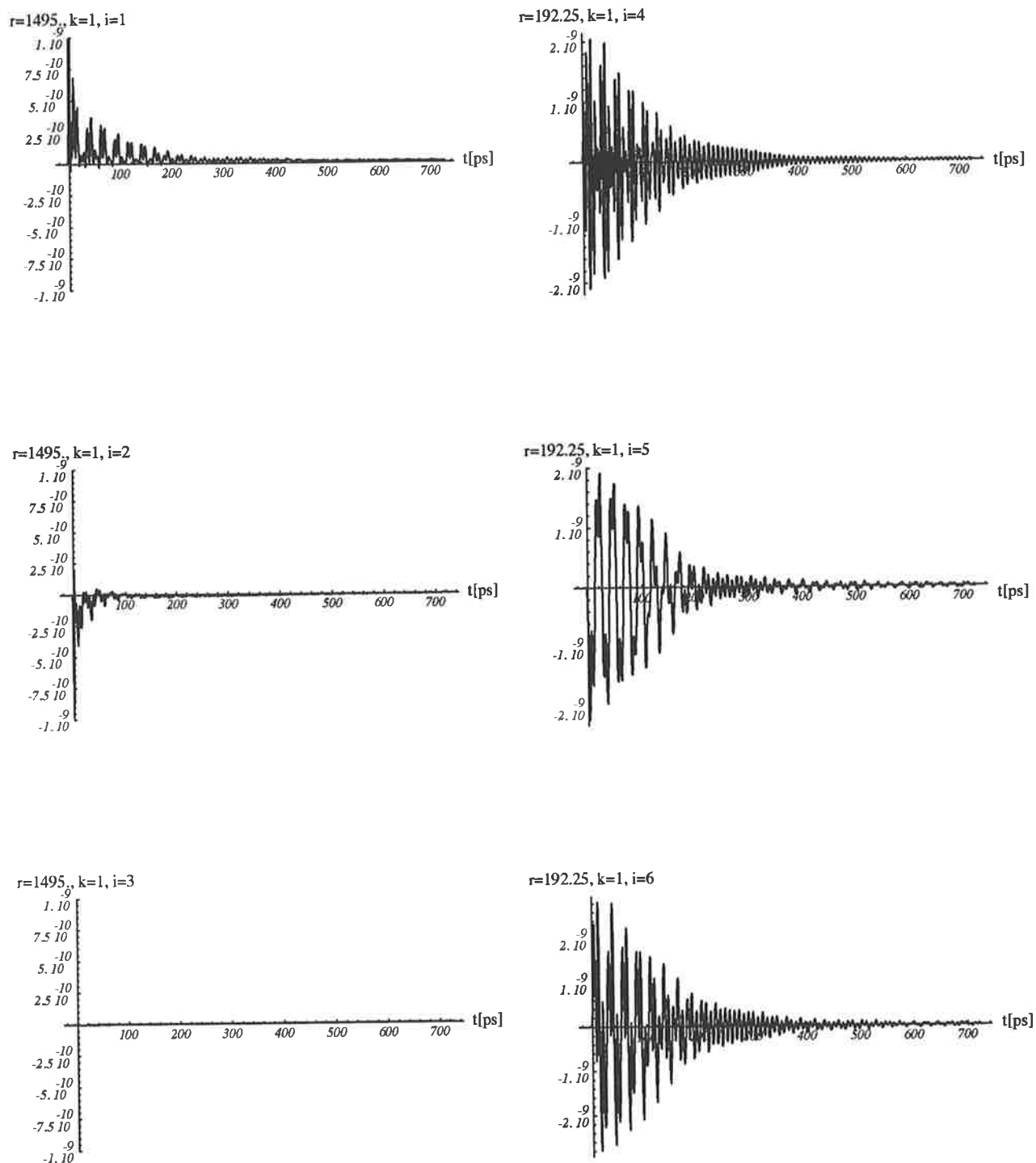


FIG. 5.11 – Flux partiel de dissociation vers la voie $f = 1$, à gauche dans les voies ouvertes (atomiques), à droite dans les 3 premières voies fermées (électroniques, $v^+ = 0$).

