

Rapport de Stage

**Simulation de l'ICD vibrationnel sur des systèmes
modèles à dimensions réduites**

réalisé par

Yilin YE

du 8 juin au 31 juillet 2020

au

Laboratoire de Chimie Physique - Matière et Rayonnement
Sorbonne Université
4 place Jussieu
75005 Paris

sous la direction de

M. Jérémie CAILLAT

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| Présentation du Laboratoire | 1 |
| 1 Introduction | 1 |
| 2 Initiation aux méthodes numériques : dynamique quantique à 1D | 1 |
| 2.1 La méthode de Crank-Nicolson et l'algorithme de Thomas | 2 |
| 2.2 Les simulations pour l'état fondamental de l'oscillateur harmonique | 3 |
| 2.3 Dynamique d'un paquet d'ondes | 5 |
| 3 Simulation de l'ICD vibrationnel sur un modèle 2D | 6 |
| 3.1 Processus ICD seul | 8 |
| 3.2 Interférences avec l'ionisation directe | 9 |
| 3.3 Le modèle de Fano | 11 |
| Conclusion | 13 |
| Remerciements | 14 |
| Bibliographie | 14 |

Présentation du Laboratoire

J'ai effectué mon stage au sein du Laboratoire de Chimie Physique - Matière et Rayonnement (LCPMR), mais en télétravail à cause de l'épidémie de la COVID-19.

LCPMR, il est une Unité Mixte de Recherche (UMR 7614) rattachée à Sorbonne Université et aux instituts de chimie et de physique du CNRS. L'unité est située sur le campus Pierre et Marie Curie, place Jussieu dans le 5^e arrondissement de Paris, et regroupe des équipes de physico-chimistes et de physiciens, expérimentateurs et théoriciens, spécialisés dans l'étude des interactions rayonnement-matière.

Les activités scientifiques de l'unité s'inscrivent au coeur de la recherche fondamentale pour l'étude de la matière et de ses interactions avec le rayonnement. Les systèmes étudiés vont de la matière condensée (matériaux complexes, interfaces), aux atomes, molécules et agrégats, isolés ou adsorbés sur des surfaces. Elles s'ouvrent également vers les domaines des nanosciences et des attosciences (étude de la dynamique des systèmes à l'échelle de temps de l'attoseconde).

1 Introduction

Le sujet du stage est centré autour du développement de méthodes numériques pour simuler les processus ultrarapids (attoseconde, femtoseconde) dans la matière chimique. Au début, nous étudions la dynamique quantique à 1D, résolvant l'équation de Schrödinger dépendante du temps de l'oscillateur harmonique. Ensuite, nous faisons les simulations avec l'application au processus résonant appelé «ICD vibrationnel» à l'aide du code «molbit» déjà développé auparavant, trouvant les interférences entre l'ionisation directe et cela résonante.

Pendant toute la durée de mon stage, j'ai été encadré par Monsieur Jérémie Caillat, dont toutes les simulations portent sur les méthodes numériques par FORTRAN. Aussi, nous utilisons python et gnuplot pour montrer vivement les résultats.

2 Initiation aux méthodes numériques : dynamique quantique à 1D

Tout d'abord, pour une particule quantique à 1D, son hamiltonien s'écrit comme :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \text{ (dans l'unité atomique)} \quad (1)$$

et nous avons l'équation de Schrödinger $\hat{H}\Psi = E\Psi$, où Ψ est la fonction d'onde de la particule. D'habitude, pour un système unidimensionnel, par exemple une boîte avec deux puits infiniment grands, en intégrant l'équation de Schrödinger, nous pouvons la résoudre selon les conditions limites, obtenant ses énergies E comme les valeurs propres. Mais pour les simulations, nous ne pouvons pas toujours obtenir les fonctions analytiques. Nous allons les faire numériquement, à savoir donner les valeurs à des coordonnées différentes.

Nous considérons la fonction d'onde à une dimension de $-x_{\max}$ à $+x_{\max}$ maintenant. Si nous avons l'intervalle comme Δx , les coordonnées à une dimension sont leur positions en x comme :

$$x_i \in \{-x_{\max}, -x_{\max} + \Delta x, \dots, +x_{\max} - \Delta x, +x_{\max}\} \quad (2)$$

et le nombre des points est $N = \frac{2x_{\max}}{\Delta x} + 1$. Ensuite, la fonction d'onde analytique comme $\Psi(x)$ va se changer en $\Psi(x_i)$ ou Ψ_i simplement. Si nous écrivons chaque fonction d'onde comme une matrice colonne de R^N , nous allons avoir l'opérateur \hat{O} comme une matrice carrée. De même, nous écrivons l'opérateur hamiltonien \hat{H} comme une matrice carrée. Selon la définition de la dérivé,

$$f''(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - 2f(x) + f(x-h)}{h^2} \approx \frac{f(x+\Delta x) - 2f(x) + f(x-\Delta x)}{\Delta x^2} \quad (3)$$

nous avons le terme d'énergie cinétique dans le cas où Δx est suffisamment petit :

$$\hat{T}\Psi(x) = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Psi_1'' \\ \Psi_2'' \\ \vdots \\ \Psi_N'' \end{pmatrix} \approx -\frac{1}{2\Delta x^2} \begin{pmatrix} -2 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & -2 & 1 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & 1 \\ 0 & 0 & \cdots & 1 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \vdots \\ \Psi_N \end{pmatrix} \quad (4)$$

C'est-à-dire que le terme d'énergie cinétique de l'opérateur hamiltonien n'est pas local. Mais pour le terme d'énergie potentielle, nous avons :

$$\hat{V}\Psi(x) = V(x)\Psi(x) = \begin{pmatrix} V_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & V_2 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & V_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \vdots \\ \Psi_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_1\Psi_1 \\ V_2\Psi_2 \\ \vdots \\ V_N\Psi_N \end{pmatrix} \quad (5)$$

Enfin, nous savons que \hat{V} est diagonale, \hat{T} est tri-diagonale, et \hat{H} est donc tri-diagonale.

2.1 La méthode de Crank-Nicolson et l'algorithme de Thomas

Nous introduisons l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$\frac{d}{dt}|\phi(t)\rangle = -i\frac{\hat{H}}{\hbar}|\phi(t)\rangle \quad \Rightarrow \quad |\phi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}(t-t_1)/\hbar}|\phi(t_1)\rangle \quad (6)$$

Si nous connaissons la fonction d'onde à un instant t_1 donné, nous pouvons en déduire les autres $\phi(t)$. Nous considérons **la méthode de Crank-Nicolson** pour maintenir la norme, à partir du vecteur d'état au temps $t_n + \Delta t/2$,

$$\begin{cases} |\phi_{n+1/2}\rangle = e^{-i\frac{\hat{H}}{\hbar}\frac{\Delta t}{2}}|\phi_n\rangle \\ |\phi_{n+1}\rangle = e^{-i\frac{\hat{H}}{\hbar}\frac{\Delta t}{2}}|\phi_{n+1/2}\rangle \end{cases} \quad \Rightarrow \quad e^{+i\frac{\hat{H}}{\hbar}\frac{\Delta t}{2}}|\phi_{n+1}\rangle = e^{-i\frac{\hat{H}}{\hbar}\frac{\Delta t}{2}}|\phi_n\rangle \quad (7)$$

