



HAL
open science

Application des trajectoires quantiques Bohmiennes à la dynamique de processus dissociatifs non-adiabatiques

Jérôme Julien

► **To cite this version:**

Jérôme Julien. Application des trajectoires quantiques Bohmiennes à la dynamique de processus dissociatifs non-adiabatiques. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2005. Français. NNT: . tel-00011432

HAL Id: tel-00011432

<https://theses.hal.science/tel-00011432>

Submitted on 20 Jan 2006

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

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

UNIVERSITÉ MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ MONTPELLIER II

Discipline : Chimie-Physique

Formation Doctorale : Physico-Chimie Théorique

École Doctorale : Sciences Chimiques Physiques

présentée et soutenue publiquement

par

Jérôme JULIEN

le 14 Décembre 2005

Titre :

**Applications des trajectoires quantiques Bohmiennes
à la dynamique de processus dissociatifs non-adiabatiques**

JURY

Mme. Muriel SIZUN	Université Paris-Sud, Orsay	Rapporteur
M. Christoph MEIER	Université Paul Sabatier, Toulouse	Rapporteur
Mme. Brigitte POUILLY	Université Lille I	Examinatrice
M. Claude LEFORESTIER	Université Montpellier II	Président du Jury
M. Gérard PARLANT	Université Montpellier II	Directeur de Thèse

"Ce qui embellit le désert c'est qu'il cache un puits quelque part..."

Antoine de Saint-Exupéry

Aux quanta

Remerciements

Ce manuscrit est le fruit d'un travail de trois ans, effectué au sein du Laboratoire de Structure et Dynamique des Systèmes Moléculaires et Solides de l'université Montpellier 2. Je tiens donc à remercier en premier lieu la directrice de ce laboratoire : Odile Eisenstein, pour m'avoir accueilli et permis d'effectuer cette thèse.

Mes remerciements vont ensuite à mon directeur de Thèse : Gérard. Sa disponibilité et sa gentillesse m'ont permis d'accomplir ces recherches passionnantes.

Muriel Sizun et Christoph Meier ont accepté de juger mes travaux, je les en remercie chaleureusement. Je remercie aussi Claude Leforestier d'avoir accepté d'être le président du jury.

Mes remerciements vont aux personnes qui font ou qui ont fait partie de ce laboratoire, à savoir : Frédéric, Marie-Liesse, Christophe, Eric, Jean-Sébastien, Fabien, Xavier, Yohann, Béatrice, Gauthier, Cécil, Jérôme, Marta, Fabrice, Claire et Fabienne. La perpétuelle bonne humeur qui y règne ont contribué à mon épanouissement.

Je remercie mes parents et ma famille pour m'avoir toujours accompagné dans mes choix et soutenu dans les moments difficiles.

Je tiens à remercier toutes les personnes sur qui j'ai pu compter depuis de nombreuses années : Yoann, Olivier, Céline, Claire et Laurent.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui à un moment où un autre de ma vie m'ont permis d'avancer sur ce long chemin sinueux qu'est la vie, ils se reconnaîtront j'en suis sûre.

Table des matières

Introduction	1
1 Théorie quantique du mouvement	5
1.1 Historique	5
1.2 Théorie de de Broglie-Bohm	9
1.2.1 Postulats de base	9
1.2.2 Les équations du mouvement	10
1.2.3 Propriétés des trajectoires	12
1.2.4 Analogie hydrodynamique	13
1.3 Conclusion	13
2 Les méthodes de paquets d'ondes	15
2.1 Méthodes Quantiques	16
2.1.1 Représentation spatiale	16
2.1.2 Propagation temporelle	20
2.1.3 MCTDH	22
2.2 Méthodes Semi-Classiques	24
2.2.1 Méthode Classical Path	25
2.2.2 Paquets d'ondes gaussiens	26
2.3 Conclusion	28
3 Systèmes à plusieurs états électroniques	29
3.1 Introduction	29
3.2 Equation de Schrödinger et états électroniques couplés	30
3.3 Méthodes pour les problèmes à plusieurs états	34
3.3.1 Méthode du Champ Moyen	34
3.3.2 Méthode Trajectory Surface Hopping	38

3.3.3	Méthode de Spawning	40
3.3.4	Méthode LHA pour les problèmes à plusieurs états	42
3.3.5	Représentation de Liouville, Approche semi-classique	44
3.4	Conclusion	46
4	Méthode des trajectoires quantiques et approximations	47
4.1	La Méthode des trajectoires quantiques (QTM)	49
4.1.1	Le référentiel Lagrangien	49
4.1.2	Algorithme de moindres carrés MWLS	51
4.1.3	Aspects Pratiques	53
4.1.4	Application de QTM à l'effet tunnel	56
4.1.5	Approximation Harmonique Locale (LHA)	57
4.2	La Méthode QTM pour les systèmes à plusieurs états	58
4.2.1	Équations pour un problème à deux états et deux dimensions	62
4.3	Approximation par découplage	64
4.3.1	Approche perturbative et découplage (1 dimension)	64
4.3.2	Approximation harmonique locale LHA	67
4.3.3	Approche Statistique	68
4.4	Conclusion	68
5	Applications	71
5.1	Introduction	71
5.2	Problème de Wyatt	72
5.2.1	Présentation du problème	72
5.2.2	Résultats	74
5.3	Problème d'Interférométrie	87
5.3.1	Présentation du problème	87
5.3.2	Résultats	87
5.4	Couplage dépendant du temps : impulsion laser ultra-courte	95
5.5	Problème du iodure de méthyle (ICH_3)	96
5.5.1	Présentation du problème	96
5.5.2	Résultats	102
5.6	Conclusion	104
6	Méthode de propagation des dérivées (DPM)	111
6.1	Présentation de la méthode (1 état électronique)	112

6.2	Extension aux systèmes à 2 états électroniques	115
6.3	Choix du référentiel	116
6.4	Problèmes et résultats	117
6.4.1	Problème de Wyatt ($c_{11} = 2000cm^{-1}$)	117
6.4.2	Couplage de deux états par une impulsion laser	127
6.5	Conclusion	132
	Conclusion	143

Introduction

La mécanique quantique n'est pas seulement importante pour la compréhension de la structure électronique des molécules, les effets quantiques peuvent influencer aussi de manière importante le mouvement des noyaux à l'échelle atomique et moléculaire (dynamique réactionnelle). On peut citer comme exemples, l'effet tunnel qui est important pour la compréhension des réactions de transfert d'hydrogène ou du proton, les transferts d'énergie au sein de molécules, la fragmentation unimoléculaire ainsi que les interactions entre molécules et surfaces [1]. On peut aussi rencontrer des effets quantiques dans les collisions entre atomes et molécules ou entre molécules et rayonnement entraînant une dissociation. Ces collisions sont étudiées depuis longtemps afin de mieux comprendre ce qui se passe par exemple dans notre atmosphère ou dans les nuages interstellaires.

L'étude d'un problème de dynamique réactionnelle indépendant du temps peut-être effectuée à l'aide de l'équation de Schrödinger (ES) indépendante du temps, dans ce cas on se ramène à un problème de conditions aux limites. Mais elle peut aussi s'effectuer à l'aide de l'ES dépendante du temps, on se ramène alors à un problème aux conditions initiales. L'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs ainsi que le développement d'algorithmes efficaces depuis ces trente dernières années ont permis un essor rapide de ces deux méthodes. Cependant, ces dernières années, les méthodes dépendantes du temps (ou méthodes de paquets d'ondes) semblent avoir pris le pas sur les méthodes indépendantes du temps. En effet, elles permettent d'une part d'avoir une compréhension plus intuitive du processus, d'autre part il semble que leur coût en temps de calcul augmente de manière moins importante avec la taille du système [2].

Malgré ces progrès, la résolution exacte d'un problème de dynamique reste limitée à environ 4 à 6 atomes selon le processus étudié. C'est pourquoi les physiciens et

les chimistes ont recours à la mécanique classique qui permet d'étudier des systèmes de grande taille et qui apporte une compréhension plus intuitive des phénomènes étudiés. Mais évidemment le prix à payer est que les effets quantiques ne sont pas pris en compte.

Si la dynamique classique ou semi-classique est formulée naturellement en terme de trajectoires, il est moins connu que les problèmes de dynamique quantique peuvent être résolus -en principe exactement- au moyen de *trajectoires quantiques*. C'est dans les années 1920 que Louis de Broglie introduisit dans sa théorie de l'onde pilote, l'idée de trajectoires déterministes en mécanique quantique [3, 4, 5], mais ce n'est que dans les années 50 qu'une véritable théorie déterministe ou causale de la mécanique quantique en terme de trajectoires fut proposée par David Bohm [6, 7].

Les trajectoires quantiques, issues de l'interprétation de David Bohm de la mécanique quantique, obéissent à des équations du mouvement analogues aux équations classiques, mais dans lesquelles apparaît un terme de potentiel additionnel. C'est dans ce potentiel qu'est contenu tout le caractère quantique du système, on l'appelle *potentiel quantique*. Outre l'intérêt de la mécanique Bohmienne en tant qu'outil interprétatif [8, 9], la similitude entre trajectoires quantiques et trajectoires classiques laisse entrevoir la possibilité de développer de nouvelles techniques numériques applicables à des systèmes moléculaires multidimensionnels dont la taille est hors de portée des moyens de calculs actuels. Il est bien sûr vain d'espérer s'affranchir de la loi exponentielle qui affecte les méthodes de grille et les méthodes qui utilisent un développement sur une base des états. Toutefois il est raisonnable de penser que, sous certaines approximations, les trajectoires quantiques pourraient conduire à des résultats suffisamment précis pour des systèmes comprenant de nombreux degrés de liberté. Par ailleurs, la similitude entre trajectoires classiques et trajectoires quantiques suggère la possibilité de construire une description mixte quantique-classique basée uniquement sur des trajectoires, où les forces quantiques n'agiraient que sur les degrés de liberté quantiques (ceux des particules légères par exemple) [10, 11, 12].

Ce n'est qu'à la fin des années 1990 par l'intermédiaire de Rabitz [13] et Wyatt [14] qu'une méthode de paquet d'ondes basée sur les trajectoires quantiques vit le jour. Dans la méthode des trajectoires quantiques (QTM) de Wyatt, la densité de probabilité quantique est discrétisée en un nombre fini d'éléments ou "particules"

qui évoluent selon des trajectoires quantiques. Au contraire des trajectoires classiques, les trajectoires quantiques ne sont pas indépendantes les unes des autres, mais interagissent entre elles par l'intermédiaire du potentiel quantique (provoquant par exemple le phénomène bien connu d'étalement du paquet d'ondes). Un avantage majeur de QTM réside dans le choix du référentiel utilisé pour propager les trajectoires, le référentiel Lagrangien. Le choix de ce référentiel permet de limiter l'effort de calcul aux régions de l'espace où la densité est non nulle. Du choix de ce référentiel découle malheureusement une difficulté technique majeure. En effet, l'ensemble des particules forme une grille mobile et déformable sur laquelle sont évaluées des dérivées spatiales nécessaires à la propagation des équations. Ce calcul est effectué dans QTM grâce à l'algorithme MWLS (Moving Weighted Least Squares) qui ajuste une fonction polynomiale au voisinage de chaque trajectoire. Bien que cet algorithme soit efficace, il reste relativement coûteux en temps de calcul et délicat à utiliser, notamment au voisinage des noeuds de la fonction d'onde où les forces quantiques deviennent très grandes.

La difficulté d'évaluer précisément les dérivées spatiales constitue donc le problème essentiel de QTM. Pour palier ce problème, des améliorations à QTM ont été proposées comme l'utilisation de grilles adaptatives ([15, 16, 17]). Nous avons ainsi été amenés au cours de cette thèse à rechercher des approximations à la méthode QTM. Par exemple, l'utilisation de l'approximation harmonique autour du centre du paquet d'ondes permet de garder ce dernier gaussien. L'expression du potentiel quantique devient alors analytique et son évaluation est immédiate. La méthode ainsi simplifiée conserve toutes les qualités de QTM (rapidité et interprétation), avec l'avantage considérable de n'utiliser que des techniques standards de propagation de trajectoires classiques.

La majorité des processus dynamiques mettent en jeu, non pas un, mais plusieurs états électroniques en interaction non-adiabatique. En d'autres termes, ces processus s'écartent de l'approximation de Born-Oppenheimer, et leur traitement est beaucoup plus complexe que celui des processus à un seul état. L'algorithme QTM, là encore formellement exact, consiste à propager un ensemble de trajectoires quantiques sur chacune des surfaces d'énergie potentielle. Le nombre de trajectoires sur chaque état est conservé, mais la densité de probabilité associée à une trajectoire peut varier par transfert d'un état vers l'autre. De même, l'information relative aux

phases des fonctions d'ondes nucléaires (cohérence) circule continûment entre les états. Ce transfert de densité et de phase entre les états nécessite l'interpolation et l'extrapolation par l'algorithme MWLS de quantités d'une grille sur l'autre, ce qui augmente la complexité du calcul. Nous avons cherché au cours de cette thèse des approximations permettant de lever en partie ces difficultés.

Le plan de la Thèse s'articule comme suit : dans un premier chapitre, nous présentons la théorie quantique du mouvement [18] telle qu'elle a été proposée par de Broglie et Bohm. Dans le second chapitre nous introduisons différentes techniques et approximations permettant de propager un paquet d'ondes. Ce chapitre nous permet d'avoir un point de vue général sur les méthodes dépendantes du temps existantes et nous donne un point de comparaison avec QTM. Dans le troisième chapitre nous présentons la théorie générale des systèmes moléculaires présentant des transitions électroniques. Des méthodes spécifiques à ce problème, dans lesquelles des approximations sont effectuées de manière à pouvoir étudier des problèmes de plus grande taille, sont abordées. Dans le quatrième chapitre nous abordons la méthode des trajectoires quantiques (QTM). Nous présentons dans un premier temps la méthode appliquée aux systèmes à un état puis étendue aux systèmes à plusieurs états électroniques. Dans un second temps nous développons l'approximation par découplage qui est une approximation possible à QTM dans laquelle on découple les transitions électroniques de la propagation des trajectoires. Des exemples de complexité croissante (système modèle de Wyatt, problème d'interférométrie, photodissociation du iode de méthyle) sont étudiés dans le cinquième chapitre. Dans le sixième chapitre nous présentons la méthode de propagation des dérivées appelée DPM (Derivative Propagation Method) qui s'inscrit comme une approximation à QTM, dans laquelle on propage directement les dérivées spatiales au lieu de les évaluer avec MWLS. Un avantage de DPM, est que les trajectoires quantiques sont indépendantes, ce qui peut permettre une parallélisation de l'algorithme. L'extension de DPM aux problèmes de transitions entre états électroniques ainsi que les résultats obtenus pour les différents problèmes étudiés sont abordés dans le même chapitre. En particulier nous avons étudié un problème où deux surfaces de potentiel sont couplées par une impulsion laser, dans ce cas le couplage entre les surfaces est *dépendant du temps*. Pour terminer, nous tirons un bilan global sur l'ensemble des travaux effectués.

Chapitre 1

Théorie quantique du mouvement basée sur le livre de P.R. Holland [18]

Ce chapitre se découpe en deux parties. Dans un premier temps nous faisons une présentation historique de la théorie quantique du mouvement afin de montrer dans quel contexte cette théorie a pu voir le jour. Dans un second temps nous exposons ses idées principales et plus particulièrement les équations de Bohm et de de Broglie [18, 6] qui sont à la base de la méthode des trajectoires quantiques.

1.1 Historique

A l'échelle microscopique, les lois de Newton pour le mouvement d'une particule et les équations de Maxwell gouvernant la propagation des champs électromagnétiques sont en complète contradiction avec les résultats expérimentaux. C'est à partir de ce constat que les scientifiques du début du *XX* ème siècle ont été amenés à remettre en cause la mécanique classique et la vision d'un monde entièrement déterministe. En 1900, Planck, dans le cadre de l'étude sur le rayonnement des corps noirs émit l'hypothèse que les échanges d'énergie entre matière et rayonnement s'effectuaient non pas de façon continue mais par l'échange de paquets d'énergie appelés quanta. Cette hypothèse fut le point de départ d'une révolution scientifique. Dans les années qui suivirent, les travaux de grands scientifiques, Bohr, Dirac, Born, Schrödinger, Heisenberg, de Broglie, Einstein . . . , permirent de bâtir une théorie décrivant les phénomènes à l'échelle atomique : la théorie de la mécanique quantique. Cette théorie n'a jusqu'à aujourd'hui jamais été mise en défaut, bien qu'elle soit constam-

ment mise à l'épreuve. Cependant nombre de scientifiques et philosophes pensent que cette théorie reste incomplète, notamment Einstein : "Dieu ne joue pas aux dés". Le renoncement face à cette théorie quantique est aisément compréhensible car celle-ci ne nous permet pas de savoir où se trouve exactement un objet quantique (photon, atome, molécule), elle permet seulement de prédire en quels endroits nous avons la plus forte probabilité de le trouver. De plus, cet objet quantique ne peut plus être considéré comme une onde ou une particule car ce n'est ni l'un ni l'autre. On parle de dualité onde-corpuscule. L'une des difficultés de cette nouvelle définition est qu'on ne peut plus se représenter cet objet étrange bien que selon les expériences une de ces deux natures, ondulatoire ou corpusculaire se révèle.

Pour comprendre l'origine de cette dualité, prenons l'exemple du problème des fentes de Young [19] (cf Fig. 1.1) dans lequel on envoie un faisceau de lumière monochromatique ou de particules (électrons, neutrons, atomes ou molécules) au travers d'une barrière constituée de deux trous et qu'on recueille ensuite sur un écran (une plaque photographique par exemple). Lorsqu'on conduit cette expérience on obtient le résultat bien connu d'un système de franges d'interférences qui rend compte de la nature ondulatoire de la lumière et des particules. Maintenant si on diminue le flux de manière à envoyer des photons ou des particules un par un au travers de la barrière, on voit un impact localisé sur la plaque photographique et non une figure d'interférence, ce qui rend compte de la nature corpusculaire de la lumière et des particules. En fait, au fur et à mesure que les particules arrivent sur l'écran, elles reconstruisent la figure d'interférence bien que les impacts localisés semblent se répartir de manière aléatoire montrant bien le caractère dual onde-corpuscule des particules et de la lumière. Pour décrire ce nouvel objet, les scientifiques lui ont associé une fonction mathématique appelée fonction d'état ou fonction d'onde dont le carré de son amplitude nous donne la probabilité d'observer la particule de matière ou le photon à un certain endroit, et qui fournit la description la plus complète possible d'un système. Le problème lié à la définition de cette fonction d'onde et par conséquent à la théorie elle-même, c'est son indéterminisme, son incapacité à prédire, à contrôler des événements atomiques individuels, on ne sait pas par avance où l'électron va aller sur l'écran et quel chemin il a pris pour y arriver. Une certaine logique apparaît seulement si l'on considère un grand nombre d'événements comme le montre le problème des fentes de Young. C'est à partir de ce constat que des scientifiques comme Bohm, de Broglie, Einstein ont essayé de développer de nouvelles approches

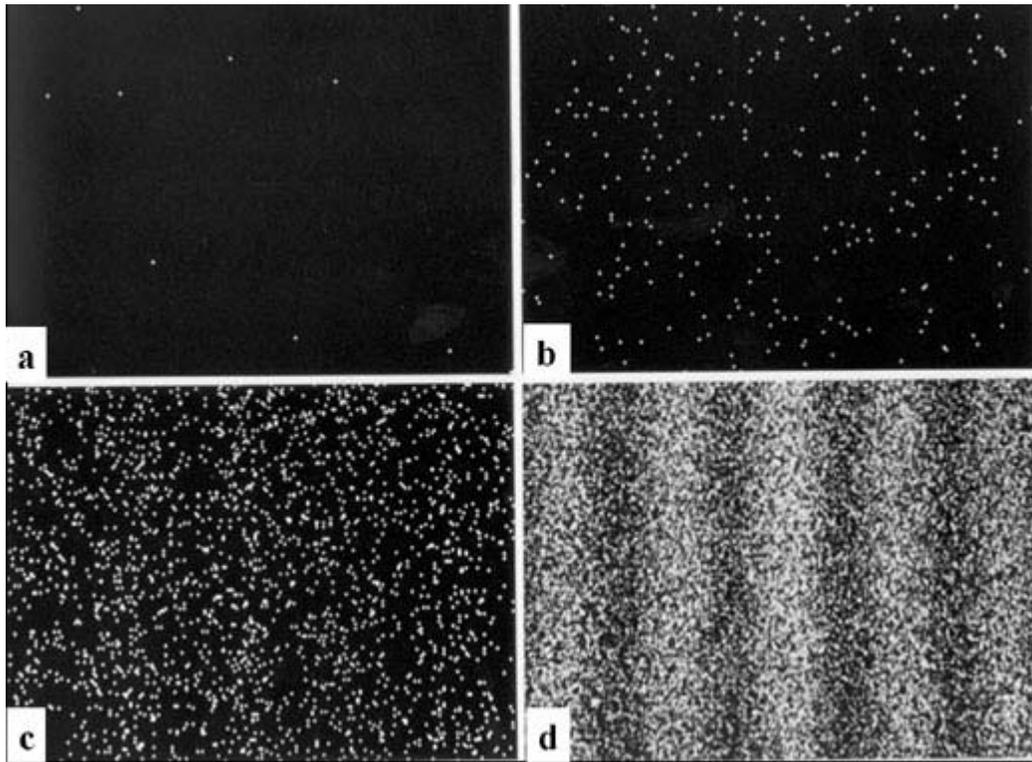


FIG. 1.1 – Fentes de Young

Figure d'interférence obtenue à partir d'électrons individuels envoyés sur une barrière à deux fentes (Expérience des fentes de Young). Les figures a,b,c,d correspondent à des temps croissants.

permettant de résoudre les lacunes de la théorie existante. Leur challenge consista à développer une théorie de systèmes matériels individuels (photons, particules), chacun obéissant à sa propre loi du mouvement et dont le comportement moyen d'un ensemble reproduirait les prédictions statistiques de la mécanique quantique. Les résultats expérimentaux obtenus seraient alors interprétés comme étant le résultat d'une séquence définie par des lois analogues (mais pas identiques), suivie par des systèmes possédant des propriétés qui existent indépendamment de nos observations.

Un des axiomes de la mécanique quantique est que la notion de trajectoire et de point matériel telle que le définit la mécanique classique n'a pas de sens. Entre 1925 et 1927 [3, 4, 5] de Broglie avança l'idée selon laquelle on n'était pas obligé d'introduire la fonction d'onde au lieu d'un point matériel mais plutôt comme coexistant avec celui-ci. Il suggéra que l'on associe à la fonction d'onde un ensemble de parti-

cules identiques seulement différenciées par leur position dans l'espace et distribuées selon le carré de la fonction d'onde $|\psi|^2$. La fonction d'onde a alors un rôle dual : non seulement elle détermine la position des particules, mais elle influence aussi leur position en exerçant une force sur leur trajectoire. La fonction d'onde ψ agit comme une "onde pilote" qui guide les particules vers les régions où ψ est la plus intense. de Broglie présenta ses travaux au congrès Solvay de 1927, ils furent accueillies d'une manière plutôt défavorable sans doute en partie du au fait que Heisenberg venait de découvrir les relations d'incertitude et que les pères fondateurs de cette mécanique quantique avaient renié depuis longtemps la notion de trajectoire. Devant tant de scepticisme de Broglie abandonna ses travaux et proposa même un peu plus tard des arguments contre (1930). Ce n'est que dans les années 1950, et les articles de Bohm [6, 7] que les travaux de de Broglie furent utilisés de nouveau et développés pour aboutir à une nouvelle théorie appelée aujourd'hui théorie de de Broglie-Bohm. Bohm dans ses articles reprend les idées de la théorie de l'onde pilote de de Broglie et les développent pour aboutir à une théorie consistante. Il part du principe que bien que l'interprétation usuelle de la mécanique quantique nous impose d'abandonner la détermination du comportement d'un système individuel, elle n'exclut pas la possibilité d'autres interprétations consistantes qui incluraient des éléments ou paramètres additionnels permettant une description causale et continue de tous les processus, permettant ainsi de ne pas renoncer à une description précise du monde quantique. On appelle couramment ces paramètres additionnels les variables cachées et toutes les théories qui s'y rattachent, théories à variables cachées. Bohm cherche à suggérer une interprétation alternative permettant de concevoir chaque système individuel comme étant dans un état précis, leur évolution temporelle étant déterminé par des lois prédéfinies analogues (mais pas identiques) aux équations de la mécanique classique. Les probabilités seraient alors vues comme un besoin pratique et non comme une manifestation d'un manque de détermination complète dans les propriétés de la matière au niveau quantique.

Comme la théorie proposée par de Broglie dans les années 1920, la théorie développée par Bohm fut mal accueillie par la communauté scientifique. Elle fut quasiment ignorée durant près de 25 ans, et ce n'est finalement qu'à la fin des années 70 et surtout dans les années 80 que la théorie eut un véritable regain d'intérêt motivé par le fait que l'interprétation de la mécanique quantique dite "orthodoxe" restait peu satisfaisante. Bien que la théorie reste méconnue du grand public et même d'une

bonne partie du monde scientifique (elle n'est pas enseignée, ne serait-ce qu'évoquée à l'université), elle connaît cependant un essor important depuis quelques années. Nous allons voir dans le paragraphe suivant les postulats et les équation relatives à cette théorie.

1.2 Théorie de de Broglie-Bohm

1.2.1 Postulats de base

La conviction de Bohm était qu'au delà du fait que la fonction d'onde permettait de rendre compte des résultats statistiques expérimentaux, elle avait avant tout un sens physique pour chaque processus individuel (le comportement de l'électron dans le problème des fentes de Young). C'était même son rôle principal, son sens statistique n'étant finalement qu'une propriété secondaire. C'est sur ce postulat de base que se fonde sa théorie. Il introduit également un ingrédient important qui est la notion de particule dans le sens classique du terme c'est à dire suivant un chemin défini et continu dans l'espace et le temps. Comme toutes les théories, la théorie de Bohm comporte des postulats de base :

- Un système individuel physique est composé d'une onde se propageant dans le temps ainsi qu'une particule se mouvant de manière continue et guidée par la fonction d'onde.
- L'onde est mathématiquement décrite par $\psi(\mathbf{x}, t) = R(\mathbf{x}, t)e^{iS(\mathbf{x}, t)/\hbar}$, une solution de l'équation de Schrödinger.
- Le mouvement de la particule est donnée par la solution $\mathbf{x}(t)$ de l'équation :

$$\dot{\mathbf{x}} = (1/m)\nabla S(\mathbf{x}, t)|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)} \quad (1.1)$$

S correspond à la phase de ψ . Pour résoudre cette équation on a besoin de spécifier la position initiale $\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0$ qui n'est pas contenue dans $\psi(\mathbf{x}, t)$. On obtient alors un ensemble de particules associées à la même onde en faisant varier \mathbf{x}_0 .

Ces trois postulats constituent le fondement de la théorie quantique du mouvement. Mais si l'on veut obtenir les même résultats que la mécanique quantique, nous avons besoin d'un postulat de plus :

- La probabilité qu'une des particules de l'ensemble soit comprise entre les points

\mathbf{x} et $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$ est donnée par :

$$R^2(\mathbf{x}, t)d^3\mathbf{x} \quad (1.2)$$

avec $R^2 = |\psi|^2$

Ce dernier postulat a pour conséquence de sélectionner parmi tous les mouvements possibles de particules, seulement ceux qui sont compatibles avec la distribution initiale $R^2(\mathbf{x}, 0)$.

1.2.2 Les équations du mouvement

La première chose à faire est de reformuler l'équation de Schrödinger en utilisant la forme polaire de la fonction d'onde :

$$\psi = R\cos(S/\hbar) + iR\sin(S/\hbar) = Re^{iS/\hbar} \quad (1.3)$$

Sous cette forme, $R = R(\mathbf{x}, t)$ est une fonction réelle (sa dimension est $L^{-n/2}$ pour un système à n degrés de liberté et L a pour dimension une longueur) représentant l'amplitude de probabilité $R^2 = |\psi|^2$ et $S = S(\mathbf{x}, t)$ est une fonction réelle ayant les dimensions d'une action et représentant la phase de la fonction d'onde. Cette fonction est multivaluée puisqu'elle n'est définie qu'à $2\pi\hbar$ près. Il est bon de noter que lorsque l'on fait cette décomposition sous forme polaire, la phase n'est pas définie dans les régions nodales. En effet lorsque ψ est nulle cela implique nécessairement que $R = 0$ et par conséquent S peut prendre n'importe quelle valeur.

Considérons maintenant l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V(\mathbf{x})\psi \quad (1.4)$$

En introduisant la forme polaire de la fonction d'onde dans Eq. (1.4) et en séparant la partie réelle de la partie imaginaire, on obtient les deux équations suivantes :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\frac{(\nabla S)^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\nabla^2 R}{R} - V \quad (1.5)$$

$$\frac{\partial R}{\partial t} = -\frac{1}{2m}[R\nabla^2 S + 2\nabla R \cdot \nabla S] \quad (1.6)$$

L'équation Eq. (1.5) a un sens très clair, il s'agit de l'équation de Hamilton-Jacobi

avec un terme additionnel :

$$Q(\mathbf{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 R}{R} \quad (1.7)$$

On appelle cette fonction Q , le potentiel quantique. En utilisant cette notation l'équation Eq. (1.5) devient :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\frac{(\nabla S)^2}{2m} - Q - V \quad (1.8)$$

Comme pour l'équation de Hamilton-Jacobi classique on définit à partir du champ de vecteur $\mathbf{p} = \nabla S$, le champ de vitesse $\mathbf{v} = (1/m)\mathbf{p}$ qui définit en chaque point la tangente à une trajectoire possible d'une particule. Les trajectoires sont orthogonales aux surfaces S constantes et peuvent être trouvées en intégrant l'équation différentielle :

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)} = (1/m)\nabla S(\mathbf{x}, t)|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)} \quad (1.9)$$

On appelle l'équation Eq. (1.8), équation de Hamilton-Jacobi quantique en référence à son homologue classique. Cette équation nous montre que les trajectoires ne sont pas seulement influencées par le potentiel classique $V(\mathbf{x}, t)$ mais aussi par un potentiel purement quantique $Q(\mathbf{x}, t)$ qui dépend de la valeur absolue de la fonction d'onde. Une des interprétations du potentiel quantique consiste à le décrire comme un "potentiel d'information". Les particules se meuvent grâce à leur propre énergie, mais sont guidées par Q tout comme un avion en pilote automatique serait dirigé sous l'influence des ondes radars d'énergie beaucoup moins importante que celle de l'avion.

En appliquant l'opérateur ∇ à l'équation de Hamilton-Jacobi Eq. (1.5) et après arrangement, on trouve :

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + (1/m)\nabla S \cdot \nabla\right]\nabla S = -\nabla(V + Q) \quad (1.10)$$

en identifiant $\nabla S/m$ à la vitesse de la particule et en utilisant la dérivée totale :

$$d/dt = \partial/\partial t + \dot{\mathbf{x}} \cdot \nabla \quad (1.11)$$

qui revient à fixer le référentiel sur la particule en mouvement, on aboutit finalement

à l'équation :

$$\frac{d}{dt}(m\dot{\mathbf{x}}) = -\nabla(V + Q)|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)} \quad (1.12)$$

L'équation Eq. (1.12) est la célèbre équation de Newton, pour laquelle la particule est soumise à une force quantique $\mathbf{F}_Q = -\nabla Q$ en plus de la force classique $\mathbf{F}_C = -\nabla V$. Revenons maintenant à l'équation Eq. (1.6). En définissant la densité de probabilité $\rho = R^2$ et en multipliant l'équation par R , on obtient après réarrangement :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \quad (1.13)$$

cette équation est l'équation de continuité ou équation de conservation de la densité qui exprime le fait que la diminution du nombre de particules dans un volume Ω fixe de l'espace est égale au nombre de particules sortant de ce volume par unité de temps. En passant dans le référentiel Lagrangien l'équation de continuité se réécrit :

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (1.14)$$

Les équations Eq. 1.12 et Eq. 1.14 que nous venons de définir sont à la base de la théorie quantique du mouvement. Mais si l'on veut obtenir les mêmes résultats que la mécanique quantique nous devons faire trois nouvelles suppositions :

1. Que la fonction d'onde ψ satisfasse l'équation de Schrödinger.
2. Que la quantité de mouvement de la particule soit donnée par $\mathbf{p} = \nabla S(\mathbf{x})$
3. Que l'on ne contrôle pas (que l'on ne connaît pas) la position précise de la particule, mais que l'on a un ensemble de particules distribuées selon la densité de probabilité $\rho(\mathbf{x}) = |\psi(\mathbf{x})|^2$

1.2.3 Propriétés des trajectoires

Les trajectoires ne peuvent ni se croiser ni se toucher. En effet, bien que la fonction S soit multivaluée, son gradient (∇S) est lui monovalué ce qui signifie qu'il n'y a qu'une seule et unique tangente associée à ∇S et donc une seule trajectoire passant par ce point à un instant t . Une seconde propriété toute aussi importante est que les trajectoires ne peuvent passer à travers les régions nodales (régions où $\psi = 0$). Pour vérifier cela reprenons l'équation Eq. (1.14) :

$$(d/dt)\rho(\mathbf{x}(t), t) = -\rho(\mathbf{x}(t), t)\nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \quad (1.15)$$

en intégrant cette équation on aboutit à :

$$\rho(\mathbf{x}(t), t) = \rho_0(\mathbf{x}_0) e^{-\int_0^t \nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) dt} \quad (1.16)$$

Il vient que si $\rho_0(\mathbf{x}_0)$ est différent de zéro à l'instant initial alors $\rho(\mathbf{x}(t), t)$ sera différent de zéro $\forall t$. La probabilité de trouver la particule étant par définition non nulle, on en déduit qu'effectivement les trajectoires ne peuvent passer à travers les noeuds. Enfin, il est à noter qu'en ces points où la fonction d'onde est nulle, le potentiel quantique est singulier. En effet

$$Q_{R \rightarrow 0} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 R}{R} \longrightarrow \pm\infty \quad (1.17)$$

1.2.4 Analogie hydrodynamique

On peut rapprocher les équations du mouvement quantique des équations de la mécanique des fluides. On doit cette analogie à Madelung [20] qui en 1926 en fit une des premières interprétations de l'équation de Schrödinger. Comme de Broglie et Bohm, Madelung utilise la forme polaire de la fonction d'onde et définit les champs $\rho = R^2$ et $\mathbf{v} = \nabla S/m$ qui satisfont les équations :

$$\partial \mathbf{v} / \partial t + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -(1/m) \nabla (V + Q) \quad (1.18)$$

$$\partial \rho / \partial t + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (1.19)$$

Ces équations sont similaires à celles de l'hydrodynamique classique si l'on identifie $m\rho$ (masse volumique) à la densité d'un fluide évoluant dans l'espace, \mathbf{v} au champ de vitesse du fluide et m à la masse d'une particule du fluide.

1.3 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que la théorie quantique du mouvement était une théorie alternative à la mécanique quantique dite "orthodoxe". Cette théorie développe l'idée que les trajectoires quantiques tout comme les trajectoires classiques suivent un chemin bien défini et continu dans le temps, mais les trajectoires quantiques sont guidées dans l'espace par la fonction d'onde solution de l'équation de

Schrödinger. Ainsi une particule quantique est propagée selon l'équation classique de Newton à laquelle vient s'ajouter une nouvelle force, la force quantique. Finalement, la caractère statistique de la fonction d'onde associée à une particule provient uniquement du manque de connaissance de sa position initiale. Dans les deux chapitres suivants, nous allons décrire différentes méthodes de paquets d'ondes basées sur la mécanique quantique "orthodoxe". Ces méthodes permettent d'effectuer de manière efficace des simulations numériques sur la dynamique de systèmes moléculaires à un ou plusieurs états. Ces méthodes conventionnelles nous permettront de mieux appréhender par la suite les avantages et les inconvénients de la méthode des trajectoires quantiques présentée dans le chapitre 4.

Chapitre 2

Les méthodes de paquets d'ondes

La dynamique réactionnelle traite du mouvement et des réactions entre atomes et molécules. L'étude de ces problèmes nécessite la résolution de l'équation fondamentale de la mécanique quantique : l'équation de Schrödinger (ES). Pour un Hamiltonien ne dépendant pas explicitement du temps l'étude de ces problèmes peut-être effectuée aussi bien grâce à l'ES indépendante du temps que dépendante du temps. En effet les deux approches sont strictement équivalentes et les fonctions d'ondes sont reliées entre elles par une transformation de Fourier entre les domaines de temps et d'énergie [21]. L'avènement de puissants ordinateurs a permis un développement rapide de nouvelles méthodes basées sur ces deux approches [2]. Cependant depuis une dizaine d'années, le développement des méthodes dépendantes du temps (méthodes de paquets d'ondes) s'est intensifié. Outre le fait qu'elles soient plus simples à mettre en oeuvre, elles sont beaucoup plus intuitives que leur homologue. En effet, un paquet d'ondes évoluant dans le temps et l'espace ressemble beaucoup plus à notre vision d'un processus de collision que la solution de l'ES indépendante du temps avec ses conditions aux limites.

Bien que très efficaces, ces méthodes ne permettent pas d'étudier les phénomènes quantiques des systèmes comportant un grand nombre de degrés de liberté. En effet les ressources informatiques nécessaires pour les calculs augmentent de manière exponentielle avec la taille du système : actuellement un calcul quantique exact est limité à 4-6 atomes. C'est ce facteur limitant qui a amené les scientifiques à développer des approximations et en particulier des méthodes semi-classiques qui introduisent des concepts de mécanique classique dans les équations quantiques [22].

Nous allons dans la première partie de ce chapitre présenter plusieurs méthodes de paquets d'ondes. Cela va nous permettre de faire le point sur les différentes manières de propager la fonction d'onde et ainsi mettre en évidence la différence entre ces méthodes, et la méthode des trajectoires quantiques QTM présentée au chapitre 4. Dans la deuxième partie nous exposerons quelques méthodes semi-classiques dont la méthode d'approximation harmonique locale (LHA) [23] que nous avons utilisé dans l'approximation par découplage présentée au chapitre 4.

2.1 Méthodes Quantiques

Les méthodes de paquets d'ondes sont basées sur l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{\mathbf{R}}, t) = H\psi(\vec{\mathbf{R}}, t) \quad (2.1)$$

Lorsque l'Hamiltonien ne dépend pas explicitement du temps, le paquet d'ondes à un instant $t + dt$ est déterminé par la formule :

$$\psi(\vec{\mathbf{R}}, t + dt) = U(t + dt, t)\psi(\vec{\mathbf{R}}, t) \quad (2.2)$$

avec $U(t, t+dt) = e^{-i\hat{H}dt/\hbar}$ l'opérateur d'évolution dans le temps, et $\vec{\mathbf{R}}$ l'ensemble des coordonnées dont dépend la fonction d'onde. La résolution *approchée* de l'équation Eq. (2.2) se décompose en deux tâches distinctes. La première consiste à évaluer l'action de l'opérateur Hamiltonien sur la fonction d'onde, ce qui revient à chercher la représentation spatiale de ψ pour laquelle l'évaluation de l'Hamiltonien sera la meilleure. La seconde consiste à propager la fonction d'onde dans le temps.

2.1.1 Représentation spatiale

Il existe différentes représentations spatiales de la fonction d'onde, nous allons en voir deux. La première consiste à définir la fonction d'onde sur une grille de points dans un intervalle $[x_i, x_f]$, les points étant espacés de $\Delta x = \frac{x_f - x_i}{N}$. A chaque point de la grille correspond une valeur de la fonction d'onde, c'est la représentation de grille.

$$\psi = (\psi(x_1), \dots, \psi(x_f)) \quad (2.3)$$

La seconde représentation consiste à combiner le développement de la fonction d'onde sur une base de fonctions propres et sur une grille de points, c'est la re-

présentation duale.

2.1.1.1 Représentation de grilles

Dans cette représentation, l'action de l'opérateur énergie potentielle $\hat{V}(x)$ sur la fonction d'onde correspond simplement au produit de ψ par $\hat{V}(x)$ aux points x_j de la grille. L'évaluation de l'opérateur énergie cinétique \hat{T} sur la fonction d'onde peut se faire de différentes manières. Nous allons présenter ici la méthode des différences finies.

Méthode des différences finies : A partir du développement en série de Taylor de $\psi(x_{i+1}) = \psi(x_i + \Delta x)$ et de $\psi(x_{i-1}) = \psi(x_i - \Delta x)$ à l'ordre 2 et en combinant les deux développements, on aboutit à l'approximation de la dérivée seconde intervenant dans l'opérateur énergie cinétique \hat{T} :

$$\frac{\partial^2 \psi(x_i)}{\partial x^2} \approx \frac{\psi(x_{i+1}) - 2\psi(x_i) + \psi(x_{i-1}))}{\Delta x^2} + \mathcal{O}(\Delta x^2) \quad (2.4)$$

La relation Eq. (2.4) est appelée relation des différences finies à trois points. La précision peut-être améliorée en utilisant des développements de Taylor à un ordre supérieur, conduisant à des relations de différences finies à n points.

2.1.1.2 Représentation duale

On peut utiliser différentes représentations de la fonction d'onde pour évaluer les différents termes de l'Hamiltonien. Pour cela considérons l'Hamiltonien

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.5)$$

Si la fonction d'onde est développée sur la base $|\phi_n\rangle$ des états propres de \hat{T} , avec les valeurs propres correspondantes E_n , alors l'action de \hat{T} sur la fonction d'onde peut-être évaluée directement :

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle \quad (2.6)$$

$$\langle \phi_n | \hat{T} | \psi \rangle = E_n c_n \quad (2.7)$$

De manière analogue, une représentation de grille discrète basée sur les états de point de grille $|X_n\rangle$ peut-être employée pour évaluer directement l'action du potentiel sur la fonction d'onde

$$|\psi\rangle = \sum_n k_n |X_n\rangle \quad (2.8)$$

$$\langle X_n | \hat{V} | \psi \rangle = V(X_n) k_n \quad (2.9)$$

Si la transformation entre la base et la représentation de grille, *i.e.* la matrice $\langle X_n | \phi_m \rangle$, est connue, alors l'action de l'Hamiltonien peut-être évaluée par passage d'une représentation à une autre :

$$\hat{H} = \sum_n |\phi_n\rangle E_n \langle \phi_n| + \sum_n |X_n\rangle V(X_n) \langle X_n|, \quad (2.10)$$

$$\langle \phi_n | \hat{H} | \psi \rangle = E_n c_n + \sum_m \langle \phi_n | X_m \rangle V(X_m) \left(\sum_j \langle X_m | \phi_j \rangle c_j \right), \quad (2.11)$$

$$\langle X_n | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_m \langle X_n | \phi_m \rangle E_m \left(\sum_j \langle \phi_m | X_j \rangle k_j \right) + V(X_n) k_n \quad (2.12)$$

Pour utiliser cette représentation duale, il faut choisir les deux bases $|\phi_n\rangle$ et $|X_n\rangle$, et la transformation entre les deux bases doit-être spécifiée. Deux méthodes différentes sont souvent utilisées : la méthode DVR (Discrete Variable Representation) et la méthode FFT (Fast Fourier Transform).

DVR Dans la méthode DVR, les fonctions propres $|X_n\rangle$ représentant les points de grille choisis de manière optimale, sont obtenues à partir de la diagonalisation de l'opérateur position dans la base des $|\phi_n\rangle$.

$$x_{mn} = \langle \phi_m | \hat{x} | \phi_m \rangle \quad (2.13)$$

Cette nouvelle base va générer N valeurs propres x_n et vecteurs propres X_n :

$$|X_n\rangle = \sum_m C_{mn} |\phi_m\rangle. \quad (2.14)$$

L'évaluation de l'intégrale de l'opérateur énergie potentielle dans la base des $|\phi_n\rangle$

$$\langle \phi_n | V(x) | \phi_m \rangle = \sum_j \langle \phi_n | \phi_m \rangle = \sum_j \langle \phi_n | X_j \rangle V(X_j) \langle X_j | \phi_m \rangle \quad (2.15)$$

se fait grâce à la connaissance de la matrice de transformation $\langle \phi_n | X_j \rangle$. Si la base des ϕ_n est une base de polynômes $P_n(x)$ orthogonaux multipliée par une fonction de poids, alors l'évaluation de la matrice de transformation se fait grâce à la quadrature de Gauss qui est un algorithme numérique efficace. Des bases typiques employées par la méthode DVR, sont les fonctions propres de l'oscillateur harmonique pour des coordonnées distances (Hermite DVR) et les polynômes de Legendre pour les variables angulaires (Legendre DVR). Pour plus d'information sur la méthode voir les références [24, 2].

Méthode FFT : Alors que l'approche DVR utilise des bases optimisées, l'algorithme FFT joue sur l'efficacité numérique de la transformation entre les deux bases. L'approche FFT emploie une grille de points dans l'espace des coordonnées, espacés de manière équidistante dans l'intervalle $[x_i, x_f]$. Les N points de la grille sont connectés par une transformée de fourier directe à une grille de moments également espacés dans l'intervalle $[p_i, p_i + \frac{2\pi}{\Delta x}]$, où $\Delta x = \frac{x_f - x_i}{N}$ est l'intervalle entre les points de la grille dans l'espace des coordonnées. Ainsi, l'opérateur énergie potentielle est diagonal dans l'espace des coordonnées et l'opérateur énergie cinétique diagonal dans l'espace des moments. La transformation entre la représentation discrète des coordonnées $|X_N\rangle$ et la représentation discrète des moments $|P_m\rangle$ est donnée par :

$$|X_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m=1}^N e^{iP_m X_n} |P_m\rangle \quad (2.16)$$

$$|P_m\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{-iP_m X_n} |X_n\rangle \quad (2.17)$$

Cette transformation est effectuée grâce à un algorithme "Fast Fourier Transform" où FFT. A cause de la représentation de Fourier employée, la fonction d'onde est $[x_f - x_i]$ périodique dans l'espace des coordonnées et $\frac{2\pi}{\Delta}$ périodique dans l'espace des moments. Par conséquent, une bonne description de la fonction d'onde est obtenue si elle tend vers zéro en dehors de l'intervalle $[x_f - x_i]$ et en dehors de $[p_i, p_i + \frac{2\pi}{\Delta}]$ dans l'espace des phases ou alors, elle doit obéir à des relations de périodicité.

2.1.2 Propagation temporelle

Résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps Eq. (2.1) requiert d'évaluer l'action de l'Hamiltonien sur la fonction d'onde, ce que nous venons d'étudier, et d'intégrer l'équation différentielle dans le temps. Pour cela il existe des algorithmes très efficaces que nous allons décrire maintenant.

2.1.2.1 Méthode second-order differencing (SOD)

Cette approximation est basée sur la méthode des différences finies. Pour cela on exprime la fonction d'onde aux temps $t + \Delta t$ et $t - \Delta t$ grâce à un développement en série de Taylor au second ordre de l'opérateur d'évolution :

$$\Psi(\vec{\mathbf{R}}, t + \Delta t) = \left(1 - \frac{i}{\hbar} \hat{H} \Delta t - \frac{1}{2} \hat{H}^2 \Delta t\right) \Psi(\vec{\mathbf{R}}, t) \quad (2.18)$$

$$\Psi(\vec{\mathbf{R}}, t - \Delta t) = \left(1 + \frac{i}{\hbar} \hat{H} \Delta t - \frac{1}{2} \hat{H}^2 \Delta t\right) \Psi(\vec{\mathbf{R}}, t) \quad (2.19)$$

En effectuant la soustraction entre les deux équations, on obtient la fonction d'onde au temps $t + \Delta t$:

$$\Psi(\vec{\mathbf{R}}, t + \Delta t) = \Psi(\vec{\mathbf{R}}, t - \Delta t) - \left(2 \frac{i}{\hbar} \hat{H} \Delta t\right) \Psi(\vec{\mathbf{R}}, t) + \mathcal{O}(\delta t^3) \quad (2.20)$$

Pour démarrer la propagation de l'équation Eq. (2.20), il faut connaître ψ aux temps $t = 0$ et Δt . Pour cela, on peut faire un développement de Taylor au second ordre de l'opérateur d'évolution $U(t + \Delta t) = e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar}$

$$\Psi(\vec{\mathbf{R}}, t + \Delta t) = \left(1 - \frac{i}{\hbar} \hat{H} \Delta t - \frac{1}{2} \frac{\hat{H}^2}{\hbar^2} \Delta t\right) \Psi(\vec{\mathbf{R}}, t) \quad (2.21)$$

La méthode SOD est stable si le pas Δt reste en dessous d'une certaine valeur limite Δt_{max} . Si Δt dépasse cette valeur, la solution devient alors instable.. L'avantage de la méthode SOD est qu'elle est facile à implémenter [2]. C'est la méthode que nous avons utilisé pour comparer nos résultats.