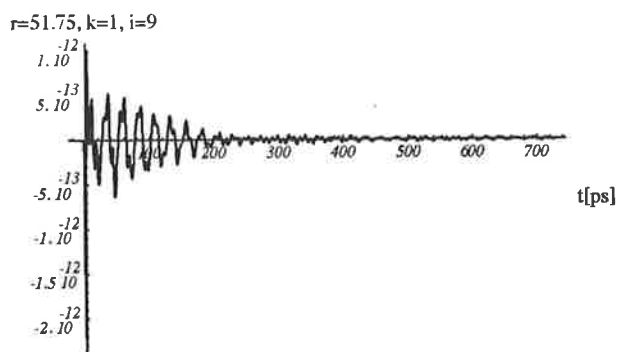
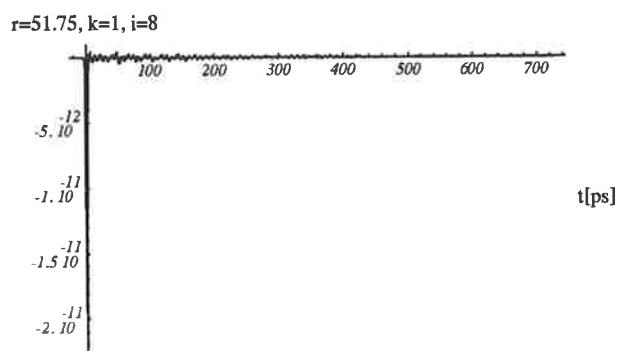
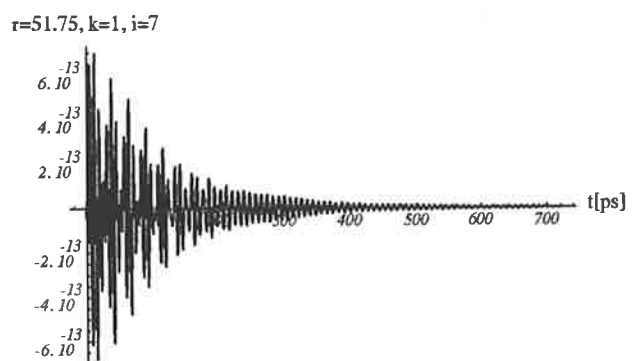


FIG. 5.12 – Flux partiel de dissociation vers la voie $f = 1$, à gauche dans les voies ouvertes (atomiques), dans les voies fermées $v^+ = 1$ (électroniques).