Voici nous faisons encore l'approximation linéaire de la fonction exponentielle,

$$(1 + i\frac{\hat{H}}{\hbar}\frac{\Delta t}{2})|\phi_{n+1}\rangle \approx e^{+i\frac{\hat{H}}{\hbar}\frac{\Delta t}{2}}|\phi_{n+1}\rangle = e^{-i\frac{\hat{H}}{\hbar}\frac{\Delta t}{2}}|\phi_n\rangle \approx (1 - i\frac{\hat{H}}{\hbar}\frac{\Delta t}{2})|\phi_n\rangle \quad (8)$$

et nous pouvons l'utiliser avec \hat{H} dépendant du temps dans le cas où Δt est suffisamment petit. Par la méthode de Crank-Nicolson, nous pouvons maintenir la norme conservée dans les simulations :

$$\langle\phi_{n+1}|\phi_{n+1}\rangle = \langle\phi_n|\frac{1 + i\frac{\hat{H}}{\hbar}\frac{\Delta t}{2}}{1 - i\frac{\hat{H}}{\hbar}\frac{\Delta t}{2}} \times \frac{1 - i\frac{\hat{H}}{\hbar}\frac{\Delta t}{2}}{1 + i\frac{\hat{H}}{\hbar}\frac{\Delta t}{2}}|\phi_n\rangle = \langle\phi_n|\phi_n\rangle \quad (9)$$

Maintenant, nous combinons les discrétisations spatiales et temporelles dans le cadre de la méthode de Crank-Nicolson. Pour propager numériquement l'équation de Schrödinger sur un pas de temps, nous revenons à résoudre un système d'équations linéaires de la forme : $\mathbf{A}\Phi = \Psi$. Donc nous écrivons les discrétisations en x et en t comme :

$$\overbrace{(1 + i\frac{\hat{H}}{\hbar}\frac{\Delta t}{2})}^{\mathbf{A}} \overbrace{|\phi_{n+1}\rangle}^{\Phi} = \overbrace{(1 - i\frac{\hat{H}}{\hbar}\frac{\Delta t}{2})|\phi_n\rangle}^{\Psi} \quad (10)$$

Pour résoudre l'équation matricielle du type $\mathbf{A}\Phi = \Psi$, nous revenons à faire une inversion de matrice : $\Phi = \mathbf{A}^{-1}\Psi$. Une approche possible est par pivot de gauss (l'inversion de gauss). D'ailleurs, le pivot de gauss adapté aux matrices tri-diagonales \mathbf{A} ici, est appelé **l'algorithme de Thomas**.

$$\mathbf{A}_{N \times N} = \begin{pmatrix} b_1 & c_1 & 0 & \cdots & 0 \\ a_2 & b_2 & c_2 & \cdots & 0 \\ 0 & a_3 & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & c_{N-1} \\ 0 & 0 & \cdots & a_N & b_N \end{pmatrix} \quad \Rightarrow \quad a_j\phi_{j-1,n} + b_j\phi_{j,n} + c_j\phi_{j+1,n} = \psi_{j,n-1} \quad (11)$$

Pour cela, nous posons la relation de $\phi_{j,n}$ (j est l'index de la position et n est l'index du temps) : $\phi_{j,n} = \alpha_j\phi_{j+1,n} + \beta_{j,n}$, où les α_j et β_j sont des coefficients ne dépendant que de grandeurs connues ($j = 1, \dots, N$). Nous posons que $a_1 = c_N = 0$, ainsi que $\alpha_0 = \alpha_{N+1} = 0$, et nous écrivons directement la relation de récurrence pour ϕ_j sans preuve, en négligeant les index n :

$$\phi_{j-1} = \alpha_{j-1}\phi_j + \beta_{j-1} = -\frac{1}{a_j}(b_j + c_j/\alpha_j)\phi_j + \frac{1}{a_j}(\psi_j + c_j\beta_j/\alpha_j) \quad (12)$$

Alors nous avons les récurrences. Ensuite, nous pouvons programmer la récurrence *ascendante* pour les α_j et β_j , puis la récurrence *descendante* pour les ϕ_j , enfin la propagation sur un pas de temps Δt .

2.2 Les simulations pour l'état fondamental de l'oscillateur harmonique

Au début, nous choisissons l'oscillateur harmonique comme le modèle à 1D, et nous considérons $m_e = \hbar = 1$ pour les simulations, à savoir l'unité atomique. Dans ce système, il n'y a qu'un degré de liberté, la distance x entre la particule et l'origine. Selon l'équation (2), ses valeurs dépendent de x_{\max} et Δx . Pour le potentiel harmonique $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$, l'énergie analytique dans l'état fondamental ($v = 0$) est $E_{\text{ana}} = \hbar\sqrt{\frac{k}{m_e}}(v + \frac{1}{2}) = \frac{1}{2}\sqrt{k}$. Dans le programme, nous calculons tous les paramètres de la matrice \mathbf{A} selon l'hamiltonien par FORTRAN, [1] puis les procédures (tqli et eigsrt) pour trouver les valeurs propres, à savoir les énergies numériques E_{num} .

Nous fixons $x_{\max} = 10$ et changeons Δx dans l'ensemble $\{1.0, 0.5, 0.2, 0.1, 0.05, 0.02, 0.01, 0.005, 0.002, 0.001\}$, donc les valeurs de N dans la figure 1 sont dans $\{21, 41, 101, 201, 401, 1001, 2001, 4001, 10001, 20001\}$. Ensuite, nous dessinons les énergies analytiques comme les lignes vertes et les énergies numériques comme les points rouges (voir figure 1a). Si le paramètre k est plus grand, la différence $E_{\text{ana}} - E_{\text{num}}$ est aussi plus grand dans le cas où Δx n'est pas suffisamment petit. De plus, nous pouvons trouver la relation entre ΔE et N par l'échelle log-log (voir figure 1b).

Pour analyser les relations présentées dans la figure 1b, nous faisons dix ajustements linéaires comme $\log_{10}(\Delta E) = a \log_{10}(N) + b$ (voir figure 2). En effet, au voisinage de x , il y a la série de Taylor à l'ordre 3 de $f(x \pm \Delta x)$:

$$f(x \pm \Delta x) = f(x) \pm \Delta x f'(x) + \frac{\Delta x^2}{2} f''(x) \pm \frac{\Delta x^3}{6} f'''(x) + O(\Delta x^4) \quad (13)$$

Alors, nous pouvons montrer que :

$$\begin{aligned} \frac{\delta_{\Delta x} f(x)}{\Delta x} - f'(x) &= \frac{f(x + \Delta x/2) - f(x - \Delta x/2)}{\Delta x} - f'(x) = O(\Delta x^2) \\ &= \frac{1}{\Delta x} \left\{ \left[f(x) + \frac{\Delta x}{2} f'(x) + \frac{\Delta x^2}{8} f''(x) + \frac{\Delta x^3}{48} f'''(x) + O(\Delta x^4) \right] \right. \\ &\quad \left. - \left[f(x) - \frac{\Delta x}{2} f'(x) - \frac{\Delta x^2}{8} f''(x) - \frac{\Delta x^3}{48} f'''(x) + O(\Delta x^4) \right] \right\} - f'(x) \end{aligned} \quad (14)$$

et la différence est proportionnelle au carré de Δx . Donc dans l'échelle log-log entre ΔE et N , nous faisons les ajustement linéaires et trouvons toujours la pente de la droite est environ -2.

Maintenant, nous allons effectuer les simulations dépendantes du temps selon la méthode de Crank-Nicolson. Nous avons regardé l'état fondamental de l'oscillateur harmonique et ensuite nous allons vérifier que cette méthode peut marcher bien selon l'équation (9). Voici, nous faisons les évolutions du temps avec trois Δt et puis trois nombres du pas pour maintenir le même temps total dans le système. C'est facile qu'à chaque temps t , nous calculons la somme de la densité de probabilité $\mathcal{N}(t)$ à chaque position x_i par la discrétisation en x :

$$\mathcal{N}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} |\phi(x, t)|^2 dx = \sum_{i=1}^N |\phi(x_i, t)|^2 \quad (15)$$

et traçons les différences de la somme ci-dessus entre deux étapes adjacentes. Ces différences sont à l'ordre de 10^{-14} ou 10^{-15} , et la norme est bien conservée par la méthode de Crank-Nicolson.