2.1.2.2 Méthode de propagation Split-Operator (SP)

L'algorithme Split-Operator ([2]) utilise de manière explicite la représentation duale de la fonction d'onde (cf Méthode DVR). Reprenons l'Hamiltonien défini par l'équation Eq. (2.5). Celui-ci est séparé en deux parties, chacune étant représentée

dans sa base de fonctions propres.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \sum_n |\phi_n \rangle E_n \langle \phi_n| + \sum_n |X_n \rangle V(X_n) \langle X_n| \quad (2.22)$$

Réécrivons maintenant le propagateur sous une forme symétrique

$$e^{-i\hat{H}\Delta t} = e^{-i\hat{V}\Delta t/2} e^{-i\hat{T}\Delta t} e^{-i\hat{V}\Delta t/2} + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (2.23)$$

En évaluant chaque propagateur dans sa base de fonctions propres, on réécrit l'opérateur d'évolution sous la forme

$$e^{-i\hat{H}\Delta t} = \left(\sum_n |X_n \rangle e^{-iV(X_n)\Delta t/2} \langle X_n| \right) \cdot \left(\sum_n |\phi_n \rangle e^{-iE_n\Delta t} \langle \phi_n| \right) \cdot \left(\sum_n |X_n \rangle e^{-iV(X_n)\Delta t/2} \langle X_n| \right) \quad (2.24)$$

La méthode SP, comme la méthode SOD, fait partie de ce que l'on appelle les propagateurs à temps court. Un des aspects intéressants de cette méthode est sa stabilité numérique.

2.1.2.3 Méthode des polynômes de Chebychev

Un autre algorithme de propagation très largement utilisé est la méthode des polynômes de Chebychev introduite par Tal-Ezer et Kosloff en 1984 [21]. Contrairement aux deux méthodes précédentes qui sont des propagateurs à temps court, ici on a un propagateur global dans le sens où on peut intégrer de 0 à t en un seul pas. Pour cela, l'opérateur d'évolution dans le temps est développé en série de polynômes de Chebychev ϕ_k :

$$e^{\hat{X}} \approx \sum_{k=0}^K a_k \phi_k(\hat{X}) \quad (2.25)$$

avec $\hat{X} = -i\hat{H}dt/(\hbar s)$, où s est un facteur d'échelle dépendant des énergies et les coefficients a_k des nombres complexes.

Les polynômes de Chebychev satisfont la relation de récursion

$$\phi_k(\hat{X}) = 2\hat{X}\phi_{k-1}(\hat{X}) + \phi_{k-2}(\hat{X}) \quad (2.26)$$

les deux premiers polynômes $\phi_0(\hat{X}) = 1$ et $\phi_1(\hat{X}) = \hat{X}$ permettent de démarrer la relation de récurrence.

En insérant Eq. (2.26) dans Eq. (2.2), on obtient l'approximation du paquet d'ondes au temps $t + dt$

$$\psi(t + dt) \approx \sum_{k=0}^K a_k \psi^{(k)}(t + dt) \quad (2.27)$$

où $\psi^{(k)}(t + dt)$ est définie par :

$$\psi^{(k)}(t + dt) = \phi_k(\hat{X})\psi(t) \quad (2.28)$$

les $\psi^{(k)}$ ont la même relation de récurrence que les polynômes de Chebychev à savoir

$$\psi^{(k)}(t + dt) = 2\hat{X}\psi^{(k-1)}(t + dt) + \psi^{(k-2)}(t + dt) \quad (2.29)$$

avec $\psi^{(0)}(t + dt) = \psi(t)$ et $\psi^{(1)}(t + dt) = \hat{X}\psi(t)$.

L'ordre d'expansion K , dépend du pas dt . La méthode de Tal-Ezer et Kosloff ne requiert pas à dt d'être petit, cependant plus dt sera grand et plus l'ordre de K devra être grand. On peut donc comme on l'a dit au début intégrer sur l'intervalle $[0, t]$. Au contraire des deux premières méthodes, la méthode de Chebychev n'est pas directement applicable aux Hamiltoniens dépendant explicitement du temps. Cependant, il est possible de modifier le propagateur de Chebychev afin de le rendre utilisable pour des Hamiltoniens dépendant du temps.

2.1.3 MCTDH

Pour finir nous allons présenter la méthode Hartree multi-configurationnelle dépendante du temps ou MCTDH (Multi Configurational Time-Dependent Hartree) [25, 22]. Contrairement aux autres approches, MCTDH utilise des fonctions de bases (fonctions à une particule) qui sont optimisées dans le temps. Bien que le temps de calcul de l'approche MCTDH augmente de manière importante avec le nombre de degrés liberté, cette approche est cependant bien plus efficace qu'une méthode dite "classique" du fait de l'utilisation de ces fonctions de bases dépendantes du temps. Ainsi MCTDH a permis de calculer le spectre d'absorption de la pyrazine en incluant 24 degrés de liberté [26, 27] ou encore d'étudier la réaction $H + CH_4 \longrightarrow H_2 + CH_3$ avec 12 dimensions.

Dans l'approche MCTDH on écrit la fonction d'onde comme

$$\psi(x_1, \dots, x_f, t) = \sum_{j_1=1}^{n_1} \dots \sum_{j_f=1}^{n_f} A_{j_1 \dots j_f}(t) \cdot \phi_{j_1}^{(1)}(x_1, t) \cdot \dots \cdot \phi_{j_f}^{(f)}(x_f, t) \quad (2.30)$$

avec les coefficients d'expansion $A_{j_1 \dots j_f}(t)$ qui sont dépendants du temps, les fonctions $\phi_{j_k}^{(k)}(x_k, t)$ appelées fonctions à une particule et n_i le nombre de fonctions à une particule pour le mode i . La fonction à une particule est elle-même développée sur une base de fonctions χ_l indépendantes du temps du même type que celles utilisées dans l'approche duale. Ce sont les coefficient $c_{jl}(t)$ qui vont permettre d'optimiser la fonction à une particule qui s'écrit :

$$\phi_j^k(x_k, t) = \sum_{l=1}^{N_k} c_{jl}^{(k)}(t) \cdot \chi_l(x_k) \quad (2.31)$$

L'application du principe variationnel de Dirac-Frenkel $\langle \delta\Psi | i\frac{\partial}{\partial t} - H | \Psi \rangle = 0$ permet d'aboutir à un ensemble d'équations couplées pour les coefficients et pour les fonctions à une particule :

$$i\hbar \dot{A}_{l_1, \dots, l_f}(t) = \sum_{j_1=1}^{n_1} \dots \sum_{j_f=1}^{n_f} \langle \phi_{l_1}^{(1)} \dots \phi_{l_f}^{(f)} | \hat{H} | \phi_{j_1}^{(1)} \dots \phi_{j_f}^{(f)} \rangle \cdot A_{j_1 \dots j_f}(t) \quad (2.32)$$

$$i\hbar \dot{\rho}_n^{(k)}(x_k, t) = (1 - \hat{P}_k) \sum_m \rho_{nm}^{(k)-1} \sum_j \langle \psi_m^{(k)} | \hat{H} | \psi_j^{(k)} \rangle \cdot \phi_j^{(k)}. \quad (2.33)$$

Avec :

$$\hat{P}_k = \sum_j |\phi_j^{(k)} \rangle \langle \phi_j^{(k)}|, \quad (2.34)$$

l'opérateur de projection sur la base des fonctions à une particule,

$$H_{mj}^{(k)}(x_k) = \langle \psi_m^{(k)} | \hat{H} | \psi_j^{(k)} \rangle, \quad (2.35)$$

la matrice ou opérateur de champ moyen agissant uniquement sur la coordonnée x_k , où les fonctions $\psi_j^{(k)}$ sont définies par :

$$\psi_j^{(k)}(x_1, \dots, x_{k-1}, x_{k+1}, \dots, x_f) = \sum_{j_1} \dots \sum_{j_{k-1}} \sum_{j_{k+1}} \dots \sum_{j_f} A_{j_1 \dots j_{k-1} j_{k+1} \dots j_f}(t) \cdot \phi_{j_1}^{(1)}(x_1, t) \cdot \dots \cdot \phi_{j_{k-1}}^{(k-1)}(x_{k-1}, t) \cdot \phi_{j_{k+1}}^{(k+1)}(x_{k+1}, t) \cdot \dots \cdot \phi_{j_f}^{(f)}(x_f, t) \quad (2.36)$$

Enfin, la matrice densité est donnée par :

$$\rho_{ij}^{(k)} = \langle \psi_i^{(k)} | \psi_j^{(k)} \rangle . \quad (2.37)$$

La représentation MCTDH Eq. (2.30) de la fonction d'onde est à comparer à la représentation de la fonction employée par les méthodes de paquet d'ondes standard

$$\psi(x_1, \dots, x_f, t) = \sum_{j_1=1}^{N_1} \dots \sum_{j_f=1}^{N_f} \tilde{A}_{j_1 \dots j_f}(t) \cdot \chi_{j_1}^{(1)}(x_1) \cdot \dots \cdot \chi_{j_f}^{(f)}(x_f) \quad (2.38)$$

Alors que les méthodes standard de paquet d'ondes développent la fonction d'onde sur une base indépendante du temps, l'approche MCTDH emploie une base optimisée de fonctions dépendantes du temps. Par conséquent, le nombre n de fonctions de bases à une particule nécessaire est en générale inférieure à N le nombre de fonctions de base indépendantes du temps. Prenons le cas d'un nombre de fonctions de bases égales pour les f degrés de liberté, dans ce cas l'effort de calcul pour une méthode de paquet d'onde standard est de l'ordre de N^{f+1} . Dans l'approche MCTDH, il y a deux contributions à l'effort de calcul qui augmentent différemment avec la dimension. L'effort numérique provenant des coefficients A qui est proportionnel à n^{f+1} , alors que l'effort numérique provenant des fonctions à une particule est proportionnel à $f \cdot n \cdot N^2$. Pour des systèmes de taille importante c'est la composante n^{f+1} qui est prédominante. Donc que ce soit une méthode de paquet d'ondes standard ou MCTDH, l'effort de calcul augmente de manière exponentielle avec le nombre de degrés de liberté. Cependant, l'approche MCTDH se révèle plus efficace car de manière générale n est beaucoup plus faible que N . Typiquement si N est de l'ordre de 10^2 alors que n est souvent à 10.

2.2 Méthodes Semi-Classiques

Les méthodes mélangeant le monde classique avec le monde quantique qu'on appelle méthodes mixtes quantiques-classiques ou semi-classiques reçoivent un intérêt considérable depuis plus de 70 ans. La raison en est simple, puisque comme nous l'avons déjà dit plus tôt, les calculs quantiques sont très rapidement limités par la taille du système. Outre un gain en temps de calcul, ces méthodes permettent une

meilleure compréhension des processus mises en jeu par l'introduction de propriétés classiques telles que les trajectoires.

2.2.1 Méthode Classical Path

La méthode Classical path est basée sur la méthode Time-Dependent SCF (TD-SCF) [21] qui est une méthode d'approximation purement quantique où l'on considère que la fonction d'onde nucléaire est séparable selon la relation

$$\Phi(R, r; t) = \chi_R(R; t)\chi_r(r; t) \quad (2.39)$$

Pour simplifier le problème, nous définissons une molécule triatomique ABC avec les coordonnées de Jacobi R et r , où R correspond à la distance entre l'atome A et le centre de masse de BC, et r correspond à la distance entre les atomes BC. On définit leur masses réduites M et μ :

$$M = \frac{m_A(m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C} \quad (2.40)$$

$$\mu = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} \quad (2.41)$$

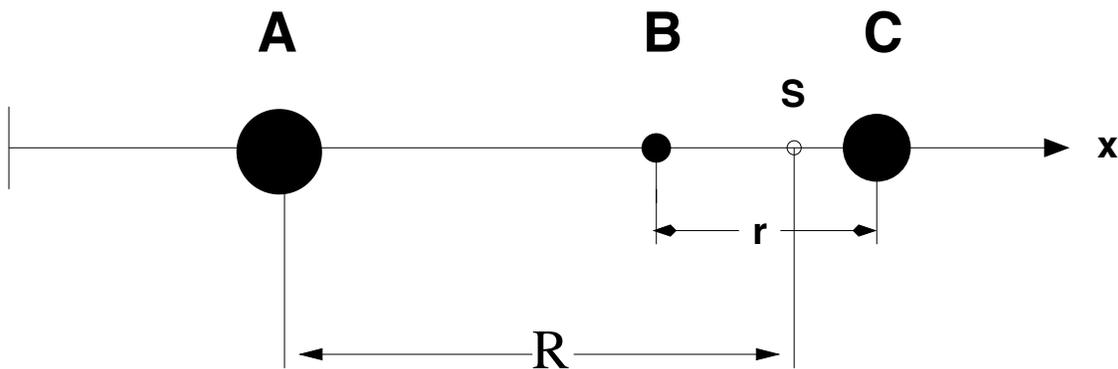


FIG. 2.1 – Molécule triatomique ABC

Les deux fonctions d'ondes χ_R et χ_r étant normalisées. L'Hamiltonien s'écrit

$$\hat{H}(R, r) = \hat{T}_R(R) + \hat{T}_r(r) + V(R, r) \quad (2.42)$$

Réécrivons l'Hamiltonien en définissant de nouvelles quantités

$$\hat{h}_{vib}(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + v_{BC}(r) \quad (2.43)$$

$$V_I(R, r) = V(R, r) - v_{BC}(r) \quad (2.44)$$

Le premier terme décrit la vibration interne de BC, et le second le potentiel d'interaction.

Insérons Eq. (2.39) dans l'équation de Schrödinger dépendante du temps et multiplions par le bra $\langle \chi_R |$, il vient alors

$$i\hbar \frac{\partial \chi_r(r; t)}{\partial t} = \{ \hat{h}_{vib}(r) + \langle \chi_R | \hat{T}_R(R) | \chi_R \rangle + \langle \chi_R | V_I(R, r) | \chi_R \rangle \} \chi_r(r; t) \quad (2.45)$$

Si on considère la coordonnée R comme étant classique, cela revient à remplacer $\langle \chi_R | \hat{T}_R(R) | \chi_R \rangle$ par l'énergie cinétique $\bar{P}_R^2/2m$ avec \bar{P}_R le moment classique associé à la variable R, et remplacer $\langle \chi_R | V_I(R, r) | \chi_R \rangle$ par $V_I(\bar{R}, r)$ avec $\bar{R}(t)$ la position de la particule classique. L'équation Eq. (2.45) se réécrit alors

$$i\hbar \frac{\partial \chi_r(r; t)}{\partial t} = \left\{ \hat{h}_{vib}(r) + \frac{\bar{P}_R^2(t)}{2m} + V_I[\bar{R}, r] \right\} \chi_r(r; t) \quad (2.46)$$

La coordonnée R étant classique, son évolution est déterminée par l'Hamiltonien du chemin classique

$$H_R^{CP}(R; t) = \frac{\bar{P}_R^2(t)}{2m} + \langle \chi_r(t) | \hat{h}_{vib}(r) + V_I(\bar{R}, r) | \chi_r(t) \rangle \quad (2.47)$$

2.2.2 Paquets d'ondes gaussiens

Une approximation semi-classique très intéressante proposée par Heller [23] est l'approximation de paquets d'ondes par des gaussiennes appelée Approximation Harmonique Locale (que l'on nommera LHA). L'idée principale est qu'un paquet d'ondes initialement gaussien restera gaussien s'il est propagé dans un potentiel quadratique. Si lors de la propagation temporelle le paquet d'ondes ne s'étale pas trop (i.e reste localisé) alors une bonne approximation consiste à développer le potentiel en série de Taylor au second ordre autour du centre du paquet d'ondes à chaque instant. Grâce à ce développement, le paquet d'ondes reste gaussien durant la propagation, et les paramètres de cette gaussienne : le centre, la largeur et la phase sont des fonctions

du temps.

Un paquet d'ondes gaussien à un instant t est défini par l'équation

$$\Psi(x, t) = \exp\left\{\frac{i}{\hbar}[\alpha_t(x - x_t)^2 + p_t(x - x_t) + \gamma_t]\right\} \quad (2.48)$$

où les paramètres α_t , γ_t sont des nombres complexes et les paramètres x_t , p_t sont réels.

Le développement du potentiel au second ordre autour du centre du paquet d'ondes s'écrit :

$$V(x, t) \approx V_0 + V_x(x - x_t) + \frac{1}{2}V_{xx}(x - x_t)^2 \quad (2.49)$$

avec $V_0 = V(x_t)$, $V_x = \frac{\partial V}{\partial x}|_{x=x_t}$, etc, et le paramètre x_t représente le centre du paquet d'ondes.

Maintenant si on introduit la fonction d'onde Eq. (2.48) dans l'équation de Schrödinger dépendante du temps Eq. (2.1) et que l'on compare les coefficients de même puissance $(x - x_t)^n$ on aboutit aux relations

$$\dot{x}_t = p_t/m, \quad (2.50)$$

$$\dot{p}_t = -V_x, \quad (2.51)$$

$$\dot{\alpha}_t = -(2/m)\alpha_t^2 - \frac{1}{2}V_{xx}, \quad (2.52)$$

$$\dot{\gamma}_t = i\hbar\alpha_t/m + p_t\dot{x}_t - E \quad (2.53)$$

La propagation du paquet d'ondes se réduit alors à la résolution d'équations différentielles du premier ordre.

Cette approximation semi-classique est très intéressante car d'une part elle est simple à mettre en oeuvre, d'autre part elle nous fournit une image physique du processus étudié du fait de la localisation du paquet d'ondes. Cependant il faut que l'approximation harmonique du potentiel reste valable, ce qui implique notamment que le temps de propagation reste faible et ce qui exclut les phénomènes de réflexion et de résonance. Dans les cas où l'approximation est valable le centre du paquet d'ondes suivra selon le théorème d'Ehrenfest une trajectoire classique.

2.3 Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre différentes méthodes de paquets d'ondes parmi les plus connues, avec d'une part les méthodes utilisées pour traiter tous les degrés de liberté de manière quantique et d'autre part les méthodes semi-classiques qui considèrent que certains degrés de liberté se comportent de manière classique. Cependant nous ne nous sommes jusqu'à présent intéressés qu'aux problèmes à un seul état électronique, alors que dans la nature bien des problèmes physiques font intervenir plusieurs états électroniques couplés entre eux. C'est l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 3

Systemes à plusieurs états électroniques

3.1 Introduction

Une molécule soumise à des collisions ou à un rayonnement électromagnétique peut se retrouver dans des niveaux électroniques excités. Une fois excitée elle peut si l'énergie apportée est suffisante, se dissocier. C'est ce processus de dissociation auquel nous allons nous intéresser tout particulièrement. De manière générale la dissociation d'une molécule fait intervenir plusieurs états électroniques avec une possibilité de transition d'un état vers l'autre. La figure Fig. 3.1 illustre une situation fréquente : un photon excite la molécule initialement dans son état électronique fondamental V_0 vers un état excité V_1 . Une fois dans cet état excité, la molécule se dissocie et peut au cours de cette dissociation transférer une partie de sa densité électronique vers l'état V_2 .

Dans l'étude des phénomènes de dissociation, le choix de la base des états électroniques est un choix crucial. La représentation adiabatique est adaptée aux systèmes pour lesquels le mouvement nucléaire est restreint à une seule surface (approximation de Born-Oppenheimer), et de ce fait ne considère pas les transitions électroniques. Dans les cas où il existe des transitions électroniques, cette représentation n'est pas judicieuse car les termes cinétiques T'_{ij} et T''_{ij} vont prendre des valeurs importantes et de ce fait l'approximation de Born Oppenheimer n'est plus valable. Un autre choix de base est alors la représentation diabatique, qui est obtenue en annulant les termes de couplage cinétique, ceci revient à transférer ces termes dans la partie potentielle

de l'Hamiltonien.

Dans ce chapitre nous allons développer les équations générales pour les systèmes à plusieurs états électroniques et faire le choix de la représentation diabatique. Nous allons ensuite décrire des méthodes spécialement adaptées à ce genre de problème.

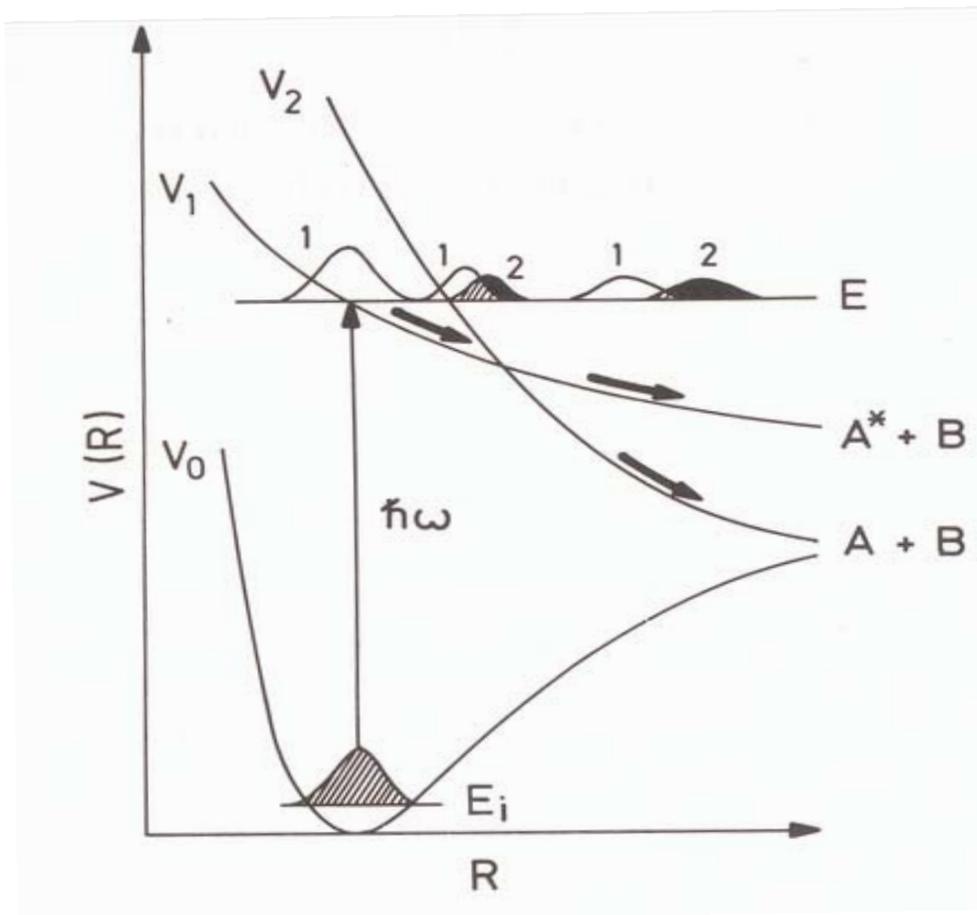


FIG. 3.1 – Exemple de photodissociation faisant intervenir plusieurs états

3.2 Equation de Schrödinger et états électroniques couplés

Pour plus de clarté dans la présentation générale de la théorie, on considère un système diatomique [28], de plus nous ne considérons pas la coordonnée angulaire. L'Hamiltonien s'écrit

$$H = T_R + H_e \quad (3.1)$$

avec T_R l'opérateur énergie cinétique du système

$$T_R = -(\hbar^2/2M)\nabla_R^2 \quad (3.2)$$

M la masse réduite ($M = M_A M_B / (M_A + M_B)$) et R la distance internucléaire. La partie électronique de l'Hamiltonien dans le cas non-relativiste s'écrit

$$H_e = \sum_{i=1}^N \left(-(\hbar^2/2m)\nabla_i^2 - \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} - \frac{Z_B e^2}{r_{iB}} + \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right) + \frac{Z_A Z_B}{R} \quad (3.3)$$

La somme porte sur tous les électrons de masse m . Les paramètres r_{iA} , r_{iB} et r_{ij} sont respectivement les distances entre l'électron i et les noyaux A , B et l'électron j , Z est la charge nucléaire. La première chose que nous allons faire, c'est écrire la fonction d'onde totale comme une somme de produit de fonctions d'ondes électroniques et de fonctions d'ondes nucléaires : c'est la séparation de Born-Oppenheimer.

$$\psi(r, R) = \sum_i \phi_i(r, R) \chi_i(R) \quad (3.4)$$

avec les vecteurs r et R décrivant respectivement l'ensemble des coordonnées électroniques et nucléaires. Jusqu'ici nous n'avons fait aucune approximation, nous avons juste réécrit la fonction d'onde du système, d'autre part le choix de la base est quelconque. On remarquera que la séparation de Born-Oppenheimer a pour effet de faire entrer la coordonnée R dans les fonctions d'ondes électroniques de manière paramétrique. Insérons maintenant la fonction d'onde Eq. (3.4) dans l'équation de Schrödinger indépendante du temps, multiplions à gauche par ϕ_i^* et intégrons sur les coordonnées électroniques, nous aboutissons aux équations couplées pour les fonctions d'ondes nucléaires

$$\left[T_R + T_{ii}'' + V_{ii}(R) - E \right] \chi_i(\mathbf{R}) = - \sum_{j \neq i} \left(V_{ij} + T_{ij}' + T_{ij}'' \right) \chi_j(\mathbf{R}) \quad (3.5)$$

avec

$$V_{jk}(R) = \langle \phi_j | H_e | \phi_k \rangle \quad (3.6)$$

les éléments de matrice de H_e , intégrés sur les variables électroniques. Les éléments T_{ij}' et T_{ij}'' résultent eux de l'action de l'opérateur énergie cinétique nucléaire sur le

produit $\phi_j \chi_j$

$$\langle \phi_i | \nabla_R^2 | \phi_j \rangle \chi_j = (\delta_{ij} \nabla_R^2 \chi_j + 2 \langle \phi_i | \nabla_R | \phi_j \rangle \cdot \nabla_R \chi_j + \langle \phi_i | \nabla_R^2 | \phi_j \rangle \chi_j) \quad (3.7)$$

On définit à partir de l'équation Eq. (3.7) les éléments T'_{ij} et T''_{ij}

$$T'_{ij} = -2(\hbar^2/2M) \langle \phi_i | \nabla_R | \phi_j \rangle \cdot \nabla_R \quad (3.8)$$

$$T''_{ij} = -(\hbar^2/2M) \langle \phi_i | \nabla_R^2 | \phi_j \rangle \quad (3.9)$$

On peut noter dans Eq. (3.8) que l'élément de matrice contient l'opérateur ∇_R qui est de parité impaire. La conséquence de cette parité est que l'élément de matrice diagonal est nul. Pour arriver à l'équation Eq. (3.5), nous n'avons fait aucune approximation. Une approximation importante concerne le rapport de masse M/m entre les noyaux et les électrons. Il peut aller de 2000 pour l'atome d'hydrogène jusqu'à 400000 pour les atomes les plus lourds. Dans ce cas les électrons ont tout le temps de s'adapter au changement de position des noyaux et les éléments T' et T'' (comme nous le verrons plus tard) peuvent-être négligés, c'est l'approximation de Born-Oppenheimer. Dans cette approximation l'équation Eq. (3.5) se réduit à la forme

$$[T_R + V_{ii}^{ad} - E] \chi_i = 0 \quad (3.10)$$

Les états ϕ_i qui diagonalisent l'Hamiltonien électronique sont appelés états adiabatiques.

Il existe cependant des cas où les éléments de matrice T'_{ij} et T''_{ij} sont non nuls et par conséquent l'approximation de Born-Oppenheimer n'est plus valable. Dans ce cas là des surfaces de potentiel vont se retrouver couplées, et un paquet d'ondes initialement sur un état électronique donné peut-être amené à transférer de la densité vers d'autres états. Ces transferts sont dénommés, transitions *non-adiabatiques*. Pour comprendre comment peuvent apparaître ces transitions, considérons deux états adiabatiques ϕ_1 et ϕ_2 . L'élément de matrice T''_{12} s'écrit

$$T''_{12} = -(\hbar^2/2M) \langle \phi_1 | \nabla_R^2 | \phi_2 \rangle \quad (3.11)$$

Cet élément de matrice est homogène à l'inverse d'une longueur au carré que l'on notera δR^2 . Il reflète la variation que peut subir la fonction d'onde ϕ_2 autour du point R. Cet élément de matrice qu'il soit diagonal ou non est généralement négligeable

par rapport à l'élément de matrice T'_{12} . Pour notre système à deux états, T'_{12} s'écrit d'après Eq. (3.8)

$$T'_{12} = -2(\hbar^2/2M) \langle \phi_1 | \nabla_R | \phi_2 \rangle \nabla_R \quad (3.12)$$

L'élément de matrice $\langle \phi_1 | \nabla_R | \phi_2 \rangle$ a la dimension de l'inverse d'une longueur que l'on notera δR . Ce δR représente la distance que le système doit parcourir pour que ϕ_2 subisse un changement appréciable. L'application de $\frac{\partial}{\partial R}$ sur la fonction d'onde nucléaire, nous donne $|\partial\chi/\partial R| \approx p/\hbar$. La condition pour que l'on néglige les transitions entre états adiabatiques est que la perturbation apportée par l'opérateur T'_{12} soit petite devant l'écart d'énergie entre ces états

$$\frac{\hbar v}{\delta R} \ll |E_1 - E_2| \quad (3.13)$$

On peut donc s'attendre à des transitions non-adiabatiques lorsque la vitesse des noyaux est grande (collision à haute énergie) ou bien s'il existe un domaine de R où les surfaces de potentiels sont proches l'une de l'autre ou encore s'il existe un domaine de R où les états ϕ_1 et ϕ_2 varient de manière rapide. Les deux dernières conditions sont remplies lorsque l'on observe par exemple un croisement évité (cf Fig. 3.2).

Dans ces régions très localisées où il va exister des transitions non-adiabatiques, les éléments de matrice T' peuvent varier de manière très rapide et prendre des valeurs importantes, ce qui rend leur calcul difficile. Dans ce cas là il est judicieux de choisir une autre base. Cette base est en générale choisie de manière à rendre le plus petit possible les éléments de matrice T' et T'' , on l'appelle base diabatique. Dans cette nouvelle base, les éléments T' et T'' sont très petits, ce qui a pour effet de rendre l'Hamiltonien électronique non diagonal.

$$V_{ij} = \langle \phi_i | H_e | \phi_j \rangle = \begin{bmatrix} V_{11} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

avec $V_{12} = V_{21}$. Dans cette nouvelle représentation, les deux surfaces diabatiques vont maintenant se croiser en un point R_C et le transfert de densité entre les états est donné par les éléments non diagonaux de l'Hamiltonien électronique.

Pour illustrer ce cas prenons l'exemple du système Na+Cl. Choisissons la repré-

sensation adiabatique, et considérons que le paquet d'ondes est initialement (aux petites distances) dans l'état covalent $Na + Cl$. Si les électrons ont le temps de s'adapter au mouvement des noyaux alors le paquet d'ondes reste sur le même état et le système passe de l'état covalent à l'état ionique $Na^+ + Cl^-$. Si au contraire les électrons n'ont pas le temps de s'adapter au mouvement des noyaux, le système a tendance à conserver le caractère qu'il avait avant d'arriver dans la région critique c'est à dire le caractère covalent, ce qui a pour conséquence des éléments T' et T'' non nuls dans cette région et donc des transitions non-adiabatiques. Maintenant si l'on se place dans la représentation diabatique, le paquet d'ondes initialement dans l'état covalent suit la surface qui définit maintenant l'état covalent aux petites et aux grandes distances. Ce paquet d'ondes subit des transitions vers l'état ionique du fait des éléments non diagonaux de l'Hamiltonien électronique. Les deux représentations sont strictement équivalentes dans le sens où elles décrivent le même phénomène et ne diffèrent que par un changement de base. Cependant il y a un avantage à utiliser la représentation diabatique car les éléments T' et T'' de la représentation adiabatique sont souvent difficiles à évaluer et de plus varient rapidement avec la distance internucléaire ce qui rend la dynamique sur ces surfaces souvent difficile. C'est pourquoi dans le cadre de la méthode des trajectoires quantiques (que nous verrons dans le chapitre suivant) nous choisirons une représentation diabatique.

3.3 Méthodes pour les problèmes à plusieurs états

Nous allons présenter maintenant différentes méthodes couramment utilisées pour l'étude des systèmes à plusieurs états, qui utilisent des représentations adiabatiques ou des représentations diabatiques. Ces méthodes ont recours à des approximations, ce sont donc des méthodes semi-classiques ou mixtes quantiques-classiques. Les méthodes quantiques pour les problèmes à plusieurs états utilisent les méthodes vues au chapitre deux mais adaptées à ces problèmes.

3.3.1 Méthode du Champ Moyen

La méthode du champ moyen se base sur la méthode classical path que nous avons décrite au chapitre précédent. Ici la coordonnée $R(t)$ correspond au chemin classique suivi par le noyau, et r est la coordonnée électronique. La fonction d'onde

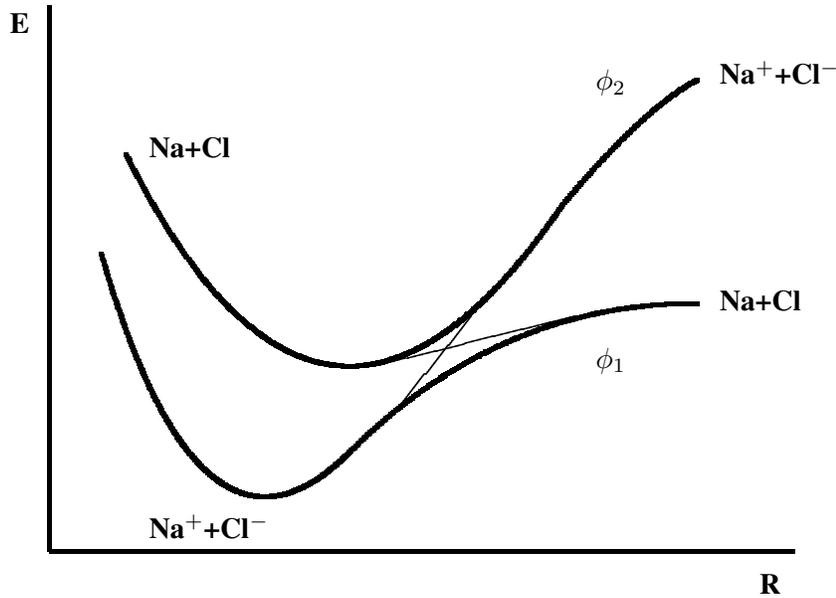


FIG. 3.2 – Croisement évité pour le système Na + Cl

électronique évolue dans le temps en résolvant l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(r, R[t]) = H_{el}(r, R[t]) \Phi(r, R[t]) \quad (3.15)$$

Pour un système à plusieurs états électroniques, la fonction d'onde totale électronique s'écrit comme la combinaison linéaire des états *adiabatiques* (solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps)

$$\Phi(r, R[t]) = \sum_i a_i(t) \phi_i(r, R) \quad (3.16)$$

Insérons cette fonction d'onde dans l'équation Eq. (3.15) en utilisant la relation

$$\langle \phi_i | \partial / \partial t | \phi_j \rangle = \dot{R} \langle \phi_i | \nabla_R | \phi_j \rangle \quad (3.17)$$

avec $\dot{R} = \partial R / \partial t$.

On aboutit à un système d'équations couplées décrivant l'évolution dans le temps des coefficients a_i

$$i\hbar \dot{a}_i = V_{ii} a_i - i\hbar \cdot R \sum_{k \neq i} d_{ik} a_k \quad (3.18)$$

avec

$$d_{jk} = \int dr \phi_j \nabla_R \phi_k \quad (3.19)$$

les éléments de couplage non-adiabatique. L'intégration dans le temps des équations couplées Eq. (3.18) nous fournit les probabilités $|a_i(t)|^2$ que le système soit dans l'état adiabatique i au temps t .

L'évolution de la coordonnée nucléaire R est donnée par l'équation de Newton

$$M \frac{d^2 R}{dt^2} = F(R) \quad (3.20)$$

avec dans le cas d'un système sans couplage non-adiabatique

$$F(R) = -\nabla_R V_{ii}(R) \quad (3.21)$$

Cependant cette équation n'est plus vraie dans le cas où il existe des couplages. Pour pallier ce problème on remplace l'énergie de la surface de potentiel adiabatique par une énergie effective donnée par

$$E^{eff} = \langle \Phi | H_{el} | \Phi \rangle = \sum_i |a_i|^2 V_{ii} \quad (3.22)$$

Par conséquent la molécule évolue maintenant dans un potentiel effectif représenté par une moyenne sur les états adiabatiques (illustré par la figure 3.3) pondérée par les populations $|a_i|^2$ sur ces états. Pour cette raison la méthode est appelée méthode du champ moyen [29, 30] ou méthode d'Ehrenfest.

Regardons maintenant la forme de la force agissant sur le système avec ce nouveau potentiel effectif. Celle-ci est obtenue en utilisant le théorème d'Hellman-Feynman [2]

$$F = - \langle \Phi | \nabla_R H_{el} | \Phi \rangle \quad (3.23)$$

Pour cela développons la relation

$$\nabla_R \langle \phi_i | H_{el} | \phi_j \rangle = \nabla V_{ij} \delta_{ij} \quad (3.24)$$

$$= \langle \nabla \phi_i | H_{el} | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | \nabla H_{el} | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | H_{el} | \nabla \phi_j \rangle \quad (3.25)$$

$$= \langle \phi_i | \nabla H_{el} | \phi_j \rangle + (V_i - V_j) d_{ij} \quad (3.26)$$

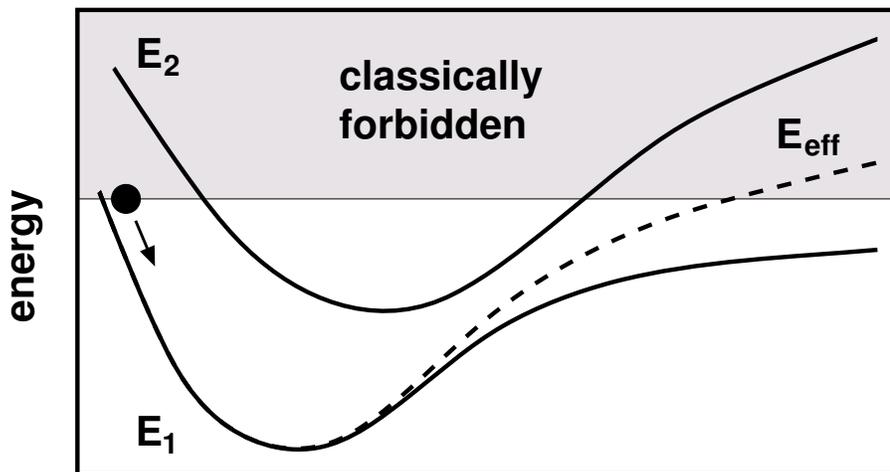


FIG. 3.3 – Croisement évité entre deux surfaces adiabatiques avec le potentiel effective E_{eff} (en pointillé) sur lequel la molécule est propagée.

avec d_{ij} donné par Eq. (3.19).

On obtient après réarrangement

$$\langle \phi_i | \nabla H_{el} | \phi_j \rangle = \nabla V_i \delta_{ij} - (V_i - V_j) d_{ij} \quad (3.27)$$

La force recherchée est alors donnée par

$$F = - \sum_i |a_i|^2 \nabla V_i + \sum_{i,j} (V_j - V_i) d_{ji} \quad (3.28)$$

La force contient deux contributions : la première est simplement une force moyenne des états adiabatiques pondérés par leur population, le second terme prend en compte les transitions non-adiabatiques qu'il peut y avoir entre les états adiabatiques.

La méthode du champ moyen a été appliquée avec succès dans de nombreux problèmes. Cependant son caractère de champ moyen impose certaines limitations. Tout d'abord le fait qu'un système préparé dans un état adiabatique pur soit dans un état mixte en sortant de la région de couplage non-adiabatique, a pour conséquence de faire perdre le caractère adiabatique pur de la fonction d'onde dans la région asymptotique. De plus le fait que le mouvement des noyaux soit décrit par une combinaison d'états adiabatiques n'a rien de physique.

3.3.2 Méthode Trajectory Surface Hopping

La Méthode TSH fournit contrairement à la méthode du champ moyen une image physique très attrayante du processus non-adiabatique dans laquelle le noyau évolue sur une seule surface adiabatique au lieu d'évoluer sur une surface de potentielle effective. Lorsque le noyau rencontre un croisement évité qui donne naissance à des couplages non-adiabatiques, la probabilité de transition $P_{k' \rightarrow k}$ vers une autre surface est calculée et comparée à un nombre aléatoire. Cette comparaison détermine si le noyau "saute" ou non sur l'autre état. Contrairement à la méthode du champ moyen le chemin suivi par le noyau est obtenu à partir des équations de Newton

$$\dot{P} = -\frac{\partial V_k}{\partial R} \quad (3.29)$$

avec V_k la surface de potentielle adiabatique sur laquelle le noyau évolue. Un des points délicat de cette méthode est lié à la conservation d'énergie du système qui nécessite de réajuster le moment du noyau après chaque saut de surface. L'autre point délicat est de définir un bon critère dynamique pour que les trajectoires sautent d'une surface vers une autre. On doit notamment à Tully [31, 22, 30, 29] les travaux sur la méthode TSH et la formulation des "*moindres sauts*" qui minimise le nombre de sauts entre surfaces et que nous allons présenter maintenant.

Nous allons commencer par déduire le critère de moindre saut. Pour cela on considère un ensemble de N trajectoires dont N_i sont dans l'état i à l'instant t

$$N_i(t) = \rho_{ii}(t)N \quad (3.30)$$

où nous avons introduit la notation de la matrice densité

$$\rho_{ij}(t) = c_i^*(t)c_j(t) \quad (3.31)$$

A un temps ultérieur $t' = t + \delta t$ le nombre de trajectoires dans l'état i sera

$$N_i(t') = \rho_{ii}(t')N \quad (3.32)$$

Maintenant, supposons que $N_i(t') < N_i(t)$ ou $\delta N = N_i(t) - N_i(t') > 0$. Le critère de moindre saut stipule que le nombre minimum de transitions pour passer de $N_i(t)$ trajectoires à l'instant t à $N_i(t')$ trajectoires à l'instant t' est donné par δN sauts de l'état i vers tous les autres états et 0 sauts des autres états vers l'état i . Ainsi la

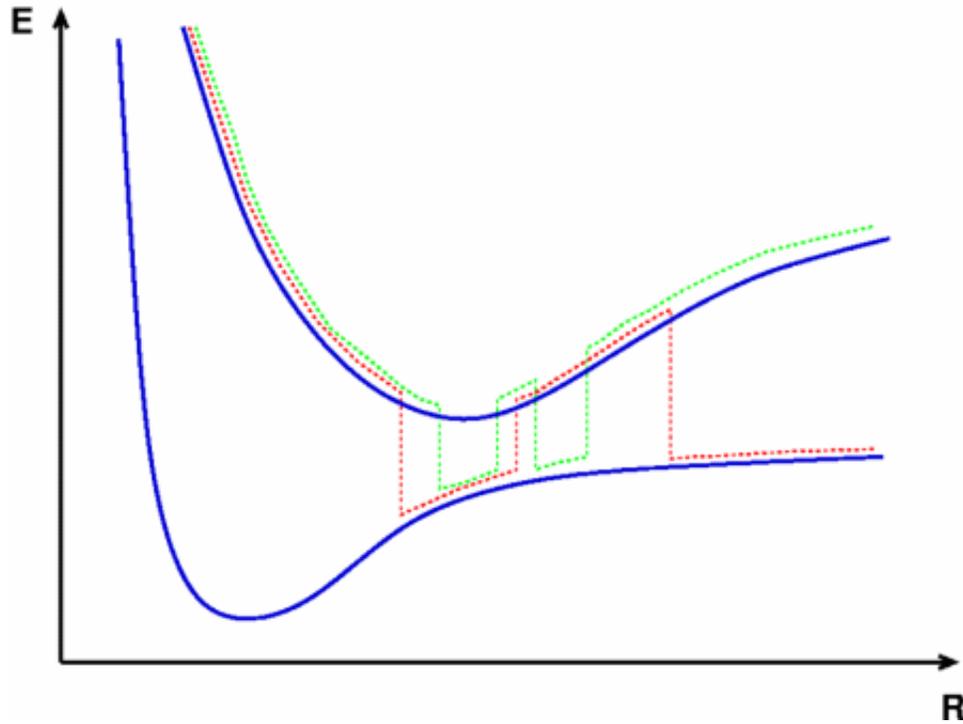


FIG. 3.4 – Sauts de trajectoires selon la méthode TSH

probabilité de transition de l'état i vers n'importe quel autre état durant l'intervalle de temps $[t, t + \delta t]$ est donnée par

$$P_i(t, \delta t) = \frac{\delta N}{N} = \frac{\rho_{ii}(t) - \rho_{ii}(t')}{\rho_{ii}} \approx -\frac{\dot{\rho}_{ii} \delta t}{\rho_{ii}} \quad (3.33)$$

avec la relation

$$\dot{\rho}_{ii} \approx \frac{\rho_{ii}(t') - \rho_{ii}(t)}{\delta t} \quad (3.34)$$

L'équation ci-dessus peut aussi se réécrire

$$\dot{\rho}_{ii} = \frac{d}{dt}(c_i^* c_i) = \dot{c}_i^* c_i + c_i^* \dot{c}_i = 2\text{Re}(c_i^* \dot{c}_i) \quad (3.35)$$

Les coefficients \dot{c}_i sont définis par l'équation Eq. (3.18)

$$\dot{c}_i = -\frac{i}{\hbar} \sum_j c_j (V_i \delta_{ji} - i\hbar R \cdot d_{ij}) \quad (3.36)$$

$$= -\sum_j A_{ij} c_j \quad (3.37)$$

Insérons l'équation Eq. (3.37) dans l'équation Eq. (3.35), on obtient

$$\dot{\rho}_i = -2Re \left(\sum_j \rho_{ij} A_{ij} \right) \quad (3.38)$$

On peut maintenant réécrire la probabilité P_i

$$P_i(t, \delta t) = \frac{2Re \left(\sum_j \rho_{ij} A_{ij} \right) \delta t}{\rho_{ii}} \quad (3.39)$$

La probabilité P_i de sauter de l'état i vers n'importe quel autre état étant par définition la somme des probabilités P_{ij} de sauter de l'état i vers l'état j

$$P_i(t, \delta t) = \sum_j P_{ij}(t, \delta t) \quad (3.40)$$

Il vient alors

$$P_{ij}(t, \delta t) = \frac{2Re(\rho_{ij} A_{ij}) \delta t}{\rho_{ii}} \quad (3.41)$$

La transition de l'état i vers l'état k est alors possible si

$$P_i^{(k)} < \zeta < P_i^{(k+1)} \quad (3.42)$$

où ζ ($0 \leq \zeta \leq 1$) est un nombre aléatoire d'une distribution uniforme et $P_i^{(k)}$ est la somme des probabilités de transition vers les k premiers états

$$P_i^{(k)} = \sum_j^k P_{ij} \quad (3.43)$$

Un des principaux défauts de TSH est que la phase n'est pas prise en compte du fait du traitement classique des noyaux. Cette méthode a été utilisée pour étudier des processus tels que, les transitions électroniques, la prédissociation vibrationnelle [32] ou encore le transfert de proton [33] en solution ou dans les clusters.