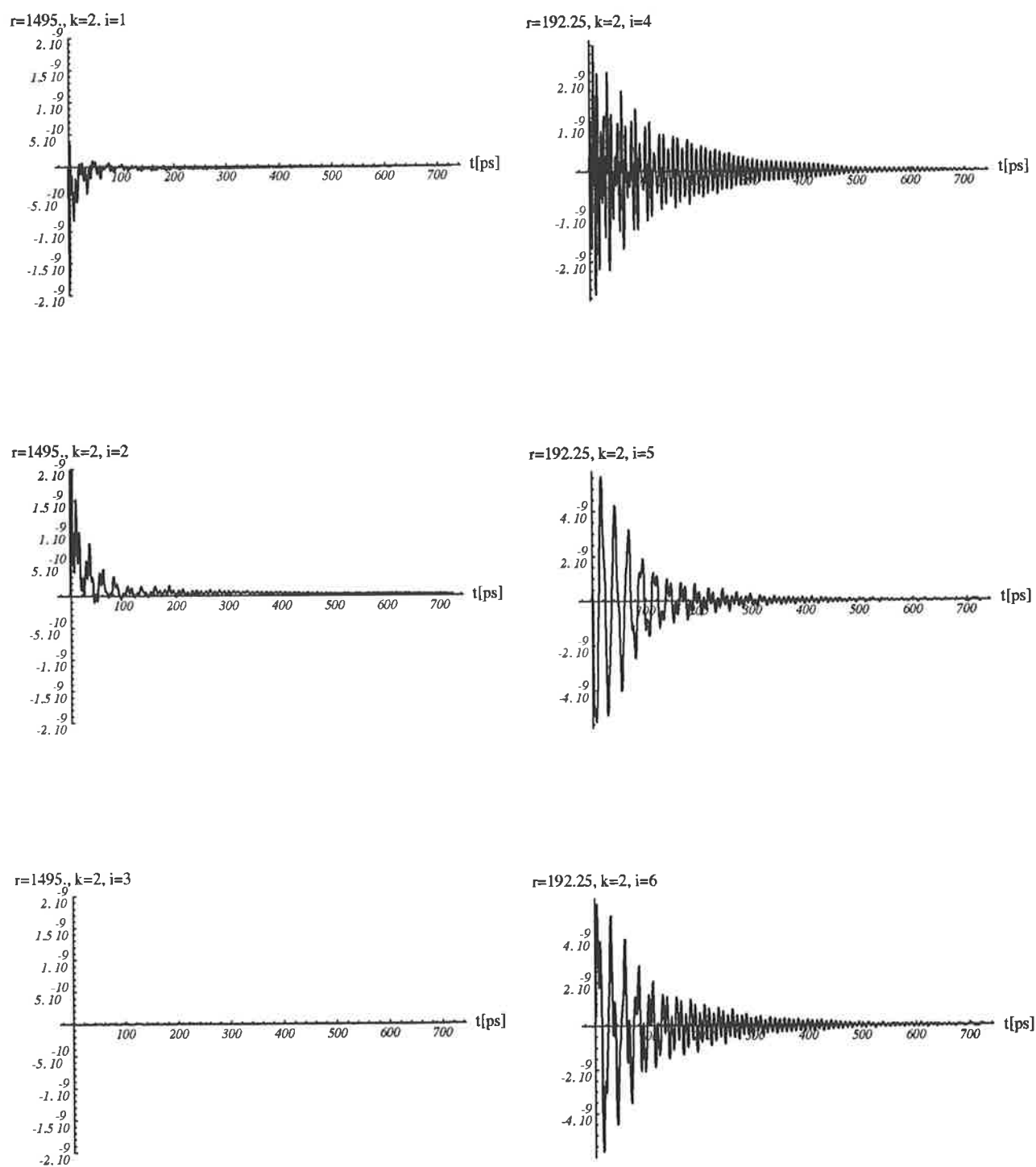


FIG. 5.13 – Flux partiel de dissociation vers la voie $f = 2$, à gauche dans les voies ouvertes (atomiques), à droite dans les 3 premières voies fermées (électroniques, $v^+ = 0$).

Chapitre 6

CONCLUSION

Nous nous sommes appliqués dans une partie préalable à présenter une formulation phase-amplitude de la théorie du défaut quantique. Bien qu'inhabituelle, cette vision nous a permis de mieux comprendre certains aspects de la théorie stationnaire, et de dégager des interprétations temporelles des processus de fragmentation moléculaires ainsi que de prévoir certains de leur comportement, ceci sans recourir à la mécanique classique.

Nous avons montré comment, de la séparation initiale d'une équation radiale à l'extérieur d'un domaine spatial appelé cœur, se déduisait une formulation phase amplitude au sein de laquelle se distinguent des phases et amplitudes radiales qui ne dépendent que d'une voie isolée, et d'autres pour lesquelles il n'est pas nécessaire de considérer la dépendance spatiale, du moins en tant que variable. Ces dernières ont été appelées tour à tour «multivoies» ou «de cœur» suivant les caractéristiques que nous souhaitions mettre en valeur. Nous espérons que cet exposé pourra servir d'introduction aux personnes désirant s'initier à la théorie du défaut quantique.

Aux basses énergies, nous avons proposé une méthode pour éviter des oscillations préjudiciables de la phase accumulée asymptotique, valeur asymptotique de la phase radiale, qui dirige la position des résonances dans les spectres. Nous avons écrit un programme réalisant les calculs de la théorie du défaut quantique multivoies stationnaire généralisé à des potentiels non coulombiens couvrant tout le domaine d'énergie nécessaire et en particulier celui des basses énergies y compris celles pour lesquelles les voies deviennent des voies «tunnel». Nous avons introduit le terme de «voie tunnel» pour désigner, à une énergie donnée, les voies dans lesquelles la fonction d'onde totale n'oscille pas, mais présente quant même une décroissance exponentielle appréciable à laquelle est associée un déphasage et une certaine probabilité de présence que nous avons prise en compte. Un projet de publication de notre approche des basses énergies est en cours. Cette approche a déjà été utilisée lors de l'étude ab-initio des molécules CaF, BaF et KrH (M.Arif et Ch.Jungen [2] - Jungen, Arif et A.L.Roche [20]).