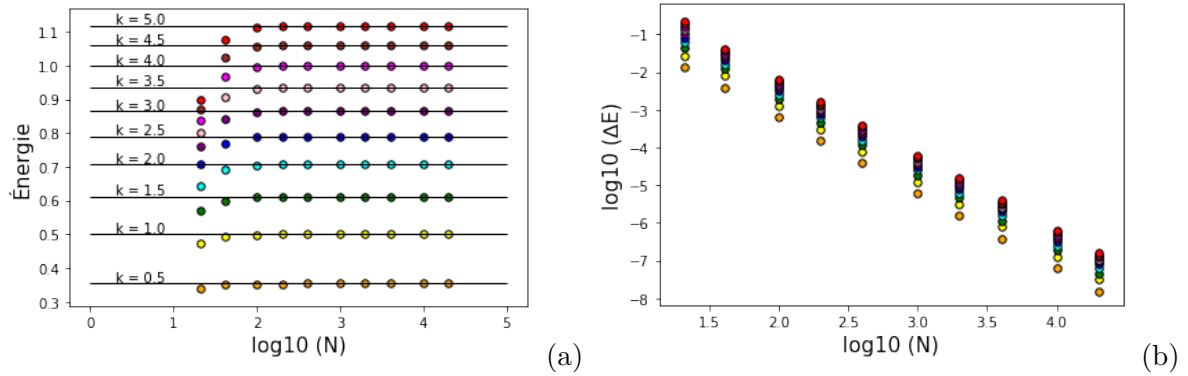


Figure 1 - (a) Les énergies analytiques E_{ana} (les lignes) et les énergies numériques E_{num} (les points) pour chaque valeur de k ; (b) Les différences $\Delta E = E_{num} - E_{ana}$ en fonction du nombre de points;

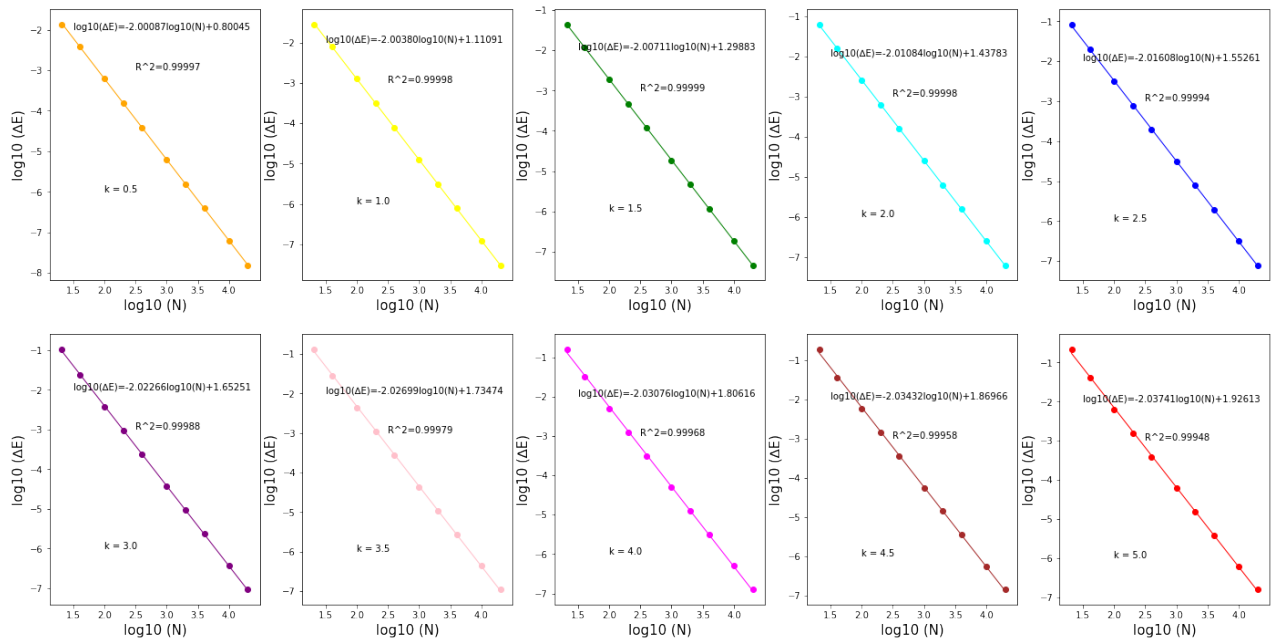


Figure 2 - $\log \Delta E$ en fonction de $\log N$ (points : les résultats numériques; droites : les ajustements linéaires) pour les valeurs différentes de k

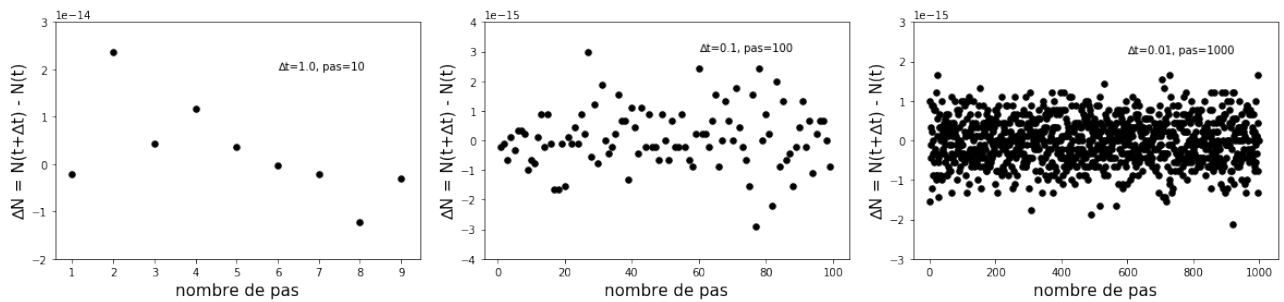


Figure 3 - Les différences de norme $\Delta \mathcal{N} = \mathcal{N}(t + \Delta t) - \mathcal{N}(t)$ en fonction du temps t (montré comme le nombre de pas ici) pour chaque valeur de Δt (1.0, 0.1, 0.01 de gauche à droite)

2.3 Dynamique d'un paquet d'ondes

Nous considérons un nouveau état comme la somme de l'état fondamental et le premier état excité dans le même potentiel, $\phi_{\text{initial}} = (\phi_{v=0} + \phi_{v=1})/\sqrt{2}$. Nous prenons $k = 0.5$ pour le potentiel. Dans le programme, nous utilisons les mêmes procédures (tqli et eigsrt) pour obtenir les états propres et calculons les densités de probabilité à chaque position. Nous dessinons ces résultats aux pas comme $\{0, 300, 500, 700, 1000\}$ avec $\Delta t=0.01$ pour chaque pas (voir figure 4a) et nous calculons les positions moyennes de la fonction d'onde (voir figure 4b en noir).

$$\langle x \rangle_t = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, t) x \Psi(x, t) dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) dx} = \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, t)|^2 x dx = \sum_{i=1}^N |\Psi(x_i, t)|^2 x \quad (16)$$