3.3.3 Méthode de Spawning

Cette méthode a été développée par Levine et al. [34, 35] pour traiter des problèmes à plusieurs états. L'idée est d'ajouter (spawning en anglais) des fonctions

de base dans les fonctions d'ondes nucléaires dépendantes du temps lorsque cela est nécessaire. C'est le cas lors de transitions non-adiabatiques. Les fonctions de base utilisées sont des gaussiennes "gelées" c'est à dire des gaussiennes dont la largeur ne varie pas, ces gaussiennes sont propagées dans le temps par des trajectoires classiques. La fonction d'onde initiale est développée sur un ensemble de ces fonctions de bases, ce développement permet ainsi de définir les valeurs initiales des positions et des moments des trajectoires qui sont utilisées pour propager le paquet d'ondes. Pour un système à deux états, la fonction d'onde totale est définie par

$$\Psi = \sum_{I=1}^2 C_I(t) \chi_I(\mathbf{R}, t) |I\rangle \quad (3.44)$$

Les fonctions d'ondes nucléaires dépendantes du temps liées à chaque état électronique sont représentées par une combinaison linéaire de gaussiennes pondérées par des fonctions de poids dépendantes du temps

$$\chi_I(\mathbf{R}, t) = \sum_J d_{I,j}(t) \chi_j^I(\mathbf{R}; \bar{\mathbf{R}}_j^I(t), \bar{\mathbf{P}}_j^I(t), \bar{\gamma}_j^I(t), \bar{\alpha}_j^I) \quad (3.45)$$

Dans le cas d'un problème multidimensionnel les fonctions de bases sont juste le produit de gaussiennes à une dimension pour chaque degré de liberté. L'évolution dans le temps des paramètres de chaque gaussienne (chaque trajectoire classique) sont obtenues grâce aux équations de Hamilton, en posant que le paramètre $\bar{\alpha}_j^I$ correspondant à la largeur des gaussiennes est indépendant du temps. L'insertion de la fonction d'onde totale dans l'équation de Schrödinger dépendante du temps nous permet d'aboutir aux équations de propagation pour les coefficients

$$\frac{dD_j^I}{dt} = \frac{d(C_I d_{I,j})}{dt} = -i \sum_{k,l} (\mathbf{S}_{I,I}^{-1})_{j,k} \left\{ (\mathbf{H}_{I,I} - i\dot{\mathbf{S}}_{I,I})_{k,l} D_l^I + \sum_{I \neq I'} (\mathbf{H}_{I,I'})_{k,l} D_l^{I'} \right\} \quad (3.46)$$

avec $\mathbf{S}_{I,I}$ la matrice de recouvrement entre les fonctions de bases gaussiennes sur l'état I

$$(\mathbf{S}_{I,I})_{j,k} \equiv \langle \chi_j^I | \chi_k^I \rangle . \quad (3.47)$$

L'équation Eq. 3.46 montre qu'il existe des termes de couplage à l'intérieur d'un état donné ($I = I'$) et entre les états ($I \neq I'$). Le couplage à l'intérieur d'un état est du

aux éléments de matrice de l'Hamiltonien

$$(\mathbf{H}_{I,I})_{j,k} \equiv \langle \chi_j^I | \hat{H}_{I,I} | \chi_k^I \rangle, \quad (3.48)$$

et à la variation temporelle de la matrice de recouvrement

$$(\dot{\mathbf{S}}_{I,I})_{j,k} \equiv \langle \chi_j^I | \frac{\partial}{\partial t} | \chi_k^I \rangle. \quad (3.49)$$

Le couplage entre états est similaire à Eq. 3.48, mais pour deux états distincts

$$(\mathbf{H}_{I,I'})_{j,k} \equiv \langle \chi_j^I | \hat{H}_{I,I'} | \chi_k^{I'} \rangle \quad (3.50)$$

Dans le cas de la représentation diabatique, $\mathbf{H}_{I,I'} = \mathbf{V}_{I,I'}$. Les équations pour les coefficients sont propagées en même temps que les trajectoires, et permettent donc de faire une correction au traitement classique. Pour déterminer à quel moment l'algorithme doit ajouter des gaussiennes, on définit un critère, celui-ci est donné par un couplage électronique effectif pour chaque fonction de base dans la représentation diabatique

$$H_{I,I'}^{eff}(\mathbf{R}) = \left| \frac{\hat{H}_{I,I'}}{V_{I,I}(\mathbf{R}) - V_{I',I'}(\mathbf{R})} \right| \quad (3.51)$$

Quand ce couplage effectif pour une fonction de base donnée (sur l'état I) excède une valeur seuil déterminée à l'avance, l'algorithme génère une ou plusieurs fonctions de bases sur l'état I' . Évidemment l'algorithme se révèle particulièrement efficace lorsque le couplage non-adiabatique est localisé dans l'espace.

3.3.4 Méthode LHA pour les problèmes à plusieurs états

La méthode d'Approximation Harmonique Locale (que l'on appellera LHA pour Local Harmonic Approximation) proposée par Heller dans les années 70 a été développée dans le but d'étudier les problèmes à un état. L'extension de cette méthode aux problèmes à plusieurs états a été proposée par Metiu et Sawada [36, 37]. Pour décrire les idées principales de cette méthode, il faut partir de la fonction d'onde totale initiale

$$\psi(x, R, t) = G_1(R; t)\Phi_1(x, R; t) + G_2(R; t)\Phi_2(x, R; t) \quad (3.52)$$

avec x et R successivement les coordonnées électroniques et nucléaires, Φ_i les fonctions d'ondes électroniques et G_i les fonctions d'ondes nucléaires que l'on considère gaussiennes et qui sont de la forme de celles utilisées par Heller

$$G_i(R; t) = \exp((i/\hbar) \{ \alpha_i(t)[R - R_i(t)]^2 + P_i[R - R_i] + \gamma_i(t) \}) \quad (3.53)$$

De manière générale le paquet d'ondes initial démarre sur un seul des deux états et ce n'est que lorsque qu'il arrive dans la région du croisement que le paquet d'ondes sur le deuxième état va être généré sous l'effet du couplage H_{12} . Il y a donc plusieurs étapes importantes qui doivent être accomplies. Premièrement générer "correctement" le paquet d'ondes sur le deuxième état, deuxièmement les deux paquets d'ondes vont échanger de la densité ce qui va avoir pour effet de les rendre non-gaussiens. Cependant on peut essayer de garder les paquets d'ondes gaussiens en utilisant la méthode de minimisation d'erreur.

Supposons qu'initialement le paquet d'ondes est dans l'état électronique 2. La méthode d'Heller impose que le nombre de gaussiennes est conservé dans le temps. Pour créer le paquet d'ondes sur l'état 1, il faut donc créer une modification qui va séparer le paquet d'ondes initialement sur l'état 2 en deux paquets d'ondes, un sur l'état 1 et un autre sur l'état 2. Pour arriver à cela, on utilise la solution de l'équation

$$i\hbar \frac{\partial G_1(R, t)}{\partial t} = [T + H_{11}(R)]G_1 + H_{12}G_2 \quad (3.54)$$

dont la solution est donnée par

$$|G_1(t)\rangle = |G_1(t_0)\rangle - (i/\hbar) \times \int_{t_0}^t dt' \exp \left\{ -(i/\hbar)[T + H_{11}](t - t') \right\} \times H_{12}|G_2(t')\rangle \quad (3.55)$$

avec t_0 le dernier temps pour lequel on peut garder $|G_1(t)\rangle = 0$. Lors du pas de temps suivant, on doit créer un nouveau paquet d'ondes $|G_1(t_0 + \tau)\rangle$ dont la forme est déterminée par l'équation Eq. (3.55). En utilisant un pas très petit pour τ on peut remplacer l'intégrale par

$$\tau \exp \{ -(i/\hbar)[T + H_{11}]\tau \} H_{12}|G_2(t_0)\rangle \quad (3.56)$$

et l'opérateur exponentiel par sa limite aux temps courts. Ce qui nous donne finale-

ment

$$G_1(R; t_0 + \tau) = - (i\tau/\hbar)(m/2\pi i\hbar\tau)^{1/2} \\ \times \int dR' \exp\left\{(i/\hbar)[(m/2\tau)(R - R')^2 - H_{11}(R')]\right\} H_{21}(R') G_1(R'; t_0) \quad (3.57)$$

Généralement la fonction $G_1(R; t_0 + \tau)$ n'est pas gaussienne. Cependant comme τ est petit, on peut remplacer $H_{11}(R')$ par son développement au second ordre autour de R' . Si de plus $H_{21}(R')$ et $G_1(R'; t_0)$ sont tous deux gaussiens, alors l'intégrale Eq. (3.57) est analytique et $G_1(R; t_0 + \tau)$ sera gaussienne.

Maintenant que la gaussienne sur l'état 1 est générée, il faut les propager. La propagation de G_1 et G_2 grâce à l'équation Eq. (3.55) ne garde ni G_1 ni G_2 gaussiennes. Pour cette raison il faut utiliser une procédure variationnelle appelée méthode de minimisation de l'erreur (MEM) [36] basée sur le principe variationnel dépendant du temps qui minimise l'intégrale

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} dR \left(-i\hbar \frac{\partial \Psi(R, t)^*}{\partial t} - \hat{H} \Psi(R, t)^* \right) \left(i\hbar \frac{\partial \Psi(R, t)}{\partial t} - \hat{H} \Psi(R, t) \right) \quad (3.58)$$

Pour finir, tout comme la méthode LHA à un état, la méthode proposée par Metiu et Sawada n'est pas restreinte à une seule gaussienne par état. Dans ce cas l'ensemble des paramètres des gaussiennes sont obtenues par la méthode MEM.

3.3.5 Représentation de Liouville, Approche semi-classique

La dynamique d'un système classique ou bien quantique, peut se faire à l'aide de l'équation de Liouville qui décrit l'évolution de la densité dans le temps. Ce rapprochement entre classique et quantique via l'équation de Liouville est à l'origine d'approximations semi-classiques. Nous allons décrire ici l'approche semi-classique de Liouville pour les transitions non-adiabatiques proposée par Donoso et Martens [38]. Pour cela, on considère un système à deux états. L'état du système quantique est décrit à chaque instant par l'opérateur densité $\hat{\rho}(t)$ qui obéit à l'équation de Liouville quantique

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = [\hat{H}, \hat{\rho}(t)] \quad (3.59)$$

Dans le cas de notre système à deux états, l'opérateur densité est une matrice

$$\hat{\rho}(t) = \begin{pmatrix} \hat{\rho}_{11}(t) & \hat{\rho}_{12}(t) \\ \hat{\rho}_{21}(t) & \hat{\rho}_{22}(t) \end{pmatrix} \quad (3.60)$$

L'équation Eq. (3.59) peut alors se réécrire sous la forme d'éléments matriciels

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}_{ij}}{dt} = \sum_{k=1}^2 \hat{H}_{ik} \hat{\rho}_{kj} - \hat{\rho}_{ik} \hat{H}_{kj} \quad (3.61)$$

Une approximation semi-classique consiste à prendre la limite classique $\hbar \rightarrow 0$ de l'équation de Liouville quantique à plusieurs états. Pour cela il faut appliquer le formalisme de Wigner-Moyal [39, 40] qui consiste en une expansion en série de \hbar de l'équation de Liouville ainsi qu'une représentation dans l'espace des phases des opérateurs quantiques. A l'ordre un le produit de deux opérateurs quantiques devient

$$\hat{A}\hat{B} = AB + i\hbar \{A, B\} + \mathcal{O}(\hbar^2) \quad (3.62)$$

Avec $A(q, p)$ et $B(q, p)$ qui sont maintenant fonction des variables classiques de l'espace des phases (q, p) et

$$\{A, B\} = \frac{\partial A}{\partial q} \frac{\partial B}{\partial p} - \frac{\partial B}{\partial q} \frac{\partial A}{\partial p} \quad (3.63)$$

les crochets de poisson des fonctions A et B . Insérons maintenant Eq. (3.62) dans Eq. (3.61). Le résultat obtenu est un ensemble d'équations différentielles pour les fonctions de l'espace des phases semi-classiques correspondant aux éléments de matrice de $\hat{\rho}$

$$\frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} = \hat{\mathcal{L}}_{11} \rho_{11} + \{V, \text{Re} \rho_{12}\} - \frac{2V}{\hbar} \text{Im} \rho_{12} \quad (3.64)$$

$$\frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} = \hat{\mathcal{L}}_{22} \rho_{22} + \{V, \text{Re} \rho_{12}\} + \frac{2V}{\hbar} \text{Im} \rho_{12} \quad (3.65)$$

$$\frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} = (\hat{\mathcal{L}}_0 - i\omega) \rho_{12} + \frac{1}{2} \{V, \rho_{11} + \rho_{22}\} + \frac{iV}{\hbar} (\rho_{11} - \rho_{22}) \quad (3.66)$$

avec $\hat{\mathcal{L}}f = \{H_\mu, f\}$ ($\mu = 0, 11, 22$) l'opérateur de Liouville classique définie en terme de crochet de poisson avec l'Hamiltonien correspondant, $H_0 \equiv H_{12} = \frac{H_{11} + H_{22}}{2}$ l'Hamiltonien moyen apparaissant dans l'équation pour la cohérence électronique

$\rho_{12}(q, p, t)$ et $-i\omega$ un facteur de phase imaginaire donné par la différence entre les potentiels divisé par la constante de Planck.

$$\omega(q) = \frac{V_{11} - V_{22}}{\hbar} \quad (3.67)$$

L'avantage de cette formulation, est qu'au lieu de définir deux ensembles de probabilité de distribution dans l'espace des phases $\rho_{11}(q, p, t)$, $\rho_{22}(q, p, t)$ et d'avoir au cours de la dynamique des sauts entre états, on a maintenant une troisième distribution $\rho_{12}(q, p, t)$ complexe qui représente une description semi-classique de la cohérence électronique entre les états 1 et 2. Le rôle joué par cette nouvelle distribution est de tenir compte des interactions entre les ensembles représentés par $\rho_{11}(q, p, t)$ et $\rho_{22}(q, p, t)$, autrement dit de prendre en compte les transitions non-adiabatiques entre les états. Pour ce qui concerne l'évolution des paramètres q et p des trajectoires, elles sont données par les équations de Hamilton

$$\dot{q}_k^\mu = \frac{\partial H_\mu(q_k^\mu, p_k^\mu)}{\partial p} \quad (3.68)$$

$$\dot{p}_k^\mu = -\frac{\partial H_\mu(q_k^\mu, p_k^\mu)}{\partial q} \quad (3.69)$$

$$(3.70)$$

avec $\mu = 11, 22, 12$ et k l'indice de la trajectoire. Cette partie de l'évolution est purement classique et en l'absence de couplage (i.e $V = 0$) ρ_{11} et ρ_{22} sont indépendants et solutions de l'équation de Liouville classique.

3.4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre, la théorie sur la dynamique de systèmes à plusieurs états couplés et nous avons décrit quelques méthodes semi-classiques pour ce genre de problèmes. Maintenant que nous avons vu toutes les notions nécessaires à une bonne compréhension de la situation nous allons pouvoir introduire la méthode des trajectoires quantiques (QTM : Quantum Trajectories Method) pour les systèmes à un état dans un premier temps puis pour les systèmes à deux états dans un second temps, en utilisant la représentation adiabatique. Enfin nous présenterons une approximation possible à la méthode QTM, l'approximation par découplage.

Chapitre 4

Méthode des trajectoires quantiques et approximations

Nous avons vu au chapitre 1 que l'équation de Schrödinger dépendante du temps peut-être reformulée en deux équations, l'une pour la phase S Eq. (1.5) et l'autre pour la densité ρ Eq. (1.13), et qu'un ensemble de *trajectoires quantiques* est solution de ces équations.

Il est possible d'extraire ces trajectoires quantiques d'un paquet d'ondes obtenu à partir des méthodes de propagation conventionnelles décrites au chapitre 2. On peut alors déduire de ces trajectoires des informations physiques sur le processus étudié ou bien comparer l'évolution des trajectoires quantiques à celles de trajectoires classiques [41]. La démarche adoptée dans cette thèse est différente; elle consiste à propager "en vol" les trajectoires quantiques au moyen des équations Eq. (1.5) et Eq. (1.13). Cette démarche a été introduite à la fin des années 1990 par Rabitz [13] et par Wyatt [14], ce dernier a baptisé sa méthode QTM pour Quantum Trajectory Method. Rappelons que, comme nous l'avons vu au chapitre 1, les équations de QTM ne contiennent aucune approximation et conduisent donc en principe à des résultats identiques à ceux d'autres méthodes de dynamique exacte. On peut alors extraire d'un calcul des grandeurs telles que probabilités de réaction, sections efficaces, etc.

QTM travaille de façon totalement différente des méthodes de paquet d'ondes conventionnelles. L'un de ses avantages est qu'elle propage explicitement la densité et la phase qui sont des grandeurs en général lentement variables dans l'espace, ce qui constitue un avantage par rapport à la propagation de la fonction d'onde qui peut présenter des oscillations très rapides. Un autre avantage de QTM réside dans le choix du référentiel pour propager les trajectoires. Il est judicieux de choisir le

référentiel qui "accompagne" les trajectoires (appelé référentiel Lagrangien). L'effort de calcul est alors limité aux régions de l'espace où la densité est notable. Ceci contraste avec les techniques utilisant une grille fixe, pour lesquelles le calcul a lieu même dans les régions où la densité est nulle (notons qu'il existe des méthodes de grille efficaces comme les méthodes de "mapping" introduites par Kosloff [42] qui permettent d'augmenter le nombre de points de grille dans les régions d'interaction et de les diminuer dans les régions asymptotiques). Le repère Lagrangien constitue en même temps une difficulté pour la méthode QTM. En effet l'ensemble des trajectoires qui évoluent au fur et à mesure que le processus se déroule constitue une grille mobile et déformable, grille sur laquelle QTM doit évaluer les dérivées spatiales nécessaires pour propager les équations Eq. (1.5) et Eq. (1.13). Cette évaluation se fait au moyen d'une technique de moindres carrés adaptée aux grilles mobiles appelée Moving Weighted Least Squares (MWLS) [14]. Le choix du référentiel et de la méthode d'évaluation des dérivées spatiales sont deux points essentiels de la méthode QTM.

Dans ce chapitre nous allons décrire la méthode des trajectoires quantiques telle qu'elle a été proposée par Wyatt [14]. Puis dans le but de simplifier le calcul des dérivées spatiales qui est le problème essentiel de QTM, nous allons y inclure l'approximation harmonique autour du centre du paquet d'ondes (LHA) de Heller [23] qui permet au paquet d'ondes de rester gaussien, ce qui rend les dérivées spatiales analytiques et donc leur calcul immédiat.

Le formalisme est ensuite étendu aux systèmes à deux états électroniques couplés à une dimension puis aux systèmes à deux états couplés à deux dimensions. A la différence des problèmes à un état, les paquets d'ondes vont subir des déformations en raison des transitions électroniques, ceux-ci ne resteront donc pas gaussiens. Pour cette raison, nous allons réécrire la densité comme le produit de deux fonctions ($\rho_i = w_i \times f_i$), une fonction w_i responsable du transfert de densité entre états et une fonction f_i responsable de la propagation des trajectoires sur un état donné. Un traitement perturbatif est appliqué à ces nouvelles fonctions. Pour f_i responsable de la propagation des trajectoires, nous allons négliger les termes responsables du couplage entre états. De cette manière nous allons pouvoir appliquer de nouveau l'approximation harmonique locale. Pour w_i le traitement perturbatif va nous permettre d'établir différents degrés d'approximation. De plus nous allons utiliser une approche statistique facilement généralisable à n degrés de libertés, qui consiste à

distribuer initialement les trajectoires de façon à représenter la densité de probabilité quantique. La densité peut alors être *reconstituée statistiquement* à partir de la position des particules. Il devient ainsi inutile de suivre explicitement la densité attachée à chaque particule (i.e. propager l'équation pour la densité) puisque cette information est contenue dans la distribution des trajectoires. De plus l'utilisation de grilles étant coûteuse en temps de calcul lorsque le nombre de degrés de liberté augmente, il convient d'utiliser des méthodes statistiques de type Monte-Carlo.

4.1 La Méthode des trajectoires quantiques (QTM)

QTM s'articule autour de deux points essentiels : le référentiel Lagrangien et l'algorithme de moindres carrés MWLS

4.1.1 Le référentiel Lagrangien

Reprenons les équations à une dimension Eq. (1.5) et Eq. (1.13) établies au chapitre 1 à partir de la forme polaire de la fonction d'onde $\psi = Re^{(iS/\hbar)}$ ¹ :

$$\frac{\partial S[x(t), t]}{\partial t} = -\frac{[\partial_x S(x(t), t)]^2}{2m} - Q[x(t), t] - V[x(t)] \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial \rho[x(t), t]}{\partial t} = -\partial_x(\rho[x(t), t] v[x(t), t]) \quad (4.2)$$

avec $\partial_x = \partial/\partial x$ la dérivée partielle par rapport à x et Q le potentiel quantique donné par la formule $-(\hbar^2/2m)(\partial_x^2 R/R)$. Il est à noter que S et ρ ont une dépendance temporelle explicite mais aussi implicite par l'intermédiaire de $x(t)$.

Ces équations sont définies dans un référentiel Eulerien c'est à dire un référentiel fixe. Cependant le choix du référentiel n'est pas unique, il est possible de choisir un référentiel quelconque en modifiant la vitesse de la grille (comme nous le verrons au chapitre 6). Il existe toutefois un référentiel intéressant pour nous : le référentiel Lagrangien. Sa particularité est qu'un référentiel est attaché à chaque particule en mouvement, on parle aussi de référentiel "évoluant avec le fluide" (Fig. 4.1). Contrairement à une grille fixe (repère Eulerien), la grille mobile formée par les particules en mouvement dans le référentiel Lagrangien va évoluer de façon inhomogène dans

¹par la suite on ne mentionnera plus explicitement la dépendance spatiale et temporelle dans les équations

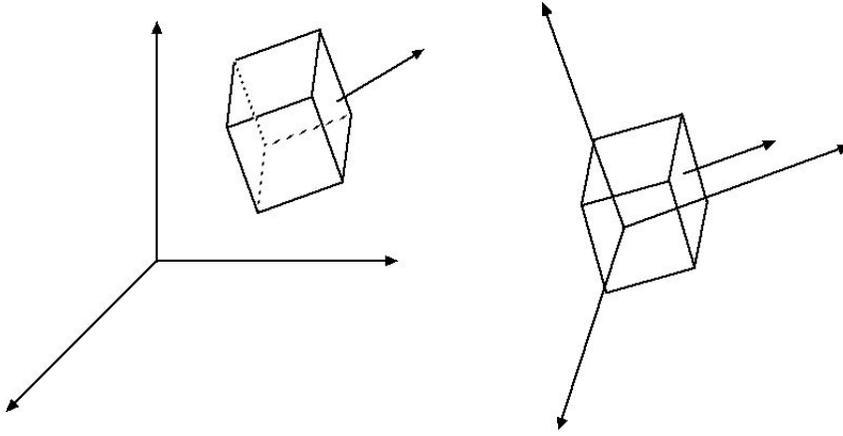


FIG. 4.1 – Représentation schématique d'un élément de fluide quantique dans le référentiel Eulerien à gauche et Lagrangien à droite

l'espace lors de la propagation.

Pour définir les équations dans le référentiel Lagrangien nous avons besoin de la dérivée par rapport au temps associée à ce référentiel, c'est la dérivée totale :

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v \partial_x \quad (4.3)$$

où v la vitesse de la grille est choisie égale à la vitesse des trajectoires $\partial_x S/m = p/m$ (où p est l'impulsion)

En introduisant cette dérivée totale dans les équations et après arrangement, on aboutit à

$$m \frac{dv}{dt} = -\partial_x (V + Q) = f_c + f_q \quad (4.4)$$

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \partial_x v \quad (4.5)$$

L'équation Eq. (4.4) est la célèbre équation de Newton à laquelle vient s'ajouter la force quantique responsable des effets quantiques du système étudié. Cette équation peut également se réécrire

$$\frac{dS}{dt} = \frac{p^2}{2m} - (V + Q) = L_Q \quad (4.6)$$

L_Q est le Lagrangien quantique, par analogie avec le Lagrangien classique qui mesure l'excès d'énergie cinétique par rapport à l'énergie potentielle.

La grille étant mobile, vient s'ajouter aux deux équations précédentes une équation de propagation pour les trajectoires quantiques :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial_x S}{m} \quad (4.7)$$

4.1.2 Algorithme de moindres carrés MWLS

Pour propager les équations différentielles nous avons besoin de calculer les dérivées spatiales $\partial_x Q$, $\partial_x v$ ou $\partial_x S$ ainsi que celle contenue dans Q ($Q = -(\hbar^2/2m)(\partial_x^2 R/R)$). Malheureusement le fait de se placer dans un référentiel Lagrangien nous empêche de calculer ces dérivées spatiales grâce à des méthodes usuelles telles que la méthode des différences finies. En effet le pas Δx séparant les particules étant variable l'utilisation d'un développement en série de Taylor n'est plus possible. L'algorithme MWLS [14] permet de lever la difficulté liée à la déformation de la grille créée par l'ensemble des particules. Cet algorithme tire son origine dans les techniques utilisées par les ingénieurs dans le domaine de la dynamique des fluides [43].

On considère une fonction $f(x)$ supposée sans variation brusque (on se place dans un problème à une dimension) et définie aux points x_i ($i \in 1, \dots, n$) constituant la grille déformée. On cherche à évaluer de manière précise la valeur de f au voisinage d'un point x_m de la grille. Pour cela on définit une base de polynômes $p_j(x - x_m)$ de dimension nb .

$$\tilde{f}(x) \approx \sum_{j=1}^{nb} a_j p_j(x - x_m) \quad (4.8)$$

(\tilde{f} est la fonction approchée de $f(x)$ en un point quelconque proche de x_m).

On peut prendre *a priori* n'importe quelles fonctions de base $p_j(x - x_m)$ susceptible d'approximer correctement la fonction f étudiée. Dans notre cas, la base choisie est une base de monômes $B = \{1, (x - x_m), (x - x_m)^2/2, \dots\}$. Le calcul des coefficients $\{a_j\}$ nous permet de calculer la valeur de $f(x)$ aux alentours du point x_m ainsi que les dérivées. En particulier les dérivées successives au point x_m sont simplement les coefficients $\{a_j\}$ recherchés. Pour déterminer ces coefficients, on choisit parmi les

points de la grille, np points qui sont les plus proches de x_m .

$$\begin{bmatrix} f(x_1) \\ \vdots \\ f(x_k) \\ \vdots \\ f(x_{np}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{j=1}^{nb} a_j p_j(x_1 - x_m) \\ \vdots \\ \sum_{j=1}^{nb} a_j p_j(x_k - x_m) \\ \vdots \\ \sum_{j=1}^{nb} a_j p_j(x_{np} - x_m) \end{bmatrix} \quad (4.9)$$

On aboutit à un système de np équations, avec nb coefficients $\{a_j\}$. Ce système peut-être réécrit sous la forme matricielle $\mathbf{P} \cdot \mathbf{a} = \mathbf{f}$ avec \mathbf{P} la matrice contenant les $p_j(x_k - x_m)$, \mathbf{a} le vecteur contenant les coefficients $\{a_j\}$ à déterminer et \mathbf{f} le vecteur contenant les valeurs $f(x_k)$. Il est à remarquer qu'on n'est pas obligé de prendre exactement le même nombre de points que la taille de la base (nb), on peut très bien prendre $np > nb$, dans ce cas la matrice \mathbf{P} est une matrice rectangulaire et le système d'équation est surdéterminé. Pour obtenir ces coefficients a_j on définit la fonction de mérite χ^2

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^{np} \left[f(x_k) - \sum_{j=1}^{nb} a_j P_j(x_k - x_m) \right]^2 \quad (4.10)$$

C'est la minimisation du χ^2 qu'on appelle méthode des moindres carrés qui nous donnera les coefficients. Pour cela il suffit d'écrire que les dérivées partielles du χ^2 par rapport aux paramètres $(a_1, a_2, \dots, a_{nb})$ s'annulent au minimum, c'est à dire

$$\sum_{k=1}^{np} \left[f(x_k) - \sum_{j=1}^{nb} a_j P_j(x_k - x_m) \right] P_l(x_k - x_m) = 0 \quad (4.11)$$

Sous forme matricielle, cela s'écrit

$$\mathbf{P}^t \mathbf{P} \cdot \mathbf{a} = \mathbf{P}^t \cdot \mathbf{f} \quad (4.12)$$

avec \mathbf{P}^t la matrice transposée de \mathbf{P} .

La méthode des moindres carrés peut encore être améliorée en associant à chaque point x_k un poids w_k de tel manière que le point le plus éloigné du point x_m étudié reçoive le poids le plus faible. Cette fonction de poids est utilisée car lorsqu'on utilise la méthode des moindres carrés, il est raisonnable de penser que les points

les plus proches du point x_m auront plus d'importance que ceux plus éloignés. De plus, si la fonction de poids n'est pas utilisée, l'ajustement va générer de petites oscillations non physiques qui seront augmentées au pas suivant risquant de rendre la propagation instable. Cette fonction de poids est à priori arbitraire, mais on la choisit de préférence gaussienne. L'ajout de la fonction de poids nous amène à réécrire le système à résoudre

$$\mathbf{P}^t \mathbf{W} \mathbf{P} \cdot \mathbf{a} = \mathbf{P}^t \mathbf{W} \cdot \mathbf{f} \quad (4.13)$$

avec \mathbf{W} la matrice diagonale de dimension $(n_p \times n_p)$ qui contient les poids $w_k = \exp[-\alpha(x_k - x_m)^2]$. La recherche des coefficients a_j nécessite alors d'effectuer une inversion de matrice.

que :

Pour éviter les oscillations non physiques résultant de l'approximation à la fonction $f(x)$, on doit choisir un nombre de points np élevé (on peut choisir jusqu'à $np = nb_{traj}$). Dans ce cas le nombre de points est très supérieur à la taille de la base et nous allons obtenir un effet de lissage.

4.1.3 Aspects Pratiques

Nous venons de présenter la méthode des trajectoires quantiques à travers ces deux points essentiels, à savoir l'utilisation du référentiel Lagrangien et l'algorithme MWLS. Mais concrètement comment cela se passe-t-il si l'on souhaite faire un calcul avec cette méthode.

Tout d'abord il faut connaître à l'instant initial les valeurs des différentes quantités propagées à savoir la position des trajectoires x_0 , la densité de probabilité ρ_0 , la phase S_0 et la vitesse v_0 :

- Les trajectoires (x_0)

Elles sont distribuées de manière équidistantes, mais on peut très bien les distribuer d'une autre manière, par exemple de manière statistique (comme nous le verrons à la fin de ce chapitre).

- La densité (ρ_0)

Une fois que les positions sont connues, on peut déterminer les valeurs de la

densité de probabilité initiale qui est en générale une gaussienne normalisée de paramètre de largeur β et de position centrale x_c

$$\rho(t=0) = \left(\frac{\beta^2}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{\beta^2}{\hbar}(x-x_c)^2\right]$$

– La Phase (S_0)

La phase initiale $S_0 = \hbar k x_0$ est déterminée à partir de l'énergie initiale du paquet d'ondes $E = \hbar^2 k^2 / 2m$.

– La vitesse (v_0)

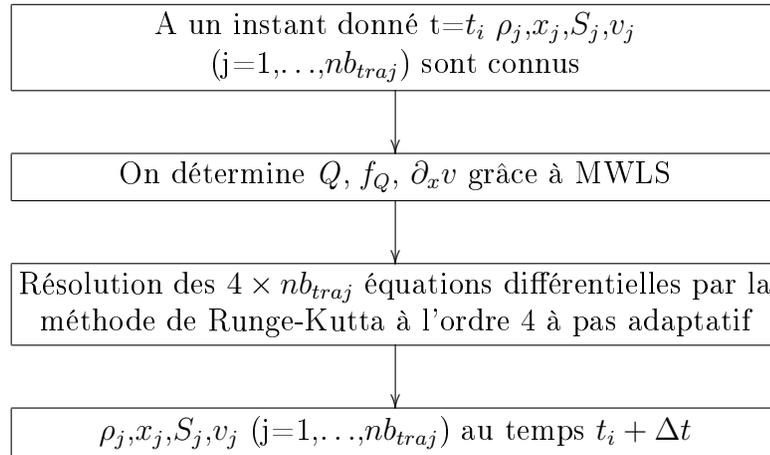
La vitesse initiale $v_0 = \partial_x S_0 / m$ est identique pour toutes les trajectoires, c'est une conséquence de la forme de la phase initiale S_0 .

Une fois toutes ces quantités connues, il nous faut aussi déterminer le potentiel quantique Q , la force quantique f_Q , et le gradient de la vitesse pour chaque trajectoire quantique grâce à l'algorithme MWLS. On choisit en général pour un problème avec 60 trajectoires, un nombre de fonctions de base égal à 3 (nb) et une dizaine de points (np).

Nous pouvons maintenant intégrer le système d'équations couplées pour l'ensemble des trajectoires quantiques. Ce qui représente un total de $4 \times nb_{traj}$ équations à intégrer à chaque pas de temps :

$$\begin{aligned} \frac{dx_i}{dt} &= v_i \\ \frac{d\rho_i}{dt} &= -\rho_i(\partial_x v_i) \\ \frac{dS_i}{dt} &= \frac{p_i^2}{2m} - (V + Q) \\ m \frac{dv_i}{dt} &= f_C + f_Q \end{aligned}$$

Ceci peut-être fait au moyen de n'importe quel algorithme de résolution d'équations différentielles ordinaires aux conditions initiales. Nous utilisons pour notre part la méthode de Runge-Kutta à l'ordre 4 avec un pas adaptatif car c'est une méthode robuste, facile à implémenter et dont la seule connaissance des valeurs initiales suffit pour intégrer l'équation différentielle. La résolution numérique des équations différentielles nous donne les valeurs de ρ , x , S et v à l'instant ultérieur $t_0 + \Delta t$. L'ensemble

FIG. 4.2 – Diagramme de l’algorithme numérique de QTM pour un pas Δt

du processus décrit est ensuite réitéré de façon identique jusqu’à $t = t_{final}$. Le diagramme Fig. 4.2 présente cet algorithme pour un pas Δt . Notons qu’il n’est pas nécessaire de propager la phase. En effet, la connaissance de la phase permet de reconstruire la fonction d’onde $\psi = Re^{iS/\hbar}$ mais la vitesse ($v = \partial_x S/m$) ainsi que le gradient de la vitesse qui apparaissent dans les équations de propagation des positions et de la densité et qui dépendent de la phase peuvent-être obtenus à partir de l’équation newtonienne.

Autre écriture de la densité Une autre manière de propager la densité consiste à l’écrire sous la forme

$$\rho = \exp(2C) \quad (4.14)$$

Dans ce cas, la formule du potentiel quantique est donnée par

$$Q = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 \sqrt{\rho}}{\sqrt{\rho}} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2 C + (\nabla C)^2) \quad (4.15)$$

L’avantage de cette forme est qu’elle ne fait plus intervenir la division par $\sqrt{\rho}$, ce qui *peut* représenter un avantage numérique. En effet lorsque ρ tend vers 0 (ce qui est le cas sur les ailes du paquet d’ondes ainsi que lors de la formation d’interférences), le potentiel quantique tend à diverger, ce qui entraîne des erreurs numériques qui peuvent s’accumuler et rendre le programme instable. Concrètement une mauvaise évaluation de Q entraîne une mauvaise propagation de S , cela se répercute au pas suivant sur les positions et la densité, puis de nouveau sur Q et ainsi de suite jusqu’à

ce que le programme devienne instable. Du point de vue des trajectoires, certaines d'entre elles peuvent être amenées à se croiser alors que cela est interdit. L'utilisation de C permet en partie de régler ce problème car cette fonction a toujours des valeurs plus proches de l'unité que ρ .

4.1.4 Application de QTM à l'effet tunnel

La Méthode QTM proposée par Wyatt a donné d'excellents résultats dans le cadre de l'étude de l'effet tunnel [14, 44, 45], de plus cette approche donne une façon très intuitive de comprendre cet effet purement quantique.

Considérons un paquet d'ondes gaussien que l'on envoie sur une barrière de potentiel avec une énergie cinétique inférieure à la hauteur de cette barrière. A l'instant initial toutes les trajectoires ont la même énergie cinétique, mais juste après leur départ, elles vont acquérir un supplément d'énergie cinétique qui dépend de leur position. Ainsi certaines particules vont acquérir un supplément d'énergie qui va leur permettre de passer non pas *au travers*, mais bien *au dessus* de la barrière. L'origine de ce supplément d'énergie acquis peut-être expliquée en considérant la force quantique pour un paquet d'ondes gaussien évoluant de manière libre (ce qui est le cas lors des premiers instants). En regardant la figure Fig. 4.4, on constate que les particules situées à l'avant du paquet d'ondes ressentent une force quantique positive alors que celles qui sont à l'arrière ressentent une force négative. Ainsi les particules étant à l'avant ($x > x_0$) vont être accélérées et ce d'autant plus qu'elles sont éloignées du centre du paquet d'ondes alors que les particules à l'arrière ($x < x_0$) vont être décélérées.

Mais l'effet du potentiel quantique ne s'arrête pas là. En effet, si on regarde l'énergie potentielle (qui est la somme du potentiel quantique et du potentiel classique) et l'énergie cinétique d'une trajectoire quantique arrivant sur la barrière de potentiel Fig 4.3, on constate que l'effet du potentiel quantique est de diminuer la hauteur de la barrière de potentiel (classique), ce qui permet à la trajectoire de garder une énergie cinétique suffisante pour passer au dessus de la barrière. L'effet du potentiel quantique est donc double, non seulement il donne un supplément d'énergie cinétique aux particules qui sont à l'avant du paquet d'ondes, mais il diminue aussi la hauteur de la barrière de potentiel.

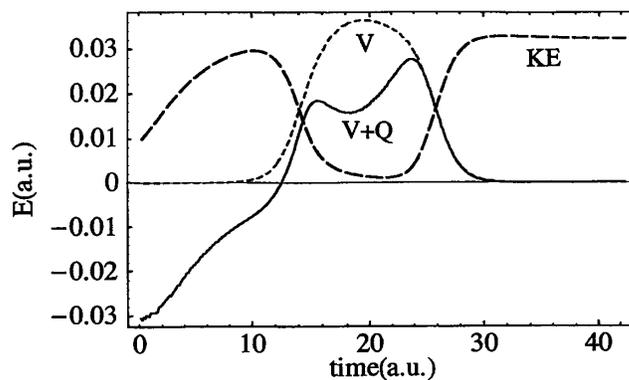


FIG. 4.3 – Évolution de l'énergie cinétique (KE) et de l'énergie potentielle (V+Q) d'une trajectoire en fonction du temps.

4.1.5 Approximation Harmonique Locale (LHA)

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, l'approximation harmonique locale consiste à développer le potentiel de manière quadratique autour du centre du paquet d'ondes, on s'assure ainsi que celui-ci reste gaussien quelquesoit t (si le paquet d'ondes est initialement gaussien), et que la phase reste quadratique. Cette approximation reste relativement bonne lorsque le paquet d'ondes ne s'étale pas trop lors de la propagation temporelle et que le potentiel ne varie pas de manière trop brusque, ce qui sera généralement le cas des problèmes que nous étudierons.

Mais le grand avantage d'utiliser LHA, c'est que les dérivées spatiales sont analytiques, notamment le potentiel quantique est quadratique et la force linéaire (Fig. 4.4). Il suffit donc à chaque instant de trouver les paramètres qui définissent la gaussienne représentant la densité de probabilité ainsi que ceux de la phase pour obtenir directement les dérivées spatiales. Ceci peut-être réalisé à partir d'un fit polynomial quadratique (en prenant le logarithme népérien pour la densité) qui est une méthode d'ajustement extrêmement rapide.

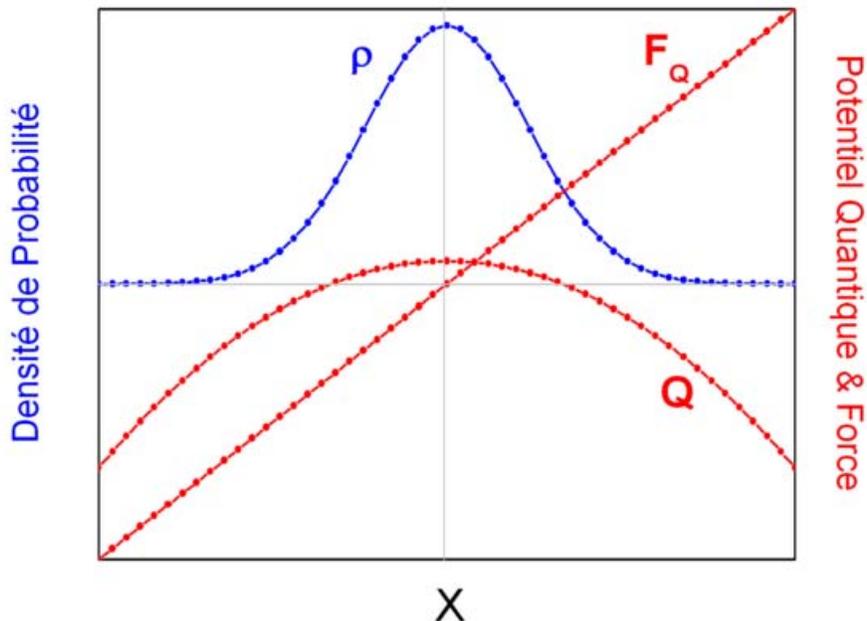


FIG. 4.4 – Formes du potentiel quantique et de la force quantique pour un paquet d’ondes gaussien

4.2 La Méthode QTM pour les systèmes à plusieurs états

4.2.0.1 Équations pour un problème à deux états et une dimension

Maintenant nous allons étendre les équations de QTM à deux états électroniques dans une base diabatique [46, 47] (l’extension à 3 états et plus est possible mais reste à explorer d’un point de vue pratique). Pour cela on définit la fonction d’onde totale

$$\psi(x, t) = \chi_1(x, t)\phi_1(\mathbf{e}; x) + \chi_2(x, t)\phi_2(\mathbf{e}; x) \quad (4.16)$$

où \mathbf{e} représente l’ensemble des coordonnées électroniques et x la coordonnée nucléaire.

Insérons ψ dans l’équation de Schrödinger dépendante du temps et intégrons par

rapport aux coordonnées électroniques, nous obtenons deux équations couplées :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_1(x, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_{11}(x) \right) \chi_1(x, t) + V_{12}(x) \chi_2(x, t) \quad (4.17)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_2(x, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_{22}(x) \right) \chi_2(x, t) + V_{21}(x) \chi_1(x, t) \quad (4.18)$$

avec $V_{12} = V_{21} = \langle \phi_1 | V | \phi_2 \rangle$ le terme nondiagonal de l'Hamiltonien électronique responsable du couplage entre les états (cf. Chap. 3). Les états ϕ_1 et ϕ_2 sont supposés diabatiques de telle sorte que le terme $\langle \phi_1 | \partial / \partial x | \phi_2 \rangle = 0$. La forme polaire de la fonction d'onde nucléaire pour chacun des deux états est donnée par

$$\chi_i(x, t) = R_i \exp(iS_i / \hbar) \quad (4.19)$$

avec $R_i = \rho_i^{\frac{1}{2}}$ et S_i deux fonctions réelles décrivant l'amplitude de probabilité et la phase. On définit de plus la quantité de mouvement

$$p_i(x, t) = \frac{\partial_x S_i}{m} \quad (4.20)$$

Les équations ainsi obtenues après substitution et séparation des parties réelles et imaginaires sont ensuite transformées du repère Eulerien au repère Lagrangien en utilisant la dérivée totale $d/dt = \partial/\partial t + v_i \partial_x$. Nous aboutissons aux équations hydrodynamiques pour les systèmes à deux états dans une base diabatique :

$$\frac{d\rho_1}{dt} = -\rho_1 \partial_x v_1 - \lambda_{12} \quad (4.21)$$

$$\frac{d\rho_2}{dt} = -\rho_2 \partial_x v_2 + \lambda_{21} \quad (4.22)$$

Le premier terme représente l'augmentation ($\partial_x v_i > 0$) ou la diminution ($\partial_x v_i < 0$) de la densité pour une trajectoire quantique sur une surface donnée. Le deuxième terme λ_{12} (avec $\lambda_{12} = \lambda_{21}$) est la variation de densité sur la surface 1 due au couplage V_{12} avec la surface 2 (ou inversement). Autrement dit, lorsqu'une particule arrive dans la région de couplage, elle peut transférer une partie de sa densité qui va être récupérée sur l'autre surface par d'autres trajectoires et vice-versa. Cette variation est donnée par la formule

$$\lambda_{12} = 2 \frac{V_{12}}{\hbar} (\rho_1 \rho_2)^{1/2} \sin \Delta \quad (4.23)$$

avec Δ le déphasage défini par $\Delta = (S_1 - S_2)/\hbar$.

Les équations de Newton sont :

$$\frac{dp_1}{dt} = -\nabla(V_{11} + Q_{11} + Q_{12}) \quad (4.24)$$

$$\frac{dp_2}{dt} = -\nabla(V_{22} + Q_{22} + Q_{21}) \quad (4.25)$$

Le premier terme correspond bien entendu à la force "classique", le second terme à la force quantique dérivant du potentiel quantique, enfin le troisième terme correspond à une force de transition définie par le gradient du potentiel quantique $Q_{12} = V_{12}(\rho_2/\rho_1)^{1/2}\cos\Delta$ et qui satisfait à la relation de symétrie : $\rho_1 Q_{12} = \rho_2 Q_{21}$.

Les équations de propagation de la phase sont :

$$\frac{dS_1}{dt} = (1/2)mv_1^2 - (V_{11} + Q_1 + Q_{12}) \quad (4.26)$$

$$\frac{dS_2}{dt} = (1/2)mv_2^2 - (V_{22} + Q_2 + Q_{21}) \quad (4.27)$$

Contrairement aux problèmes à un seul état où il n'est pas nécessaire de propager les phases, nous sommes obligés de les propager pour les problèmes à deux états car elles interviennent dans les termes λ_{12} et Q_{12} .

Problèmes numériques liés aux systèmes à plusieurs états .

I) Dans un système à deux états, on s'intéresse généralement à la probabilité de produire l'un des deux états à partir d'un *état spécifique*. Dans QTM ceci conduit à une difficulté liée à la présence de la densité ρ_i dans le potentiel quantique non-diagonal Q_{ij} . Si l'on entre dans le système par l'état (1) par exemple, le terme Q_{21} tend à diverger et ceci conduit à des instabilités numériques. Pour éviter cela, il est préférable de commencer le calcul avec une *superposition cohérente* des états (1) et (2). Dans ce cas nous devons effectuer deux calculs avec des superpositions différentes pour ensuite en déduire les probabilités de transitions relatives à des états spécifiques. Nous prendrons un déphasage de π (cf Eq.4.30), mais d'autres choix sont possibles, on peut par exemple choisir le déphasage de manière à annuler le cosinus comme l'a fait Garashchuk [48]).

$$\begin{aligned}\psi^{(+)}(x, e, t = 0) &= G(x; \beta_1, x_{10})e^{ik_1x}\phi_1(e; x) + G(x; \beta_2, x_{20})e^{ik_2x}\phi_2(e; x) \\ &= \psi_1^{(+)}(0)\phi_1 + \psi_2^{(+)}(0)\phi_2\end{aligned}\quad (4.28)$$

$$\begin{aligned}\psi^{(-)}(x, e, t = 0) &= G(x; \beta_1, x_{10})e^{ik_1x}\phi_1(e; x) + G(x; \beta_2, x_{20})e^{i(\pi+k_2x)}\phi_2(e; x) \\ &= \psi_1^{(-)}(0)\phi_1 + \psi_2^{(-)}(0)\phi_2\end{aligned}\quad (4.30)$$

avec $\chi_i(x, 0) = G(x; \beta_i, x_{i0})e^{ik_ix}$ (G est une gaussienne normalisée de paramètre de largeur β_i et centrée en x_{i0}).

Ces deux états initiaux évoluent ensuite vers les fonctions d'ondes $\psi^{(\pm)}(x, e, t)$

$$\psi^{(+)}(x, e, t) = \psi_1^{(+)}(t)\phi_1 + \psi_2^{(+)}(t)\phi_2 \quad (4.32)$$

$$\psi^{(-)}(x, e, t) = \psi_1^{(-)}(t)\phi_1 + \psi_2^{(-)}(t)\phi_2 \quad (4.33)$$

Selon que le calcul a été initié sur l'état 1 ou 2, on peut retrouver les fonctions d'ondes à un instant t sur les états spécifiques 1 et 2 : $\psi_{final}^{initial}$. Si le calcul a été initié sur l'état 1 alors les fonctions d'ondes que l'on recherche sont données par

$$\psi_1^1(t) = \frac{1}{2} \left(\psi_1^{(+)}(t) + \psi_1^{(-)}(t) \right) \quad (4.34)$$

$$\psi_2^1(t) = \frac{1}{2} \left(\psi_2^{(+)}(t) + \psi_2^{(-)}(t) \right) \quad (4.35)$$

Si le calcul a été initié sur l'état 2, on aboutit aux formules :

$$\psi_1^2(t) = \frac{1}{2} \left(\psi_1^{(+)}(t) - \psi_1^{(-)}(t) \right) \quad (4.36)$$

$$\psi_2^2(t) = \frac{1}{2} \left(\psi_2^{(+)}(t) - \psi_2^{(-)}(t) \right) \quad (4.37)$$

On peut alors en déduire la densité de probabilité et la phase à un instant t quelconque. On donne ici leur formule à un instant t quelconque dans le cas d'un calcul

initié sur l'état 1 ($j=1,2$ est l'état final) :

$$R_j^2 = R_j^{(+2)} + R_j^{(-2)} + 2R_j^{(+)} R_j^{(-)} \cos[(S_j^{(+)} - S_j^{(-)})/\hbar] \quad (4.38)$$

$$\frac{S_j}{\hbar} = \arctan \left[\frac{R_j^{(+)} \sin\left(\frac{S_j^{(+)}}{\hbar}\right) + R_j^{(-)} \sin\left(\frac{S_j^{(-)}}{\hbar}\right)}{R_j^{(+)} \cos\left(\frac{S_j^{(+)}}{\hbar}\right) + R_j^{(-)} \cos\left(\frac{S_j^{(-)}}{\hbar}\right)} \right] \quad (4.39)$$

II) Dans le formalisme QTM pour un seul état, on a vu que l'ensemble des trajectoires constitue une grille qui, même si elle est régulièrement espacée au temps $t = 0$, évolue vers une grille déformée à un temps t quelconque. Dans les problèmes à deux états, la grille attachée à l'état (1) va évoluer et se déformer différemment de la grille attachée à l'état (2). Or l'évaluation du transfert de densité λ_{12} (Eq. (4.23)) et du potentiel quantique non-diagonal Q_{12} dans l'équation Eq. 4.21 nécessite la connaissance de la densité ρ_2 et de la phase S_2 sur la grille de l'état (1) (Fig. 4.5). Il est donc nécessaire d'interpoler (extrapoler) ρ_2 et S_2 , ce qui peut-être fait au moyen de MWLS. Bien que cet algorithme soit efficace, il existe toujours de petites erreurs qui peuvent s'accumuler et rendre le programme instable. Ceci est d'autant plus vrai que le terme λ_{12} doit vérifier à chaque instant la relation

$$\lambda_{12} = \lambda_{21} \quad (4.40)$$

pour assurer la conservation de la probabilité totale.