Enfin nous avons présenté une description phase-amplitude de la dynamique de pré-ionisation et de prédissociation appliquée à la molécule d'hydrogène excitée en champ

faible. Ce traitement décrit à la fois dans l'espace et dans le temps les processus en faisant pour la première fois à notre connaissance usage de la théorie du défaut quantique pour une description que nous dirons complète dans le sens où les fonctions d'ondes décrivent complètement le système quantique. Nous avons dans ce but été amenés à construire autour de notre premier programme, un second, à même de fournir flux, paquets d'ondes et fonctions d'onde du processus dépendants du temps et de l'espace à l'aide duquel diverses expériences théoriques ont été menées. Nous avons virtuellement excité un nombre variable d'états préionisés et décrit, dans l'espace et dans le temps, leur désexcitation ainsi que leur excitation puisque notre programme intègre l'amplitude complexe de diffusion du champ sur la molécule. Nous avons suivi l'évolution temporelle d'un seul état préionisé et introduit, à cette occasion, la notion de paquets d'ondes statiques.

La connaissance des fonctions d'onde dépendantes du temps trouvera certainement une application dans les expériences de pompe et sonde (T. Baumert G. Gerber ([3]) qui sont en pleine expansion. H. Neusser a présenté au congrès d'Emmetten en 1997 des expériences d'étude au cours du temps du signal d'extraction par un laser d'états de Rydberg prédissociés excités par un premier laser, dans des complexes de Van der Waals entre un gaz rare et une molécule aromatique; ce qui constitue un nouveau défi pour la théorie du défaut quantique dépendante du temps.

Nous avons créé un outil théorique permettant d'étudier en détail la dynamique temporelle et spatiale d'un système réaliste. La molécule d'hydrogène est un système physique avec lequel la théorie du défaut quantique stationnaire a obtenu de nombreux résultats, nous avons maintenant l'opportunité de décrire sa dynamique dans des processus d'excitation photonique au cours du temps. La théorie du défaut quantique stationnaire pouvant décrire les autres types de processus moléculaires, il doit en être de même pour la théorie du défaut quantique dépendante du temps. Nous avons présenté un exemple ponctuel mettant en compétition deux degrés de liberté différents: la coordonnée radiale électronique et la distance internucléaire. Cet exemple ouvre la voie à de nombreuses expériences numériques.

Bibliographie

- [1] M. ABRAMOWITZ and I.A. STEGUN. *Handbook of Mathematical Functions*. Dover, New York, 1965.
- [2] M. ARIF, Ch. JUNGEN, and A. L. ROCHE. The Rydberg spectrum of CaF and BaF: Calculation by R-Matrix and generalized quantum defect theory. *J. Chem. Phys.*, 106(10):167, 1997.
- [3] T. BAUMERT and G. GERBER. Molecules in intense femtosecond laser pulses. *Physca. Scripta.*, T72:53, 1997.
- [4] M. BORN and J.R. OPPENHEIMER. *Ann. der Phys.*, 84:457, 1927.
- [5] E.H.S. BURHOP. *Pure and Applied Physics Quantum Theory*. ed. D.R. Bates, 1961.
- [6] C. COHEN-TANNOUDJI, J. DUPONT-ROC, and G. GRYNBERG. *Photons et Atomes*. Inter édition et édition du CNRS, 1989.
- [7] R. DAMBURG and R. PETERKOP. Application of the multichannel range theory to electron-hydrogen scattering. *Proc. Phys. Soc.*, 80:1073, 1962.
- [8] U. FANO. Quantum defect theory of l uncoupling in H_2 as an example of channel-interaction treatment. *Phys. Rev. A*, 2:353, 1970.
- [9] H.H. FIELDING. Rydberg electron wavepacket dynamics in molecular hydrogen. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 27:5883, 1994.
- [10] H.H. FIELDING. Rovibrational and rotational autoionisation dynamics of Rydberg electron wavepackets in H_2 : A time-dependent multichannel quantum-defect theory approach. *J. Chem. Phys.*, 106(16):6588, 1997.
- [11] M. GAILITIS. Behaviour of cross sections near threshold of a new reaction in the case of a coulomb attraction field. *Sov. Phys. -JETP.*, 17:1328, 1963.
- [12] H. Gao, Ch. Jungen, and Ch. H. GREENE. Predissociation of H_2 in the $3p\pi D^1\Pi_u^+$ state. *Phys. Rev. A*, 47(6):4877, 1992.
- [13] A. GIUSTI. A multichannel quantum defect approach to dissociative recombination. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 13:3867, 1980.
- [14] Ch. H. GREENE, A. R. P. RAU, and U. FANO. General form of the quantum defect theory II. *Phys. Rev. A*, 26:2441, 1982.
- [15] F. S. HAM. The quantum defect method. *Solid. State. Phys.*, 1:127, 1955.