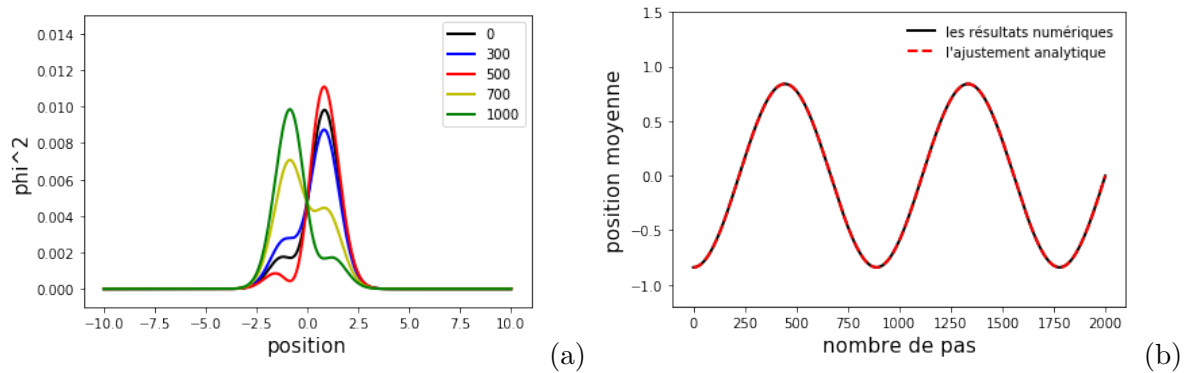


Figure 4 - (a) Les évolutions des probabilités à chaque position selon le nombre de pas ;
(b) La position moyenne de la fonction d'onde en fonction du nombre de pas ;

Analytiquement, pour une fonction d'onde $\psi(x, 0) = c_0\phi_0(x) + c_1\phi_1(x)$ avec $c_0, c_1 \in \mathbb{R}$, nous avons $\hat{H}\phi_i(x) = E_i\phi_i(x)$ ($i=0$ pour l'état fondamental et $i=1$ le premier état excité), ainsi que la fonction d'onde après la propagation : $\psi(x, t) = c_0\phi_0(x)e^{-iE_0t} + c_1\phi_1(x)e^{-iE_1t}$. La position moyenne est :

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_t &= \langle \psi(t) | \hat{x} | \psi(t) \rangle = |c_0|^2 \langle \phi_0 | \hat{x} | \phi_0 \rangle (= 0) + |c_1|^2 \langle \phi_1 | \hat{x} | \phi_1 \rangle (= 0) \\ &\quad + c_0^* c_1 \langle \phi_0 | \hat{x} | \phi_1 \rangle e^{-i(E_1 - E_0)t} + c_1^* c_0 \langle \phi_1 | \hat{x} | \phi_0 \rangle e^{-i(E_0 - E_1)t} \\ &= 2 \operatorname{Re}\{c_0^* c_1 \langle \phi_0 | \hat{x} | \phi_1 \rangle e^{-i(E_1 - E_0)t}\} = 2c_0 c_1 \langle \phi_0 | \hat{x} | \phi_1 \rangle \cos[(E_1 - E_0)t] \end{aligned} \quad (17)$$

Nous faisons l'ajustement avec le modèle $\langle x \rangle = A + B \cos(\omega \times np + \varphi)$, où np est nombre de pas, obtenant la même courbe (voir figure 4b en rouge). Les paramètres sont : $A = -2.55 \times 10^{-11} \approx 0$; $\varphi = 3.14 \approx \pi$; $\omega = 7.07 \times 10^{-3} = \sqrt{k}\Delta t$; $B = 0.84$. C'est juste décrit par l'équation (17).

3 Simulation de l'ICD vibrationnel sur un modèle 2D

La désexcitation vibrationnelle d'une molécule se produit généralement de façon radiative (émission d'un photon). Lorsque cette molécule excitée est proche d'une autre espèce (molécule, agrégat, atome, etc,...), nous pouvons envisager un autre processus de relaxation appelé **Vibrational Inter-molecular Coulombic Decay (ICD vibrationnel)**. Le surplus d'énergie de la molécule excitée lors de l'ICD vibrationnel est transmis à l'autre espèce ce qui conduit à son ionisation. L'ICD vibrationnel a été décrite théoriquement en 2018 par Lorenz S. Cederbaum. [2] Il a montré que l'effet de l'ICD vibrationnel domine largement celui de la désexcitation radiative. Cependant, les calculs ont

été faits uniquement pour les cas où la molécule excitée et l'autre espèce sont supposées suffisamment éloignées l'une de l'autre (voir figure 5), interagissant par couplages dipolaires uniquement. Le but de ce stage était de simuler un ICD vibrationnel interférant avec l'ionisation directe, dans un processus de type Fano. Pour cela, nous allons considérer le système suivant : une molécule AB composée de deux atomes A et B, distants de R , un anion atomique C à une distance ρ fixée par rapport au centre de masse de la molécule AB. Autour de l'atome C, gravite un électron. Nous ne considérerons que l'électron actif (de valence) et l'anion et nous nous limiterons au cas où l'électron se déplace dans un espace à une dimension noté x . [3]

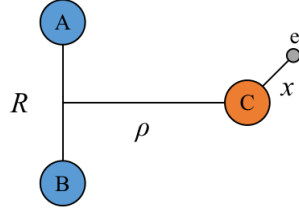


Figure 5 - Le système de l'ICD vibrationnel

Il y a trois variables dans ce système, R , ρ , et x . Mais nous allons fixer la valeur de ρ , et c'est donc le système à 2D. Son hamiltonien \hat{H} est la somme entre \hat{H}_{AB} pour la molécule isolée et \hat{H}_C pour l'anion isolé, ainsi que le couplage entre la molécule AB et l'ion C, où μ est la masse réduite $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$:

$$\hat{H} = \overbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{AB}(R)}^{\hat{H}_{AB}} - \overbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_C(x)}^{\hat{H}_C} + V_{\text{couplage}}(R, x, \rho) \quad (18)$$

De plus, nous avons la représentation mixte de la fonction d'onde :

$$\Psi(R, x, t) = \sum_v \chi_v(R) f_v(x, t) \quad (19)$$

où $\chi_v(R)$ sont les fonctions propres de \hat{H}_{AB} , et $f_v(x, t)$ sont les paquets d'ondes électroniques associés à chaque canal vibrationnel, semblables aux fonctions d'ondes simulées à 1D. Le nombre de paquets d'ondes $f_v(x, t)$ à propager dépend de la taille de la base vibrationnelle, et nous prenons justement $v = 0$ et 1 au cours du stage (voir figure 6). L'énergie vibrationnelle ΔE_{vib} entre deux états de AB est environ 0.1 eV, mais le seuil d'ionisation de C est plus petit que cette valeur ($I_p < \Delta E_{\text{vib}}$) à cause du faible potentiel (voir figure 6). Après avoir reçu l'excitation lumineuse, l'état $\chi_0 f_0$ peut devenir $\chi_0 f_1$ par l'ionisation directe (chemin 1), ou l'état suit l'excitation vibrationnelle (chemin 2a) et puis ICD (chemin 2b) en devenant le même état final, où la molécule AB reste à l'état $v = 0$, mais l'électron s'arrache de l'anion. De plus, nous avons les paramètres en unités atomiques comme :

$$\left\{ \begin{array}{ll} V_{AB}(R) = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 & k = 0.7233, \quad R_0 = 1.7 \\ V_C(x) = -ce^{-\alpha x^2} & c = 0.1, \quad \alpha = 1.1 \\ V_{\text{couplage}}(R, x, \rho) = \frac{x}{(x^2 + \rho^2)^{3/2}} \times [a(R - R_0) + b] & a = 0.45, \quad b = 0.77 \end{array} \right. \quad (20)$$

| | l'état vibrationnel | l'état électronique |
|----------------|---|---|
| l'état initial | $v = 1$ ($\epsilon_1 = 3.052 \times 10^{-2}$) | fondamental ($E_0 = -1.147 \times 10^{-2}$) |
| l'état final | $v = 0$ ($\epsilon_0 = 1.018 \times 10^{-2}$) | continuum (E_R) |