De même pour le potentiel quantique non-diagonal Q_{12} qui est proportionnel à ρ_2/ρ_1 , une mauvaise interpolation dans les régions où ρ_1 est petit entraînera une instabilité numérique. Il convient donc de bien choisir les paramètres de MWLS afin d'obtenir les meilleures interpolations (extrapolations) possibles sans toutefois rendre le temps de calcul rédhibitoire.

4.2.1 Équations pour un problème à deux états et deux dimensions

Nous présentons ici les équations de propagation pour un problème à deux états et deux dimensions. En effet au chapitre 6 nous étudierons le problème de la photo-

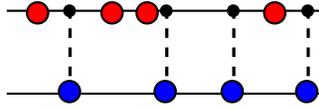


FIG. 4.5 – Représentation schématique d'interpolation de l'état 2 (en rouge) sur l'état 1 (en bleu)

dissociation du iodure de méthyle (ICH_3) qui peut se ramener à un problème de ce type.

L'Hamiltonien pour un système à deux états et deux dimensions s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m_y} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \begin{pmatrix} V_{11}(x, y) & V_{12}(x, y) \\ V_{21}(x, y) & V_{22}(x, y) \end{pmatrix} \quad (4.41)$$

On suppose ici que les coordonnées x et y sont séparables et ne sont donc pas couplées par le terme d'énergie cinétique.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour cet Hamiltonien donne un système de six équations couplées pour chaque trajectoire (notons qu'une trajectoire est couplée aux autres trajectoires du même état, mais aussi à celles de l'autre état). Nous présentons les équations pour l'état 1, les équations pour l'état 2 sont analogues.

– Équations pour les positions

$$\frac{dx_1}{dt} = p_{x1}/m \quad (4.42)$$

$$\frac{dy_1}{dt} = p_{y1}/m \quad (4.43)$$

– Équations pour les impulsions

$$\frac{dp_{x1}}{dt} = f_{C_{x11}} + f_{Q_{x11}} + f_{Q_{x12}} \quad (4.44)$$

$$\frac{dp_{y1}}{dt} = f_{C_{y11}} + f_{Q_{y11}} + f_{Q_{y12}} \quad (4.45)$$

– Équation pour la phase

$$\frac{dS_1}{dt} = \frac{p_{x1}^2}{2m} + \frac{p_{y1}^2}{2m} - V_{11} - Q_{11} - Q_{12} \quad (4.46)$$

– Équation pour la densité

$$\frac{d\rho_1}{dt} = -\rho_1 \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_1 - \lambda_{12} = -\rho_1(\partial_x v x_1 + \partial_y v y_1) - \lambda_{12} \quad (4.47)$$

Avec les potentiels quantiques diagonaux et nondiagonaux définis par :

$$\begin{aligned} Q_{11} &= (-\hbar^2/2m_x)(\partial_x^2 \rho_1^{1/2})/(\rho_1^{1/2}) + (-\hbar^2/2m_y)(\partial_y^2 \rho_1^{1/2})/(\rho_1^{1/2}) \\ Q_{12} &= V_{12}(\frac{\rho_2}{\rho_1})^{1/2} \cos(\Delta) \end{aligned}$$

4.3 Approximation par découplage

Maintenant que nous avons présenté la méthode QTM à un et plusieurs états, il est important de se demander quelles approximations nous pouvons faire. En effet la méthode QTM est une méthode entièrement quantique, par conséquent un calcul prenant en compte un nombre de degrés de liberté élevé va vite se révéler difficile. L'approximation par découplage se base sur plusieurs idées importantes : la première est une réexpression de la densité comme le produit de deux fonctions ($\rho_i = w_i * f_i$), avec la fonction w_i responsable du transfert de densité et la fonction f_i responsable de la propagation des trajectoires sur l'état i . La deuxième est une approche perturbative permettant d'établir plusieurs degrés d'approximations aux fonctions w_i et f_i . La troisième est l'approximation harmonique locale que nous utiliserons pour garder les fonctions f_i gaussiennes Enfin une approche statistique analogue à la méthode Monte-Carlo en mécanique classique est utilisée de façon à permettre d'étendre la méthode à des systèmes ayant un grand nombre de degrés de liberté.

4.3.1 Approche perturbative et découplage (1 dimension)

Nous rappelons tout d'abord les équations de propagation pour un problème à deux états électroniques.

$$\frac{d\rho_i}{dt} = -\rho_i \partial_x v_i - \lambda_{ij} \quad \frac{dS_i}{dt} = (1/2)mv_i^2 - (V_{ii} + Q_{ii} + Q_{ij})$$

avec les termes λ_{ij} et Q_{ij} définis par les équations

$$\lambda_{ij} = 2 \frac{V_{ij}}{\hbar} \cdot (\rho_i \rho_j)^{1/2} \sin [(S_i - S_j)/\hbar] \quad Q_{ij} = V_{ij} (\rho_j / \rho_i)^{1/2} \cos [(S_i - S_j)/\hbar]$$

Faisons l'hypothèse que le terme non diagonal V_{ij} est faible comparé aux termes diagonaux, dans ce cas λ_{ij} et Q_{ij} seront eux-mêmes faibles. On peut donc dans cette hypothèse négliger le terme Q_{ij} responsable du transfert de potentiel quantique entre les états. Cependant on ne peut pas négliger λ_{ij} puisque c'est ce terme qui est responsable du transfert de densité entre les états. Pour tenir compte de ce terme nous allons employer une approche perturbative. Pour commencer nous allons définir les équations du mouvement à l'ordre 0, ce sont les équations que l'on obtient lorsqu'il n'existe pas de couplage entre les états.

$$\frac{d\rho_i^{(0)}}{dt} = -\rho_i^{(0)} \partial_x v_i^{(0)} \quad (4.48)$$

$$\frac{dS_i^{(0)}}{dt} = (1/2m)(v_i^{(0)})^2 - (V_{ii} + Q_{ii}^{(0)}) \quad (4.49)$$

avec $Q_{ii}^{(0)} = -(\hbar^2/2m)(\partial_x^2 \sqrt{\rho_i^{(0)}} / \sqrt{\rho_i^{(0)}})$.

Pour la correction à l'ordre 1, on considère que l'équation à l'ordre 0 pour la phase est suffisante étant donné que l'on a négligé le terme Q_{ij} . Autrement dit, les phases des trajectoires pour un état donné ne sont pas influencées par les trajectoires de l'autre état, tout se passe comme si les états étaient non couplés. Il nous reste alors à définir la correction à l'ordre 1 pour la densité qui va nous permettre de tenir compte du couplage électronique entre les états. Celle-ci est donnée par

$$\frac{d\rho_i^{(1)}}{dt} = \frac{d\rho_i^{(0)}}{dt} - \lambda_{ij} \quad (4.50)$$

Pour faire apparaître de manière plus explicite le transfert de densité, nous allons réécrire la densité comme le produit de deux fonctions. Une fonction que l'on appelle fonction de poids w_i , responsable du transfert de densité et une fonction f_i responsable de l'évolution de la densité sur un état donné (cf Fig. 4.6)

$$\rho_i = w_i \times f_i \quad (4.51)$$

Pour la densité à l'ordre 0 ($\rho_i^{(0)}$), il n'y a pas de transfert de densité, par conséquent

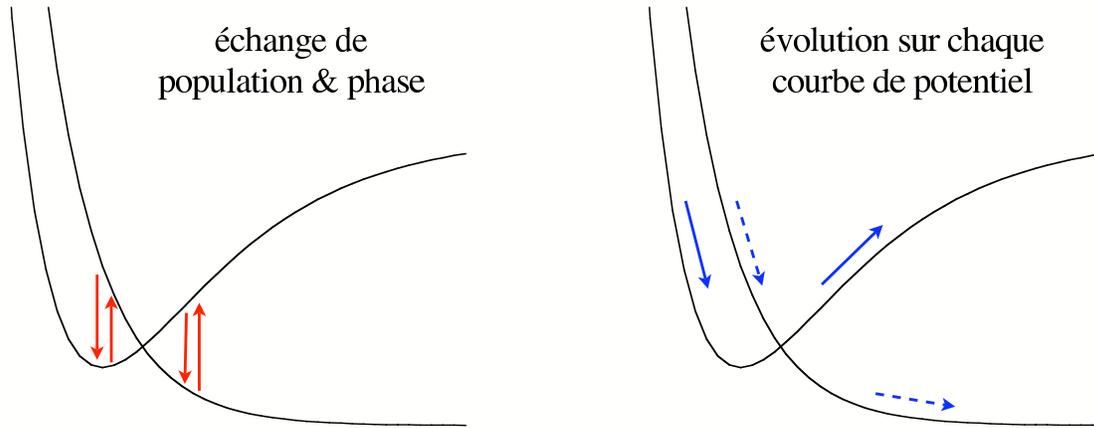


FIG. 4.6 – A gauche, l'échange de densité est déterminé par les fonctions $w_i(t)$ et à droite l'évolution de trajectoires par les fonctions $f_i(t)$

$\rho_i^{(0)}$ est le produit de la fonction de poids à l'ordre 0 (qui est tout simplement la fonction de poids à l'instant initial, cette fonction ne varie pas dans le temps), et de la fonction $f_i^{(0)}$ à l'instant t

$$\rho_i^{(0)}(t) = w_i^{(0)}(t=0) \times f_i^{(0)}(t) \quad (4.52)$$

Comme la fonction de poids est une constante, on va pouvoir réécrire l'équation Eq. (4.48) uniquement en fonction de $f_i^{(0)}$.

$$\frac{df_i^{(0)}}{dt} = -f_i^{(0)} \partial_x v_i^{(0)} \quad (4.53)$$

La densité à l'ordre 1 s'écrit

$$\rho_i^{(1)} = (w_i^{(0)} + w_i^{(1)}) \times f_i^{(0)} \quad (4.54)$$

Notons, que nous pourrions également faire un développement perturbatif sur la fonction $f_i^{(1)}$, cependant comme nous avons négligé le terme Q_{ij} , seul le terme $f_i^{(0)}$ est non nul.

En introduisant cette équation dans Eq. (4.50), on obtient une équation de propa-

gation pour la fonction de poids $w_i^{(1)}$ à l'ordre 1

$$\frac{dw_i^{(1)}}{dt} = -\frac{\lambda_{ij}}{f_1^{(0)}} = -\frac{2}{\hbar} V_{ij} \frac{\sqrt{\rho_i^{(0)} \rho_j^{(0)}}}{f_i^{(0)}} \sin\left[\frac{(S_i^{(0)} - S_j^{(0)})}{\hbar}\right] \quad (4.55)$$

En faisant cette approche perturbative, nous avons réussi à découpler la propagation des trajectoires de la transition électronique. Nous avons donc d'une part les équations de propagation pour les trajectoires, (les trajectoires sont propagées comme si on était dans un problème à un seul état)

<i>Etat1</i>	<i>Etat2</i>
$\frac{dx_1^{(0)}}{dt} = v_1^{(0)}$	$\frac{dx_2^{(0)}}{dt} = v_2^{(0)}$
$\frac{df_1^{(0)}}{dt} = -f_1^{(0)} \partial_x v_1^{(0)}$	$\frac{df_2^{(0)}}{dt} = -f_2^{(0)} \partial_x v_2^{(0)}$
$\frac{dS_1^{(0)}}{dt} = (1/2)m(v_1^{(0)})^2 - (V_{11} + Q_{11}^{(0)})$	$\frac{dS_2^{(0)}}{dt} = (1/2)m(v_2^{(0)})^2 - (V_{22} + Q_{22}^{(0)})$

avec $v_i^{(0)} = \partial_x S_i^{(0)}$.

D'autre part nous avons deux équations responsables du transfert électronique entre les états

<i>Etat1</i>	<i>Etat2</i>
$\frac{dw_1^{(1)}}{dt} = -\frac{2}{\hbar} V_{12} \frac{\sqrt{w_1^{(0)} f_1^{(0)} w_2^{(0)} f_2^{(0)}}}{f_1^{(0)}} \sin(\Delta)$	$\frac{dw_2^{(1)}}{dt} = \frac{2}{\hbar} V_{12} \frac{\sqrt{w_1^{(0)} f_1^{(0)} w_2^{(0)} f_2^{(0)}}}{f_2^{(0)}} \sin(\Delta)$

avec $\Delta = (S_1^{(0)} - S_2^{(0)})/\hbar$.

4.3.2 Approximation harmonique locale LHA

Le découplage nous permet de propager les fonctions $f_i^{(0)}$ indépendamment des transitions. Toutefois le potentiel classique sur lequel sont propagées les trajectoires n'est généralement pas quadratique, ce qui entraîne une déformation des fonctions $f_i^{(0)}$ initialement gaussiennes. Dans le cas où nous voulons garder nos fonctions gaussiennes, il va nous falloir utiliser l'approximation harmonique locale (cf. 2.2.2).

4.3.3 Approche Statistique

A l'instant initial, les particules du fluide quantique sont généralement choisies équidistantes, mais d'autres choix sont possibles. En particulier, il est intéressant de distribuer la position des particules de façon à représenter la densité de probabilité initiale (distribution de Wigner, par exemple). La densité peut alors être reconstituée statistiquement (cf Fig. 4.7) tout au long du calcul à partir de la position des particules. Il devient ainsi inutile de suivre explicitement la densité attachée à chaque particule puisque cette information est contenue dans la distribution des positions. Ce traitement est tout à fait analogue aux méthodes Monte-Carlo utilisées en dynamique classique. Dans le cas particulier où les potentiels classiques sont quadratiques, les fonctions $f_i^{(0)}$ restent gaussiennes, et leur estimation se fait de manière simple à partir de la moyenne et de la variance.

$$f_i^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.56)$$

avec \bar{x} la position moyenne des trajectoires et σ l'écart-type

$$\bar{x} = \frac{1}{nb_{traj}} \sum_{i=1}^{nb_{traj}} x_i \quad (4.57)$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{nb_{traj} - 1} \sum_{i=1}^{nb_{traj}} (x_i - \bar{x})^2 \quad (4.58)$$

La détermination de ces deux paramètres permet à chaque instant de reconstruire les fonctions $f_i^{(0)}$.

4.4 Conclusion

Nous avons exposé dans ce chapitre la méthode des trajectoires quantiques QTM de Wyatt, puis son extension aux systèmes à deux états électroniques couplés

La méthode des trajectoires quantiques, est une méthode originale car c'est une méthode entièrement quantique qui utilise la notion de trajectoire d'ordinaire réservée aux méthodes classiques voir semi-classiques. De plus, lors des transitions électroniques, il n'y a pas de sauts de trajectoires contrairement à TSH. En effet, on définit au départ un ensemble de trajectoires sur chacune des surfaces et ces trajectoires restent du début à la fin sur leur surface d'origine, c'est le terme de transfert

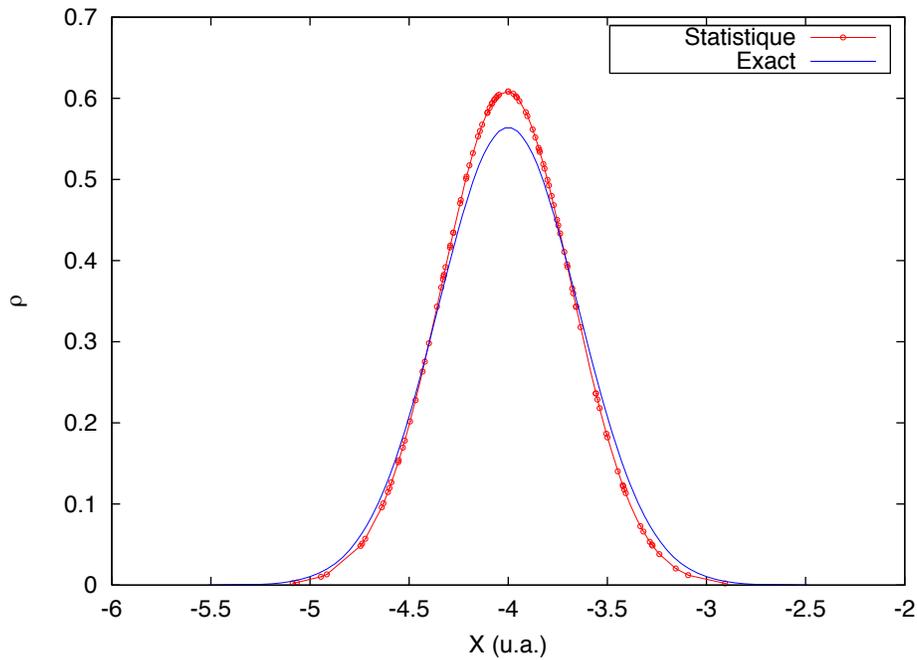


FIG. 4.7 – Reconstruction d’une gaussienne obtenue à partir d’une distribution statistique de 100 trajectoires (représentés par les points), comparé à la gaussienne exacte.

de densité λ_{ij} qui va rendre compte des transitions existant entre les deux états. Enfin, les trajectoires ne sont pas indépendantes, elles sont reliées entre elles par le potentiel quantique et le terme de transition λ_{ij} .

A partir de cette méthode exacte, nous avons développé la méthode d’approximation par découplage (MAD). Elle repose sur une approche perturbative et le découplage entre la propagation des trajectoires et les transitions électroniques ($\rho_i = w_i \times f_i$). Cela nous permet d’appliquer l’approximation harmonique autour du centre du paquet d’ondes (LHA), qui nous assure que les fonctions f_i restent gaussiennes et que les phases restent quadratiques. Enfin l’utilisation de la statistique des trajectoires simplifie l’évaluation des gaussiennes f_i et devrait dans l’avenir permettre d’étendre cette méthode à plusieurs dimensions.

Dans le chapitre suivant nous allons tester notre méthode et comparer nos résultats avec ceux d’autres méthodes.

Chapitre 5

Applications

5.1 Introduction

Nous avons vu que la méthode des trajectoires quantiques de Wyatt était une méthode séduisante. Cependant, les dérivées spatiales nécessaires à l'évaluation des forces quantiques sont difficiles à calculer surtout au voisinage d'un noeud de la fonction d'onde. Pour résoudre cette difficulté, des améliorations à QTM ont été proposées comme par exemple l'utilisation de grilles adaptatives où l'ajout de fonctions lorsqu'un noeud se forme ([15, 16, 17]). Dans les problèmes à deux états, les choses se compliquent encore car non seulement il existe une inter-dépendance des trajectoires des deux états, mais de plus les grilles mobiles n'évoluent pas à la même vitesse, ce qui nécessite l'interpolation (extrapolation) des quantités d'un état donné sur l'autre état. Ces difficultés rendent un calcul avec QTM à plusieurs degrés de liberté peu réalisable. C'est pour cette raison que nous avons développé la méthode d'approximation par découplage. Cette méthode fait des approximations qui facilitent la propagation des trajectoires tout en conservant les qualités de QTM à savoir la propagation de la densité et de la phase sur une grille mobile.

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit le formalisme de MAD, dans lequel apparaissent les fonctions de poids. Nous avons décrit les équations de propagation pour les poids dans le cas d'une perturbation à l'ordre 1. Pour un état i cette équation s'écrit :

$$\frac{dw_i^{(1)}(t)}{dt} = -\frac{2}{\hbar}V_{12}\sqrt{\frac{f_j^{(0)}(t)}{f_i^{(0)}(t)}}\sqrt{w_i(t=0)w_j(t=0)}\sin(\Delta) \quad (5.1)$$

où les fonctions $w_i(t=0)$ qui apparaissent dans l'équation Eq. 5.1 sont les fonctions

de poids à l'instant initial. Cette approximation à l'ordre 1 est cependant un peu "brutale". En effet dans le cas où les variations de poids sont importantes, l'erreur risque d'être importante. Pour minimiser cette erreur nous pouvons utiliser les probabilités de l'état 1 et 2 à l'instant t . Dans le formalisme de MAD, la probabilité d'un état est simplement la moyenne statistique ($P_i(t) = \sum_{i=1}^n w_i/n$) des poids de cette état. L'équation Eq. 5.1 se réécrit alors

$$\frac{dw_i^{(1)}(t)}{dt} = -\frac{2}{\hbar}V_{12}\sqrt{\frac{f_j^{(0)}(t)}{f_i^{(0)}(t)}}\sqrt{P_i(t)P_j(t)}\sin(\Delta) \quad (5.2)$$

On appellera par la suite cette approximation MAD moyen.

Si nous voulons maintenant tenir compte de tous les ordre perturbatifs, les fonctions de poids utilisées dans les équations de propagation seront celles calculées au temps t .

$$\frac{dw_i}{dt} = -\frac{2}{\hbar}V_{12}\sqrt{\frac{f_j^{(0)}}{f_i^{(0)}}}\sqrt{w_i(t)w_j(t)}\sin(\Delta) \quad (5.3)$$

On appellera cette approximation MAD exacte.

Nous allons comparer les résultats obtenus par ces trois degrés d'approximation à une méthode exacte décrite au chapitre 2. Il s'agit de la méthode des différences finies à l'ordre 2 aussi bien pour l'évaluation de l'Hamiltonien que pour la propagation temporelle. Quatre problèmes seront étudiés dont deux systèmes modèles, le premier ayant été proposé par Wyatt pour illustrer la méthode QTM à deux états, le second proposé par Martens pour illustrer sa méthode semi-classique basée sur l'équation de Liouville. Le troisième est un problème où le couplage est dépendant du temps. Ce problème sera étudié plus en détail au chapitre 6. Enfin nous étudierons la photodissociation du iodure de méthyle (ICH_3) qui peut se ramener à un système à deux dimensions et deux états.

5.2 Problème de Wyatt

5.2.1 Présentation du problème

Ce premier problème a été proposé par Wyatt [46, 47] pour réaliser le premier calcul QTM à deux états. Il s'agit d'un système modèle constitué d'un potentiel constant couplé avec une marche de pente attractive Fig. 5.1. Le couplage V_{ij} entre

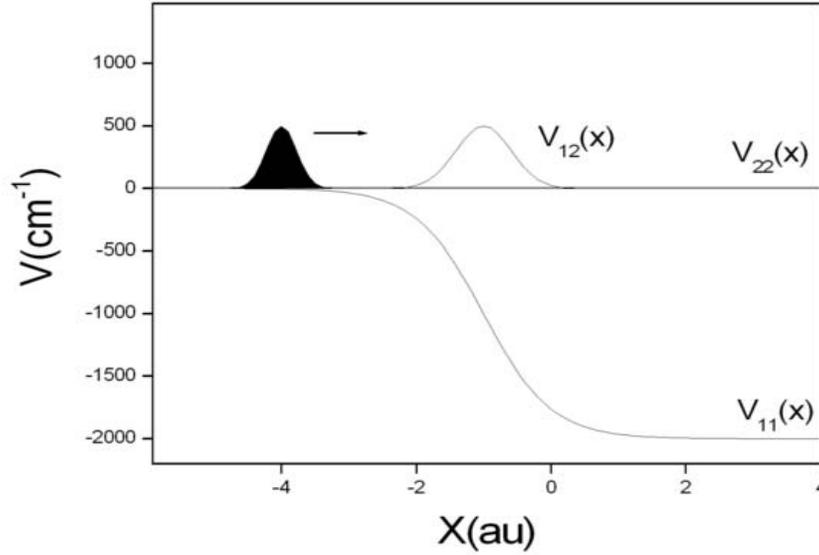


FIG. 5.1 – Potentiel de Wyatt

les deux surfaces est défini par une gaussienne. Les fonctions d'ondes nucléaires initiales pour les états 1 et 2 sont le produit d'une onde plane avec une gaussienne normalisée de paramètre de largeur β et de position initiale x_0

$$\chi(x, t = 0) = G(x, \beta, x_0)e^{ikx} = \left(\frac{\beta}{2\pi}\right)^{1/4} \exp\left\{-\frac{\beta}{2}(x - x_0)^2\right\} e^{ikx} \quad (5.4)$$

Les paquets d'ondes initiaux ont une énergie cinétique initiale non nulle de $E = \hbar^2 k^2 / 2m = 3000 \text{cm}^{-1}$ et une probabilité initiale identique $P_1 = P_2 = 0.5$. Les formes mathématiques des surfaces de potentiel et du couplage sont données par les équations

$$V_{11}(x) = (-c_{11}(x)/2)(1 + \text{Tanh}(x - a)) \quad (5.5)$$

$$V_{22}(x) = c_{22} \quad (5.6)$$

$$V_{12}(x) = V_{21}(x) = c_{12} \exp(-\beta_{12}(x - x_0)^2) \quad (5.7)$$

Les valeurs numériques des surfaces, du couplage et des paquets d'ondes initiaux sont résumées dans le tableau Table. 5.1.

Paramètres	Valeurs Numériques
Éléments de matrice de l'Hamiltonien électronique	
c_{11}	$2000cm^{-1}$ ou $8000cm^{-1}$
c_{22}	$10cm^{-1}$
c_{12}	$500cm^{-1}$
β_{12}	$3.0u.a.$
a	$-1.0u.a.$
Paramètres pour les paquets d'ondes initiaux	
E	$3000cm^{-1}$ (Énergie cinétique)
β_1, β_2	$2.0u.a.$ (Largeur des gaussiennes)
x_1, x_2	$-4.0u.a.$ (Position initiale)
m	$2000u.a.$ (Masse)
P_1, P_2	0.5 (Probabilité des états 1 et 2)
nb_{traj}	une centaine de trajectoires

TAB. 5.1 – Paramètres et Valeurs numériques de l'Hamiltonien électronique et des paquets d'ondes initiaux pour le potentiel de Wyatt

5.2.2 Résultats

Nous avons testé la validité de notre approximation pour deux cas, un cas où la pente est "douce" $c_{11} = 2000 cm^{-1}$ et un autre cas où la pente est "raide" $c_{11} = 8000 cm^{-1}$

- $c_{11} = 2000cm^{-1}$

La figure Fig. 5.2 présente l'évolution des populations en fonction du temps pour les différentes approximations de MAD comparée au résultat exact (méthode de grille SOD). Les résultats obtenus par MAD à l'ordre 1 sont en bon accord avec le résultat exact, mais on obtient encore de meilleurs résultats avec MAD moyen et MAD exacte. Cela s'explique par le fait que MAD ordre 1 est l'approximation la plus sévère puisqu'elle utilise dans le membre de droite des équations de propagation des poids, des poids constants et égaux à leur valeur initiale (cf Eq. 5.1). La variation des populations étant importante ($P_1(t_{final}) = 0.15$, $P_2(t_{final}) = 0.85$), MAD ordre 1 ne peut reproduire correctement le résultat exact. De manière générale, dans tous les problèmes où la variation de population sera importante, l'approximation MAD ordre 1 donnera des résultats moins bons que les autres approximations. Un point important lié à l'évolution des populations est la conservation de la probabilité totale au cours du temps. Nous avons observé la probabilité totale pour MAD moyen,

Nombre de trajectoires	P1	P2
15	0.150	0.858
55	0.147	0.853
85	0.148	0.854
121	0.155	0.846
151	0.147	0.853
201	0.147	0.853
501	0.147	0.853

TAB. 5.2 – Convergence des populations finales en fonction du nombre de trajectoires

et nous avons constaté que celle-ci était très bien conservée (Fig. 5.2). Ceci est normal car la conservation de la probabilité totale est satisfaite par construction dans toutes les approximations grâce à la relation $\lambda_{12} = \lambda_{21}$, cependant, des problèmes numériques lors de la propagation des équations peuvent entraîner une perte de la conservation, ce qui n'est pas le cas ici.

On peut se poser la question de l'influence du nombre de trajectoires sur le résultat final. En effet, les trajectoires étant distribuées de manière statistique et la densité étant reconstruite à partir de la distribution des positions des trajectoires, il est important de savoir à partir de quel nombre de trajectoires, le résultat converge. Nous avons donc effectué des calculs pour différents nombres de trajectoires, les résultats obtenus sont résumés dans la tableau Tab. 5.2. On constate que le résultat converge pour 150 trajectoires, cependant, on obtient d'excellents résultats, même pour un très petit nombre de trajectoires.

Les figures Fig. 5.6 et Fig. 5.7 montrent les paquets d'ondes pour différents temps obtenus à partir de MAD moyen, comparés au résultat exact. On voit à travers les figures que la densité bascule de l'état 1 vers l'état 2 et que le transfert est maximum dans la région où l'intensité du couplage est à son maximum, c'est à dire à $x \approx -1$. Les paquets d'ondes obtenus à partir de MAD moyen sont en bon accord avec ceux du résultat exact. En particulier, la déformation du paquet d'ondes de l'état 1 à $t = 30fs$ est bien reproduite. Le résultat est d'autant plus satisfaisant qu'en ces endroits où le paquet d'ondes se creuse, les forces quantiques varient de manière importante (c'est le problème des noeuds), ce qui rend un calcul par QTM difficile. En fait, comme le montre la figure Fig. 5.9 (qui décrit comment la densité du paquet d'ondes à $t = 30fs$ est reconstruite à partir de la fonction de poids et de la fonction gaussienne $f_1^{(0)}$), la déformation du paquet d'ondes est déterminée par la forme de la fonction de poids, ce qui est nous évite d'avoir à calculer les forces quantiques

responsables de la déformation des paquets d'ondes.

Les figures Fig. 5.4 et Fig. 5.5 montrent l'évolution de la densité en fonction du temps pour quelques trajectoires. On constate que la densité des trajectoires commencent par diminuer de manière constante jusqu'à $t \approx 15fs$ pour les deux états. Cette diminution est due à l'étalement du paquet d'ondes. Ensuite, la décroissance s'accélère pour l'état 1, ce qui nous indique que le transfert a lieu de l'état 1 vers l'état 2, alors que pour l'état 2 c'est l'inverse qui se produit.

La figure Fig. 5.3 présente l'évolution des poids des trajectoires en fonction de la distance. On constate que ceux-ci varient de manière analogue à la population (ce qui est normal puisque les populations sont les moyennes statistiques des poids), mais l'intensité varie selon la position des trajectoires, ce sont les trajectoires qui sont à l'arrière du paquet d'ondes qui ont subi la variation la plus importante. Une question que l'on peut se poser, c'est quelles sont leurs bornes inférieures et supérieures. D'après l'équation Eq. 5.1, on sait que les poids ne peuvent prendre de valeurs négatives, en revanche, rien ne leur interdit d'avoir des valeurs qui dépassent l'unité. On peut donc s'attendre à obtenir n'importe quelle valeur positive, toutefois la probabilité étant la moyenne statistique des poids, ceux-ci ne pourront pas prendre des valeurs trop supérieures à l'unité.

La Figure 5.8 montre la partie réelle de la fonction d'onde de l'état 1 à 30 fs. Les oscillations sont bien reproduites, malgré le faible nombre de trajectoires. Cela est dû au fait que l'on propage la densité ρ et la phase S , qui sont des grandeurs qui varient plus lentement que la fonction d'onde.

Enfin les figures Fig. 5.10 et Fig. 5.11 présentent respectivement l'évolution des phases et des impulsions de l'état 1 toutes les 10 fs entre 0 et 40 fs. La phase selon l'approximation par découplage est quadratique alors que l'impulsion qui est le gradient de la phase est linéaire. On constate que ce sont les trajectoires qui sont à l'avant du paquet d'ondes qui acquièrent les plus grandes vitesses, vitesse principalement acquise par l'étalement du paquet d'ondes.

- $c_{11} = 8000\text{cm}^{-1}$

La figure Fig. 5.12 présente l'évolution des populations pour les trois degrés d'approximation de MAD, comparé au résultat exact. On constate que quel que soit le degré d'approximation, le résultat obtenu est identique. Cela semble normal, car la pente étant plus "raide", le paquet d'ondes passe plus rapidement dans la région de couplage, ce qui rend l'intensité du transfert plus faible. Le transfert de population

étant plus faible, MAD ordre 1 doit se rapprocher des deux autres approximations, c'est ce que l'on constate. En revanche, une question que l'on peut se poser, c'est quelle approximation dans MAD (LHA ou $Q_{12} = 0$), ne nous permet pas de reproduire correctement l'évolution des populations. Nous avons donc comparé les résultats obtenus par MAD moy et la méthode "exacte" avec deux calculs QTM où nous avons d'abord utilisé l'approximation harmonique locale (LHA) et où nous avons ensuite négligé Q_{ij} . Les résultats (Fig. 5.13) montrent que le calcul QTM avec l'approximation harmonique locale a un comportement analogue et un résultat quasiment similaire à celui obtenu par MAD moyen alors que le résultat du calcul QTM sans Q_{ij} se rapproche du résultat exact. C'est donc l'approximation harmonique locale qui est la principale cause des différences entre MAD et la méthode "exacte". Ceci est normal car nous avons dit précédemment que LHA était valable si le potentiel ne variait pas de manière trop brusque, or pour $c_{11} = 8000\text{cm}^{-1}$ la pente est plus importante que pour $c_{11} = 2000\text{cm}^{-1}$.

Les figures 5.14 et 5.15 présentent l'évolution des paquets d'ondes de l'état 1 et 2 en fonction du temps. Malgré le fait que l'approximation harmonique locale soit peut-être sévère pour ce système, les résultats obtenus sont très bon, en particulier la déformation du paquet d'ondes de l'état 1 à $t = 20\text{fs}$ est bien reproduite.

Enfin, la figure 5.16 présente la partie réelle de la fonction d'onde de l'état 1 à 20fs . Pour $c_{11} = 8000\text{cm}^{-1}$, le paquet d'ondes allant plus vite, la fonction d'onde oscille plus rapidement, ces oscillations sont fidèlement reproduites par les trajectoires quantiques.

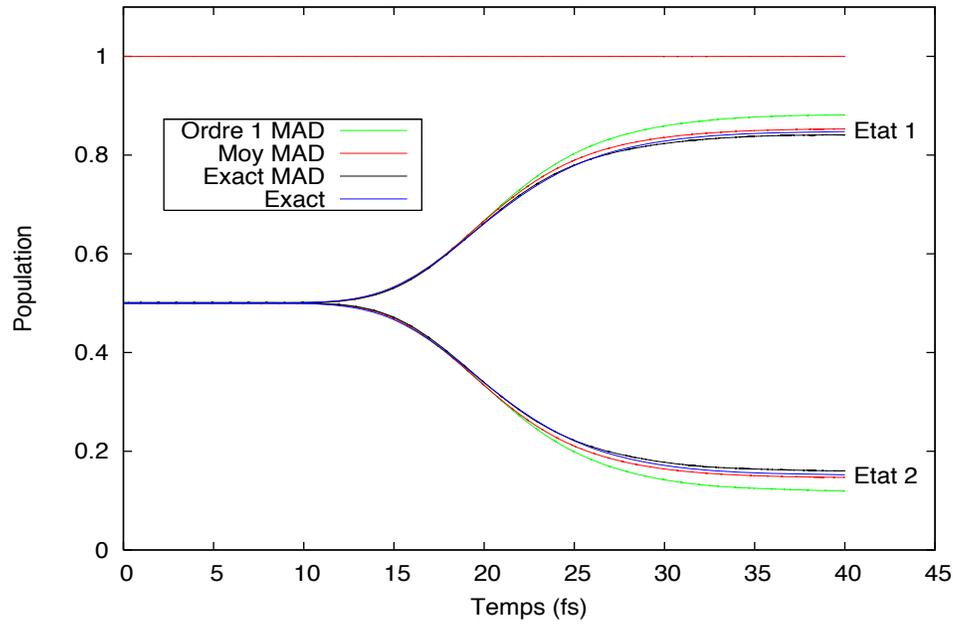


FIG. 5.2 – Évolution de la population de l'état 1 et de l'état 2 en fonction du temps ($c_{11} = 2000 \text{cm}^{-1}$)

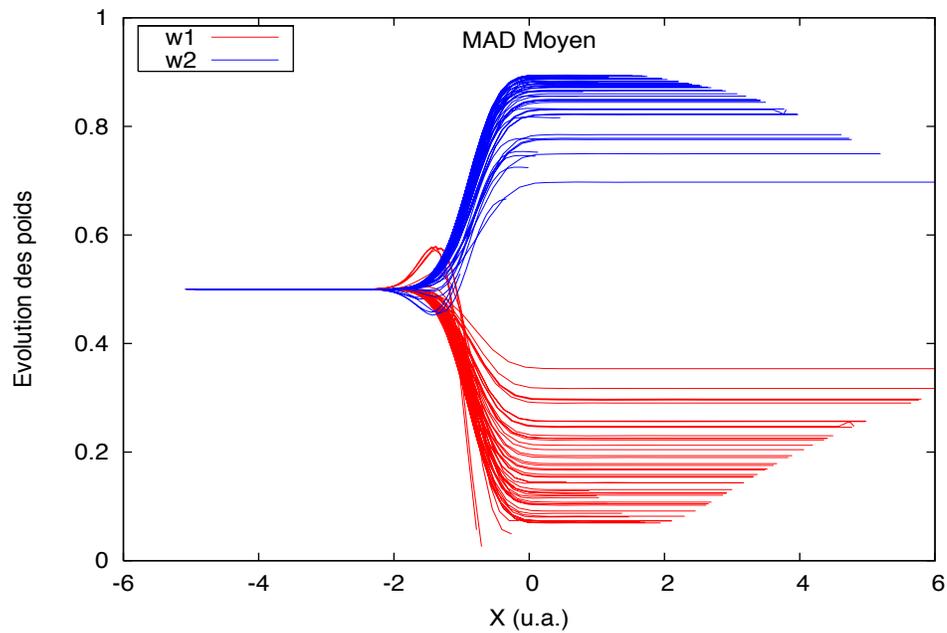


FIG. 5.3 – Évolution des poids en fonction de la distance ($c_{11} = 2000 \text{cm}^{-1}$) et $nb_{traj} = 51$

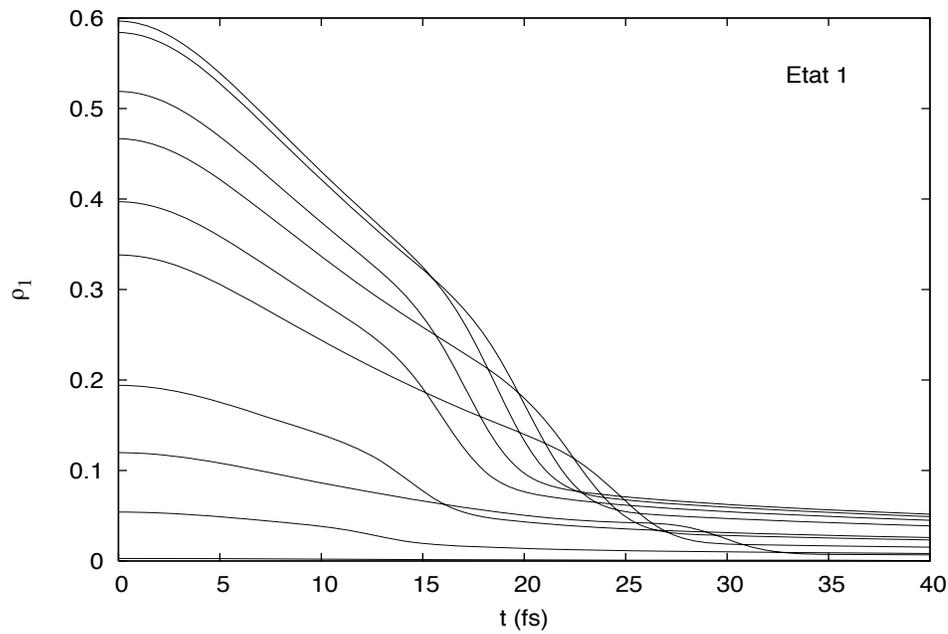


FIG. 5.4 – Évolution de la densité de probabilité de l'état 1 en fonction du temps pour quelques trajectoires quantiques ($c_{11} = 2000cm^{-1}$)

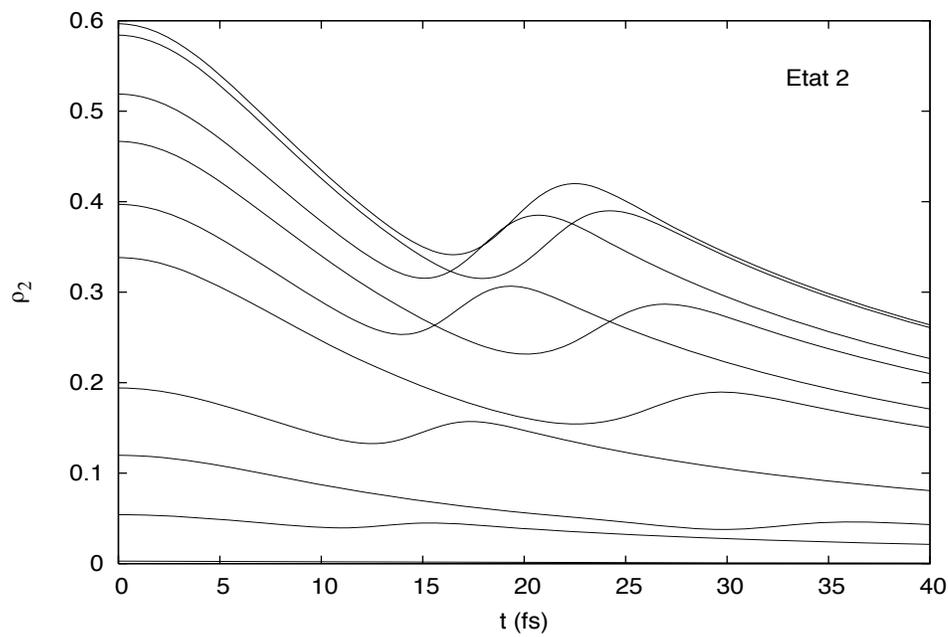


FIG. 5.5 – Évolution de la densité de probabilité de l'état 2 en fonction du temps pour quelques trajectoires quantiques ($c_{11} = 2000cm^{-1}$)

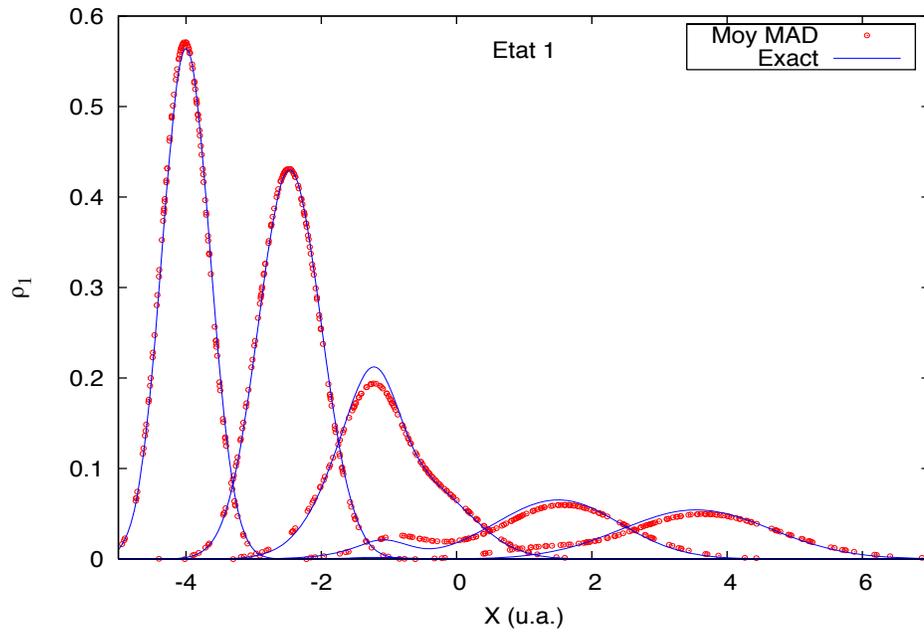


FIG. 5.6 – Évolution du paquet d'ondes de l'état 1 toutes les 10 fs entre 0 et 40 fs ($c_{11} = 2000\text{cm}^{-1}$)

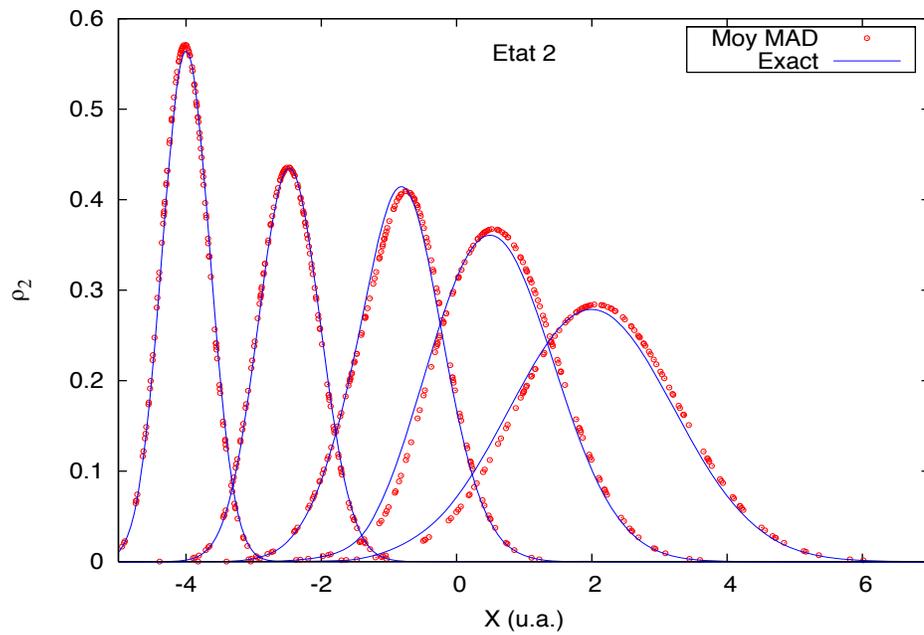


FIG. 5.7 – Évolution du paquet d'ondes de l'état 2 toutes les 10 fs entre 0 et 40 fs ($c_{11} = 2000\text{cm}^{-1}$)

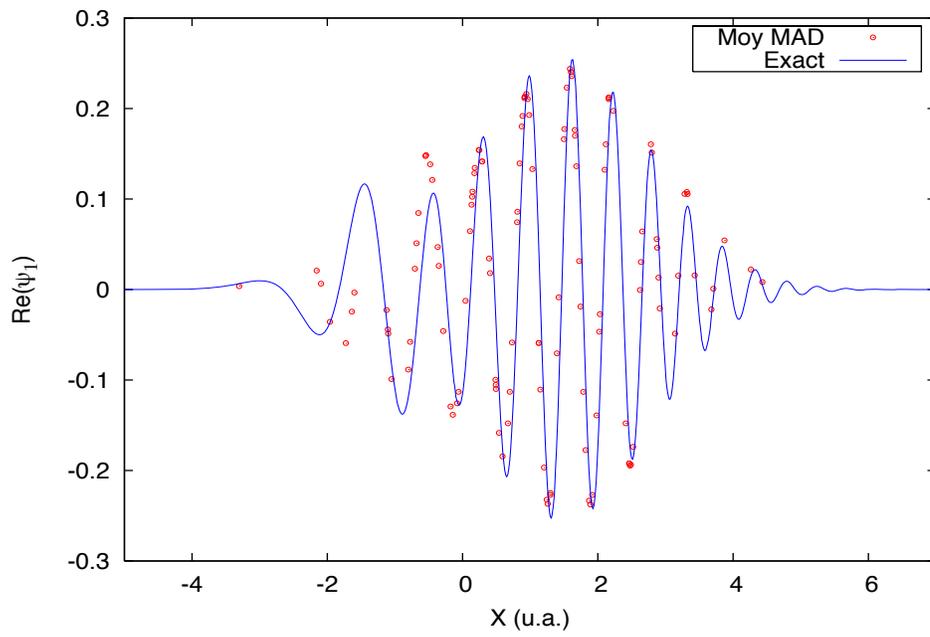


FIG. 5.8 – Partie Réelle de la fonction d'onde de l'état 1 à 30 fs ($c_{11} = 2000\text{cm}^{-1}$)