- [16] S. M. HARRIS and S. HOLLOWAY. Resonant inelastic scattering of electrons from gas-phase and physisorbed H_2 . a time dependant approach. *Chem. Phys. Lett.*, 243:393, 1995.
- [17] G. HERZBERG and Ch. JUNGEN. Rydberg series and ionisation potential of the H_2 molecule. *J. Mol. Spect.*, 41:425, 1997.
- [18] Ch. JUNGEN and O. ATABEK. Rovibronic interactions in the photoabsorption spectrum of molecular hydrogen and deuterium: an application of multichannel quantum defect methods. *J. Chem. Phys.*, 66:5584, 1977.
- [19] Ch. JUNGEN and D. DILL. Preionisation of H_2 . *J.Chem.Phys.*, 73(7) : 3338, 1980.
- [20] Ch. JUNGEN, A. L. ROCHE, and M. ARIF. The Rydberg spectrum of ArH and KrH: calculation by R-matrix and generalized quantum defect theory. *Phil. Trans. R. Lond. A*, 355:1481, 1997.
- [21] Ch. JUNGEN and S.C. ROSS. Unified quantum-defect-theory treatment of molecular ionization and dissociation. *Phys. Rev. A*, 55(4):R2503, 1997.
- [22] L. LANDAU and E. LIFSHITZ. *Mécanique Classique*. Mir.
- [23] M. SHAPIRO. Half collision resonance phenomena in molecules. Number 225, New York, 1990. M. Garcia-Sucre and G. Raseev and S.C. Ross.
- [24] A. MESSIAH. *Mécanique Quantique*. Dunod, 1940.
- [25] W. E. MILNE. The numerical determination of characteristic numbers. *Phys. Rev.*, 35:863, 1930.
- [26] W. H. PRESS, B. P. FLANNERY, S. A. TEUKOLSKY, and W. T. VETTERLING. *Numerical Recipes*. Cambrige, 1992.
- [27] M. RAOULT. A unified treatment of $^2\Pi - ^2\Pi$ Rydberg-valence state interactions in NO. *J. Chem. Phys.*, 87(8):4736, 1987.
- [28] F. ROBICHEAUX and W.T. HILL III. Autoionizing Rydberg wave paquets. *Phys. Rev. A*, 54(4):3276, 1996.
- [29] H. ROTTKE and K. H. WELGE. Singlet gerade Rydberg states of molecular hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 97(2):908, 1992.
- [30] M. J. SEATON. The quantum defect method. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 118:504, 1958.
- [31] M. J. SEATON. Quantum defect theory. *Rep. Prog. Phys.*, 46:167, 1983.
- [32] F. T. SMITH. Lifetime matrix in collision theory. *Phys. Rev.*, 118(1):349, 1960.
- [33] J. TENNYSON. Resonance parameters and quantum defects for superexcited H_2 . *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 64(2):253, 1996.
- [34] E. P. WIGNER. Resonance reactions. *Phys. Rev.*, 70:606, 1946.
- [35] E. P. WIGNER. Resonance reactions and anomalous scattering. *Phys. Rev.*, 70:15, 1946.
- [36] E. P. WIGNER and L. EISENBUD. Higher angular momenta and long range interaction. *Phys. Rev.*, 72:29, 1947.