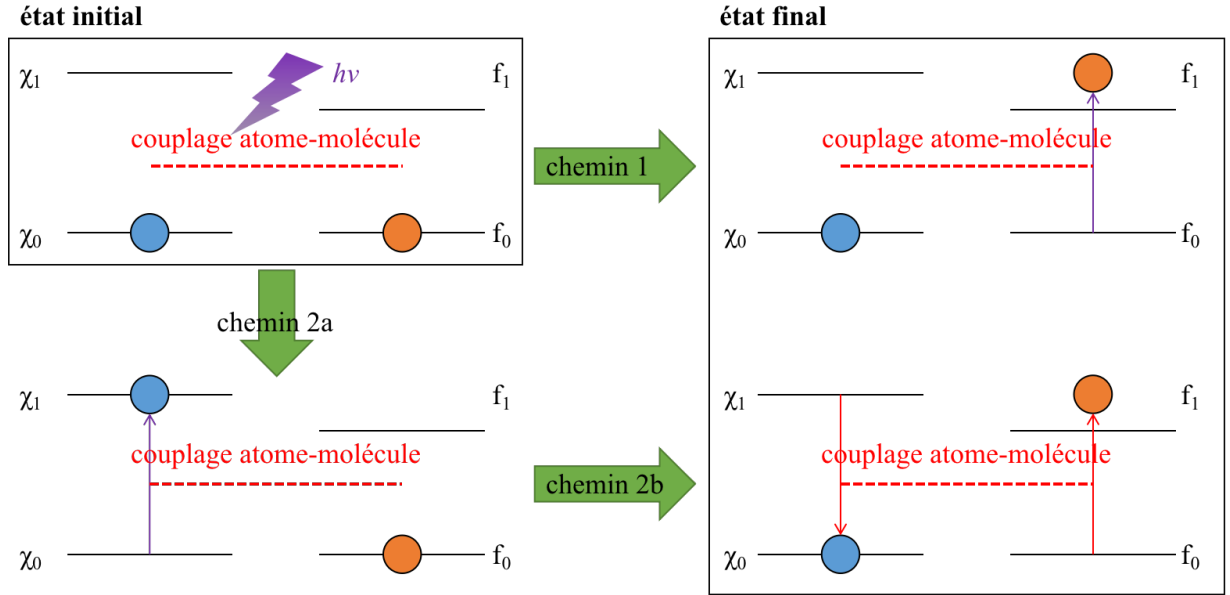


Figure 6 - Deux chemins pour le processus de l'ICD vibrationnel

En fait, nous choisissons un système composé de la molécule HF avec la masse atomique égale à 1+19 u.a, et un anion de lithium (Li^-). Le code du programme pour simuler les systèmes à 2D étant compliqué pour un stage court, donc nous avons utilisé le code «molbit» écrit auparavant. [4, 5]

3.1 Processus ICD seul

Pour simuler le processus ICD seul, l'état initial est $\chi_1 f_0$ selon l'équation (19). Nous étudions la dynamique spontanée du processus par sa durée du vie $\tau = \frac{\hbar}{\Gamma_R}$, où Γ_R est largeur en fonction du paramètre ρ . En fixant $\rho = 1$ u.a, nous traçons la population de l'état vibrationnel fondamental $P_0(t)$ et cela du premier état excité $P_1(t)$ selon le temps (voir figure 7a) par les équations :

$$P_0(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} |f_0(x, t)|^2 dx \quad P_1(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} |f_1(x, t)|^2 dx \quad (21)$$

Si le temps est suffisamment grand, la population de l'état fondamental s'approche de 1, et cela vers 0 pour le premier état excité. C'est-à-dire que la molécule AB vient de χ_1 à χ_0 , et l'électron est donc excité par ICD. Nous faisons l'ajustement exponentielle $p(t) = e^{-\Gamma_R t}$ pour le premier état excité par gnuplot. D'après l'ajustement, nous savons que $\Gamma_R = 6.42 \times 10^{-4}$.

D'ailleurs, nous pouvons chercher cette valeur par la distribution en énergie de l'électron dans le continuum ($E > 0$). Rappel : $p = \hbar k = mv = k = v$, parce que dans l'unité atomique $\hbar = m = 1$. Pour la particule libre, $E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{k^2}{2}$. Si étant suffisamment loin de l'atome, l'électron est libre. Donc à l'énergie E , c'est associé l'état du continuum décrit par des ondes planes $\phi_k(x) = e^{ikx}$ avec $k = \pm\sqrt{2E}$, et la densité de probabilité d'être dans l'état continuum $\phi_k(x)$ à l'instant t (et dans l'état vibrationnel v) s'écrit :

$$\tilde{\sigma}_v(k, t) = \int \phi_k^*(x) f_v(x, t) dx = \int e^{-ikx} f_v(x, t) dx \quad (22)$$

c'est calculé comme une transformée de Fourier. Selon le lien entre la distribution $\sigma_v(E, t)$ en énergie E et la distribution $\tilde{\sigma}_v(k, t)$ en k , nous obtenons :

$$\int \sigma_v(E, t) dE = \int \sigma_v(E, t) k dk = \int \tilde{\sigma}_v(k, t) dk \quad \Rightarrow \quad \sigma_v(E, t) = \frac{1}{k} \tilde{\sigma}_v(k, t) \quad (23)$$

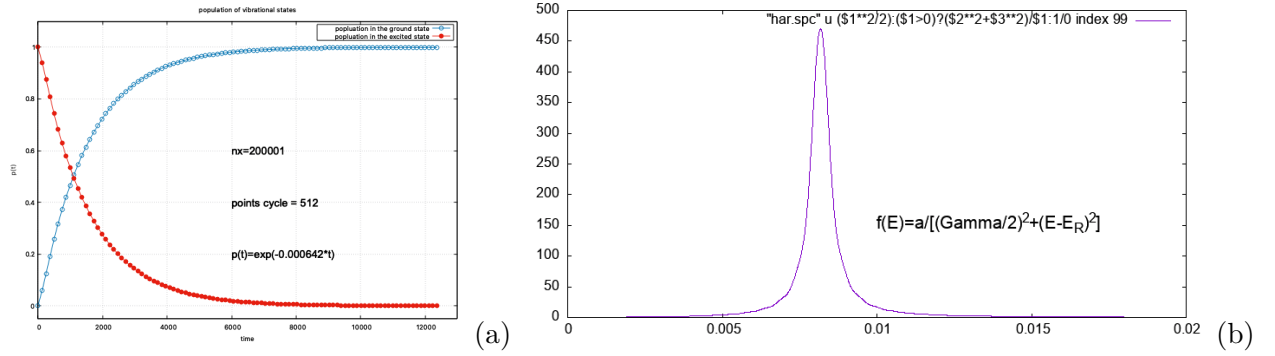


Figure 7 - (a) La population du état vibrationnel fondamental et cela du premier état excité ;
(b) La distribution en énergie de l'électron dans le continuum ($E > 0$) ;