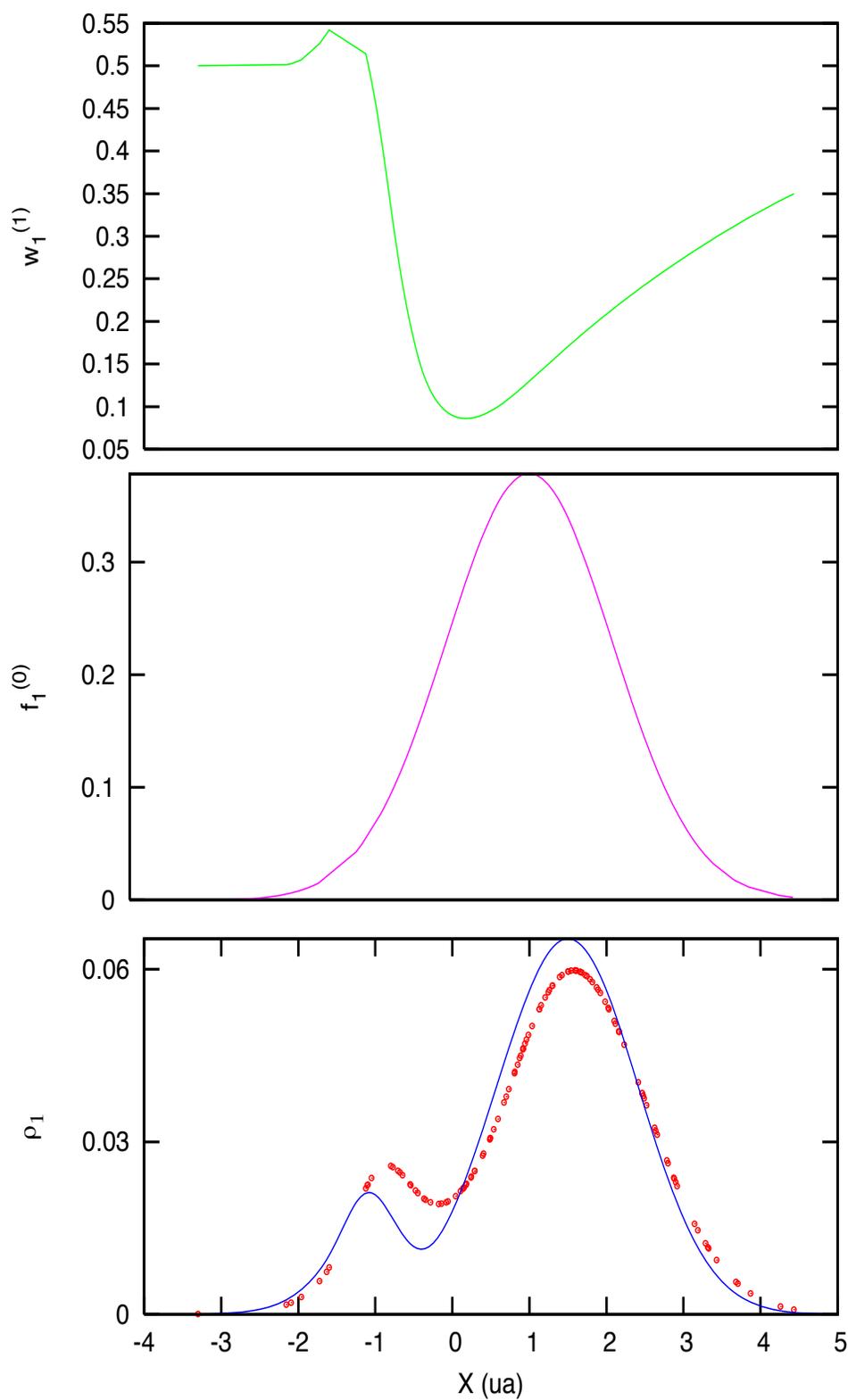


FIG. 5.9 – Fonction de poids, fonction gaussienne et ρ le produit de ces deux fonctions (en rouge) pour l'état 1 à 30 fs ($c_{11} = 2000\text{cm}^{-1}$) comparé au résultat exact (en bleu)

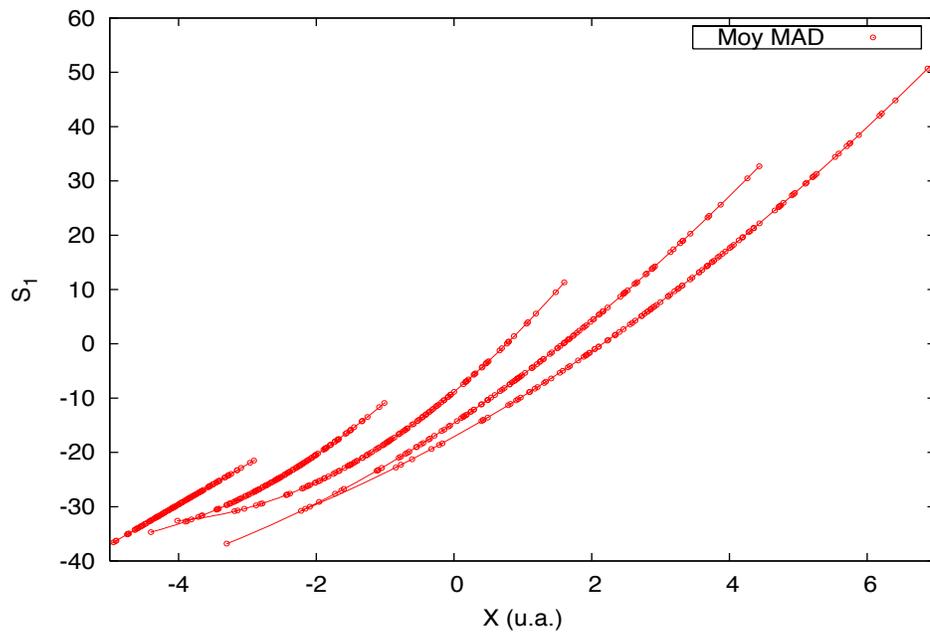


FIG. 5.10 – Évolution de la phase de l'état 1 entre 0 et 40 fs toutes les 10 fs ($c_{11} = 2000cm^{-1}$)

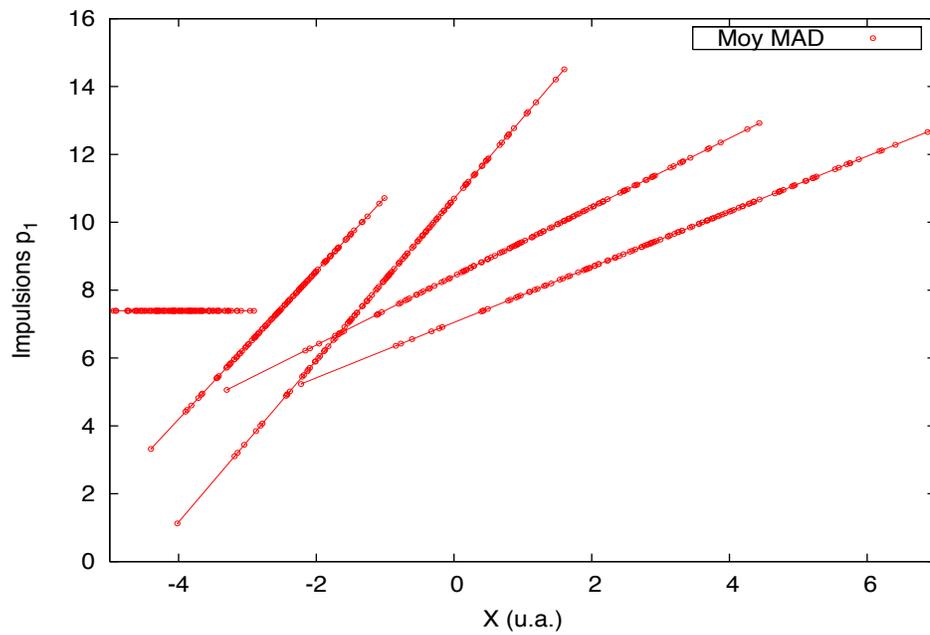


FIG. 5.11 – Évolution de l'impulsion de l'état 1 entre 0 et 40 fs toutes les 10 fs ($c_{11} = 2000cm^{-1}$)

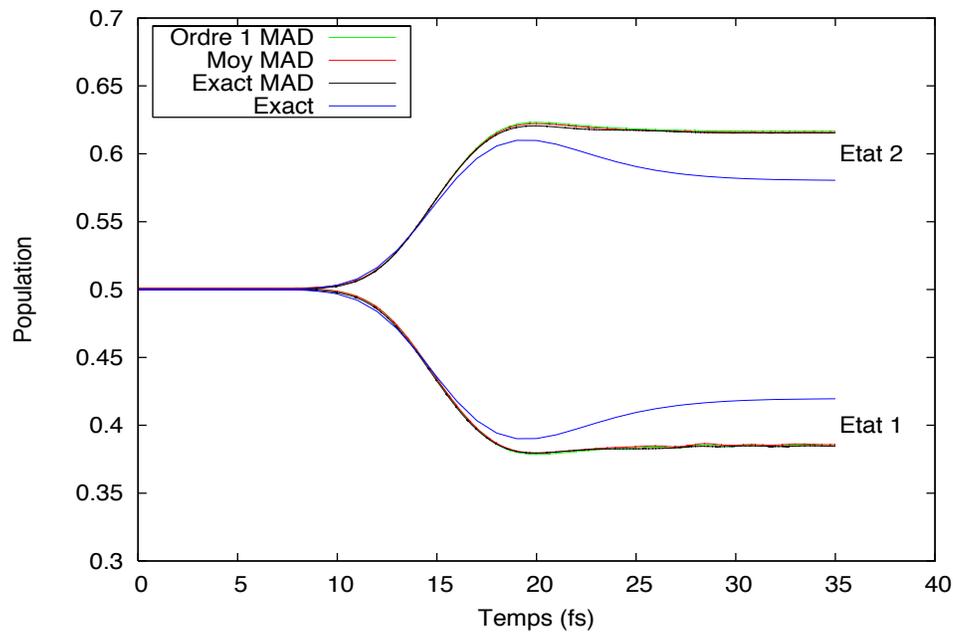


FIG. 5.12 – Évolution de la population de l'état 1 et de l'état 2 en fonction du temps ($c_{11} = 8000\text{cm}^{-1}$)

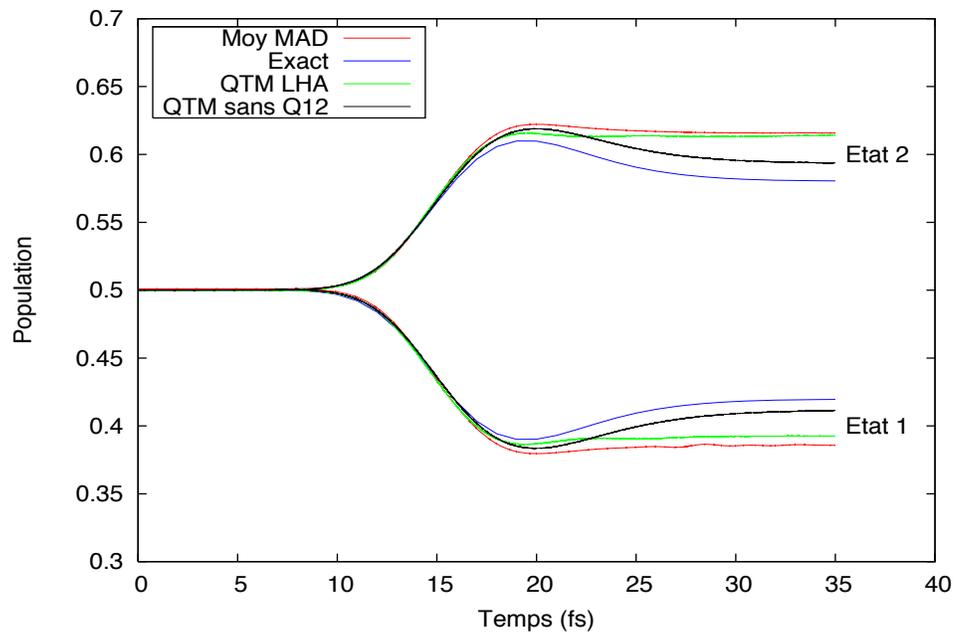


FIG. 5.13 – Comparaison des populations entre différentes approximation de QTM, MAD moyen, et le résultat exact ($c_{11} = 8000\text{cm}^{-1}$)

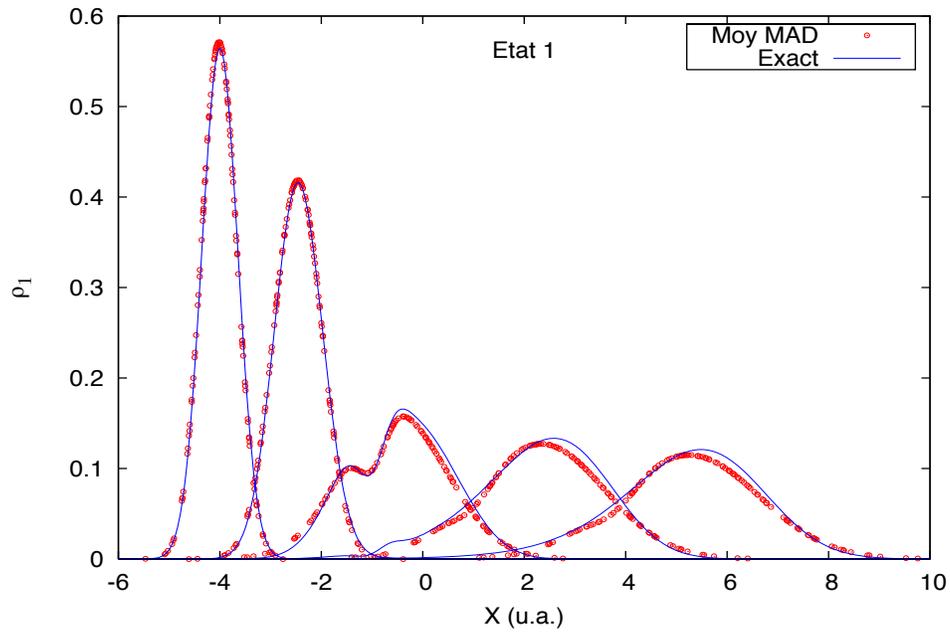


FIG. 5.14 – Évolution du paquet d'ondes de l'état 1 toutes les 10 fs entre 0 et 40 fs ($c_{11} = 8000\text{cm}^{-1}$)

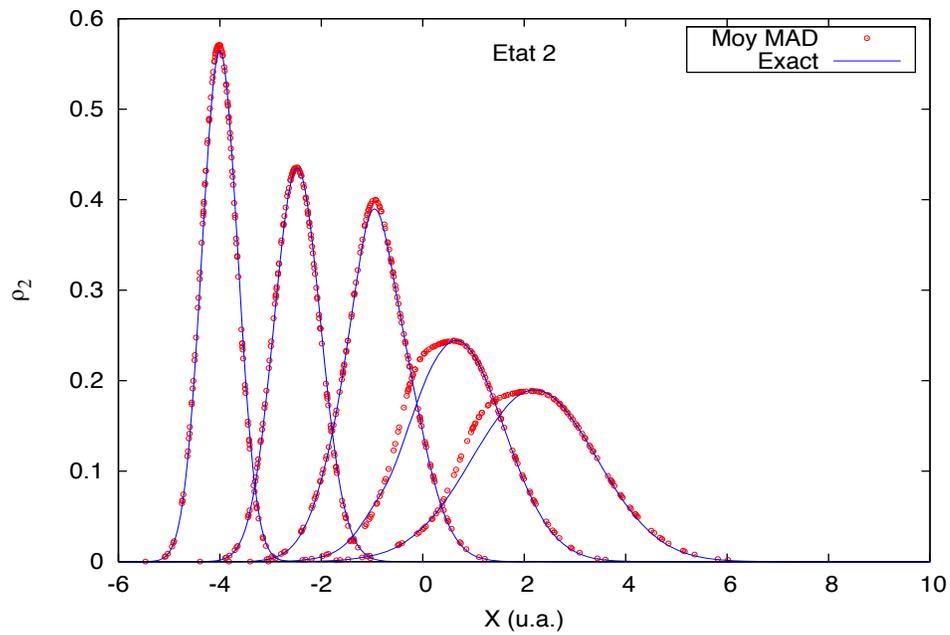


FIG. 5.15 – Évolution du paquet d'ondes de l'état 2 toutes les 10 fs entre 0 et 40 fs ($c_{11} = 8000\text{cm}^{-1}$)

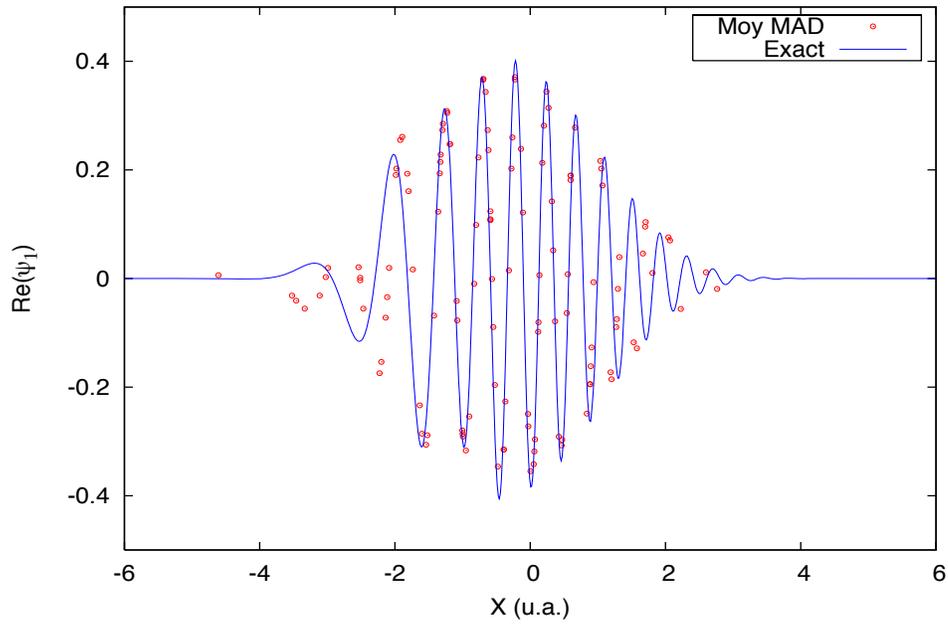


FIG. 5.16 – Partie Réelle de la fonction d'onde de l'état 1 à 20 fs ($c_{11} = 8000\text{cm}^{-1}$)

5.3 Problème d'Interférométrie

5.3.1 Présentation du problème

Ce second problème a été utilisé dans plusieurs articles de Martens [49, 38, 50, 51]. Il s'agit d'un problème à deux états électroniques couplés dont l'état initial est une superposition cohérente des deux états électroniques. Un tel état initial peut en principe être recréé physiquement grâce à l'utilisation d'une paire de lasers ayant une relation de phase contrôlable expérimentalement. La forme des fonctions d'ondes nucléaires initiales est donnée par

$$\chi_1(x, t = 0) = \sqrt{P_1(0)}G(x, \beta, x_0) \quad (5.8)$$

$$\chi_2(x, t = 0) = \sqrt{1 - P_1(0)}G(x, \beta, x_0)e^{i\phi} \quad (5.9)$$

avec $G(x, \beta, x_0)$ une gaussienne normalisée de paramètre de largeur β centrée en x_0 , et $P_1(0)$ la population initiale de l'état 1. La différence de phase ϕ entre les deux paquets d'ondes initiaux peut-être changée de manière à réaliser différentes combinaisons cohérentes.

Les deux états excités sont décrits par, un potentiel exponentiel répulsif

$$V_1(x) = Ae^{-\alpha(x-q_1)} - B \quad (5.10)$$

et un potentiel de Morse

$$V_2(x) = D(e^{-2\beta(x-q_2)} - 2e^{-\beta(x-q_2)}) \quad (5.11)$$

Les deux surfaces se croisent en un seul point : $q_c = 6.15315 \text{ u.a.}$ (Fig. 5.17), et le couplage électronique est une gaussienne centrée au point de croisement des surfaces.

$$V_{12}(x) = V_0 \exp[-c(x - x_c)] \quad (5.12)$$

Les valeurs numériques des paramètres sont résumées dans le tableau Tab. 5.3.

5.3.2 Résultats

La figure Fig. 5.18 montre l'évolution des populations en fonction du temps pour $\phi = 0$. Cette figure a une structure plus complexe que celles du problème de

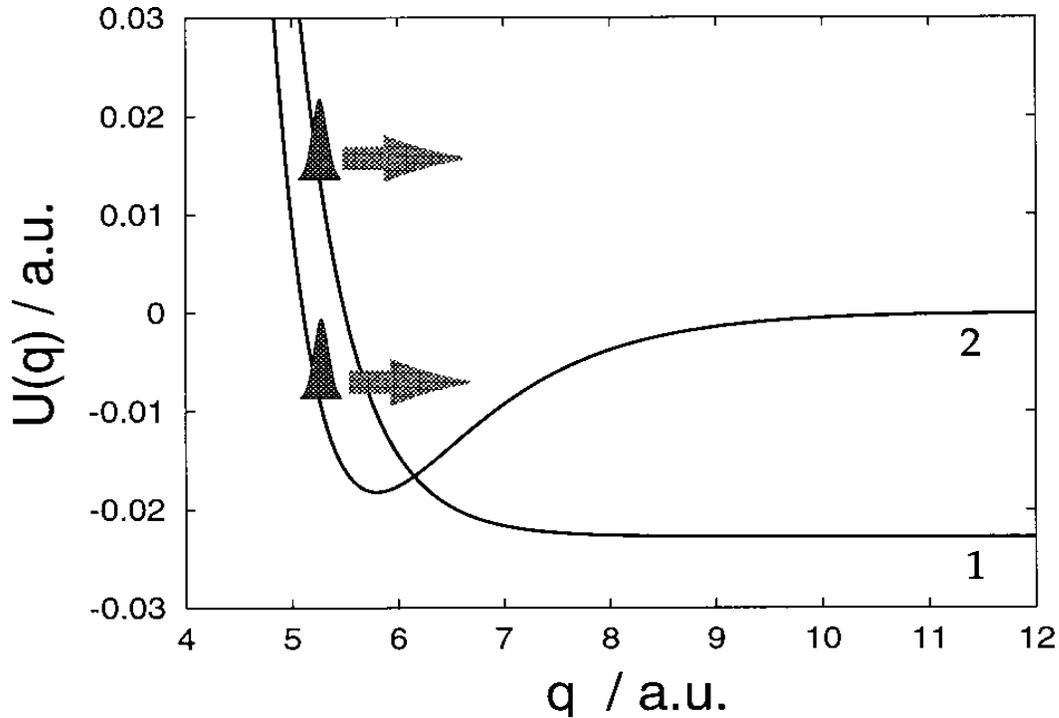


FIG. 5.17 – Courbes de Potentiel pour le problème de Martens. L'état 1 est un potentiel exponentiel purement répulsif et l'état 2 un oscillateur de Morse

Wyatt. En effet, on observe d'abord une petite variation des populations entre 5 et 10 fs, puis une forte variation entre 10 et 15 fs, et pour finir une légère variation après 15 fs. On obtient de bon résultats avec MAD ordre 1 et MAD moyen mais le meilleur résultat est obtenu avec MAD exact. Concernant la différence entre MAD moy, MAD ordre 1 et MAD exact, la structure étant plus complexe que dans le problème de Wyatt, il est normal d'obtenir un meilleur résultat avec MAD exact qui est le plus haut degré d'approximation. Cependant, quelle que soit la méthode MAD utilisée, la petite diminution de la population de l'état 1 après 15 fs, n'est pas reproduite. Ceci s'explique par l'utilisation de l'approximation harmonique locale qui n'est valable que si le potentiel ne varie pas de manière trop brusque (comme nous l'avons vu pour le problème de Wyatt $c_{11} = 8000 \text{ cm}^{-1}$). Or ici nous avons un potentiel de morse et un potentiel exponentiel répulsif, et bien que les résultats soient très satisfaisants, ils ne reproduiront pas la structure détaillée obtenue avec le résultat exact.

En revanche, la diminution puis l'augmentation de densité sur l'état 1 (respecti-

Paramètres	Valeurs Numériques en u.a.
Éléments de matrice de l'Hamiltonien électronique	
A	2.2782×10^{-2}
B	2.2782×10^{-2}
α	2.0
q_1	5.5
D	1.8225×10^{-2}
β	1.0
q_2	5.8
V_0	1.2×10^{-3}
c	4.0
q_c	6.15315
ϕ	0
Paramètres pour les paquets d'ondes initiaux	
E	0 (Énergie cinétique)
β_1, β_2	6.32 (Largeur des gaussiennes)
m	1×10^4 (Masse)
phi	0 (déphasage)
x_0	4.8 (Position Initiale)
nb_{traj}	46 (Nombre de trajectoires)

TAB. 5.3 – Paramètres et Valeurs numériques de l'Hamiltonien électronique et des paquets d'ondes initiaux pour le problème d'interférométrie

vement l'augmentation puis la diminution de densité sur l'état 2) est bien reproduite. On peut expliquer ces variations en étudiant le $\sin(\Delta)$ qui apparaît dans l'équation de propagation des poids exacts

$$\frac{dw_1^{(1)}(t)}{dt} = -\frac{2}{\hbar} V_{12} \sqrt{\frac{f_2^{(0)}(t)}{f_1^{(0)}(t)}} \sqrt{w_1(t)w_2(t)} \sin\left(\frac{S_1 - S_2}{\hbar}\right) \quad (5.13)$$

La figure Fig. 5.19 présente le sinus du déphasage entre les deux états pour la trajectoire moyenne. On constate qu'entre 4.7 et 8.5 fs, $\sin(\Delta)$ est positif. Cela signifie d'après l'équation d'évolution des poids que durant cette période la variation de poids de l'état 1 est négative. Ensuite pour $t \in [8.5; \approx 17.5]fs$ le $\sin(\Delta)$ est négatif et donc l'état 1 voit sa population augmenter. C'est durant cette période que la quasi-totalité du transfert se passe.

Nombre de trajectoires	P1	P2
15	0.573	0.427
30	0.581	0.419
46	0.571	0.429
101	0.549	0.450
201	0.562	0.438
501	0.562	0.438

TAB. 5.4 – Convergence des populations finales en fonction du nombre de trajectoires

Nous avons étudié comme pour le problème de Wyatt, la convergence des résultats ainsi que la conservation de la probabilité totale, afin de nous assurer que les résultats obtenus pour $nb_{traj} = 46$ étaient corrects. Les résultats ont été rassemblés dans la tableau Tab. 5.4. Nous constatons que, quel que soit le nombre de trajectoires utilisé, la probabilité totale est très bien conservée. La convergence du résultat est obtenu pour 200 trajectoires.

Les figures Fig. 5.22 et Fig. 5.23 montrent l'évolution de la densité de probabilité en fonction du temps pour les deux états. On remarque pour les deux états une augmentation de la densité caractéristique de la contraction du paquet d'ondes jusqu'à $t \approx 5fs$, puis un étalement. Alors qu'il est difficile de voir sur l'état 2 une quelconque relation entre les variations de ρ et le transfert de densité, sur l'état 1 on peut observer un ralentissement de l'étalement du paquet d'ondes caractéristique d'un transfert de densité de l'état 2 vers l'état 1 entre 9 et 15 fs

Enfin les deux dernières figures Fig. 5.24 et Fig. 5.25 présentent l'évolution de la partie réelle de la cohérence dont la formule est donnée par

$$Re(\rho_{12}) = (\rho_1\rho_2)^{1/2} \cos\left(\frac{S_1 - S_2}{\hbar}\right) \quad (5.14)$$

Nous avons tracé la cohérence toutes les $0.72 fs$ pour $t \in [0 : 36] fs$. Pour faciliter la lisibilité nous avons décalé chaque courbe de $-0.06 u.a.$ par rapport à la précédente. La comparaison entre le résultat exact et l'approximation montre qu'il existe un excellent accord entre les deux courbes, ceci ne serait pas possible si la densité et la phase n'étaient pas propagées correctement. On peut remarquer la différence entre l'approximation par découplage utilisant la grille mobile et la méthode exacte qui utilise une grille fixe nécessitant de couvrir tout l'espace.

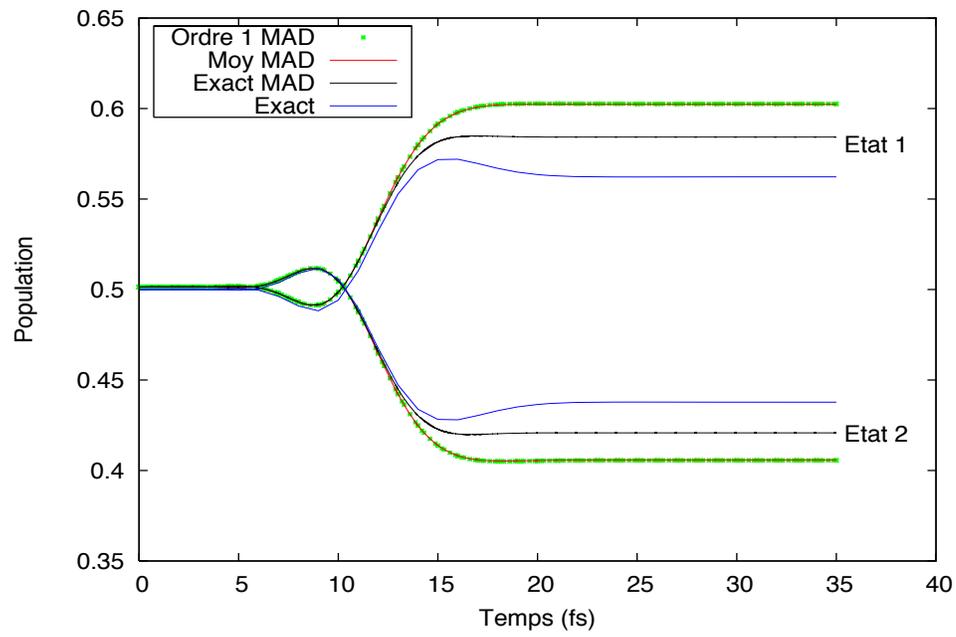


FIG. 5.18 – Évolution de la population de l'état 1 et de l'état 2 en fonction du temps

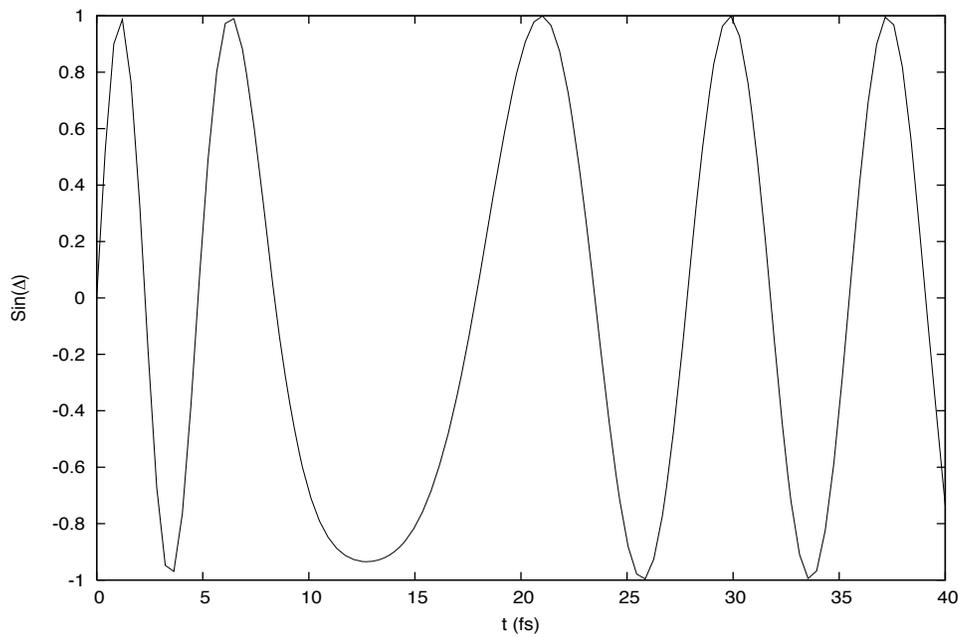
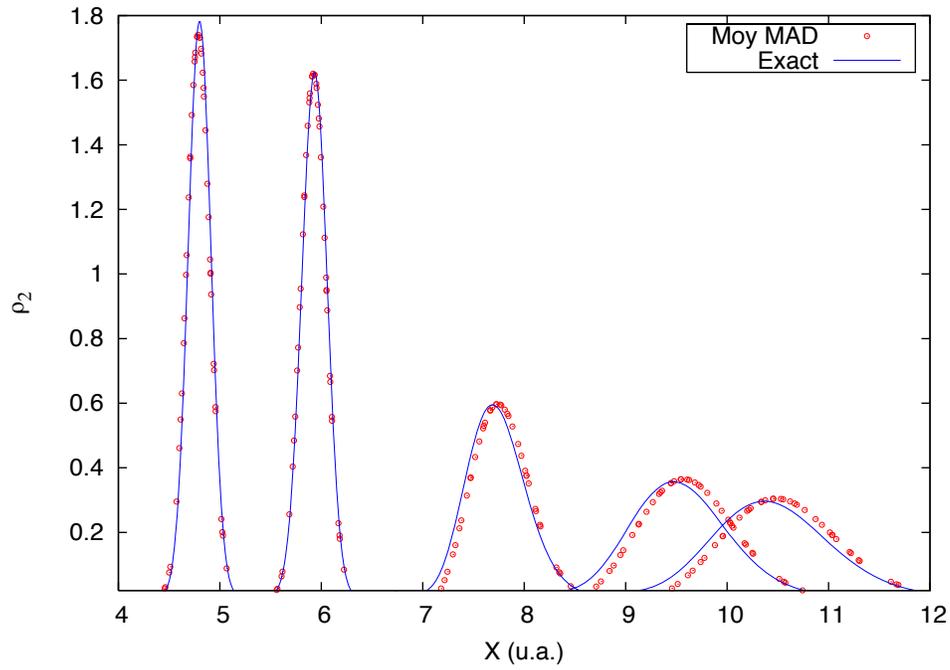
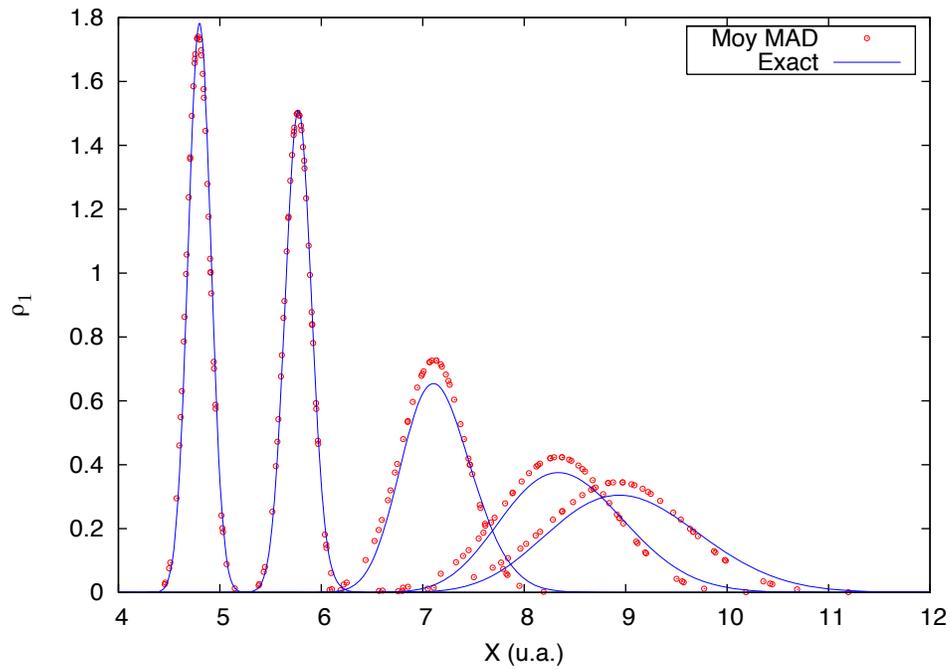


FIG. 5.19 – Évolution de $\text{Sin}(S_1 - S_2)$ en fonction du temps pour la trajectoire moyenne

FIG. 5.20 – Évolution du paquet d'ondes de l'état 1 pour $t= 0,10,20,30$ et 35 fsFIG. 5.21 – Évolution du paquet d'ondes de l'état 2 pour $t= 0,10,20,30$ et 35 fs

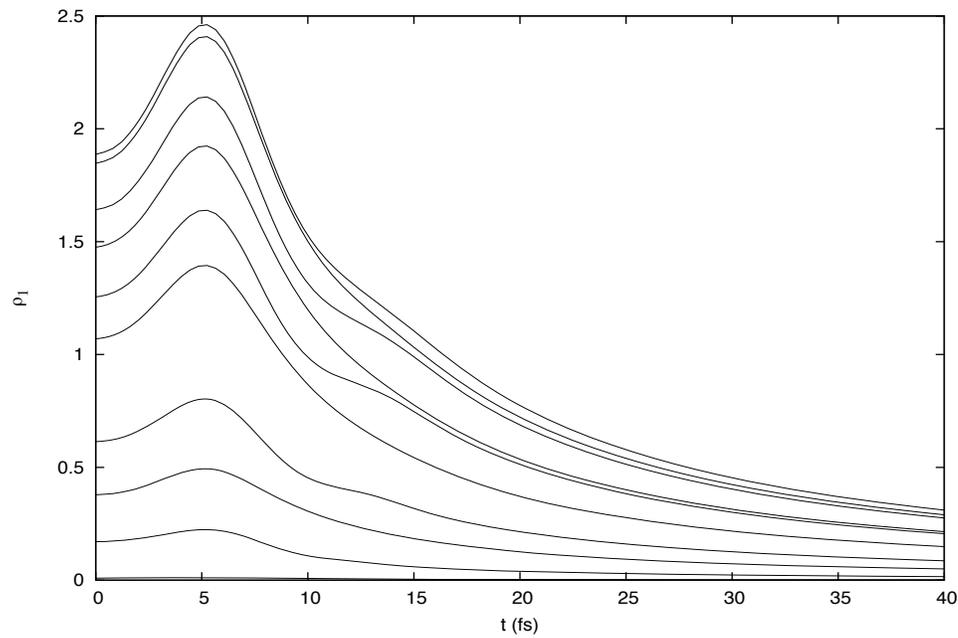


FIG. 5.22 – Évolution de la densité de probabilité de l'état 1 en fonction du temps pour quelques trajectoires quantiques

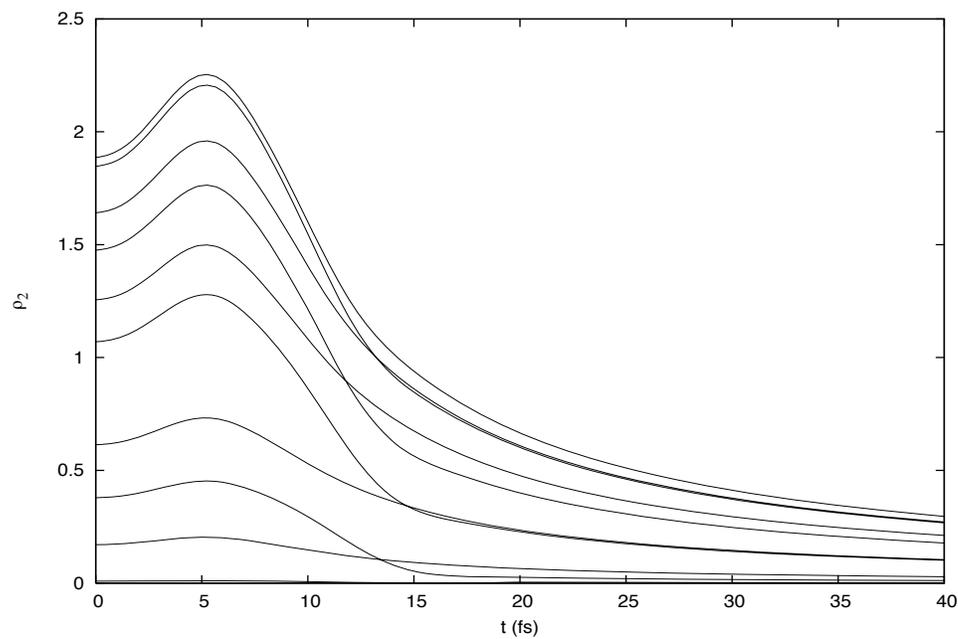


FIG. 5.23 – Évolution de la densité de probabilité de l'état 2 en fonction du temps pour quelques trajectoires quantiques

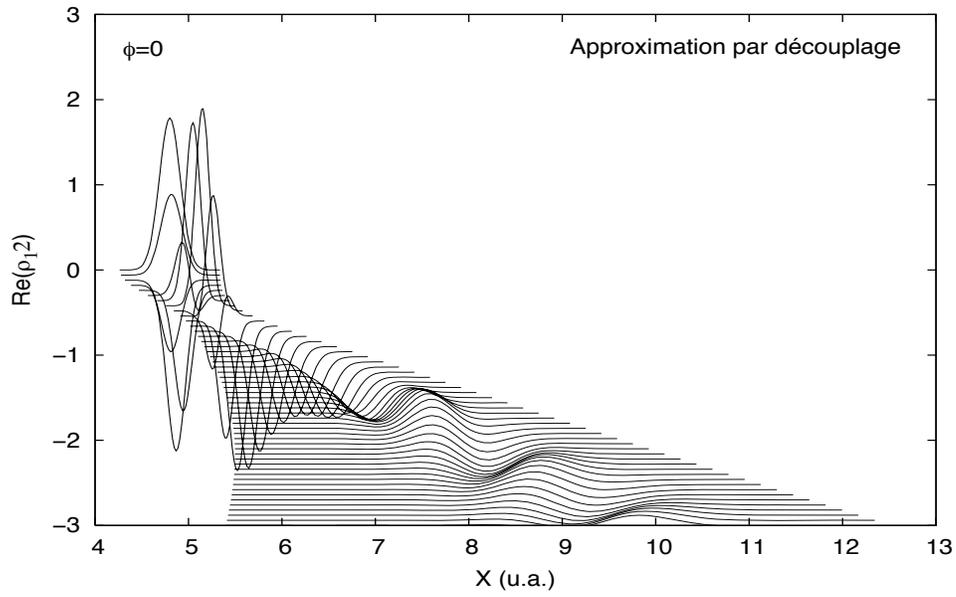


FIG. 5.24 – Évolution de la partie réelle (MAD Moyen) de la cohérence entre 0 et 36 fs. Chaque courbe est décalée de -0.06 u.a. par rapport à la précédente

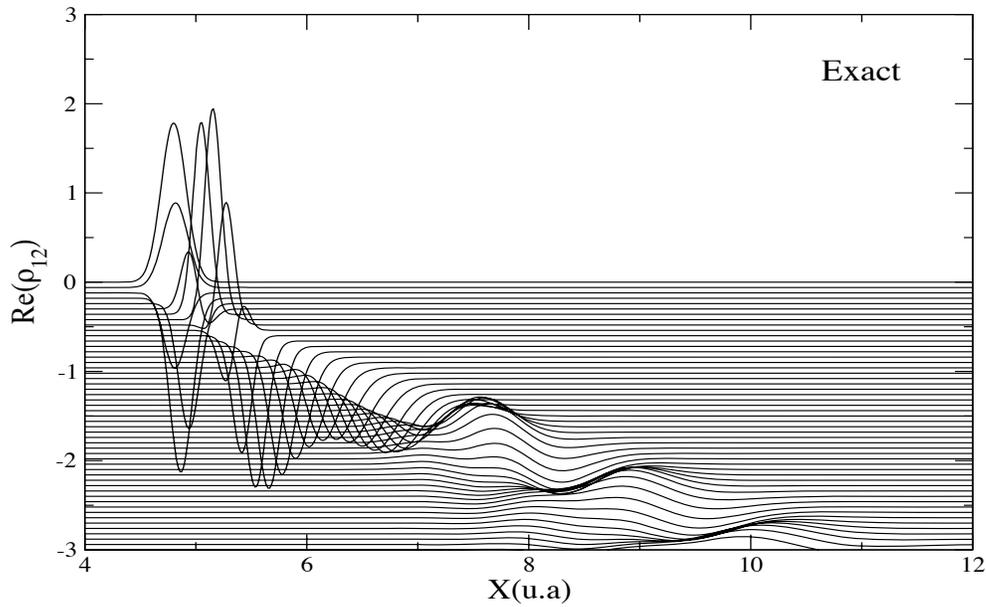


FIG. 5.25 – Évolution de la partie réelle (exacte) de la cohérence entre 0 et 36 fs. Chaque courbe est décalée de -0.06 u.a. par rapport à la précédente

5.4 Couplage dépendant du temps : impulsion laser ultra-courte

Nous considérons un état dissociatif peuplé par une impulsion laser ultra-courte [52, 53]. Ce cas est abordé brièvement ici, et sera développé plus en détails au Chap. 6. On peut montrer qu'il se ramène au problème de deux états couplés par une interaction électronique dépendante du temps (Fig. 6.13).

Ce problème se distingue des problèmes étudiés précédemment par plusieurs points. D'une part le couplage est ici dépendant du temps. Ceci ne doit pas poser de difficultés puisque le formalisme des trajectoires quantiques développé au Chap. 4 n'est pas affecté par la dépendance explicite en temps du couplage. Ce formalisme permet en principe de propager aussi bien des processus indépendants du temps que des processus dépendants du temps. D'autre part, le couplage est ici très grand (valeurs numériques) ce qui provoque, comme on va le voir, des transitions électroniques de grande amplitude. Nous ne sommes donc plus dans un cas de couplage faible, comme nous en avons fait l'hypothèse pour découpler les transitions de la propagation des trajectoires. Par ailleurs, l'impulsion laser étant de durée courte par rapport au mouvement des noyaux, les paquets d'ondes se déplacent peu pendant le processus, et il est donc légitime de limiter le potentiel attractif à un potentiel harmonique et le potentiel répulsif à une droite, comme l'ont fait Suominen et Grossmann (cf. Section 6.4.2). Ainsi, l'approximation harmonique locale LHA est par construction présente dans les potentiels et donc également incluse dans les résultats des calculs exacts auxquels nous allons comparer les résultats des trajectoires quantiques. Ceci nous permet donc de nous affranchir ici de l'influence de l'approximation LHA.

Notre but est de suivre au cours du temps la probabilité de présence du système sur l'état répulsif (noté état (b)). Contrairement aux problèmes de Wyatt et de Martens abordés au début de ce chapitre, un calcul au moyen de la méthode de découplage ne permet pas ici de reproduire le calcul exact. Il convient donc de reconsidérer les approximations faites dans la méthode de découplage. En particulier, nous nous sommes limités aux phases à l'ordre zéro, c'est à dire que nous avons négligé dans les équations de propagation des phases (Eqs 4.49) le terme de potentiel quantique de transfert Q_{ab} , qui est proportionnel au couplage électronique. Cette hypothèse était légitime tant que le couplage électronique V_{ab} était faible. Ici ce n'est plus le cas, et nous devons inclure Q_{ab} dans le calcul des phases.

Le résultat du calcul MAD exact utilisant cette fois les phases exactes (Eqs 4.26)

est représenté sur la Fig 5.26. La probabilité initiale de trouver le système dans l'état dissociatif est nulle, puisque le couplage est nul au temps zéro (cf. Section 6.4.2). Cette probabilité présente ensuite plusieurs oscillations, en excellent accord avec le calcul exact. La grande amplitude de ces oscillations, entre 0.0 et 0.9, reflète le fort couplage électronique. Il faut noter que ces résultats ont été obtenus avec seulement 30 trajectoires quantiques, ce qui peut être comparé au calcul semi-classique de Grossmann [52] qui nécessite 10 000 trajectoires.

La probabilité étant obtenue comme la somme des fonctions poids $w_i(x, t)$, il est intéressant de porter ces dernières en fonction du temps, en parallèle avec les phases qui jouent un rôle important dans les transitions entre états. On constate sur la Figure 5.27 que pour toutes les trajectoires représentées, la phase subit 2 brusques sauts en marche d'escalier, et que ces sauts correspondent précisément aux minima des poids, et ceci aussi bien sur l'état (a) que sur l'état (b).

5.5 Problème du iodure de méthyle (ICH_3)

5.5.1 Présentation du problème

L'étude de la photodissociation du iodure de méthyle est intéressante car elle est à l'origine des lasers chimiques à iode découverts en 1964 par Kasper et Pimentel. Une étude approfondie du processus est nécessaire si l'on veut développer et contrôler de manière systématique de nouvelles sources de laser. C'est pourquoi la photodissociation de ICH_3 a été beaucoup étudiée aussi bien expérimentalement que théoriquement.