Liste des Tables

2.1	<i>Molécule Diatomique</i> [18]	30
4.1	Comparaison des délais - profils E (en $r = 7000$ u.n.), F (en $r = 30000$ u.n.), G (en $r = 30000$ u.n.)	84
5.1	Potentiels de fragmentation	154

Liste des figures

2.1	Phases radiales $\varphi_{\ell=0,i}(r, E)$ et Moments quantiques $\kappa_i(r, E) = \frac{\partial \varphi_i(r, E)}{\partial r}$ pour 2 voies, l'une ouverte, l'autre fermée.	20
2.2	Comportement de la phase radiale $\varphi_{\ell=0,i=2}(r, E)$ et du moment quantique $\kappa_{i=2}(r, E) = \frac{\partial \varphi_i(r, E)}{\partial r}$ autour d'un seuil d'ionisation.	21
3.1	<i>Paramètres des potentiels coulombiens centrifuges pour $V_\infty = 0$, $b = 1$, $l = 3/2$.</i>	48
3.2	<i>Effet de la normalisation sur l'amplitude $\pm\alpha$ (en trait plein) des fonctions de base (en pointillé).</i>	50
3.3	<i>Effet de la normalisation sur la variation des phases.</i>	51
3.4	<i>Voie tunnel - comportement de la phase accumulée asymptotique coulombienne $\beta(E)$ et déphasage de cœur associé $\delta(E)$ pour un système à une voie. Les états liés apparaissent lorsque la somme est un entier strictement positif.</i>	55
4.1	Phases et Amplitudes Quantifiées	65
4.2	Phases et Amplitudes Quantifiées	66
4.3	Amplitude complexe et délai d'excitation en champ faible gaussien $c(t, E)$ correspondant.	73
4.4	<i>Module $c(t, E)$ de l'amplitude complexe d'excitation à la résonance $E = E_0$.</i>	74
4.5	<i>Spectre de préionisation rotationnelle superposé à trois profils d'excitation E, F, G.</i>	80
4.6	<i>Flux d'ionisation rotationnelle; comparaison avec les délais \mathcal{D} à la résonance déduits des phases obtenues numériquement (tab. 4.1).</i>	83
4.7	<i>Flux partiels d'ionisation rotationnelle (profil E); à gauche la voie ouverte, à droite la voie fermée; du haut vers le bas: à la limite du cœur, vers le centre la zone classiquement permise de la voie fermée, à l'extérieur de cette zone</i>	86

4.8	<i>Flux partiels d'ionisation rotationnelle (profil F); à gauche la voie ouverte, à droite la voie fermée; du haut vers le bas: à la limite du cœur, vers le centre la zone classiquement permise de la voie fermée, à l'extérieur de cette zone</i>	87
4.9	<i>Flux partiels d'ionisation rotationnelle (profil G); à gauche la voie ouverte, à droite la voie fermée; du haut vers le bas: à la limite du cœur, vers le centre la zone classiquement permise de la voie fermée, à l'extérieur de cette zone</i>	88
4.10	<i>Flux totaux d'ionisation rotationnelle, ex E; du haut vers le bas: à la limite du cœur, dans la zone classiquement permise de la voie fermée, à l'extérieur de cette zone.</i>	89
4.11	<i>Flux totaux d'ionisation rotationnelle; à gauche ex F, à droite G; du haut vers le bas: à la limite du cœur, vers le centre la zone classiquement permise de la voie fermée, à l'extérieur de cette zone.</i>	90
4.12	<i>Flux partiels et total d'ionisation rotationnelle correspondant au profil E, pour une interaction artificiellement faible $\mu_\sigma = 0.03$ et $\mu_\pi = 0.02$.</i>	91
4.13	<i>Ex. H - 1^e ligne à gauche spectre et profil d'excitation, 1^e ligne à droite module de l'amplitude temporelle d'excitation - plus bas flux d'ionisation à gauche voie ouverte, au milieu fermée à droite flux total.</i>	94
4.14	<i>Dépendance temporelle de la probabilité de présence intégrée radialement dans le cas de l'excitation de plusieurs résonances ex. E (à gauche) et d'une seule (au milieu et à droite pour deux échelles différentes).</i>	95
4.15	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. E, dans la voie ouverte, pendant l'intervalle de temps $[-2.41954, +2.41954]$ p.s.</i>	100
4.16	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. E, dans la voie ouverte, pendant l'intervalle de temps $[2.6615, 7.50058]$ p.s.</i>	101
4.17	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. E, dans la voie ouverte, pendant l'intervalle de temps $[7.74254, 12.5816]$ p.s.</i>	102
4.18	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. E, dans la voie ouverte, pendant l'intervalle de temps $[12.8236, 17.6627]$ p.s.</i>	103
4.19	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. E, dans la voie ouverte, pendant l'intervalle de temps $[17.9046, 22.7437]$ p.s.</i>	104
4.20	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. E, dans la voie ouverte, pendant l'intervalle de temps $[22.9857, 23.9535]$ p.s.</i>	105
4.21	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. E, dans la voie fermée, pendant l'intervalle de temps $[-2.41954, +2.41954]$ p.s.</i>	106
4.22	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. E, dans la voie fermée, pendant l'intervalle de temps $[2.6615, 7.50058]$ p.s.</i>	107
4.23	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. E, dans la voie fermée, pendant l'intervalle de temps $[7.74254, 12.5816]$ p.s.</i>	108