Ce spectre énergétique est ensuite ajusté avec une fonction lorentzienne $f(E) = \frac{a}{(\Gamma_R/2)^2 + (E - E_R)^2}$ afin de pouvoir déterminer Γ_R , qui correspond à sa largeur (voir figure 7b). Voici les données :

| min | max | a | Γ_R | E_R | min | max | a | Γ_R | E_R |
|-------|-------|-----------|------------|----------|-------|-------|----------|------------|----------|
| 0.003 | 0.018 | 2.86E-16 | 8.49E-04 | 8.94E-03 | 0.003 | 0.019 | 8.90E-18 | 8.14E-04 | 8.87E-03 |
| 0.003 | 0.020 | 3.89E-18 | 8.03E-04 | 8.87E-03 | 0.004 | 0.017 | 2.59E-14 | 5.28E-04 | 9.26E-03 |
| 0.004 | 0.018 | 5.34E-16 | 8.57E-04 | 8.95E-03 | 0.004 | 0.019 | 1.53E-17 | 8.22E-04 | 8.87E-03 |
| 0.004 | 0.020 | 6.59E-18 | 8.10E-04 | 8.87E-03 | 0.004 | 0.021 | 4.61E-18 | 8.05E-04 | 8.87E-03 |
| 0.005 | 0.010 | -4.82E-18 | 6.38E-04 | 9.75E-03 | 0.005 | 0.011 | 5.17E-12 | 6.37E-04 | 9.49E-03 |
| 0.005 | 0.012 | 2.21E-12 | 6.35E-04 | 9.34E-03 | 0.005 | 0.013 | 2.20E-12 | 6.33E-04 | 9.26E-03 |
| 0.005 | 0.014 | 4.97E-12 | 6.29E-04 | 9.23E-03 | 0.005 | 0.015 | 2.22E-11 | 6.21E-04 | 9.22E-03 |
| 0.005 | 0.016 | 2.45E-10 | 6.01E-04 | 9.24E-03 | 0.005 | 0.017 | 5.43E-14 | 5.31E-04 | 9.28E-03 |
| 0.005 | 0.018 | 1.02E-15 | 8.66E-04 | 8.95E-03 | 0.005 | 0.019 | 2.58E-17 | 8.30E-04 | 8.87E-03 |
| 0.005 | 0.020 | 1.10E-17 | 8.18E-04 | 8.87E-03 | 0.005 | 0.021 | 7.48E-18 | 8.12E-04 | 8.87E-03 |

Nous espérons vérifier que Γ_R a la même valeur que celle obtenue à partir du déclin de population ($e^{-\Gamma_R t}$). Mais ce n'est pas exactement la même valeur de Γ_R , plutôt presque. Ce peut être parce que le déclin de population n'est pas exponentiel tout au début. [6] Aussi, nous pouvons vérifier la conservation d'énergie : $E_R = (\epsilon_1 - \epsilon_0) + E_0 = 8.87 \times 10^{-3}$. C'est-à-dire qu'à cette énergie résonante, il y a le maximum de probabilité pour trouver l'électron excité.

3.2 Interférences avec l'ionisation directe

| chemin | l'état initial | couplage atome/molécule | couplage atome/laser | couplage molécule/laser |
|--------|----------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 1 | $\chi_0 f_0$ | non | oui | non |
| 2a | $\chi_0 f_0$ | non | non | oui |
| 2b | $\chi_1 f_0$ | oui | non | non |
| 2a+2b | $\chi_0 f_0$ | oui | non | oui |
| total | $\chi_0 f_0$ | oui | oui | oui |

Pour la section ci-dessus, nous avons fait les simulations sans champ électrique (sans laser). En ce moment, nous considérons les autres chemins selon le tableau ci-dessus. L'état initial est montré dans la figure 6. En changeant les valeurs de a et b comme 0 (voir eq. 20), nous négligeons simplement le couplage atome/molécule. Les impulsions que nous utilisons pour les simulations ne sont pas

strictement monochromatiques, mais elles ont aussi une certaine largeur : plus l'impulsion est courte temporellement, plus elle est large en fréquence (ou énergie). Ici, nous introduisons le champ électrique du laser $F(t)$ comme :

$$F(t) = F_0(t) \cos(\omega_L t) \quad \text{et} \quad F_0(t) = \begin{cases} \frac{t}{r} \times F_{\max} & t \in [0, r[\\ F_{\max} & t \in [r, p + r[\\ F_{\max} \times (2 + \frac{p-t}{r}) & t \in [p + r, p + 2r] \end{cases} \quad (24)$$

où r est le temps de la rampe et p est pour le plateau, $F_0(t)$ est comme un trapèze. Si nous sommes dans le cas sans laser, nous donnons le maximum du champ électrique comme 0.

La gauge décrit la façon dont nous décrivons l'interaction entre le laser et l'électron ou les noyaux de la molécule. L'interaction entre un champ électrique oscillant (laser) et un dipôle (électron ou molécule) peut être prise en compte dans l'hamiltonien de deux façons : soit par le produit scalaire entre le champ électrique $E(t)$ et le dipôle (gauge «Er»), soit par le produit scalaire entre le potentiel vecteur $A(t)$ associé au champ électrique et la quantité de mouvement du dipôle (gauge «Ap»); mais les deux sont strictement équivalents en principe.

Nous faisons les simulations pour les autres chemins (1, 2a, 2a+2b, et le chemin total) avec la fréquence du laser ω_L de 0.01150 à 0.1000. Nous nous intéressons à la probabilité d'ionisation P_{ion} en fonction de ω_L , et cette valeur $P_{\text{ion}}(\omega_L)$ est égale à la probabilité d'excitation $P_{\text{exc}}(t_f)$, où t_f est le temps final dans la simulation.

$$P_{\text{exc}}(t) = 1 - \iint \Psi_0(R, x) \Psi(R, x, t) dR dx = 1 - P_0(t) \quad (25)$$

où $P_0(t)$ est la probabilité d'être dans l'état fondamental. Nous souhaitons trouver la position avec le maximum P_{ion} (mais pour le chemin 2a seul, c'est la probabilité d'excitation vibrationnelle seule). Au-dessous, ce sont les figures des résultats.

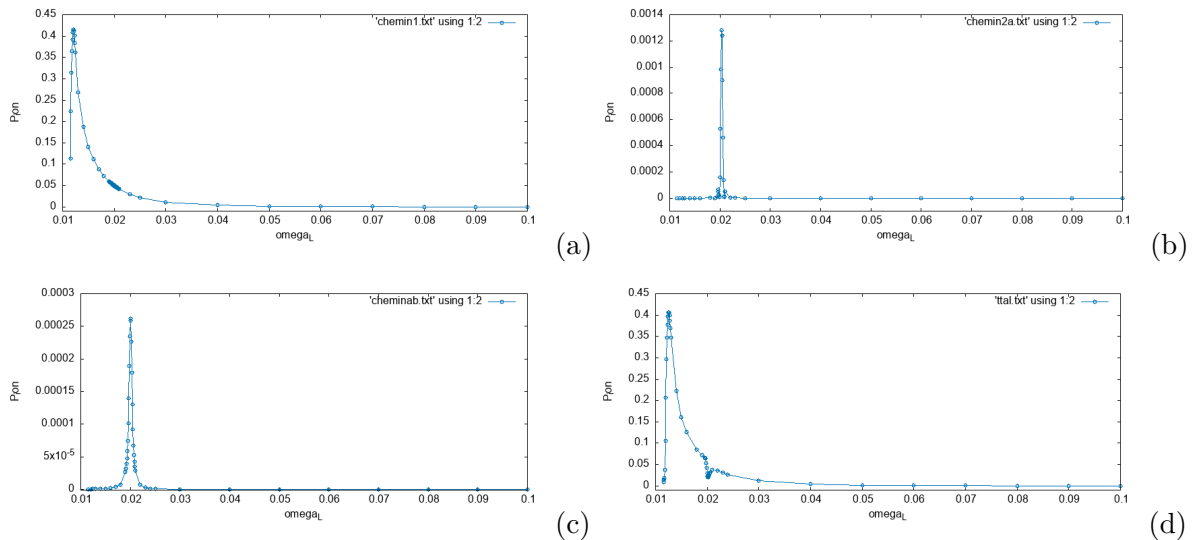


Figure 8 - P_{ion} du (a) chemin 1 ; (b) chemin 2a ; (c) chemin 2a+2b ; (d) chemin total ;

| chemin | 1 | 2a | 2a+2b | total |
|-------------------------|---------|---------|---------|---------|
| ω_L du pic | 0.0121 | 0.0203 | 0.0200 | 0.0126 |
| P_{ion} du pic | 4.15e-1 | 1.28e-3 | 2.62e-4 | 4.06e-1 |

En plus du pic, il y a aussi un trou dans la simulation du chemin total. C'est une résonance qui induit des interférences destructives importantes, donc elle apparaît comme un «trou» dans le spectre (la résonance fenêtre). C'est-à-dire que la résonance est peuplée en passant par le chemin 1, et nous le voyons dans la section suivante. Ceci s'explique très bien à l'aide du modèle de Fano décrit ci-dessous.