La photodissociation de ICH_3 (Figure Fig. 5.28) fait intervenir deux surfaces de potentiel notées 3Q_0 et 1Q_1 dans la notation de Mulliken [54], [55]. L'absorption est due à l'état 3Q_0 qui corrèle au sens diabatique avec CH_3 et l'état excité de l'Iode ${}^2P_{1/2}$. A une distance comprise entre 2.35 – 2.40 angströms, le potentiel 3Q_0 croise le potentiel 1Q_1 qui corrèle diabatiquement avec l'état fondamental de l'Iode ${}^2P_{3/2}$. Le paquet d'ondes démarre donc sur le potentiel 3Q_0 , quand celui-ci arrive dans la région de croisement, sous l'effet du couplage V_{12} il se sépare en deux parties, une partie continuant sur l'état 3Q_0 et l'autre évoluant sur l'état 1Q_1 . On doit essentiellement à Shapiro [56] ainsi que Guo et Schatz [57] l'ajustement des surfaces de potentiel et du couplage nonadiabatique.

Si l'on voulait traiter de manière rigoureuse ICH_3 , on devrait inclure l'ensemble

Probabilité état (2)

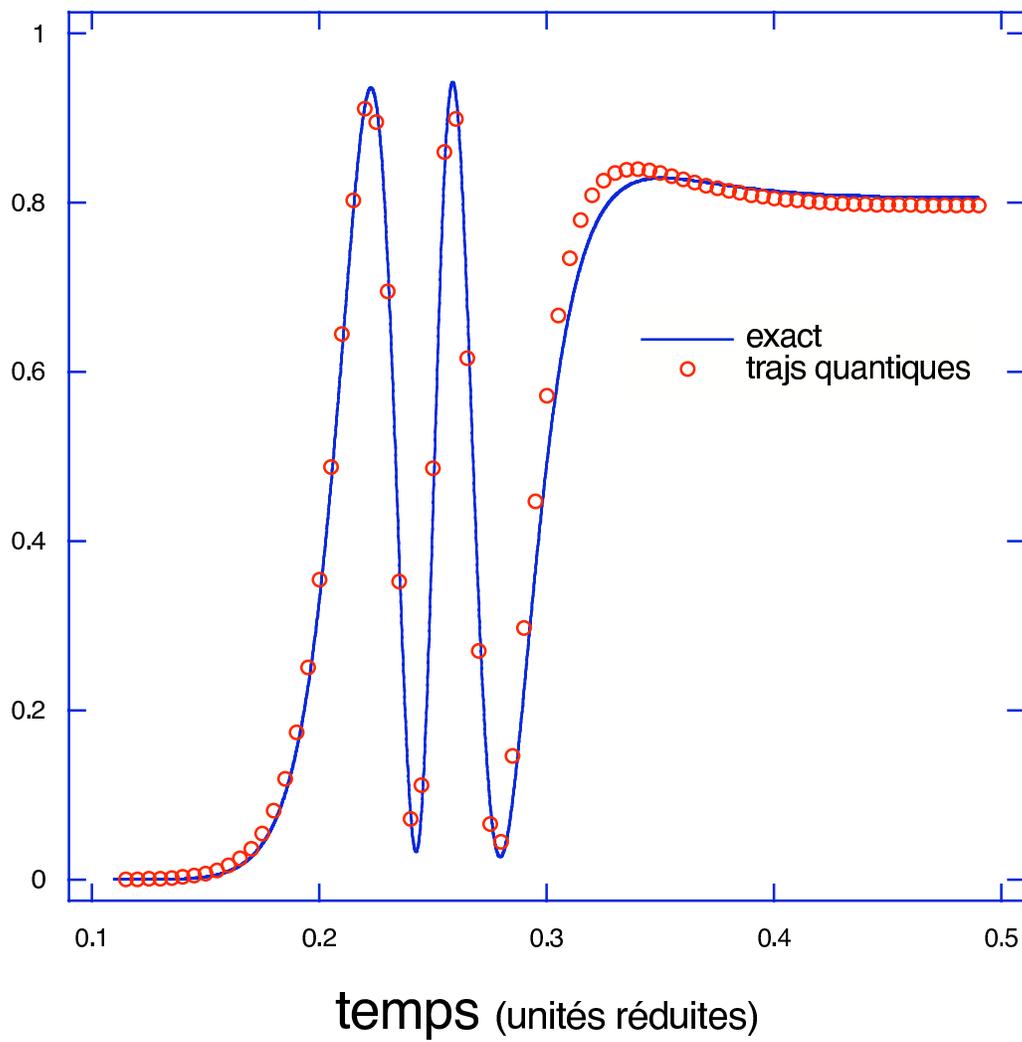


FIG. 5.26 – Laser

Impulsion laser - potentiel Grossmann #1

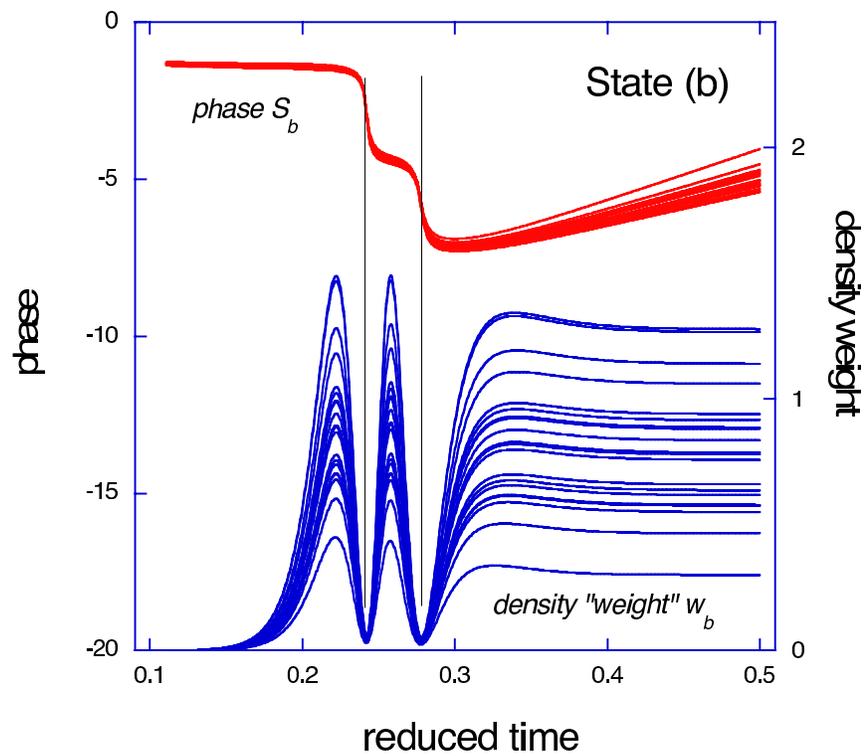
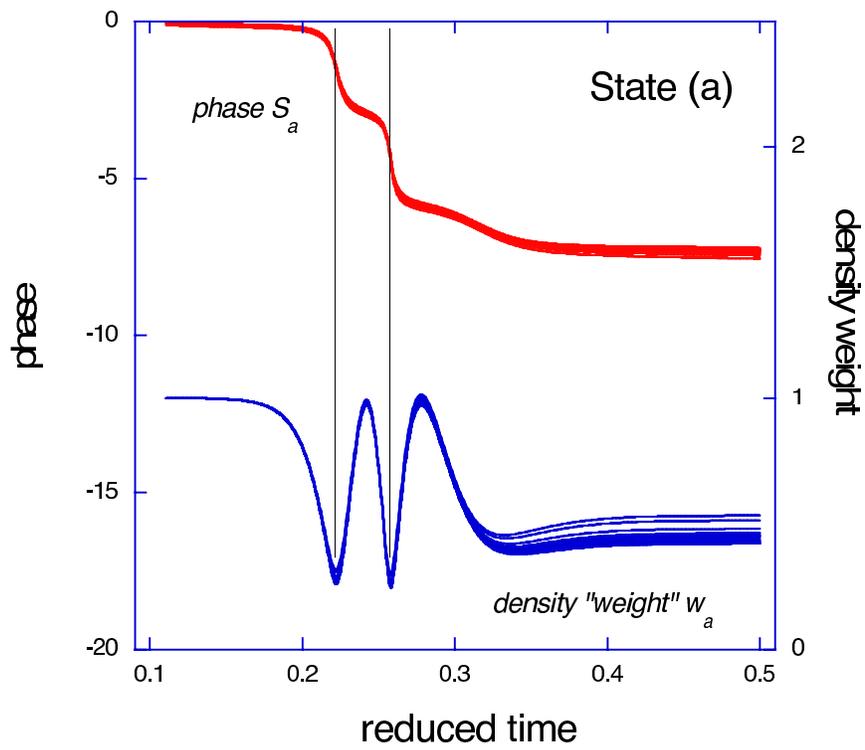


FIG. 5.27 - Laser

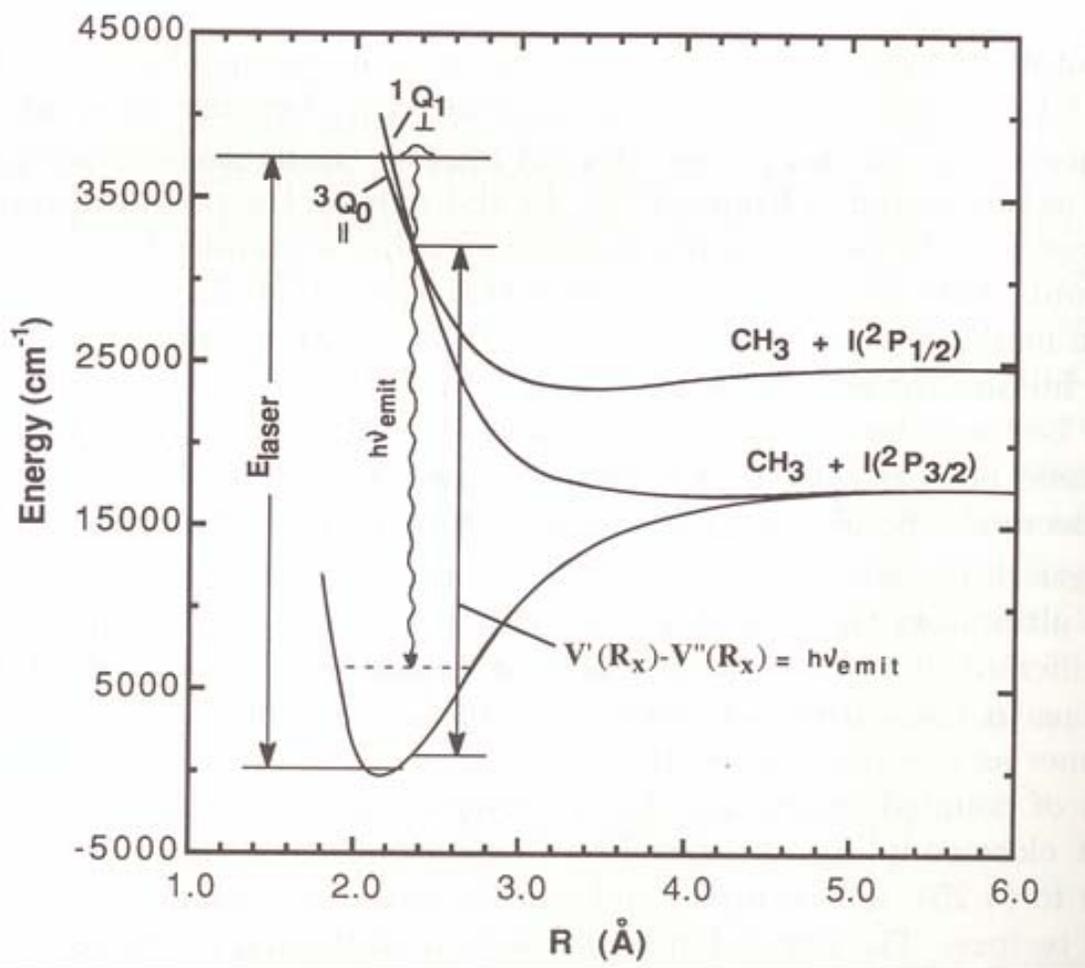


FIG. 5.28 – Représentation unidimensionnelle des états électroniques impliqués dans la photodissociation de ICH_3 avec R la distance de liaison $C - I$ [21].

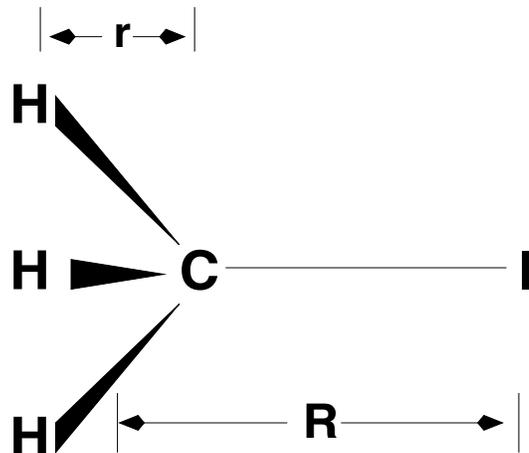
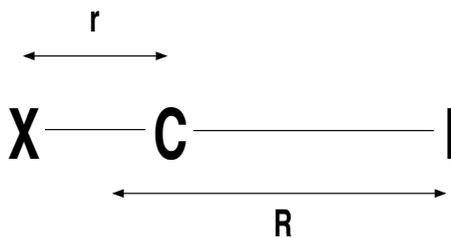
FIG. 5.29 – Représentation de ICH_3 dans son état fondamental

FIG. 5.30 – Représentation de la molécule pseudotriatomique XCI

des 9 degrés de liberté. Toutefois ce problème peut se ramener à un système à deux dimensions. En effet, les expériences ont montré qu'un seul mode de vibration est essentiellement excité durant le processus de dissociation, il s'agit du mode parapluie de CH_3 . Ceci implique que le système peut-être modélisé par une molécule pseudotriatomique. Dans ce modèle, les 3 atomes H sont traités comme un pseudoatome X ayant une masse de $3m_H$ situé autour au centre de masse commun aux trois atomes.

Le mode parapluie est ainsi remplacé par l'étirement $X - C$ et le second degré de liberté correspond à la distance entre I et le centre de masse de CX .

Dans cette approximation l'Hamiltonien s'écrit

$$H(r, R) = \frac{P_R^2}{2\mu_{I-CH_3}} + \frac{P_r^2}{2\mu_{CH_3}} + \begin{pmatrix} V_1 & V_{12} \\ V_{21} & V_2 \end{pmatrix} \quad (5.15)$$

a_{11}	51.53	β_{11}	1.64	k_f	0.036225
a_{12}	25.15	β_{12}	1.3	ϵ_0	0.034642
a_{21}	0.71398	β_{13}	1.4	r_0	0.619702
a_{22}	0.82978	β_{21}	0.38597	R_0	4.16799
a_{23}	0.048149	β_{22}	1.5	R_{02}	4.5
b_{12}	0.00226	β_{23}	1.5	R_{012}	4.2
		β_{24}	0.5		
		γ_{12}	0.5		

TAB. 5.5 – Valeurs numériques des potentiels du iodure de méthyle

avec μ_{I-CH_3} et μ_{CH_3} les masses réduites définies par

$$\mu_{I-CH_3} = \frac{m_I(m_C + m_{H_3})}{m_I + m_C + m_{H_3}} \quad (5.16)$$

et

$$\mu_{CH_3} = \frac{m_C m_{H_3}}{m_C + m_{H_3}}. \quad (5.17)$$

Les potentiels sont définis dans la représentation diabatique et sont issus de l'article de Guo et Schatz [57].

$$V_1(r, R) = a_{11} \exp(-\beta_{11}R) + \frac{1}{2} [k_f + a_{12} \exp(-\beta_{12}R)] \times \{r - r_0 \exp[-\beta_{13}(R - R_0)]\}^2 \quad (5.18)$$

$$V_2(r, R) = a_{21} \exp(-\beta_{21}R) / 1 + \exp[\beta_{22}(R - R_{02})] + a_{22} \exp(-\beta_{23}r_x) + a_{23} \exp(-\beta_{24}r_x) + \frac{1}{2} k_f r^2 - \epsilon_0 \quad (5.19)$$

$$V_{12}(R) = V_{21}(R) = b_{12} \exp(-\gamma_{12}(R - R_{012})) \quad (5.20)$$

avec $r_x = R - 0.20218r$ la distance $C - I$ pour ICH_3 .

Les paramètres pour les surfaces d'énergie potentielles sont donnés par le tableau Tab. 5.5 et ont été ajustés par Guo et Schatz de manière à obtenir le plus petit écart possible entre théorie et expérience. On peut voir dans le potentiel V_1 que le premier terme est un terme répulsif selon la coordonnée R . Le second terme est un oscillateur harmonique selon la coordonnée r avec une constante de force dépendant de la coordonnée R , avec une position d'équilibre choisie de manière à reproduire

la distribution vibrationnelle du fragment CH_3 . Ainsi la molécule passe doucement durant la dissociation de la position d'équilibre de l'état fondamental du iodure de méthyle qui est une géométrie pyramidale, à la position d'équilibre du radical CH_3 qui est planaire. Les contours de V_1 et V_2 sont montrés par la figure Fig. 5.31. La forme de la fonction d'onde de l'état fondamental a été déterminée par Shapiro [56], et est donnée par

$$\psi_{fond} = \exp\left[-\frac{1}{2}(Q_1^2 + Q_2^2)\right] \quad (5.21)$$

où Q_1 et Q_2 sont des coordonnées sans dimensions. La transformation entre ces coordonnées sans dimensions et les coordonnées de Jacobi que nous utilisons est définie par la matrice de changement

$$\begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 7.830 & -0.1762 \\ 0.6183 & 4.939 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R - R_0 \\ r - r_0 \end{pmatrix} \quad (5.22)$$

La fonction d'onde initiale devrait être si l'on était rigoureux le produit de la fonction de l'état fondamental du iodure de méthyle et d'un moment dipolaire provenant du laser qui excite initialement le paquet d'ondes, mais pour des raisons de facilité nous prendrons la fonction d'onde initiale comme étant la fonction de l'état fondamental Eq. (5.21).

5.5.2 Résultats

L'approximation utilisée pour ce système est MAD moyen et le nombre de trajectoires est de 1600.

La figure Fig. 5.32 montre l'évolution des populations en fonction du temps. On peut observer qu'initialement la population décroît assez rapidement sur l'état ${}^3Q_{0+}$ puis subit une série d'oscillations qui s'amortissent dans le temps. Ces oscillations sont essentiellement dues à une forte interférence entre les deux états diabatiques. Le processus nonadiabatique est plutôt rapide puisqu'au bout d'environ 1000 u.a soit approximativement 25 fs, les populations finales sont établies. La comparaison entre le résultat exact et le résultat obtenue par MAD moyen montre que les oscillations sont nettement moins marquées dans notre méthode et que celles-ci s'amortissent nettement plus rapidement. Cependant le comportement général est bien reproduit, ce qui est satisfaisant. Concernant la probabilité de sortie sur l'état 3Q_0 , elle est de 78% pour notre méthode et le résultat obtenue par la méthode exacte est de 72% ce

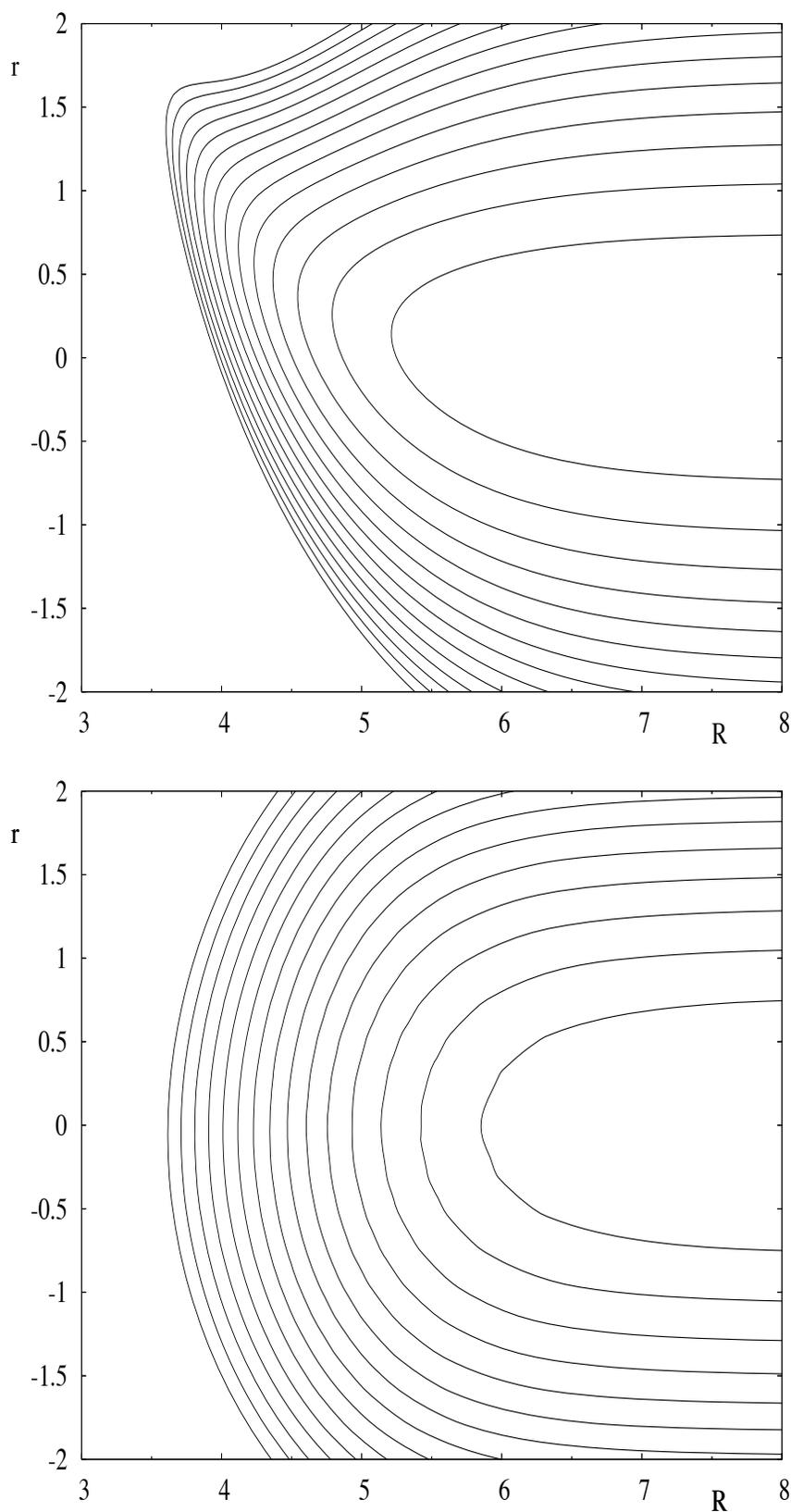


FIG. 5.31 – Contours des surfaces d'énergie potentiels. en haut, surface $^3Q_{0+}$ avec le contour minimum = 0.00 et un intervalle = 0.01; en bas surface 1Q_1 avec le contour minimum = -0.035 et un intervalle = 0.01. Toutes les valeurs sont en unités atomiques.

qui est tout à fait correct comme résultat.

Les figures Fig. 5.33 et Fig. 5.34 montrent l'évolution des poids de quelques trajectoires sur les deux états en fonction du temps. L'évolution des poids de chacune des trajectoires reprend les caractéristiques de l'évolution de la courbe des populations. Ceci est normal puisque la moyenne des poids sur un état donné nous donne la population de cet état.

$$P_i(t) = \sum_i \frac{w_i(t)}{N_{traj}} \quad (5.23)$$

On constate que pour l'état 2, les poids de deux trajectoires vont prendre des valeurs nulles ($t \approx 10$ fs). Cela correspond à ce que nous avons dit dans le problème de Wyatt, à savoir que les poids ne peuvent prendre de valeurs négatives, mais peuvent être nuls.

Les deux figures Fig. 5.35 représentent l'évolution de la trajectoire moyenne sur les deux surfaces. On peut voir sur l'état ${}^3Q_{0+}$ qu'au cours de la dissociation CH_3 passe de sa géométrie pyramidale initiale ($r = 0.619702$) à sa géométrie finale planaire ($r = 0$), alors que l'état 1Q_1 garde une géométrie pyramidale.

Les figures Fig. 5.36 et Fig. 5.37 montrent l'évolution de la force quantique et de la vitesse des trajectoires quantiques de l'état 1Q_1 selon la coordonnée r . On constate une série de contraction et de relaxation du paquet d'ondes au cours de temps due au fait que cette état garde une géométrie pyramidale. L'analyse des figures nous montre que lorsque le paquet d'ondes est au minimum du potentiel, la vitesse des trajectoires est maximale ainsi que l'extension du paquet d'ondes alors que quand la vitesse est nulle cela correspond au moment où le paquet d'ondes fait demi-tour et à sa contraction maximale.

5.6 Conclusion

Nous avons testé dans ce chapitre, la méthode d'approximation par découplage : MAD. Cette méthode est basée sur la méthode des trajectoires quantiques à partir de laquelle on découple la propagation des trajectoires, des transitions électroniques ($\rho = w \times f$). Suite à ce découplage, nous appliquons l'approximation harmonique locale (LHA) sur chaque surface, ainsi, la fonction f_i qui propage la densité sur l'état i indépendamment du couplage avec l'état j , reste gaussienne. De plus, Les trajectoires sont distribuées statistiquement de façon à reproduire la densité de probabilité (gaussienne), cela dans le but d'effectuer des calculs avec un nombre de

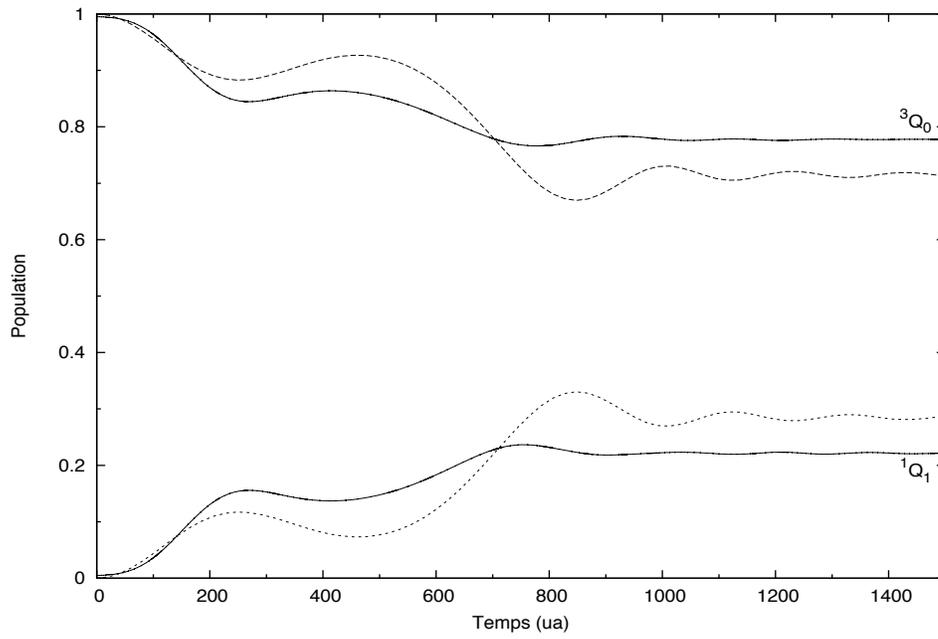


FIG. 5.32 – Population des états 3Q_0 et 1Q_1 en fonction du temps. En traits pleins la méthode d'approximation par découplage et en pointillé le résultat exact

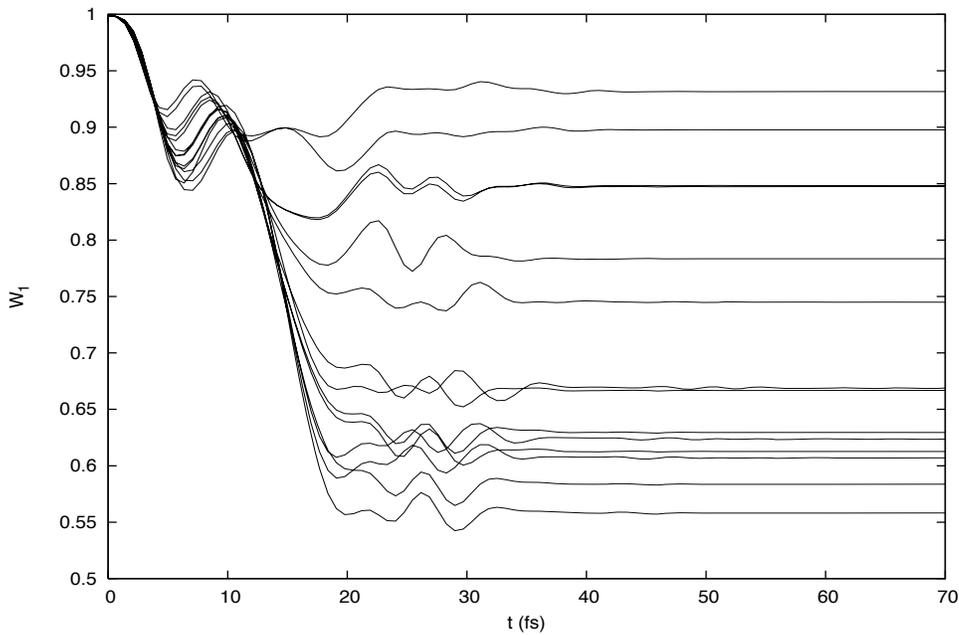


FIG. 5.33 – Évolution des poids de quelques trajectoires de l'état 3Q_0 en fonction du temps

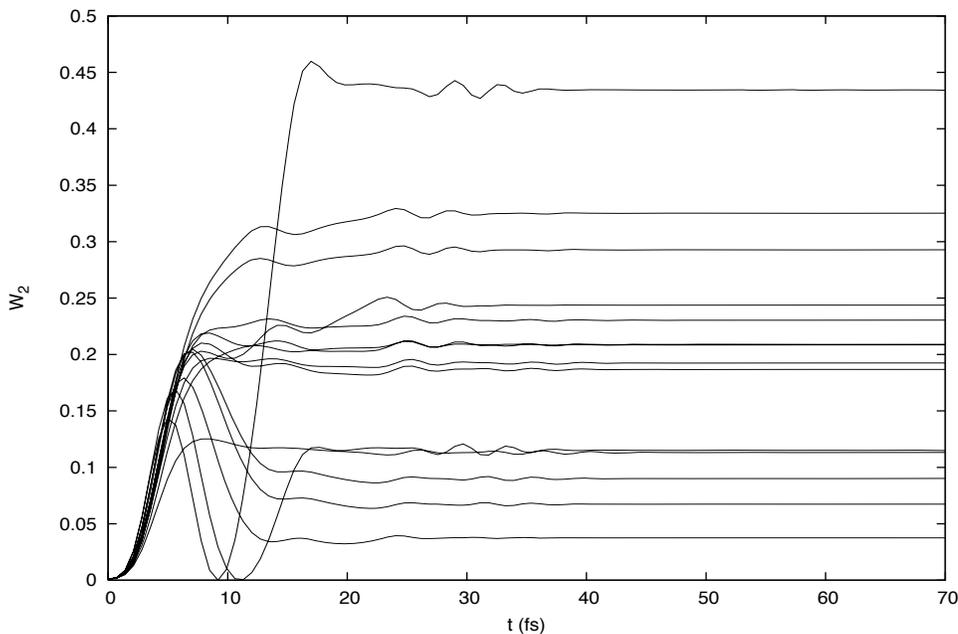


FIG. 5.34 – Évolution des poids de quelques trajectoires de l'état 1Q_1 en fonction du temps

degré de liberté élevé, en un temps abordable.

A partir de MAD, nous avons effectué trois nouvelles approximations : MAD ordre1, MAD moyen, MAD exact. L'approximation la plus sévère, MAD ordre1, consiste à utiliser dans les équations de propagation des poids Eq. 5.1, les probabilités au temps initial. MAD moyen est une approximation un peu moins sévère dans laquelle on utilise les probabilités à l'instant t pour propager les poids (Eq. 5.2). Enfin, MAD exact utilise les fonctions de poids calculées au pas précédent pour propager les équations (Eq. 5.3). Ces trois degrés d'approximation ont été appliqués à trois problèmes : le problème de Wyatt, le problème d'interférométrie et le problème du iodure de méthyle. Dans les trois cas, les résultats obtenus sont en bon accord avec le résultat exact.

La méthode devrait donner de bons résultats pour des problèmes plus complexes, il existe toutefois quelques difficultés quant à la propagation des poids. En effet, bien que ceux-ci ne peuvent-être négatifs, nous avons remarqué que pour certaines trajectoires (trajectoires sur les ailes) les poids devenaient quand même négatifs. De même, certaines trajectoires prennent des valeurs très supérieures à l'unité, ce qui bien qu'autorisé, est pathologique car la probabilité d'un état, est la moyenne

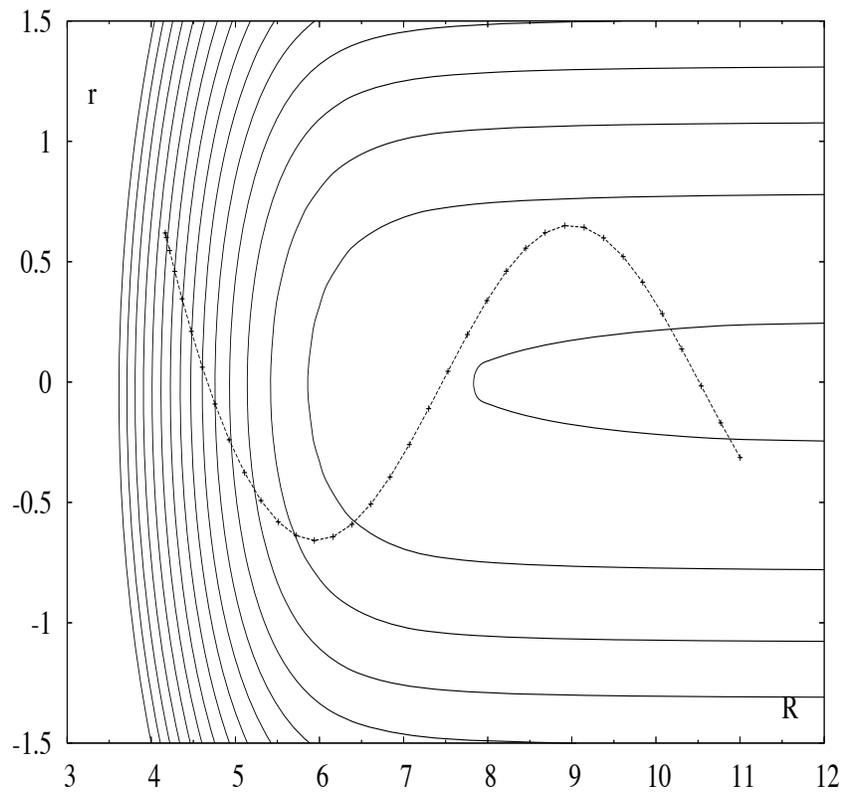
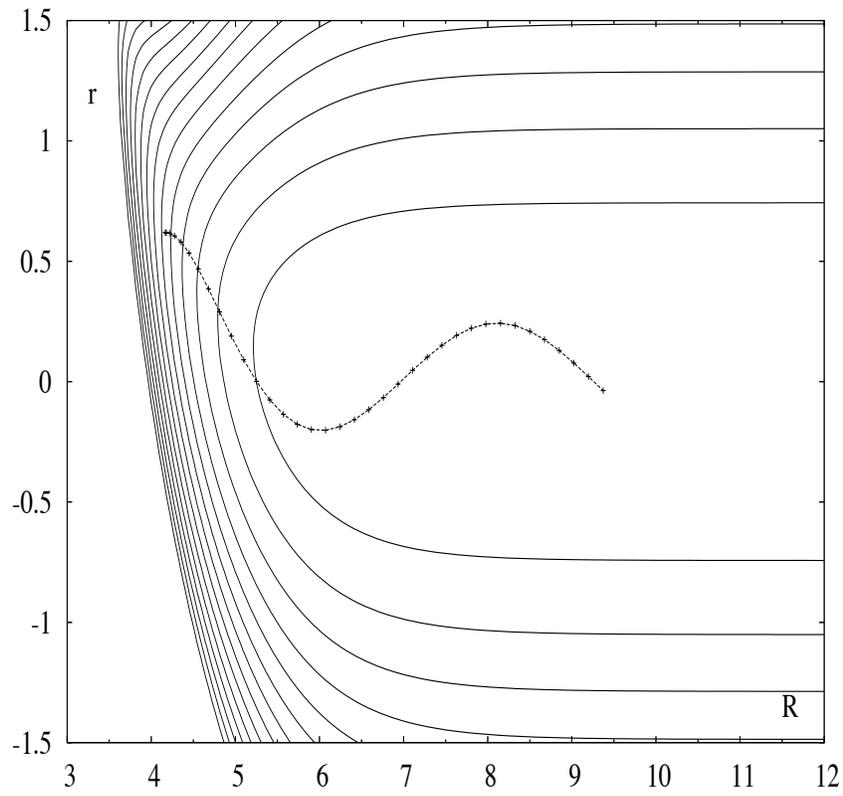


FIG. 5.35 – Position de la trajectoire moyenne sur l'état 3Q_0 en haut et sur l'état 1Q_1 en bas

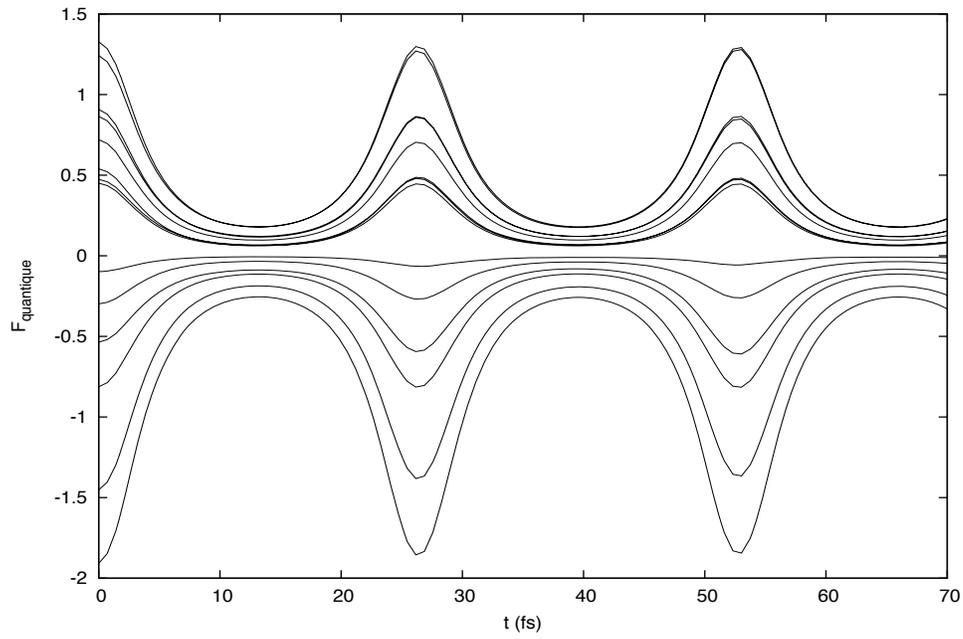


FIG. 5.36 – Évolution de la force quantique de l'état 1Q_1 selon la coordonnée r en fonction du temps pour quelques trajectoires

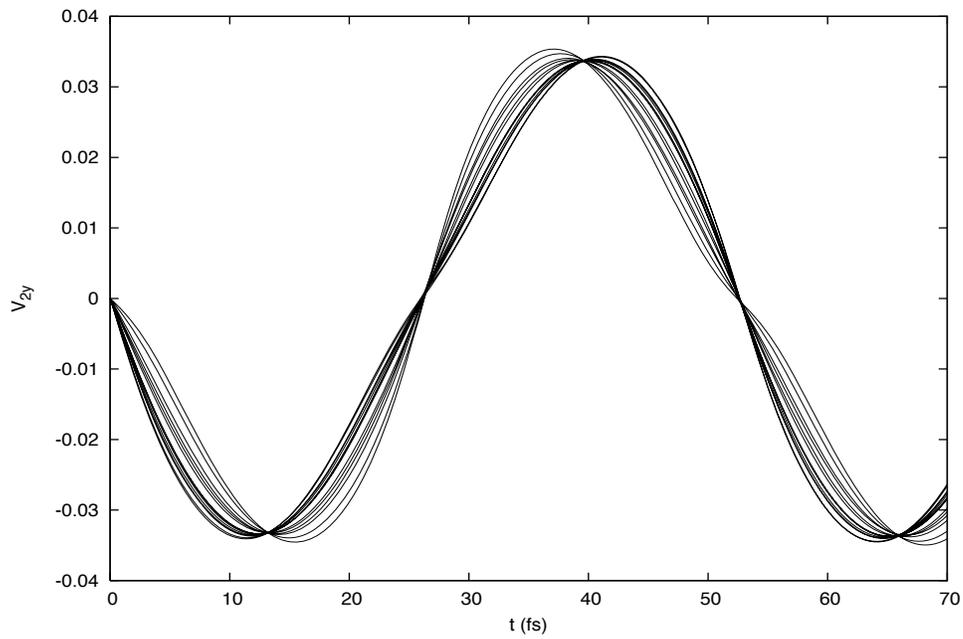


FIG. 5.37 – Évolution de la vitesse de quelques trajectoires quantiques de l'état 1Q_1 selon la coordonnée y en fonction du temps

statistique des poids.

MAD est donc une méthode qui pourrait avoir de l'avenir, mais qui nécessite encore des développements. Notons que cette méthode est à rapprocher de la méthode développée par Garashchuk et Rassolov [48], dans laquelle la densité est aussi exprimée comme le produit de deux fonctions, dont une fonction de poids permettant de tenir compte du transfert électronique entre les états

Chapitre 6

Méthode de propagation des dérivées (DPM)

Nous avons vu au chapitre précédent la méthode d'approximation par découplage qui découle de la méthode des trajectoires quantiques. Nous allons voir maintenant la méthode de propagation des dérivées ou DPM (Derivative Propagation Method) [58] dont la nouveauté provient de la manière de propager les équations du mouvement de l'hydrodynamique quantique. Dans la méthode QTM, le principal problème réside dans la difficulté à calculer les dérivées spatiales sur la grille déformée constituée par les trajectoires quantiques. Le problème est en partie résolu grâce à l'utilisation de l'algorithme MWLS que nous avons vu lors de la présentation de la méthode QTM (cf. 4.1.2). Cependant, le calcul reste relativement coûteux en temps CPU et peut se révéler difficile dans les régions où se forment des noeuds en raison de la variation rapide des quantités ajustées par MWLS. La méthode DPM évite ce calcul fastidieux des dérivées spatiales, *en propageant directement ces dérivées* grâce à un développement de l'amplitude et de la phase sur une base de polynômes. Cette reformulation a pour conséquence de rendre les trajectoires indépendantes. Une autre difficulté propre aux problèmes à plusieurs états, est l'interpolation et l'extrapolation des quantités d'une grille sur l'autre. Nous allons voir qu'il est possible d'éviter ces interpolations (extrapolations) grâce à un choix judicieux de référentiel.

Dans un premier temps, nous allons introduire la méthode DPM pour les systèmes à un état, nous l'étendrons ensuite aux systèmes à deux états, puis nous verrons quelques problèmes qui tirent avantageusement partie de cette méthode.

6.1 Présentation de la méthode (1 état électronique)

Comme précédemment les équations de de Broglie-Bohm sont obtenues en substituant la forme polaire de la fonction d'onde dans l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Ici nous utilisons une forme un peu différente de la forme polaire habituelle : $\psi(r, t) = \exp(C + iS/\hbar)$. Les équations résultant de cette substitution dans le référentiel Eulerien sont

$$\partial_t C(x, t) = -\frac{1}{2m}[\nabla^2 S + 2\nabla C \cdot \nabla S] \quad (6.1)$$

$$\partial_t S(x, t) = -\frac{1}{2m}\nabla S \cdot \nabla S + \frac{\hbar^2}{2m}[\nabla^2 C + \nabla C \cdot \nabla C] - V(x, t) \quad (6.2)$$

La première équation est une version de l'équation de continuité et la deuxième l'équation de Hamilton-Jacobi. Le terme faisant intervenir \hbar^2 , est l'opposé du potentiel quantique $Q(x, t)$. La relation entre la quantité $C(x, t)$, et la densité de probabilité, est donnée par $\rho(x, t) = \exp(2C(x, t))$. Avant d'aller plus loin, on réexprime les deux équations précédentes avec la notation suivante pour les dérivées spatiales :

$$S_n = \partial^n S(x, t)/\partial x^n \quad C_n = \partial^n C(x, t)/\partial x^n \quad (6.3)$$

En utilisant cette notation, les équations deviennent

$$\partial_t C(x, t) = -\frac{1}{2m}[S_2 + 2C_1 S_1] \quad (6.4)$$

$$\partial_t S(x, t) = -\frac{1}{2m}(S_1)^2 + \frac{\hbar^2}{2m}[C_2 + (C_1)^2] - V \quad (6.5)$$

Comme nous l'avons dit au début de ce chapitre, l'idée de DPM est de propager directement les dérivées spatiales plutôt que de les calculer. Les dérivées spatiales sont obtenues en dérivant les équations Eq. (6.4), et Eq. (6.5) selon chaque trajectoire. Pour cela nous utilisons le théorème de Leibnitz qui définit la dérivée *nième* du produit de deux fonctions $H(x) = F(x)G(x)$ comme :

$$H_n = \sum_{j=0}^n b(n, j) F_{n-j} G_j \quad (6.6)$$

avec $b(n, j)$ les coefficients binomiaux, définies par $b(n, j) = n!/[j!(n-j)!]$. En utilisant ce théorème de Leibnitz, les équations pour les dérivées spatiales se réécrivent

$$\partial_t C_n = -\frac{1}{2m} \left[S_{2+n} + 2 \sum_{j=0}^n b(n, j) S_{1+j} C_{1+n-j} \right] \quad (6.7)$$

$$\begin{aligned} \partial_t S_m &= -\frac{1}{2m} \left[\sum_{j=0}^m b(m, j) S_{1+j} S_{1+m-j} \right] \\ &+ \frac{\hbar^2}{2m} \left[C_{m+2} + \sum_{j=0}^m C_{1+j} C_{1+m-j} \right] - V_m \end{aligned} \quad (6.8)$$

On remarque dans ces équations, que les dérivées spatiales sont couplées avec des dérivées d'ordre inférieur, mais aussi avec des dérivées d'ordre supérieur. Pour voir cela considérons la dérivée spatiale C_2 :

$$\partial_t C_2 = -\frac{1}{2m} [S_4 + 2(C_1 S_1)_2] \quad (6.9)$$

$$= -\frac{1}{2m} [S_4 + 2(C_3 S_1 + 2C_2 S_2 + C_1 S_3)]. \quad (6.10)$$

Cette dérivée spatiale est couplée avec les dérivées d'ordre inférieur C_1, S_1 et les dérivées d'ordre supérieur S_4, C_3, S_3 . La conséquence est qu'à moins que les dérivées d'ordre supérieur tendent vers zéro, on aboutit à un système infini d'équations couplées. Bien évidemment il est impossible de résoudre ce genre de système et par conséquent il va falloir avoir recours à des approximations. L'approximation proposée par Wyatt consiste à supposer que localement C et S ne varient pas de manière trop importante et que l'on peut approximer ces champs par des développements polynômiaux autour de chaque trajectoire (avec x_0 la position de la trajectoire considérée)

$$C(x, t) = \sum_{k=0}^K \frac{1}{k!} c_k(t) (x - x_0)^k, \quad S(x, t) = \sum_{k=0}^L \frac{1}{k!} s_k(t) (x - x_0)^k \quad (6.11)$$

En introduisant ces développements polynômiaux dans les équations Eq. 6.7 et Eq. 6.8, on aboutit à un système fini d'équations couplées. Par exemple, pour un développement quadratique ($K = L = 2$), on aboutit à un système de six équations couplées et la densité $\rho = \exp(2C)$ synthétisée autour de chaque trajectoire est une gaussienne. Remarquons qu'il n'est pas nécessaire de choisir $K = L$, par exemple, pour le cas où $K = 0$ et $L = 1$, on aboutit à l'approximation WKB. Il est à noter qu'au point x_0 où est effectué le développement polynomial les coefficients c_i et s_i

sont simplement les dérivées partielles C_i et S_i .