4.24	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. E, dans la voie fermée, pendant l'intervalle de temps [12.8236,17.6627] p.s.</i>	109
4.25	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. E, dans la voie fermée, pendant l'intervalle de temps [17.9046,22.7437] p.s.</i>	110
4.26	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. E, dans la voie fermée, pendant l'intervalle de temps [22.9857,23.9535] p.s.</i>	111
4.27	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. E, dans les voies ouverte et fermée, pendant l'intervalle de temps [-2.41954,+2.41954] p.s.</i>	112
4.28	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. E, dans les voies ouverte et fermée, pendant l'intervalle de temps [2.6615,7.50058] p.s.</i>	113
4.29	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. E, dans les voies ouverte et fermée, pendant l'intervalle de temps [7.74254,12.5816] p.s.</i>	114
4.30	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. E, dans les voies ouverte et fermée, pendant l'intervalle de temps [12.8236,17.6627] p.s.</i>	115
4.31	<i>Paquet d'onde d'ionisation rotationnelle (profil E) pendant l'intervalle de temps [17.9046,22.7437] p.s.</i>	116
4.32	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. E, dans les voies ouverte et fermée, pendant l'intervalle de temps [22.9857,23.9535] p.s.</i>	117
4.33	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. F, dans la voie ouverte, pendant l'intervalle de temps [-9.678117,+19.3563] p.s.</i>	119
4.34	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. F, dans la voie ouverte, pendant l'intervalle de temps [20.8081,49.8426] p.s.</i>	120
4.35	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. F, dans la voie ouverte, pendant l'intervalle de temps [51.2943,80.3288] p.s.</i>	121
4.36	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. F, dans la voie ouverte, pendant l'intervalle de temps [81.7806,96.2978] p.s.</i>	122
4.37	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. F, dans la voie fermée, pendant l'intervalle de temps [-9.678117,+19.3563] p.s.</i>	123
4.38	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. F, dans la voie fermée, pendant l'intervalle de temps [20.8081,49.8426] p.s.</i>	124
4.39	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. F, dans la voie fermée, pendant l'intervalle de temps [51.2943,80.3288] p.s.</i>	125
4.40	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. F, dans la voie fermée, pendant l'intervalle de temps [81.7806,96.2978] p.s.</i>	126
4.41	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. F, dans les voies ouverte et fermée, pendant l'intervalle de temps [-9.678117,+19.3563] p.s.</i>	127
4.42	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. F, dans les voies ouverte et fermée, pendant l'intervalle de temps [20.8081,49.8426] p.s.</i>	128