3.3 Le modèle de Fano

La résonance de Fano, désigne de manière générale les interférences quantiques entre deux phénomènes physiques dans un milieu, où l'un a un spectre discret en énergie et l'autre un spectre continu. En 1961, Ugo Fano en a décrit le principe par une asymétrie caractéristique des raies spectrales. [7]

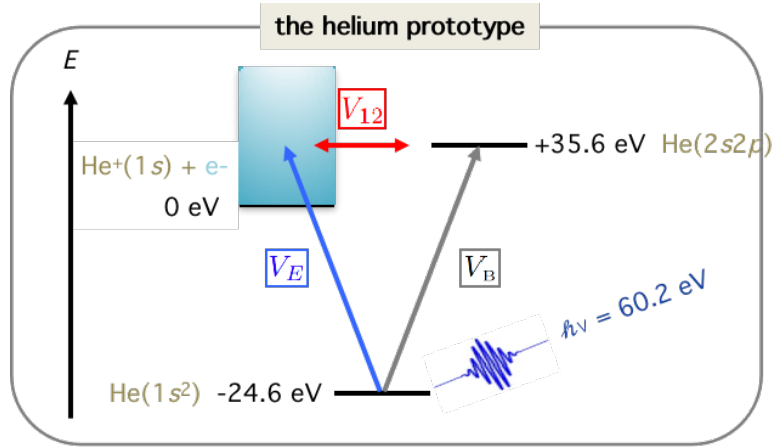


Figure 9 - Le modèle de Fano [8]

Voici le modèle de l'hélium (figure 9), il existe trois états : l'état fondamental «He(1s²)», l'état excité indirecte «He(2s2p)», et l'état avec un spectre continu «He⁺(1s) + e⁻». Alors il y a deux façons par l'excitation lumineuse, dont V_B et V_E sont les amplitudes de probabilité. Ces deux valeurs peuvent être moins que 0, mais les probabilités $|V_B|^2 > 0$ et $|V_E|^2 > 0$. V_{12} est le couplage entre deux états excités, et la largeur $\Gamma_R \propto |V_{12}|^2$. Si V_{12} est égal 0, la durée de vie $\tau = \frac{\hbar}{\Gamma_R}$ sera infinie, avec la largeur nulle. Donc nous pouvons introduire la fonction d'onde totale $|\Phi_R\rangle = |\phi_B\rangle + |\psi_E\rangle$ dans ce cas. Et puis les paramètres de Fano sont :

$$\epsilon = \frac{2(E - E_R)}{\Gamma_R} \quad q = \sqrt{\frac{2}{\Gamma_R}} \times \frac{V_B}{V_E} \quad (26)$$

où E_R est l'énergie résonante citée auparavant. À l'aide de ce formalisme, Fano a pu exprimer l'amplitude de probabilité d'ionisation $A(E)$ en fonction d'énergie E

$$A(E) = V_E \times \frac{\epsilon + q}{\epsilon + i} \quad (27)$$

où la partie V_E est l'amplitude de probabilité d'ionisation directe (comme notre chemin 1), et la partie $(\epsilon + q)/(\epsilon + i)$ est l'interférence avec l'ionisation résonante (comme notre chemin 2). Pour les simulations avec couplage, nous avons le spectre $\sigma(E) \propto |A(E)|^2$; et dans le cas sans couplage, nous avons le spectre $\sigma_1(E) \propto |V_E|^2$. Nous les combinons :

$$\frac{\sigma(E)}{\sigma_1(E)} = \left| \frac{\epsilon + q}{\epsilon + i} \right|^2 = \frac{\epsilon^2 + 2q\epsilon + q^2}{\epsilon^2 + 1} = \frac{[(E - E_R) + q\Gamma_R/2]^2}{(E - E_R)^2 + \Gamma_R^2/4} \quad (28)$$

Si $q = 0$, les interférences destructives dominent et nous avons un «trou» symétrique.

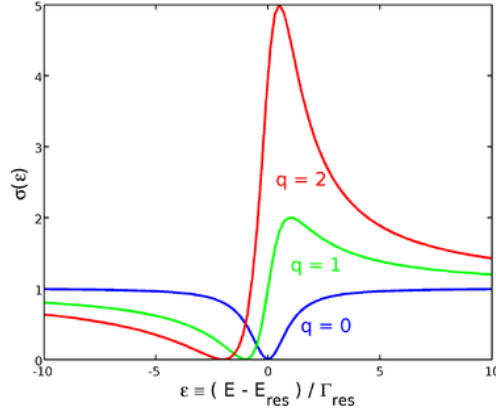


Figure 10 - Les lignes asymétriques de Fano [9]

Comme ce modèle de l'hélium, nous avons 2 degrés de liberté dans le système d'ICD vibrationnel, la vibration de la molécule et l'électron de l'anion. En utilisant ce modèle, [10] nous allons tracer $\sigma(E)/\sigma_1(E)$ (à savoir $P/P1$ mentionné ensuite) et déduire la valeur de q en faisant l'ajustement avec la fonction $\left| \frac{\epsilon+q}{\epsilon+i} \right|^2$. Il y a deux possibilités : 1. faire plusieurs simulations avec des impulsions longues (fines spectralement) et calculer la probabilité d'ionisation en fonction de ω_L avec et sans couplage ; 2. faire une simulation avec une impulsion courte (1 cycle laser de durée) et calculer le spectre d'électron avec et sans couplage.

Nous commençons par la première façon. En fixant $E_R = 0.00887$ et $\Gamma_R = 6.42 \times 10^{-4}$, nous calculons le ratio de P du chemin total (avec couplage) et $P1$ du chemin 1 (sans couplage) par ω_L différents. Ici, l'énergie $E = E_L + I_p$, est la somme entre l'énergie du laser $E_L = \hbar\omega = \omega$ et le seuil d'ionisation $I_p = E_0 = -1.147 \times 10^{-2}$. Nous avons ϵ selon l'équation (25), et nous pouvons faire l'ajustement de $P/P1$ en fonction de ϵ (ou E).

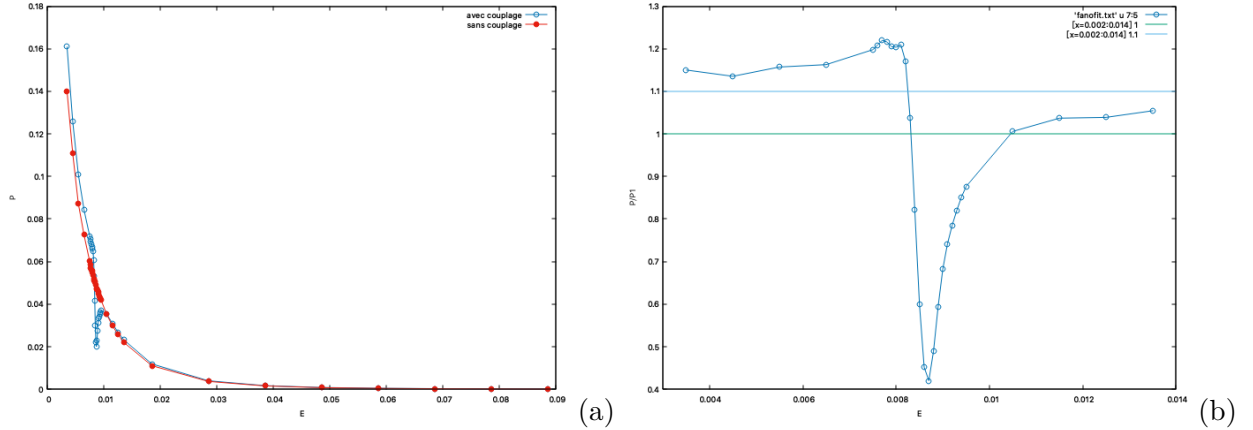


Figure 11 - (a) P du chemin total (en rouge) et $P1$ du chemin 1 (en bleue) ;
(b) le ratio $P/P1$ en fonction de E ;