Jusque là, nous avons travaillé dans le repère Eulerien, le passage au référentiel Lagrangien s'effectue en utilisant la dérivée totale $(d/dt) = (\partial/\partial t) + \dot{x}(t) \cdot \nabla$, ce qui donne pour les dérivées spatiales :

$$\frac{dC_n}{dt} = -\frac{1}{2m}[S_{n+2} + 2(C_1 S_1)_n] + \dot{x}C_{1+n} \quad (6.12)$$

$$\frac{dS_n}{dt} = -\frac{1}{2m}(S_1)_n^2 + \frac{\hbar^2}{2m}[C_{n+2} + (C_1)_n^2] - V_n + \dot{x}S_{1+n}. \quad (6.13)$$

Dans le cadre d'un développement quadratique local, les six équations pour les dérivées spatiales dans le référentiel Lagrangien ont la forme suivante :

à l'ordre 0,

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{1}{2m}[S_2 + 2C_1 S_1] + \dot{x}C_1 \quad (6.14)$$

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{2m}(S_1)_n^2 + \frac{\hbar^2}{2m}[C_2 + (C_1)^2] - V + \dot{x}S_1 \quad (6.15)$$

à l'ordre 1,

$$\frac{dC_1}{dt} = -\frac{S_1 C_2 + S_2 C_1}{m} + \dot{x}C_2 \quad (6.16)$$

$$\frac{dS_1}{dt} = -\frac{S_1 S_2}{m} + \frac{\hbar^2}{2m}[2C_1 C_2] - V_1 + \dot{x}S_2 \quad (6.17)$$

et à l'ordre 2,

$$\frac{dC_2}{dt} = -\frac{2}{m}C_2 S_2 \quad (6.18)$$

$$\frac{dS_2}{dt} = -\frac{S_2^2}{m} + \frac{\hbar^2}{2m}[C_2^2] - V_2. \quad (6.19)$$

Dans le référentiel Lagrangien, la vitesse \dot{x} des points de grille est simplement la vitesse des trajectoires $v = \partial_x S/m = S_1$.

Maintenant que nous avons défini les équations pour un problème à un seul état, nous allons développer dans le chapitre suivant les équations pour les problèmes à deux états.

6.2 Extension aux systèmes à 2 états électroniques

L'extension de la méthode DPM aux problèmes à deux états nécessite de réexprimer l'équation de continuité Eq. 6.20 (dans un référentiel Lagrangien)

$$\frac{d\rho_i}{dt} = -\rho_i \nabla \cdot v_i - \lambda_{ij} \quad (6.20)$$

L'équivalence entre la densité et la quantité C est donnée par la relation

$$\rho_i = \exp(2C_i) \quad (6.21)$$

En remplaçant ρ_i par son équivalence dans l'équation Eq. 6.20, on obtient après réarrangement

$$\frac{dC^{(a)}}{dt} = -\frac{1}{2m} [S_2^{(a)} + 2(C_1^{(a)} S_1^{(a)})] - V^{(a)(b)} \left(\frac{\rho^{(b)}}{\rho^{(a)}} \right)^{\frac{1}{2}} \sin(S^{(a)} - S^{(b)}) + \dot{x}^{(a)} C_1^{(a)} \quad (6.22)$$

On utilise ici la notation (a) et (b) pour désigner respectivement les états i et j .

L'équation de propagation de la phase pour les systèmes à deux états est identique à celle de la méthode QTM

$$\frac{dS^{(a)}}{dt} = -\frac{S_1^{(a)} S_1^{(a)}}{2m} + \frac{1}{2m} [C_{2+n}^{(a)} + C_1^{(a)} C_1^{(a)}] - V^{(a)(b)} \left(\frac{\rho^{(b)}}{\rho^{(a)}} \right)^{\frac{1}{2}} \cos(S^{(a)} - S^{(b)}) - V^{(a)} + \dot{x}^{(a)} C_1^{(a)} \quad (6.23)$$

En dérivant les équations Eq. 6.22 et Eq. 6.23, on aboutit aux équations de propagation pour les dérivées spatiales pour un système à deux états électroniques

$$\begin{aligned} \frac{dC_n^{(a)}}{dt} = & -\frac{1}{2m} [S_{2+n}^{(a)} + 2(S_1^{(a)} C_1^{(a)})_n] + \dot{x}^{(a)} C_{1+n}^{(a)} \\ & - \left[V^{(a)(b)} \left(\frac{\rho^{(b)}}{\rho^{(a)}} \right)^{\frac{1}{2}} \sin(S^{(a)} - S^{(b)}) \right]_n \end{aligned} \quad (6.24)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_n^{(b)}}{dt} = & -\frac{1}{2m} [S_{2+n}^{(b)} + 2(S_1^{(b)} C_1^{(b)})_n] + \dot{x}^{(b)} C_{1+n}^{(b)} \\ & + \left[V^{(b)(a)} \left(\frac{\rho^{(a)}}{\rho^{(b)}} \right)^{\frac{1}{2}} \sin(S^{(a)} - S^{(b)}) \right]_n \end{aligned} \quad (6.25)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_n^{(a)}}{dt} = & -\frac{1}{2m}(S_1^{(a)} S_1^{(a)}) + \frac{1}{2m} \left[C_{2+n}^{(a)} + (C_1^{(a)} C_1^{(a)}) \right] - V_n^{(a)} + \dot{x}^{(a)} S_{1+n}^{(a)} \\ & - \left[V^{(a)(b)} \left(\frac{\rho^{(b)}}{\rho^{(a)}} \right)^{\frac{1}{2}} \cos(S^{(a)} - S^{(b)}) \right]_n \end{aligned} \quad (6.26)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_n^{(b)}}{dt} = & -\frac{1}{2m}(S_2^{(b)} S_1^{(b)}) + \frac{1}{2m} \left[C_{2+n}^{(b)} + (C_1^{(b)} C_1^{(b)}) \right] - V_n^{(b)} + \dot{x}^{(b)} S_{1+n}^{(b)} \\ & - \left[V^{(b)(a)} \left(\frac{\rho^{(a)}}{\rho^{(b)}} \right)^{\frac{1}{2}} \cos(S^{(a)} - S^{(b)}) \right]_n \end{aligned} \quad (6.27)$$

À la différence de DPM à un état, nous avons également besoin de dériver le terme de couplage à l'ordre n . Ce terme fait intervenir les fonctions cosinus et sinus qui sont continûment dérivables, par conséquent, les dérivées partielles à deux états auront des structures plus complexes que les dérivées partielles à un état. Maintenant que les équations sont établies, il suffit de choisir le degré d'approximation de C et S pour obtenir notre ensemble d'équations à propager.

6.3 Choix du référentiel

Jusque là nous avons présenté les équations de la méthode DPM dans le référentiel Eulerien ou référentiel fixe ainsi que dans le référentiel Lagrangien. Nous ne sommes cependant pas obligé d'utiliser l'un de ces deux référentiels. Comme nous l'avons vu au chapitre 4, pour passer d'un repère fixe à un repère mobile, il faut effectuer une transformation permettant de passer de la dérivée partielle par rapport au temps à la dérivée totale, cette transformation est donnée par la relation :

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \dot{x} \cdot \nabla \quad (6.28)$$

où \dot{x} est la vitesse de la grille. Il existe plusieurs cas [15], selon la valeur prise par ce terme de vitesse de grille :

- $\dot{x} = 0$, les positions des points de la grille sont fixes dans le temps, c'est le référentiel Eulerien. L'utilisation de ce référentiel donne des résultats très précis, mais nécessite de nombreux points de grille. Nombre qui augmente

rapidement avec la dimension du problème et la durée de propagation du paquet d'ondes.

- $\dot{x} = v = \nabla S/m$, la vitesse des points de grille est égal à la vitesse des trajectoires, les points de la grille sont alors les trajectoires quantiques, c'est le référentiel Lagrangien. Ce choix permet de réduire considérablement le nombre de points de grille et a donné d'excellents résultats avec QTM dans les problèmes à un état. Cependant, dans les problèmes à deux états, les grilles se déplacent à des vitesses différentes, ce qui nécessite une interpolation et une extrapolation des quantités de l'état (a) nécessaires pour propager les équations de l'état (b) et vice-versa (cf. Équations à deux états). Ces interpolations et extrapolations étant sources d'erreurs numériques lorsque les grilles commencent à se déformer, ceci nous amène au troisième cas.
- $\dot{x} \neq 0$ et $\dot{x} \neq v$, on associe à la grille une vitesse quelconque. Ce choix de référentiel est un avantage pour nous car dans ce cas on peut choisir n'importe quelle vitesse pour la grille et on peut s'arranger pour que les deux grilles se propagent à la même vitesse en imposant par exemple que

$$\dot{x}^{(a)} = v^{(a)} \quad \dot{x}^{(b)} = v^{(b)} \quad (6.29)$$

Dans ce cas particulier où les deux grilles se déplacent à la même vitesse, nous n'avons plus besoin d'extrapoler ni d'interpoler de quantités et donc nous évitons les erreurs inhérentes à ces calculs.

6.4 Problèmes et résultats

6.4.1 Problème de Wyatt ($c_{11} = 2000cm^{-1}$)

Nous avons appliqué la méthode DPM au problème de Wyatt pour une pente $c_{11} = 2000cm^{-1}$. Deux calculs ont été effectués. Le premier sur une grille identique pour les deux états, qui comme nous l'avons vu précédemment peut-être réalisé en choisissant convenablement le terme de vitesse de grille, ce qui évite d'avoir recours à un algorithme d'interpolation (extrapolation). Le second a été réalisé avec les deux grilles se déplaçant à des vitesses différentes, dans ce cas, l'interpolation (extrapolation) des quantités C et S est effectué en utilisant les approximations [$C(x, t) = \sum_{k=0}^K \frac{1}{k!} c_k(t)(x - x_0)^k$, $S(x, t) = \sum_{k=0}^L \frac{1}{k!} s_k(t)(x - x_0)^k$] autour de chaque trajectoire.

La première figure Fig. 6.1 montre l'évolution des populations en fonction du temps. Les résultats obtenus avec les deux méthodes sont en très bon accord avec le résultat exact. On note toutefois que pour le calcul effectué avec les grilles évoluant à des vitesses différentes, la probabilité totale n'est pas complètement conservée, comme le montre le tableau Tab. 6.1.

Méthode	P1	P2	Ptot
même grilles	0.146	0.849	0.995
grilles différentes	0.146	0.833	0.979
Exact	0.152	0.848	1.0

TAB. 6.1 – Populations obtenues par DPM ordre 2 et DPM ordre 3 comparées au résultat exact

Les figures Fig. 6.2 et Fig. 6.3 montrent les paquets d'ondes des états 1 et 2 à différents temps de la propagation. Les deux calculs reproduisent exactement les paquets d'ondes et notamment la formation du quasi-noeud à $t = 30fs$.

Etant donné, que la particularité de DPM est la propagation des dérivées spatiales de C et S , il est intéressant de voir quelles formes elles ont. Nous avons donc tracé les quantités C_1, C_2, S_0, S_1, S_2 de l'état 2 (Fig. 6.4, 6.5, 6.6, 6.7, 6.8) et nous avons comparé les résultats obtenus par les deux calculs. Il apparaît que ces quantités varient peu, hors de la région de transition $[-2 : 1]$, mais dans cette région, plus l'ordre de la dérivée est élevé, plus les variations sont importantes. C'est pourquoi, nous observons des différences entre les deux calculs pour les dérivées secondes de C et S . Nous avons également tracé les quantités C_2 Fig. 6.9 et S_2 Fig. 6.10 avec et sans couplage de manière à constater l'influence du couplage sur la variation des dérivées partielles.

Pour valider l'idée selon laquelle plus l'ordre de la dérivée est élevé, plus sa variation est importante dans la région de transfert, nous avons effectué un calcul à l'ordre 3 avec la même grille pour les deux états et nous avons regardé les dérivées tierces. Les figures Fig. 6.11 et 6.12 montrent effectivement que les dérivées tierces C_3 et S_3 varient de manière plus importante que C_2 et S_2 . Les dérivées d'ordre élevé étant plus sensible au couplage électronique, il paraît donc préférable de ne pas choisir un ordre d'expansion élevé pour C et S , si nous ne voulons pas nous exposer à des instabilités numériques, même si *à priori* un calcul à un ordre élevé doit donner de meilleurs résultats. En effet, un calcul à l'ordre 3 (Tab. 6.2) donne un résultat sensiblement meilleur que le calcul à l'ordre 2.

Méthode	P1	P2	Ptot
ordre 2	0.146	0.849	0.995
ordre 3	0.152	0.845	0.997
Exact	0.152	0.848	1.0

TAB. 6.2 – Populations obtenues par DPM ordre 2 et DPM ordre 3 comparées au résultat exact

Un autre facteur important dans les résultats obtenus, est le nombre de trajectoires utilisé. Pour étudier ce facteur, nous avons effectué plusieurs calculs à l'ordre 2 en utilisant la même grille pour les deux états. Les résultats sont résumés dans le tableau Tab. 6.3.

Nombre de trajectoires	P1	P2	Ptot
21	0.146	0.850	0.996
51	0.146	0.849	0.995
101	0.146	0.849	0.995
201	0.146	0.849	0.995
501	0.146	0.849	0.995

TAB. 6.3 – Convergence des populations finales en fonction du nombre de trajectoires

Le tableau montre que même avec très peu de trajectoires ($nb_{traj} = 21$), les résultats sont excellents. Le faible nombre de trajectoires nécessaires pour propager correctement les équations, incite à penser que cette méthode pourrait-être efficace pour des systèmes de dimension élevé.

La méthode DPM semble donc une méthode efficace pour étudier les problèmes non-adiabatiques. Toutefois nous avons testé la méthode DPM pour le problème de Wyatt à $c_{11} = 8000cm^{-1}$ ainsi que pour le problème d'interférométrie et nous n'avons pas obtenu de résultats satisfaisants. Une des raisons qui peut-être envisagée, est la vitesse élevée à laquelle se propagent les trajectoires qui implique une variation plus rapide des dérivées spatiales. Une autre raison pourrait-être que le fait d'utiliser une grille identique pour les deux états s'avère inefficace si les deux paquets d'ondes sont trop décalés dans l'espace car l'information du transfert électronique n'est pas correctement propagé. D'autre part, si nous voulions faire un calcul avec des grilles différentes, nous devrions avoir recours à l'interpolation (extrapolation) qui se révélerait difficile pour les dérivées d'ordre supérieur.

Il semble donc que la méthode DPM soit limitée aux problèmes pour lesquels nous pouvons propager les trajectoires des deux états sur une même grille, c'est à

dire, des problèmes où les paquets d'ondes ne sont pas trop décalés dans l'espace. D'autre part, il ne faut pas choisir un ordre trop élevé pour DPM car comme nous l'avons vu la structure des dérivées devient plus complexe à un ordre élevé. Ceci restreint le champ d'action de DPM, toutefois, il existe des problèmes où DPM peut donner d'excellents résultats comme nous allons le voir maintenant.

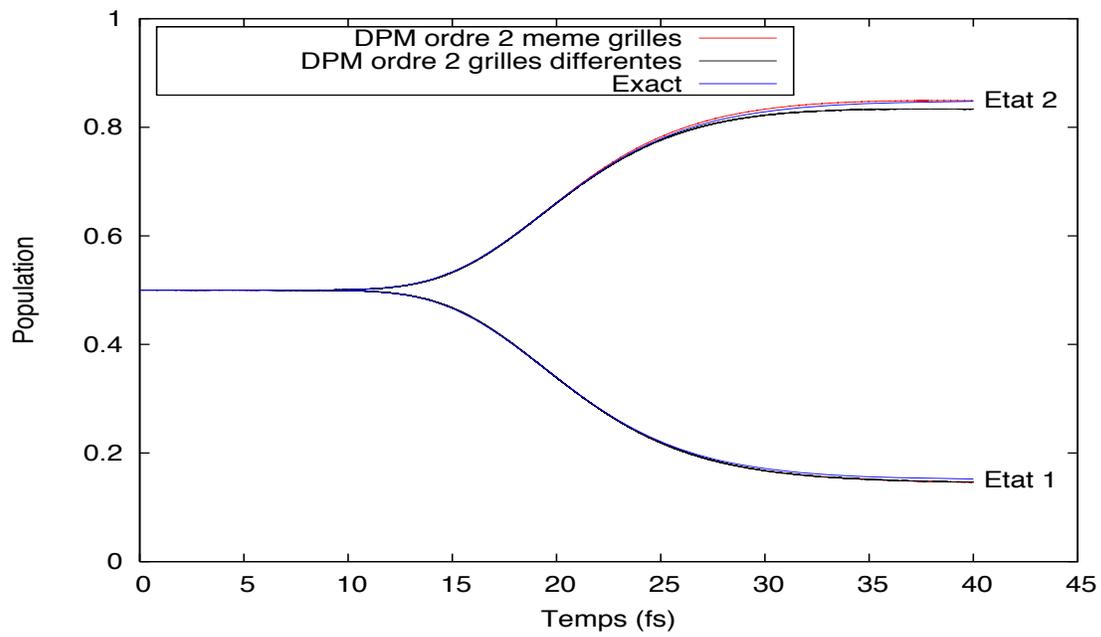


FIG. 6.1 – Populations des états 1 et 2 en fonction du temps

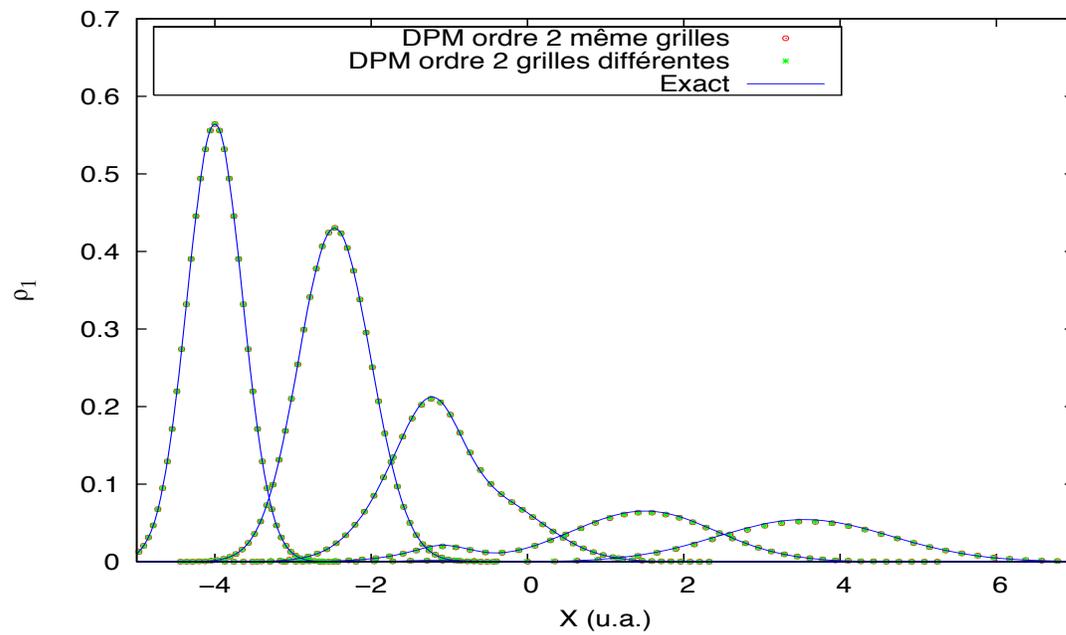


FIG. 6.2 – Paquets d'ondes de l'état 1 toutes les 10 fs entre 0 et 40 fs

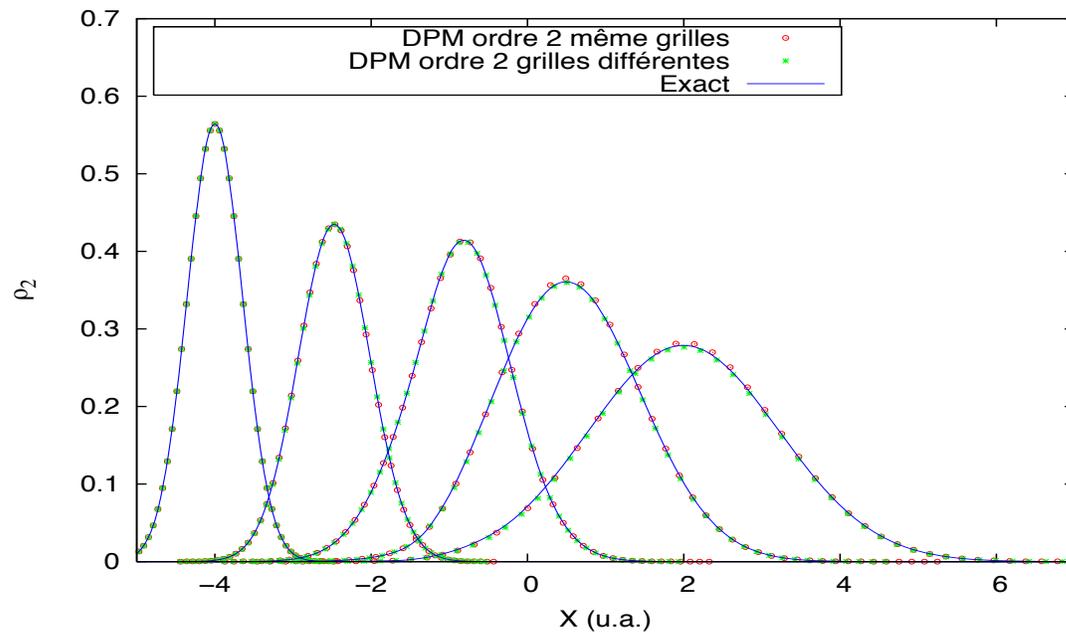


FIG. 6.3 – Paquets d’ondes de l’état 2 toutes les 10 fs entre 0 et 40 fs

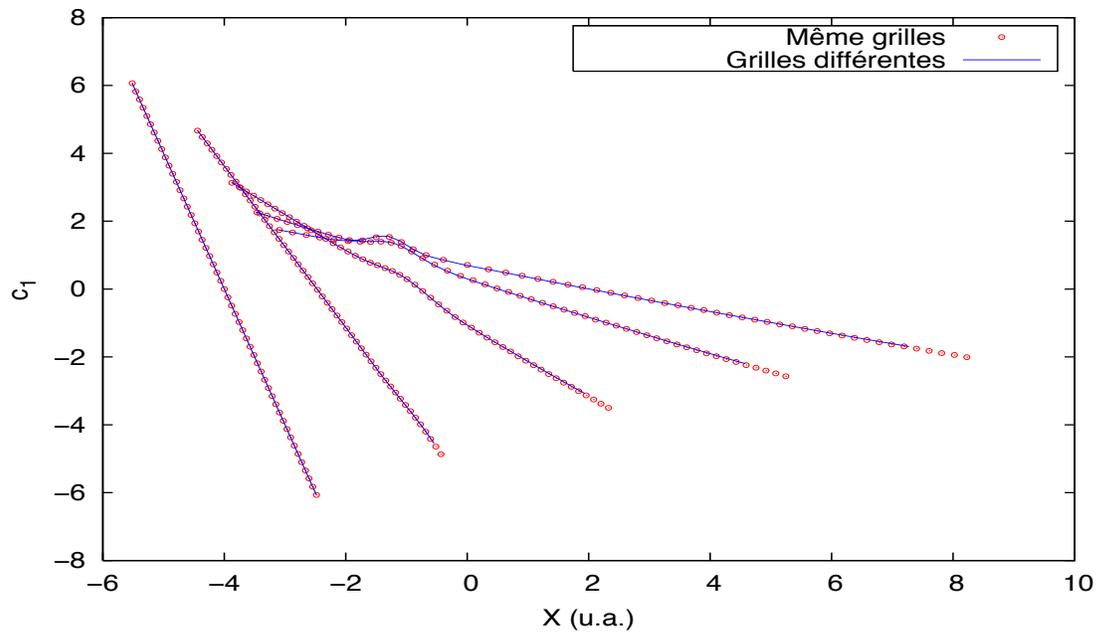


FIG. 6.4 – Dérivée première de la quantité C pour l’état 2 toutes les 10 fs entre 0 et 40 fs

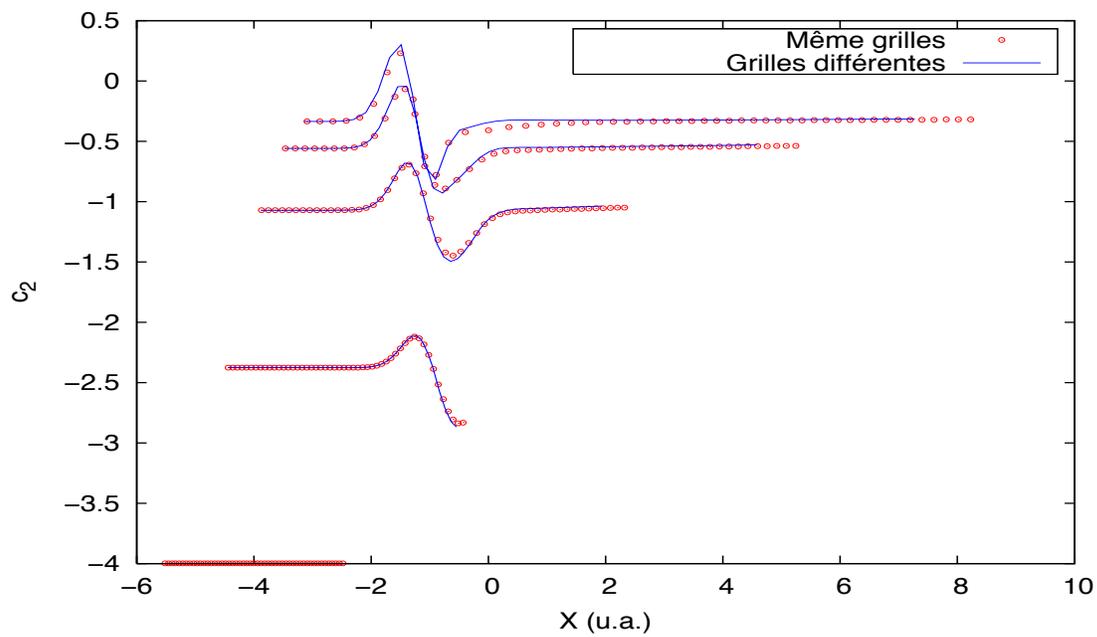


FIG. 6.5 – Dérivée seconde de la quantité C pour l'état 2 toutes les 10 fs entre 0 et 40 fs

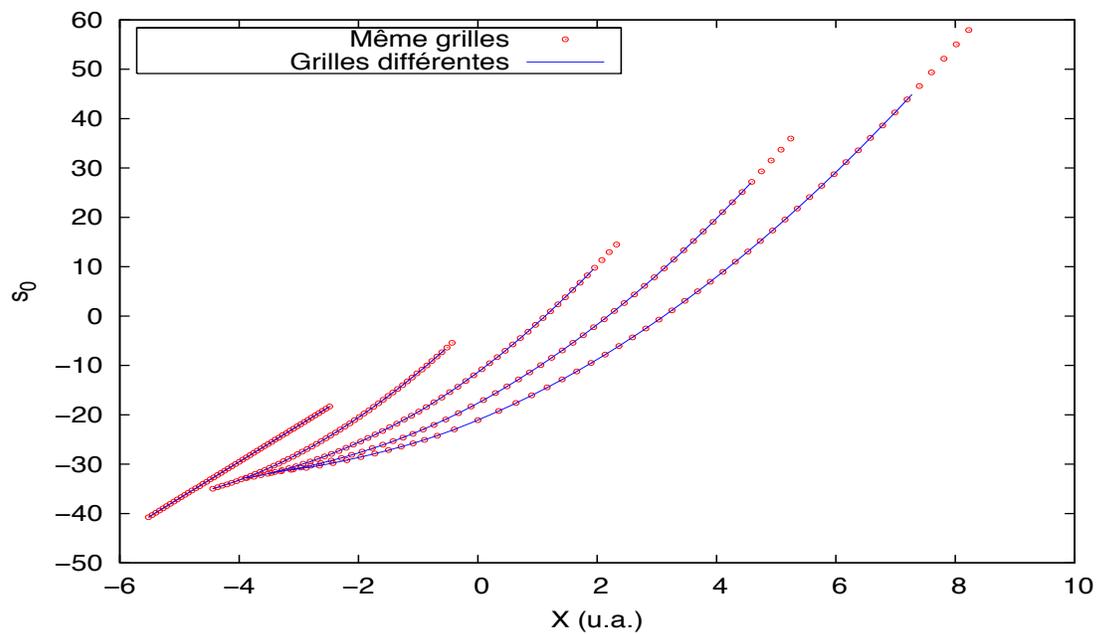


FIG. 6.6 – Phase S de l'état 2 toutes les 10 fs entre 0 et 40 fs

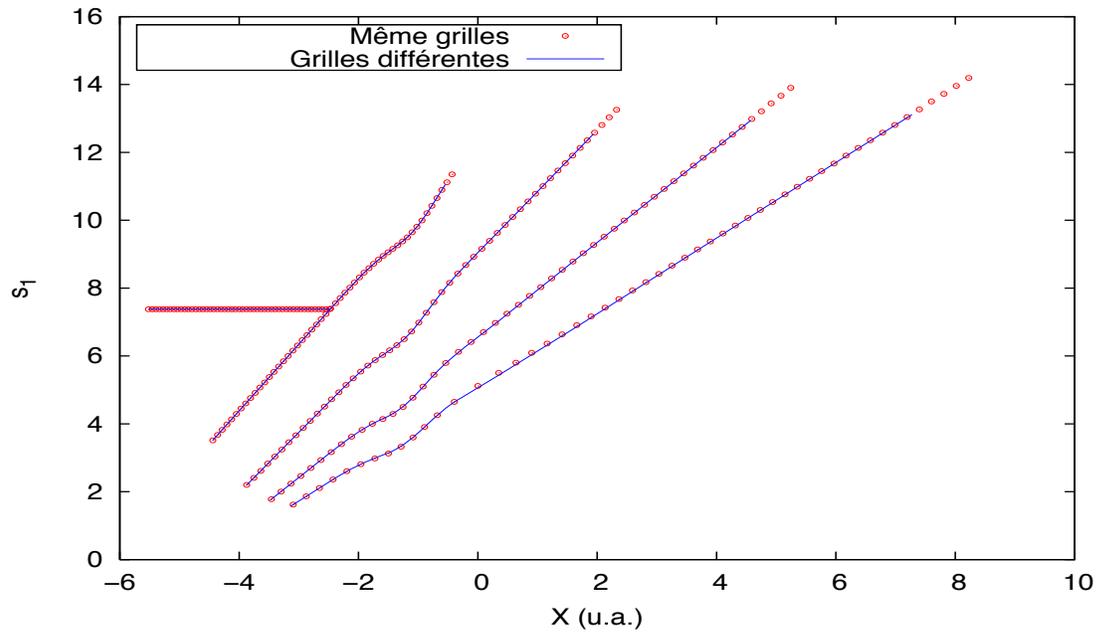


FIG. 6.7 – Dérivée première de la phase S pour l'état 2 toutes les 10 fs entre 0 et 40 fs

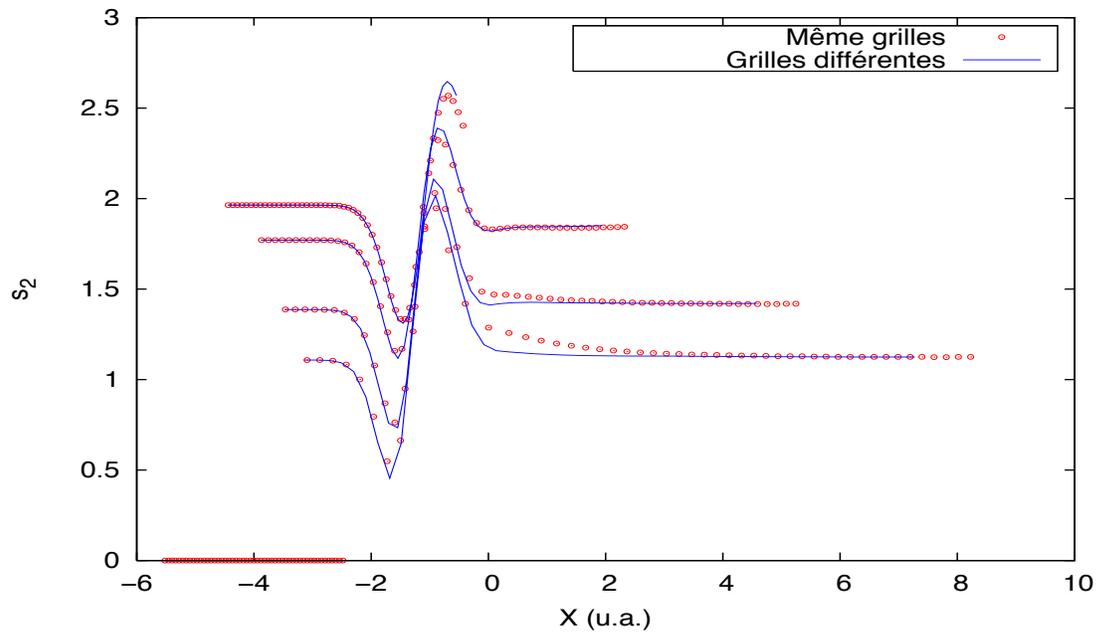


FIG. 6.8 – Dérivée seconde de la phase S pour l'état 2 toutes les 10 fs entre 0 et 40 fs

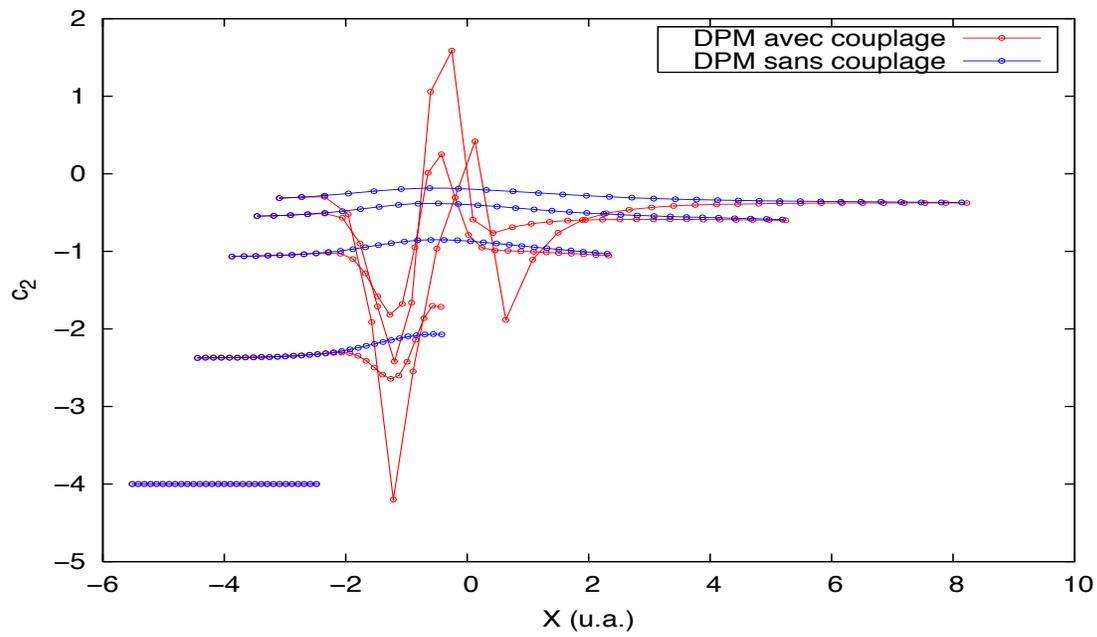


FIG. 6.9 – Dérivée seconde de la quantité C pour l'état 1 avec et sans couplage toutes les 10 fs entre 0 et 40 fs.

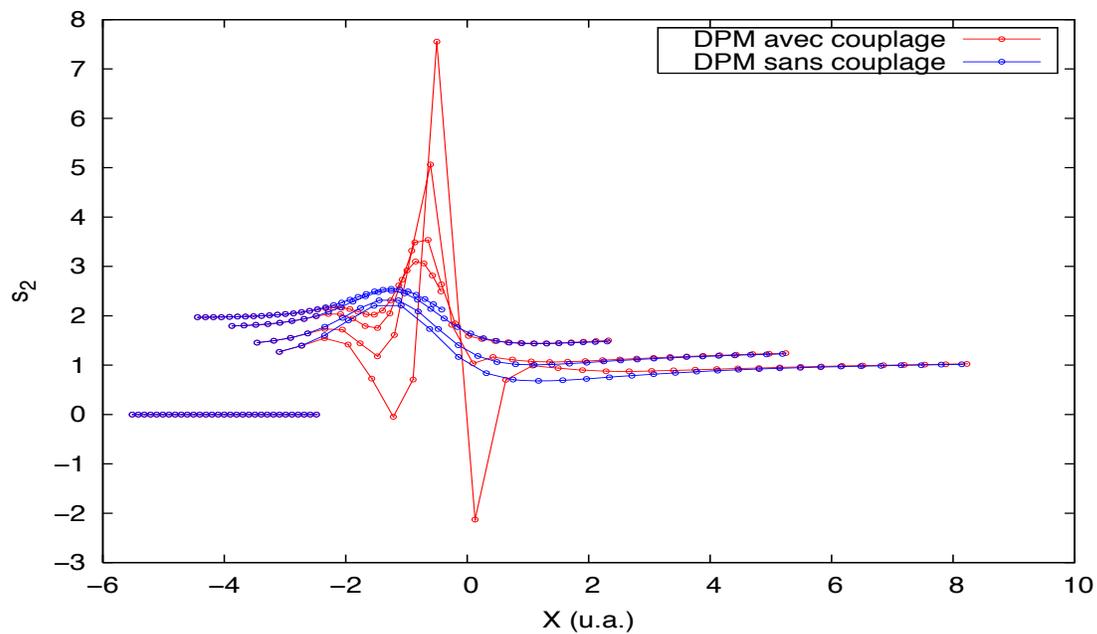


FIG. 6.10 – Dérivée seconde de la quantité S pour l'état 1 avec et sans couplage toutes les 10 fs entre 0 et 40 fs.

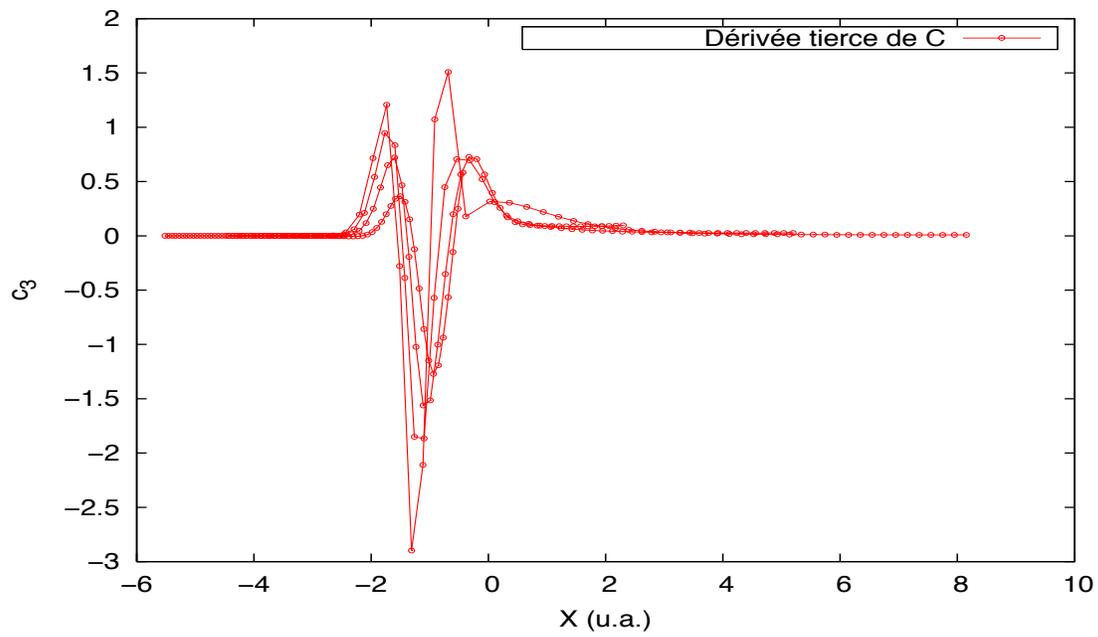


FIG. 6.11 – Dérivée tierce de la quantité C pour l'état 2 toutes les 10 fs entre 0 et 40 fs.

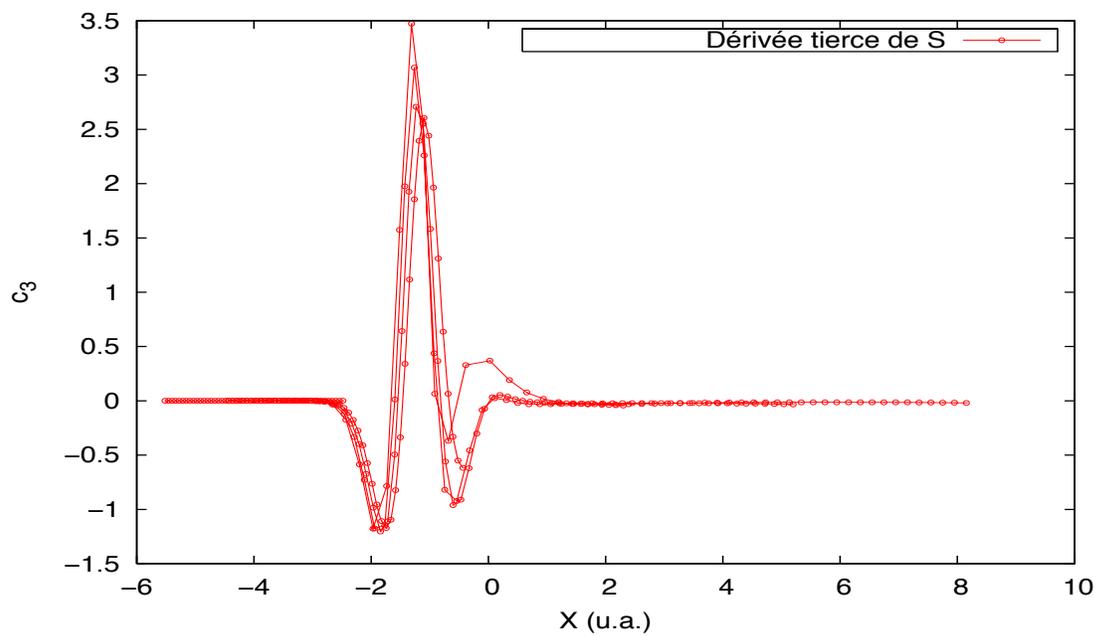


FIG. 6.12 – Dérivée tierce de la phase S pour l'état 2 toutes les 10 fs entre 0 et 40 fs.

6.4.2 Couplage de deux états par une impulsion laser

Nous nous sommes intéressés jusqu'ici à l'étude des transitions non-adiabatiques pour des systèmes à deux états électroniques. Dans ce genre de problèmes, le paquet d'ondes démarre sur un état excité et transfère tout ou partie de sa densité vers l'autre état électronique lorsqu'il traverse la région de couplage. Pour cela nous considérons que le paquet d'ondes initial était préalablement excité par une impulsion laser telle, qu'il n'était pas déformé en arrivant sur l'état excité, ce qu'on appelle hypothèse d'excitation adiabatique. Il semble cependant important de s'interroger sur les conditions permettant d'obtenir ce paquet d'ondes excité sans trop de distortions. En effet, un paquet d'ondes non déformé ne s'obtient que dans le cas idéal où l'impulsion est tellement courte dans le temps qu'elle peut-être approximée par une fonction δ . Or, de manière générale les impulsions ont toujours une largeur réelle qui est de l'ordre de l'échelle de temps du mouvement des paquets d'ondes sur les surfaces de potentiel, ce qui a comme conséquence, une déformation du paquet d'ondes initial.

6.4.2.1 Présentation du problème

Ce problème a été étudié dans les articles de Suominen [53] et Grossmann [52]. Il s'agit de deux surfaces de potentiel adiabatiques U_1 et U_2 couplées par un laser à impulsions ultracourtes de fréquence centrale Ω avec une enveloppe $V(t)$ dépendante du temps. Dans l'approximation de "l'onde tournante", le champ laser a deux effets, premièrement il décale en énergie la surface de potentiel 2 en $2'$, de façon à faire entrer en résonance les surfaces de potentiel 1 et $2'$, deuxièmement l'enveloppe $V(t)$ va coupler les deux surfaces Fig. 6.13. Ce problème est similaire aux problèmes déjà étudiés, à savoir que nous avons à faire à deux états couplés, mais la différence c'est qu'ici le couplage $V_{ij} = V(t)$ est dépendant du temps alors que dans les problèmes précédents le couplage avait une dépendance spatiale.

D'après ce que l'on vient de dire, les équations de Schrödinger couplées sont données par

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_1(R, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + U_1(R) \right] \psi_1(R, t) + V(t) \psi_2(R, t) \quad (6.30)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_2(R, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + U_2(R) - \hbar\Omega \right] \psi_2(R, t) + V(t) \psi_1(R, t) \quad (6.31)$$

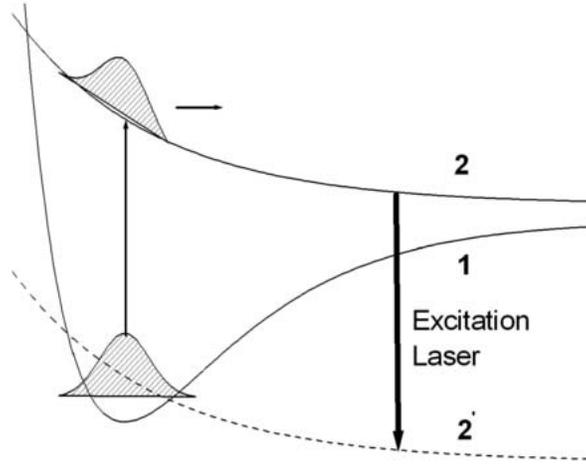


FIG. 6.13 – L'impulsion laser décale en énergie la surface de potentiel 2 en 2' et entre ainsi en résonance avec 1

Ceci nous ramène à un problème de transition non-adiabatique avec le couplage $V_{12} = V_{21} = V(t)$ dépendant du temps. Pour simplifier le modèle, on considère que l'impulsion laser est très courte (de l'ordre de la femtoseconde), dans ce cas, le transfert de densité entre les deux surfaces est rapide et on peut approximer les potentiels par des développements de Taylor. L'état fondamental sera approximé par un potentiel harmonique et l'état excité par une droite

$$U_1(R) = 1/2m \omega^2(R - R_0)^2 \quad (6.32)$$

$$U_2(R) = -\alpha(R - R_0) + \beta, \quad \alpha > 0 \quad (6.33)$$

L'amplitude du champ laser est donnée par

$$V(t) = V_0 \operatorname{sech}(t/T) \quad (6.34)$$

avec V_0 le couplage maximum induit par le laser et T la durée du laser. Dans le but de comparer nos résultats avec ceux des articles de Suominen et al [53] ainsi que de Grossmann [52], nous réécrivons les équations en fonction des paramètres sans

dimensions

$$x = \frac{R}{R_C}, \quad \tau = \frac{t}{t_C}, \quad t_C = \frac{2mR_C^2}{\hbar} \quad (6.35)$$

avec R_C et t_C qui sont reliés mais pas fixés. On introduit en plus des paramètres sans dimensions, les paramètres

$$\begin{aligned} T_C &= \frac{T}{t_C}, \\ A &= \frac{\alpha t_c R_C}{\hbar}, \\ B &= \frac{t_C}{\hbar}(\beta - \hbar\Omega) = \frac{\Delta(0)t_C}{\hbar}, \\ C &= \frac{1}{2}\omega t_C, \\ D &= \frac{V_0 t_C}{\hbar} \end{aligned} \quad (6.36)$$

avec $\Delta(R) = U_2(R) - \hbar\Omega - U_1(R)$ correspondant à la différence en énergie entre la surface 2' et la surface 1 au point R. A partir de ces paramètres, on réécrit notre système d'équations

$$\begin{aligned} i\frac{\partial}{\partial\tau}\psi_1(x, \tau) &= \left[-\frac{\partial^2}{\partial x^2} + C^2 x^2 \right] \psi_1(x, \tau) \\ &+ D \operatorname{sech} \left[\frac{\tau - \tau_0}{T_C} \right] \psi_2(x, \tau), \end{aligned} \quad (6.37)$$

$$\begin{aligned} i\frac{\partial}{\partial\tau}\psi_2(x, \tau) &= \left[-\frac{\partial^2}{\partial x^2} - Ax + B \right] \psi_2(x, \tau) \\ &+ D \operatorname{sech} \left[\frac{\tau - \tau_0}{T_C} \right] \psi_1(x, \tau) \end{aligned} \quad (6.38)$$

avec τ_0 choisie de telle manière que $D \operatorname{sech}(\tau_0/T_C) \simeq 0$ et l'origine des temps étant fixé à $\tau = 0$. La forme du paquet d'ondes initial sur la surface 1 est gaussienne et définie par :

$$\rho_1(x, 0) = \left(\frac{C}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-Cx^2) \quad (6.39)$$

Le nombre de paramètres libres est réduit en fixant le paramètre du potentiel harmonique $C = 2^{-1/2}$ ce qui nous donne alors $t_c = \sqrt{2}/\omega$ et $R_C = (\hbar/\sqrt{2}m\omega)^{1/2}$. Nous avons testé les deux premiers modèles proposés dans l'article de Grossmann [52], les paramètres de ces modèles ainsi que les paramètres des paquets d'ondes sont résumés dans le tableau Tab. 6.4

Paramètres	Valeurs Numériques
Paramètres du Modèle 1	
A	1
B	-12
D	100
τ_0	0.25
T_C	0.025
Paramètres du Modèle 2	
A	50
B	10
D	350
τ_0	0.1
T_C	0.001
Paramètres pour les paquets d'ondes initiaux	
E	0 cm^{-1} (Énergie cinétique)
β_1, β_2	6.32 $u.a.$ (Largeur des gaussiennes)
m	1×10^4 $u.a.$ (Masse)
x_0	0 $u.a.$ (Position Initiale)
nb_{traj}	35 (Nombre de trajectoires)

TAB. 6.4 – Paramètres et Valeurs numériques

6.4.2.2 Résultats

Modèle N^o1

Les figures Fig. 6.14 et Fig. 6.15 montrent l'évolution des populations des états 1 et 2 en fonction du temps sans dimension τ . Les résultats obtenus avec DPM sont en très bon accord avec le résultat exact avec seulement une trentaine de trajectoires, alors que la méthode semi-classique utilisée par Grossmann [52] nécessite 10000 trajectoires. On remarque que les populations effectuent plusieurs oscillations avant de converger vers leur population finale, ce sont des oscillations de Rabi. Pour interpréter ces oscillations, nous pouvons analyser le terme responsable du transfert de densité pour la méthode QTM :

$$\lambda_{12} = 2 \frac{V_{12}}{\hbar} (\rho_1 \rho_2) \sin\left(\frac{S_1 - S_2}{\hbar}\right)$$

Les oscillations de Rabi, sont dues à un changement de signe de λ_{12} , or le seul terme capable de changer de signe, c'est le sinus. Nous avons donc tracé (Fig. 6.16)

l'évolution du sinus en fonction du temps sans dimensions τ pour la trajectoire centrale. Nous constatons effectivement une variation rapide du sinus ainsi qu'un changement de signe aux temps $\tau = 0.223, 0.242, 0.259, 0.279$ et au temps $\tau = 0.348$ qui correspond au moment où les populations se stabilisent. Cette évolution rapide du sinus est-elle même reliée à une variation temporelle rapide des phases comme le montrent les figures Fig. 6.17 et Fig. 6.18 qui montrent les phases entre $\tau=0.2$ et 0.3.