4.43	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. F, dans les voies ouverte et fermée, pendant l'intervalle de temps [51.2943,80.3288] p.s.</i>	129
4.44	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. F, dans les voies ouverte et fermée, pendant l'intervalle de temps [81.7806,96.2978] p.s.</i>	130
4.45	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. H, dans la voie ouverte, pendant l'intervalle de temps [-24.1954,72.5863] p.s.</i>	132
4.46	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. H, dans la voie ouverte, pendant l'intervalle de temps [77.4264,174.207] p.s.</i>	133
4.47	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. H, dans la voie ouverte, pendant l'intervalle de temps [128.36,237.15] p.s.</i>	134
4.48	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. H, dans la voie fermée, pendant l'intervalle de temps [-24.1954,120.977] p.s.</i>	135
4.49	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. H, dans la voie fermée, pendant l'intervalle de temps [77.4264,174.207] p.s.</i>	136
4.50	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. H, dans la voie fermée, pendant l'intervalle de temps [128.236,229.857] p.s.</i>	137
4.51	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. H, dans les voies ouverte et fermée, pendant l'intervalle de temps [-24.1954,120.977] p.s.</i>	138
4.52	<i>Paquets d'ondes de préionisation, ex. H, dans les voies ouverte et fermée, pendant l'intervalle de temps [128.236,237.115] p.s.</i>	139
5.1	<i>Potentiels de fragmentation pour la molécule de para hydrogène dans la symétrie gerade.</i>	153
5.2	<i>Phases externes $\varphi_f(r_f, E)/\pi$ des 21 voies f de fragmentation.</i>	160
5.3	<i>Moments quantiques externes $\kappa_f(r_f, E)$, 21 voies f de fragmentation</i>	161
5.4	<i>Phases $\varphi_f(r_f, E)/\pi$ et Moments quantiques $\kappa_f(r_f, E)$ externes, voies 1, 4, 21</i>	162
5.5	<i>Profile gaussien d'excitation et spectre de prédissociation</i>	163
5.6	<i>Amplitude d'excitation $c(\mathbf{t}, E)$ à l'énergie de résonance en fonction du temps</i>	164
5.7	<i>Spectres partiels de prédissociation dans les voies 1, 2, 3 (à gauche en descendant) - Rapport entre les spectres partiels: voie 1 sur voie 2 (à droite en haut), voie 3 sur voie 2 (à droite au milieu), voie 3 sur voie 1 (à droite en bas)</i>	166
5.8	<i>Flux partiels de diffusion dans la voie $F^1\Sigma_g^+$ ($k=1$)</i>	168
5.9	<i>Flux partiels de diffusion dans la voie $I^1\Pi_g$ ($k=2$)</i>	169
5.10	<i>Grille énergétique à pas variable commandé par le spectre (fig. 5.5)</i>	171

-
- 5.11 *Flux partiel de dissociation vers la voie $f = 1$, à gauche dans les voies ouvertes (atomiques), à droite dans les 3 premières voies fermées (électroniques, $v^+ = 0$).* 174
- 5.12 Flux partiel de dissociation vers la voie $f = 1$, à gauche dans les voies ouvertes (atomiques), dans les voies fermées $v^+ = 1$ (électroniques). . . 175
- 5.13 *Flux partiel de dissociation vers la voie $f = 2$, à gauche dans les voies ouvertes (atomiques), à droite dans les 3 premières voies fermées (électroniques, $v^+ = 0$).* 176

Nom: TEXIER

Prénom: Frédéric

Titre: Théorie du Défaut Quantique Multivoies Généralisée aux Basses Energies - Evolution Temporelle des Etats de Rydberg Préionisés et Prédissociés.

La théorie du défaut quantique multivoie (TDQM) peut être considérée comme une théorie de diffusion étendue à l'étude des états liés.

L'étude des molécules dans cette théorie pose par rapport à celle des atomes des problèmes particuliers liés aux potentiels de diffusion à longue portée. Il est alors nécessaire de résoudre numériquement les solutions de l'équation de diffusion si l'on veut conserver la généralité de la théorie. Les solutions numériques obtenues doivent ensuite être normalisées. Aux basses énergies, le comportement énergétique des phases des solutions radiales dépend fortement de la normalisation, ce qui peut provoquer un déplacement artificiel des niveaux d'énergie du système quantique. Nous proposons une méthode pour prévenir cet inconvénient. Encore plus bas en énergie, apparaissent des voies tunnel que nous incorporons au traitement général.

En exploitant le comportement lisse des phases et amplitudes de ces états stationnaires obtenus pour toute énergie, on construit la fonction d'onde dépendante du temps du processus d'excitation d'une molécule, suivi de sa désexcitation. La molécule est supposée excitée en champ faible par une impulsion laser gaussienne de largeur arbitraire. Une première application théorique est consacrée à l'autoionisation rotationnelle de la molécule d'hydrogène. La dynamique de préionisation d'un nombre variable d'états de Rydberg est décrite dans le temps aux moyen de flux de probabilité et de paquets d'ondes. Une seconde application à la prédissociation électronique correspondant à une résonance complexe est conduite pour un système plus réaliste.

Mots-clés:

Défaut Quantique Diffusion Dissociation Ionisation Temps Délais Hydrogène Rydberg Prédissociation Préionisation.