Nous faisons les ajustements par gnuplot, nous écrivons ϵ comme x , et $P/P1$ comme y (voir figure 12 à gauche) dans l'équation (29), z (voir figure 12 au milieu) dans l'équation (30), w (voir figure 12 à droite) dans l'équation (31), respectivement.

$$y(x) = \frac{(x+q)^2}{x^2+1} \quad q = -0.230815(\pm 36.72\%) \quad (29)$$

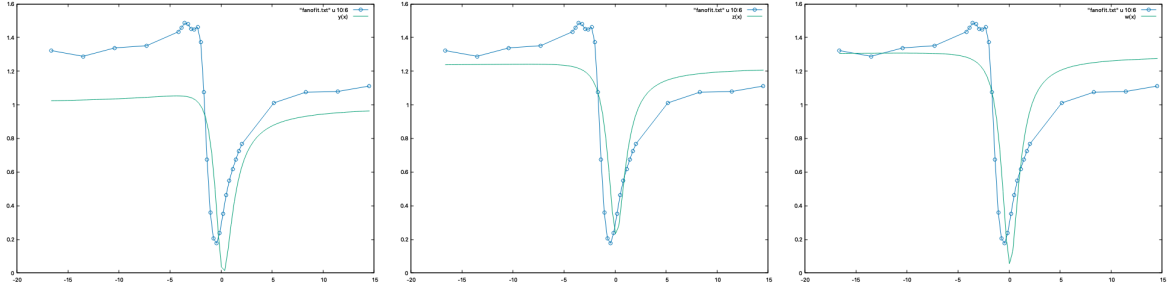


Figure 12 - Les ajustements de Fano avec $y(x)$, $z(x)$, $w(x)$ de gauche à droite

$$z(x) = \frac{(x+q)^2}{x^2+1} + a \quad \begin{cases} q = -0.118169(\pm 56.85\%) \\ a = 0.227533(\pm 19.78\%) \end{cases} \quad (30)$$

$$w(x) = b \times \frac{(x+q)^2}{x^2+1} + a \quad \begin{cases} q = -0.0946175(\pm 56.08\%) \\ a = 1.24439(\pm 10.81\%) \\ b = 0.0521978(\pm 202.1\%) \end{cases} \quad (31)$$

D'ailleurs, nous tentons de ajouter un paramètre supplémentaire Θ pour l'ajustement par python : (voir figure 13)

$$\frac{\sigma}{\sigma_1} = \frac{P}{P1} = 1 + \cos^2 \Theta \left(\frac{[(E - E_R) + q\Gamma_R/2]^2}{(E - E_R)^2 + \Gamma_R^2/4} - 1 \right) \quad \begin{cases} q = -0.0191948 \\ \Theta = 1.09338 \times 10^6 \end{cases} \quad (32)$$

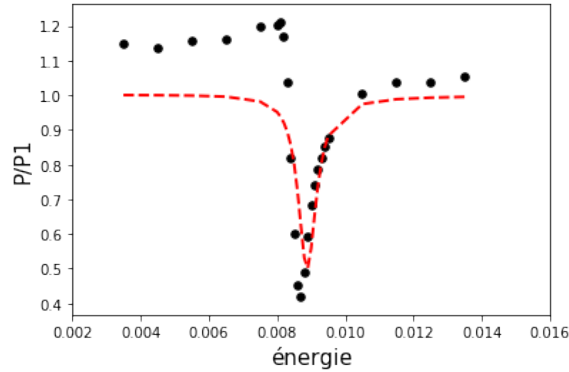


Figure 13 - L'ajustements de Fano avec le paramètre supplémentaire Θ

Mais c'est dommage qu'à cause de la durée finie des impulsions, les ajustements ne marchent pas bien dans ce cas. En effet, des calculs sont en cours pour régler ce problème.

Conclusion

Tout au long du stage, nous avons fait les simulations en deux parties. 1. L'initiation aux méthodes numériques de chimie physique théorique : la simulation des dynamiques d'un oscillateur harmonique à 1D quantique, par l'équation de Schrödinger, à l'aide de la méthode des différences finies, implémentation de la méthode Crank-Nicolson et l'algorithme de Thomas. 2. Les simulations de l'ICD

vibrationnel sur un système modèle 2D, à l'aide d'un code «molbit» déjà développé, montrant le modèle de Fano et puis les interférences entre deux chemins.

Personnellement, ce stage m'a aidé à réviser encore la mécanique quantique. Au même instant, il m'a aussi permis d'apprendre comment programmer par FORTRAN, et comment dessiner les figures ou les animations par gnuplot, et comment faire les ajustements par python ou gnuplot. Bien sûr, c'est la bonne chance pour un étudiant étranger d'apprendre comment écrire le rapport en français.

Remerciements

Je remercie mon tuteur Monsieur Jérémie Caillat pour sa pédagogie et ses précieux conseils tout au long du stage! À cause de la COVID-19, il faut faire le stage en télétravail. En fait, c'est vraiment un nouveau challenge. Bien que M. Jérémie Caillat a été occupé, nous avons pu faire la vidéo-conférence sur DISCORD par périodes, ainsi que discuter littéralement parfois. En effet, après avoir passé les bonnes vacances, nous avons aussi rajouté quelques simulations au début de septembre. D'ailleurs, c'est ma première fois d'écrire le rapport en français, et je remercie vraiment M. Jérémie Caillat pour la relecture de ce rapport. Aussi, je remercie Mme. Marie Labeye et Mme. Dina Saintot du département de chimie de l'ENS, pour sa attention pour mon stage.

Bibliographie

- [1] S. J. Chapman. "Fortran for scientists and engineers. McGraw-Hill Education", 2018.
- [2] L. S. Cederbaum. "Ultrafast intermolecular energy transfer from vibrations to electronic motion", *Physical Review Letters*, 121(22) : 223001, 2018.
- [3] Lutet-Toti Bastien. "Dynamiques électroniques corrélées dans les systèmes étendus : étude numérique de l'ICD vibrationnel" (rapport de stage M1 du LCPMR), 2019.
- [4] J. Caillat, A. Maquet, S. Haessler, B. Fabre, T. Ruchon, P. Salières, Y. Mairesse, R. Taïeb. "Atto-second Resolved Electron Release in Two-Color Near-Threshold Photoionization of N₂", *Physical Review Letters*, 106 : 093002, 2011.
- [5] J. Caillat, A. Maquet, F. Risoud, R. Taïeb. "Low-Dimensional Models for Simulating Attosecond Processes in Atoms and Molecules", *Attosecond Molecular Dynamics*, 13 : 38, 2018.
- [6] L. Fonda, G. C. Ghirardi, A. Rimini. "Decay theory of unstable quantum systems", *Reports on Progress in Physics*, 41(4) : 587, 1978.
- [7] U. Fano. "Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts", *Phys. Rev.*, 124(6) : 1866, 1961.
- [8] J. Caillat. "Fundamental dynamics at the attosecond time scale : time and phase in quantum mechanics", PALM International School, 2018.
- [9] Wikipédia. https://en.wikipedia.org/wiki/Fano_resonance. consulté le 28/08/2020.
- [10] Miroshnichenko, E. Andrey, Sergej Flach, Yuri S. Kivshar. "Fano resonances in nanoscale structures", *Reviews of Modern Physics*, 82(3) : 2257, 2010.