Enfin, les deux dernières figures Fig. 6.19 et 6.20 présentent les paquets d'ondes au moment où se déroule le transfert de population. Ces paquets d'ondes ne présentent pas de déformation particulière.

Modèle N^o2

Les figures Fig. 6.21 et Fig. 6.22 présentent l'évolution des populations en fonction du temps. Les résultats obtenus avec DPM sont très bon, en particulier les oscillations sont très bien reproduites, bien qu'elles oscillent plus rapidement que dans le premier modèle.

Les figures Fig. 6.23 et Fig. 6.24 présentent l'évolution des populations pour les deux états. On constate pour l'état 1, la formation d'un noeud au niveau du centre du paquet d'ondes alors que l'état 2 subit une faible déformation. Les figures Fig. 6.5 et Fig. 6.5 montrent la valeur absolue de la fonction d'ondes des états 1 et 2 au temps $\tau = 0.135$ comparée au résultat exact. Le noeud est parfaitement traité par DPM, on observe toutefois un désaccord autour de $x=1$. Pour l'état 2, l'accord est excellent.

Nous avons vu précédemment que les dérivées de C et S étaient sensibles au transfert électronique entre les états. Une autre difficulté vient cependant s'ajouter lors de la formation d'un noeud. En effet, à cet endroit, le potentiel quantique prend des valeurs importantes et varie rapidement. Dans le formalisme de DPM, le potentiel quantique s'écrit

$$Q = \frac{-\hbar^2}{2m} [C_2 + C_1^2] \quad (6.40)$$

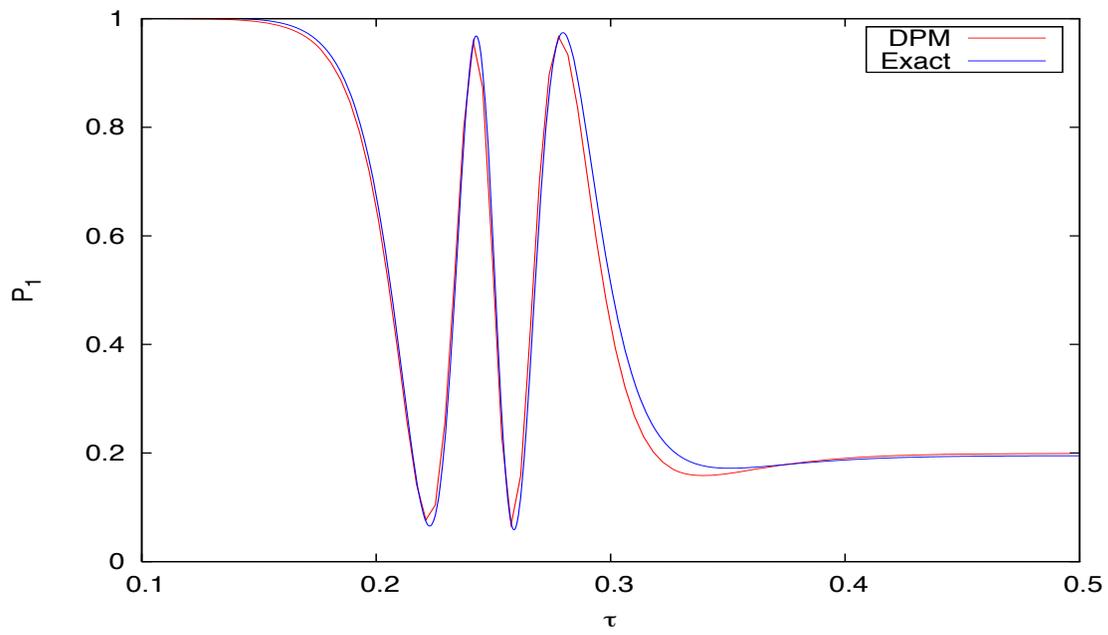
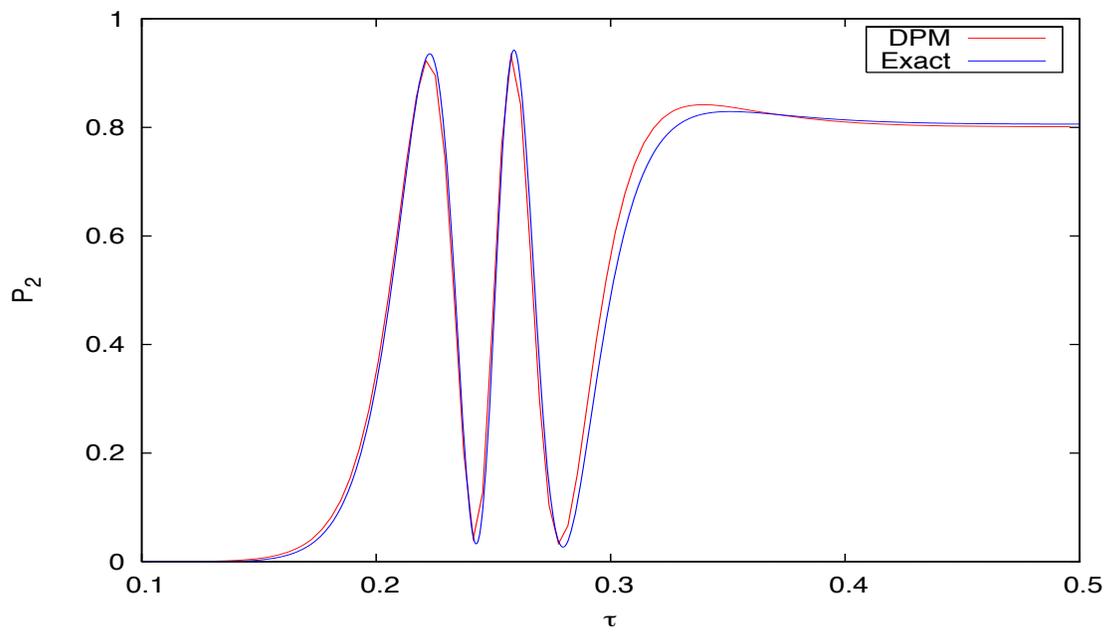
Il apparaît qu'il dépend explicitement de la dérivée première et seconde de C. Nous avons donc tracé ces quantités (Fig. 6.27 et 6.27) pour observer leur évolution. Nous constatons qu'il existe effectivement une variation très importante au voisinage du noeud, et que de manière générale C_1 et C_2 ont des structures complexes. Si nous devons interpoler ces quantités, nous aboutirions certainement à des problèmes

numériques, cependant, le fait de propager les trajectoires sur la même grille nous évite d'avoir recours à MWLS, ce qui est un réel avantage pour ce problème.

Enfin, les figures Fig 6.29 et Fig. 6.30 montrent l'évolution des phases. Pour la phase de l'état 1, on observe une cassure nette consécutive à la formation du noeud. Cette cassure indique que les trajectoires se trouvant dans cette région vont être "éjectées" hors de cette région. C'est une conséquence directe de la variation importante de la force quantique.

6.5 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthode DPM qui est une approximation à la méthode QTM. Cette méthode consiste à approximer les quantités C ($\exp(2C)$) et S par des développements en série de Taylor autour de chaque trajectoire, ce qui nous permet de propager directement les dérivées spatiales plutôt que de les évaluer avec MWLS. Le formalisme a un état développé par Wyatt [58] a été étendu aux systèmes à deux états électroniques. Une grille commune a été choisie pour propager les trajectoires, de cette manière nous n'avons plus besoin d'interpoler (extrapoler) les quantités d'une grille sur l'autre. ce choix est d'autant plus justifié que les dérivées spatiales d'ordre supérieur varient rapidement et sont donc difficiles à évaluer. Toutefois, ce choix d'une grille commune limite les systèmes étudiés aux cas où les paquets d'ondes ne sont pas trop décalés dans l'espace. Nous avons donc testé deux problèmes pour lesquels DPM était indiqué : le problème de Wyatt $c_{11} = 2000\text{cm}^{-1}$, et le problème de l'impulsion laser. Nous avons dans les deux cas obtenus d'excellents résultats avec un faible nombre de trajectoires. En particulier, le problème de l'impulsion laser, dans lequel l'intensité du couplage est forte (1 u.a.) a donné de très bons résultats. Ces résultats sont à comparer avec ceux de l'article de Grossmann [52] dans lequel jusqu'à 100 000 trajectoires sont nécessaires pour faire converger le résultat.

FIG. 6.14 – Population de l'état 1 pour le modèle N^o1 FIG. 6.15 – Population de l'état 2 pour le modèle N^o1

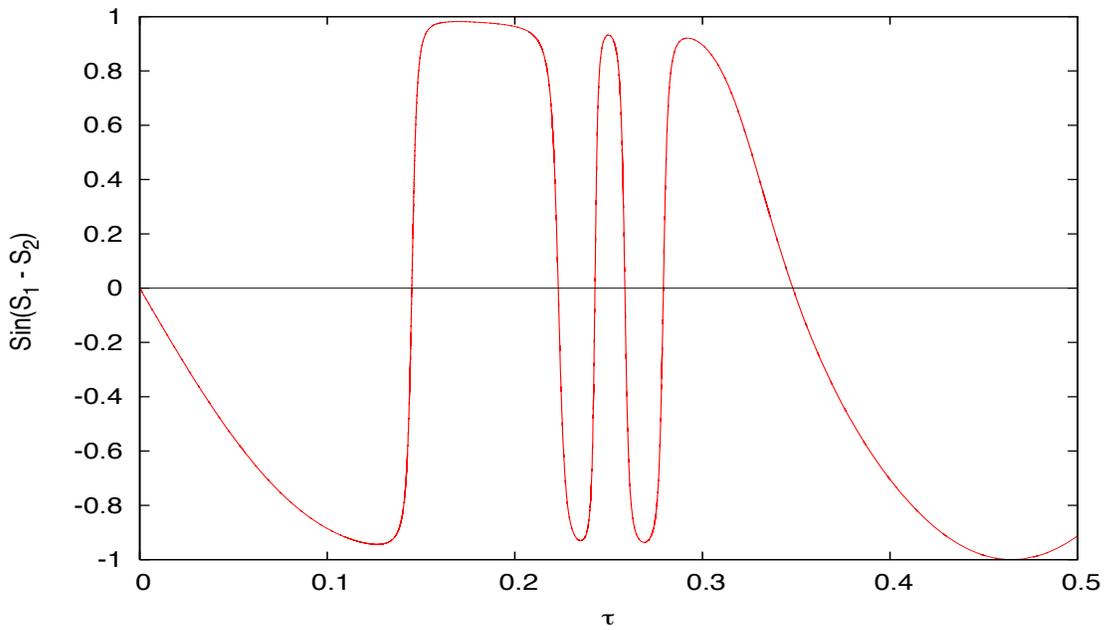


FIG. 6.16 – Évolution de $\text{Sin}(S_1 - S_2)$ pour le modèle $N^\circ 1$

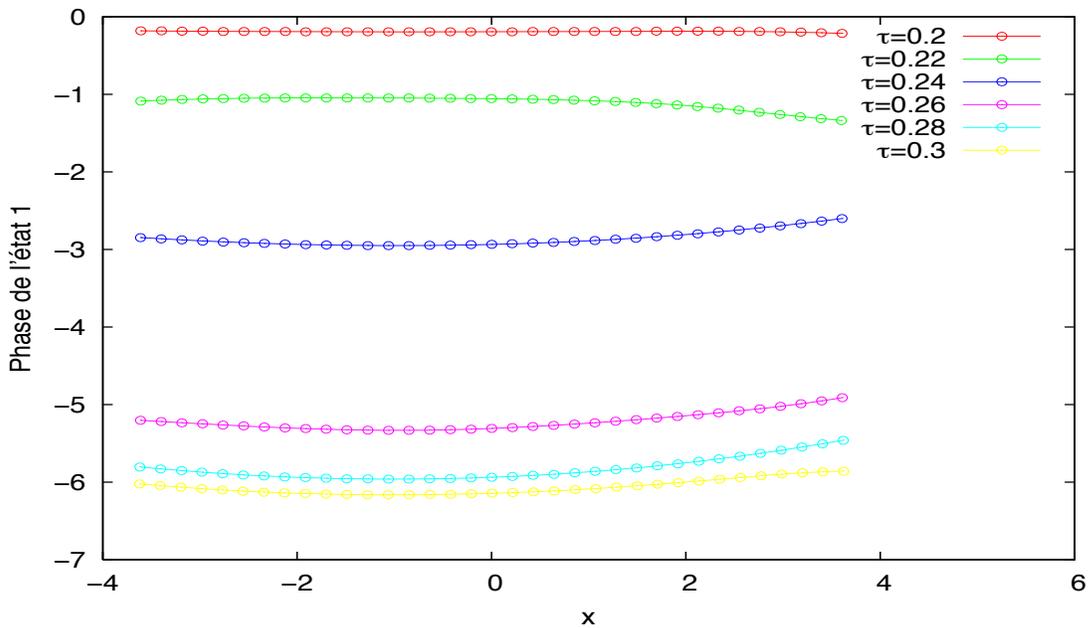


FIG. 6.17 – Évolution de la phase de l'état 1 pour le modèle $N^\circ 1$ entre $\tau=0.2$ et 0.3

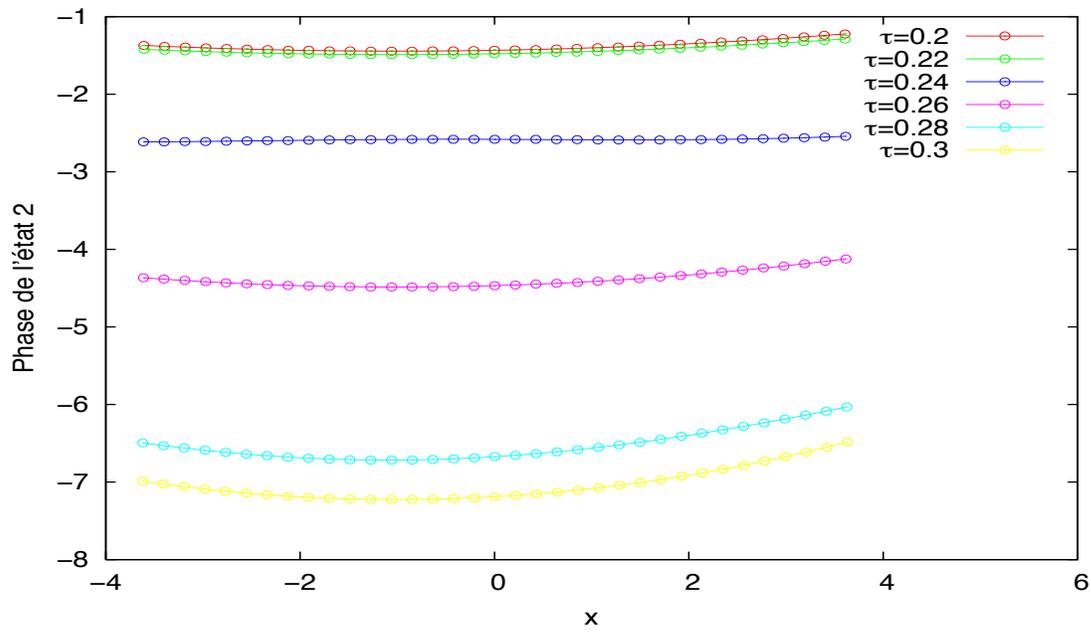


FIG. 6.18 – Évolution de la phase de l'état 2 pour le modèle $N^{\circ}1$ entre $\tau=0.2$ et 0.3

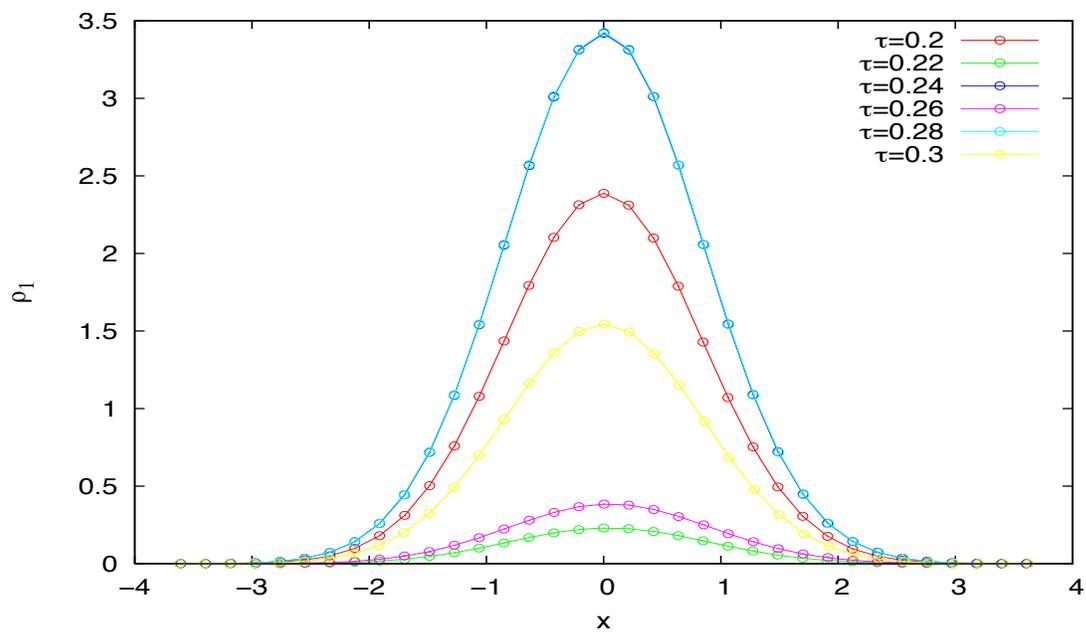


FIG. 6.19 – Paquets d'ondes de l'état 1 pour le modèle $N^{\circ}1$ entre $\tau=0.2$ et 0.3

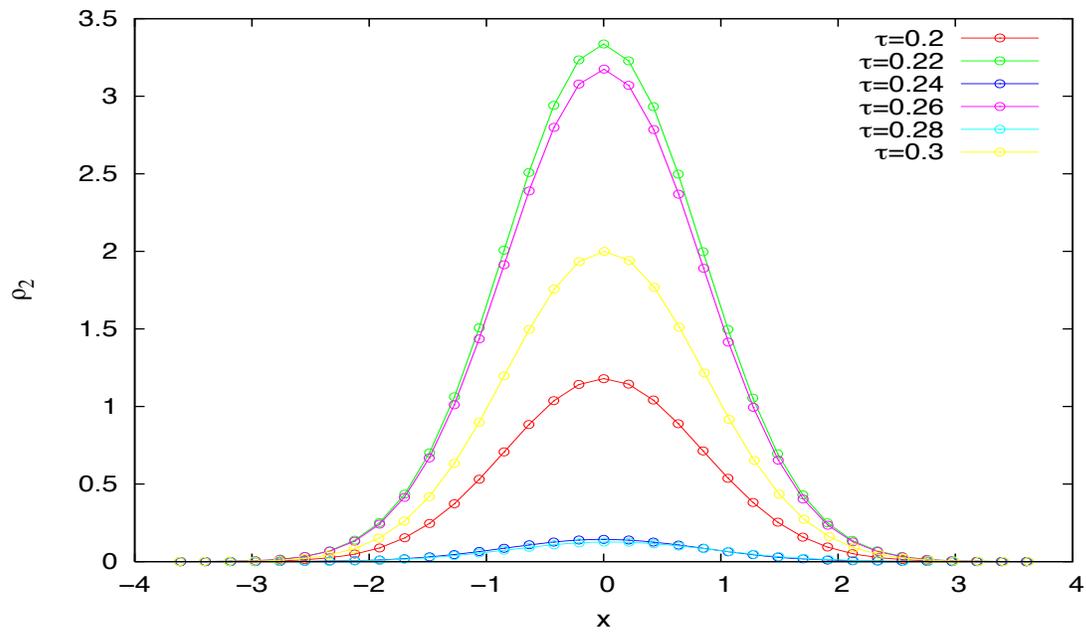


FIG. 6.20 – Paquets d’ondes de l’état 2 pour le modèle $N^{\circ}1$ entre $\tau=0.2$ et 0.3

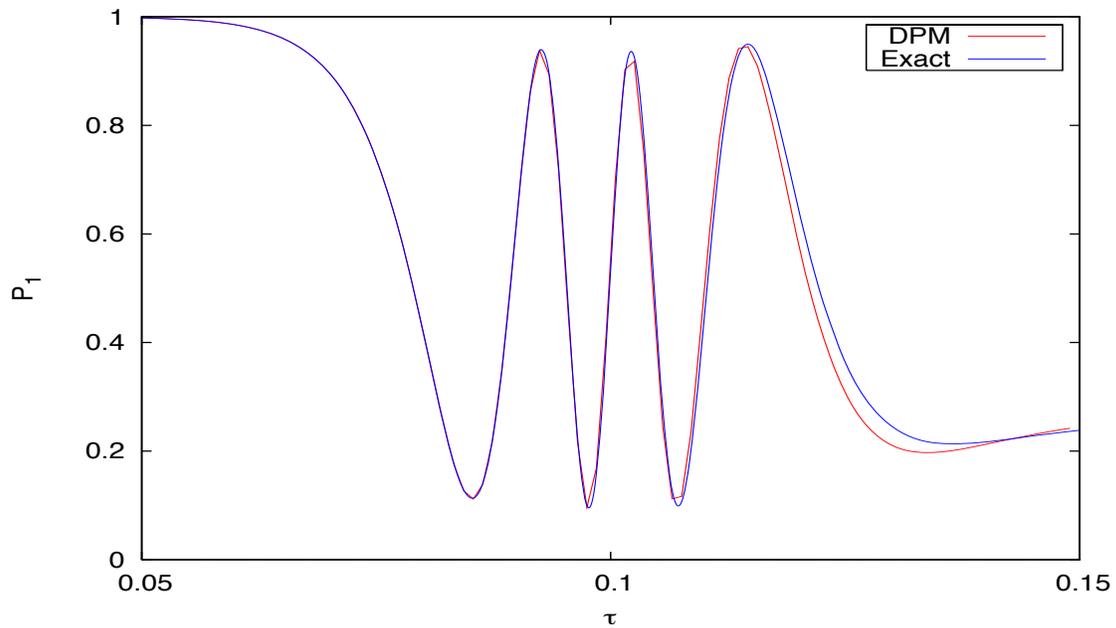
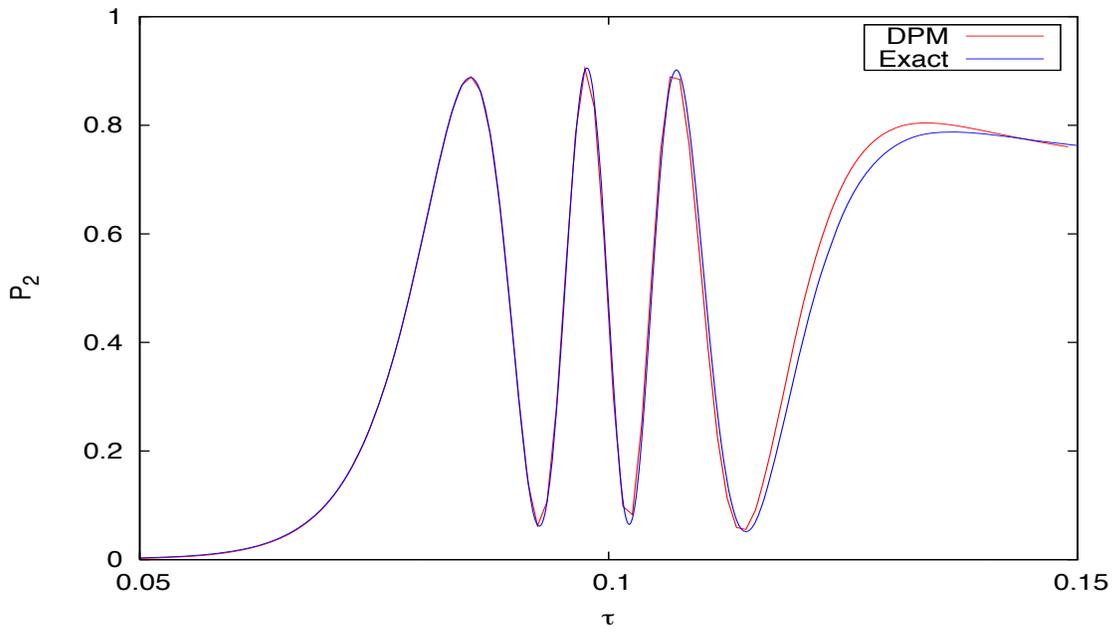
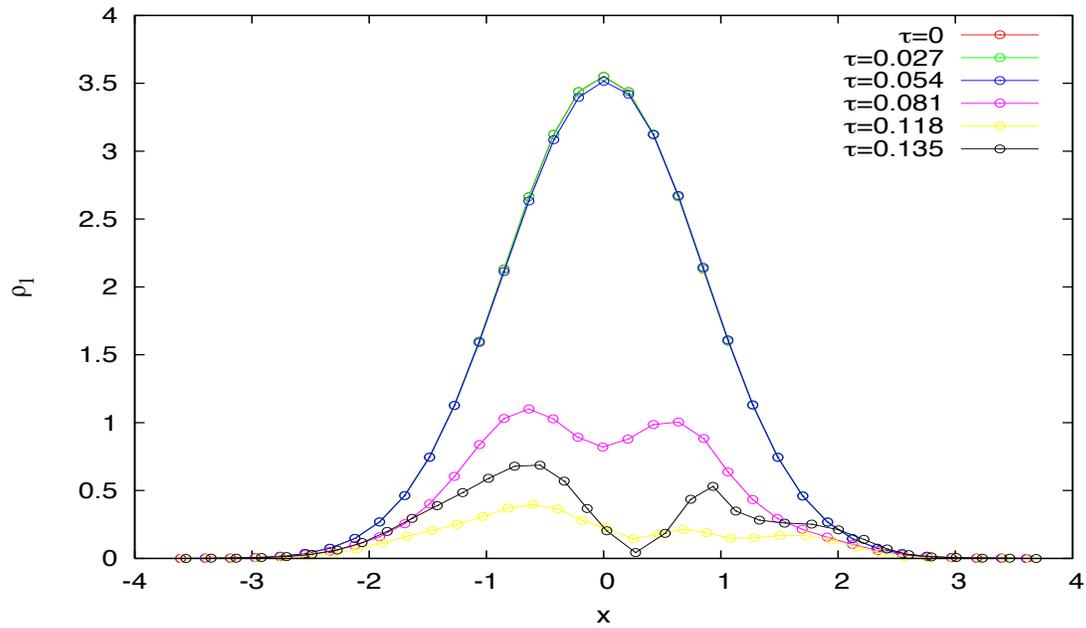


FIG. 6.21 – Population de l’état 1 pour le modèle $N^{\circ}2$

FIG. 6.22 – Population de l'état 2 pour le modèle N^2 FIG. 6.23 – Paquets d'ondes de l'état 1 pour le modèle N^2 entre $\tau = 0$ et 0.135 avec un pas de 0.027

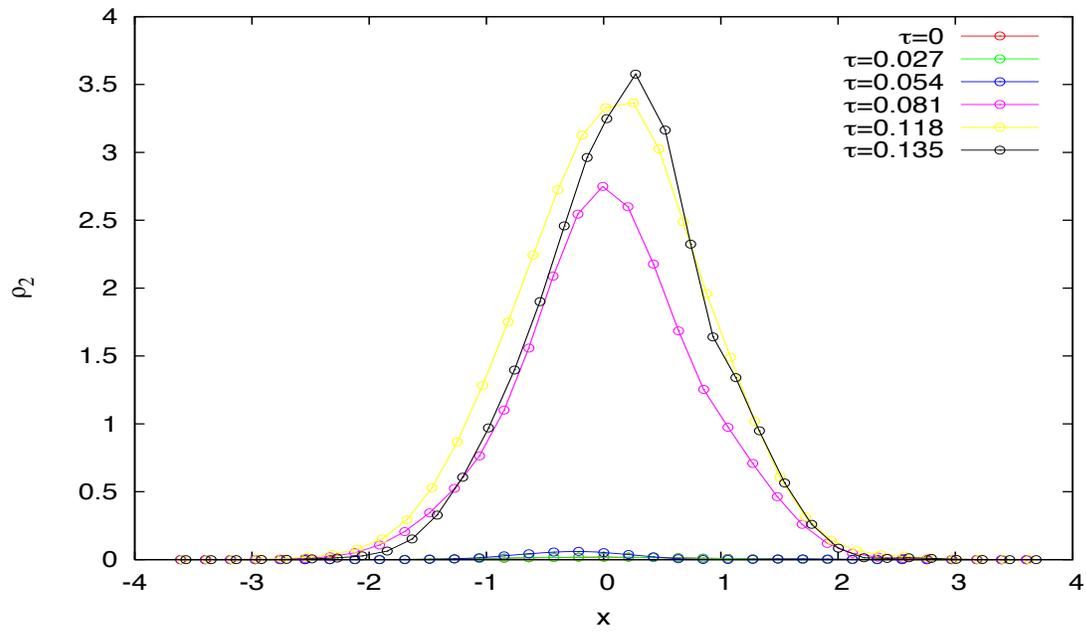


FIG. 6.24 – Paquets d’ondes de l’état 2 pour le modèle $N^{\circ}2$ entre $\tau = 0$ et 0.135 avec un pas de 0.027

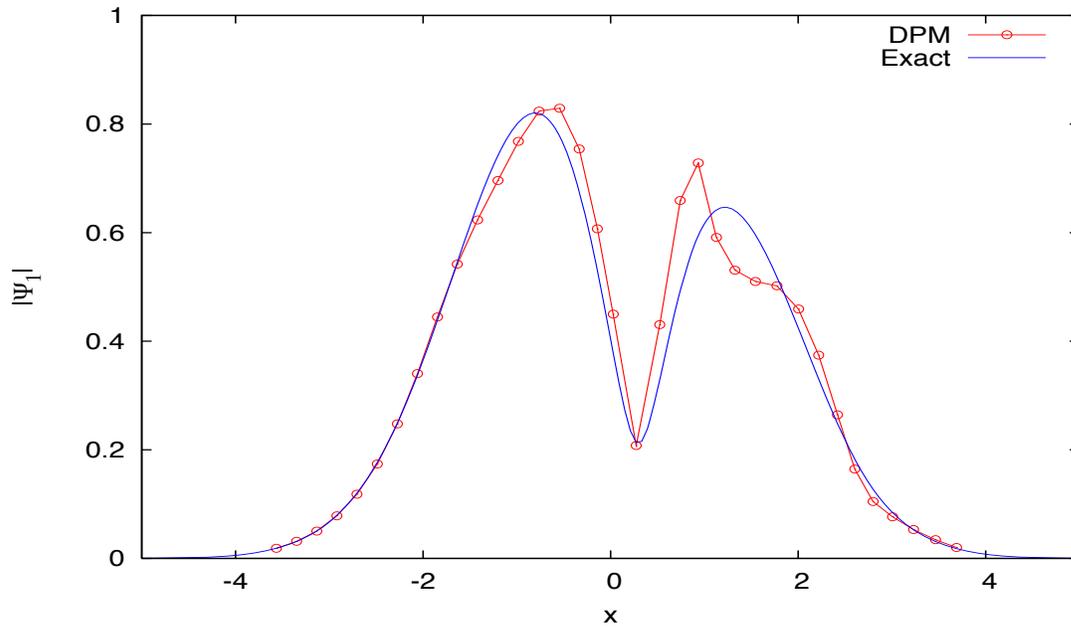


FIG. 6.25 – Valeur absolue de la fonction d’onde de l’état 1 pour le modèle $N^{\circ}2$ au temps sans dimension $\tau = 0.135$

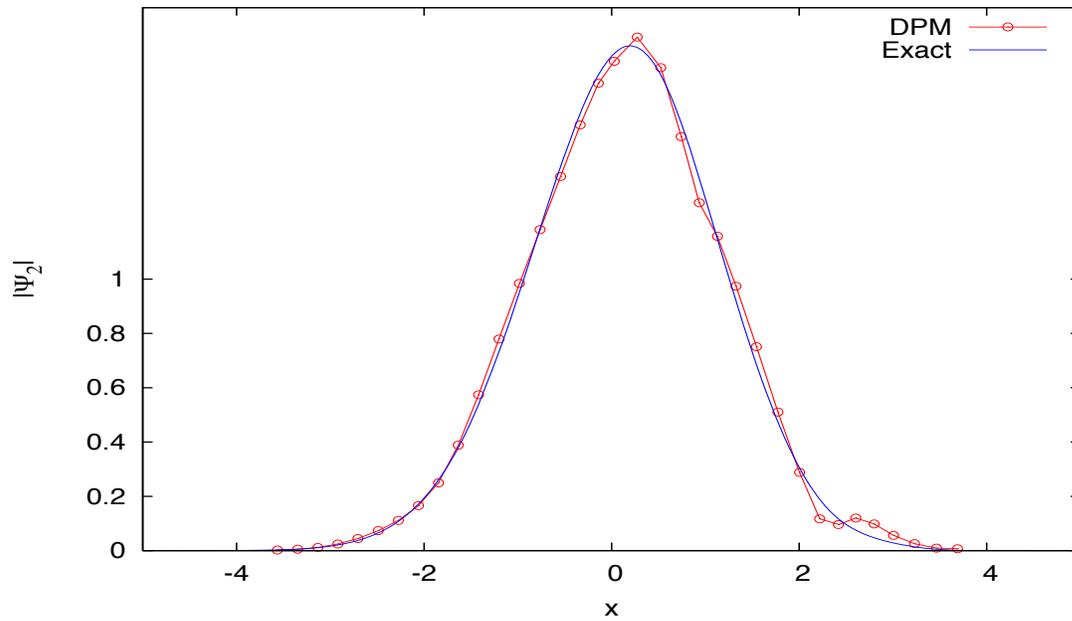


FIG. 6.26 – Valeur absolue de la fonction d'onde de l'état 2 pour le modèle N^2 au temps sans dimension $\tau = 0.135$

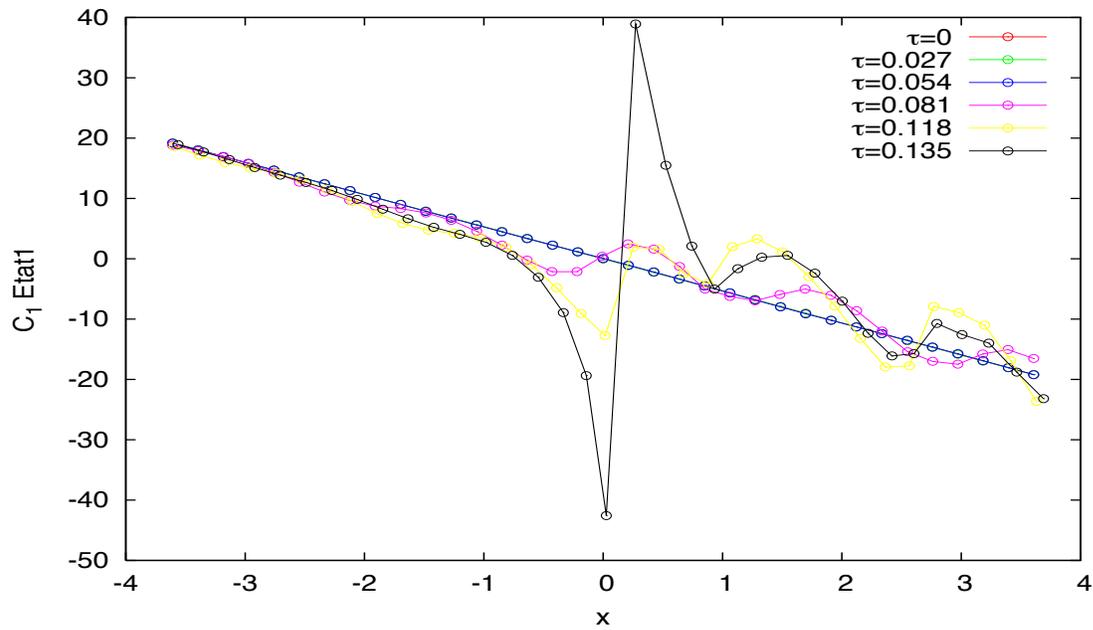


FIG. 6.27 – Évolution de c_1 pour le modèle N^2 (état 1) entre $\tau = 0$ et 0.135 avec un pas de 0.027

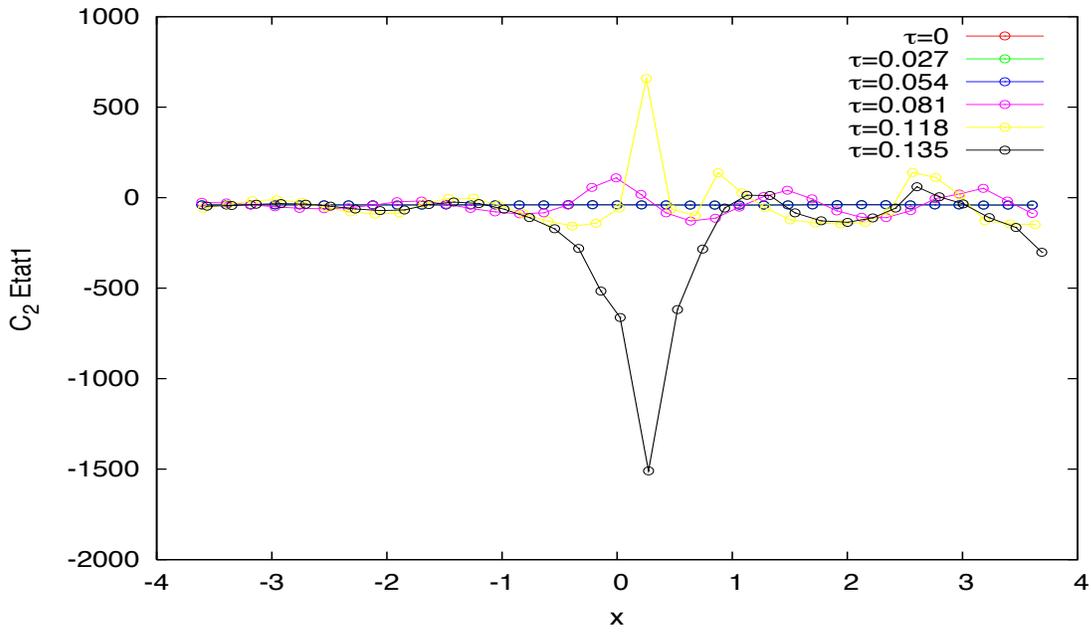


FIG. 6.28 – Évolution de c_2 pour le modèle N^2 (état 1) entre $\tau = 0$ et 0.135 avec un pas de 0.027

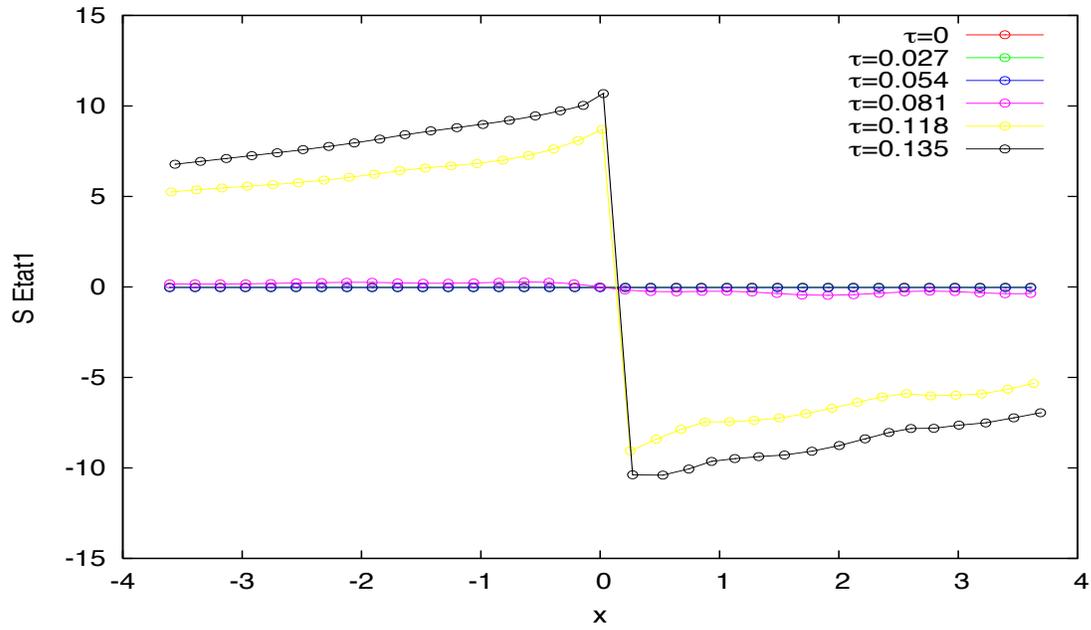


FIG. 6.29 – Évolution de la phase pour le modèle N^2 (état 1) entre $\tau = 0$ et 0.135 avec un pas de 0.027

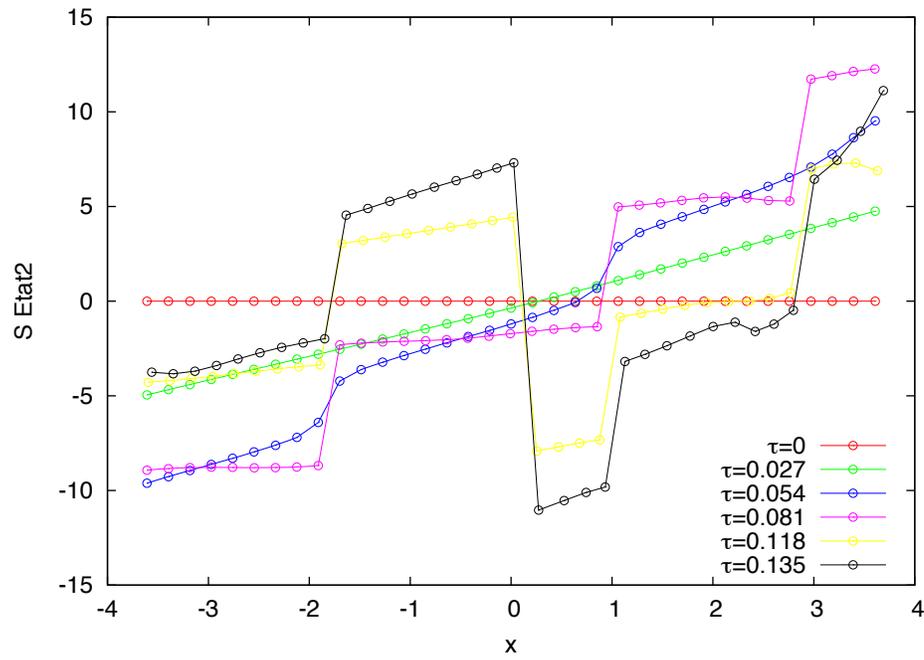


FIG. 6.30 – Évolution de la phase pour le modèle $N^{\circ}2$ (état 1) entre $\tau = 0$ et 0.135 avec un pas de 0.027

Conclusion

Au cours de cette thèse nous avons développé des méthodes de paquets d'ondes pour l'étude spécifique de problèmes faisant intervenir des transitions électroniques. Nous avons pour cela décrit dans un premier temps la théorie de de Broglie-Bohm sur lesquelles s'appuient ces méthodes. Plusieurs méthodes conventionnelles de paquets d'ondes pour les problèmes à un et plusieurs états ont été présentées de manière à donner au lecteur une vision générale du sujet abordé. D'autre part une de ces méthodes a été utilisée (méthode des différences finies au second ordre) afin de pouvoir comparer nos résultats. Nous avons alors présenté la méthode des trajectoires quantiques (QTM). Cette méthode de paquet d'ondes exacte est basée directement sur la théorie de de Broglie-Bohm. L'avantage de QTM vient du fait que l'on propage la densité ρ et la phase S ($\psi = \rho^{1/2}e^{iS/\hbar}$) qui sont en général des quantités lentement variables par comparaison aux oscillations rapides de la fonction d'onde et que l'on choisit le référentiel lagrangien pour les propager, ce qui diminue considérablement la taille de la grille. Il existe toutefois des difficultés à propager ces quantités. En effet, aux endroits où la fonction d'onde tend à s'annuler, le potentiel quantique qui apparaît dans l'équation de la phase et qui permet de tenir compte des effets quantiques, diverge. Cette divergence complique l'évaluation de dérivées spatiales nécessaires à la propagation des équations. Cette difficulté, conjuguée aux déformations subies par la densité et la phase sous l'effet du couplage électronique rendent QTM peu pratique pour l'étude des systèmes faisant intervenir un grand nombre de degrés de liberté. Nous avons donc cherché à développer des méthodes efficaces basées sur QTM, pour l'étude de systèmes de grande taille faisant intervenir des transitions électroniques.

La première méthode que nous avons développée, est la méthode d'approximation par découplage (MAD), méthode qui se base sur quatre grandes idées :

- a) On découple la propagation des trajectoires du transfert de densité entre les états. Ce découplage fait apparaître deux nouvelles fonctions : la fonction f_i

qui définit l'évolution de la densité pour un état seul, et la fonction w_i qui permet de tenir du couplage entre les deux états. A chaque instant la densité de probabilité de l'état i est reconstruite à partir du produit de ces deux fonctions $\rho_i = w_i \times f_i$.

- b)* On considère que les transitions électroniques sont faibles, de cette manière nous allons pouvoir utiliser une approche perturbative aussi bien pour la fonction f_i que pour la fonction de poids w_i .
- c)* Lors de la propagation des trajectoires sur un état, on suppose que le paquet d'ondes ne s'étale pas trop ce qui nous permet d'utiliser l'approximation harmonique locale (LHA) qui consiste à développer le potentiel autour du centre du paquet d'ondes laissant celui-ci gaussien à chaque instant.
- d)* Enfin les trajectoires quantiques au lieu d'être distribuées de manière équidistantes initialement, sont distribuées de manière statistique ce qui devrait faciliter l'extension de la méthode à plusieurs degrés de liberté.

La méthode d'approximation par découplage a ensuite été testée sur plusieurs problèmes à divers degrés d'approximation. Pour l'ensemble des problèmes étudiés, les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats attendus.

La seconde méthode que nous avons développée, est la méthode de propagation des dérivées (DPM) initialement développée par Wyatt pour étudier des problèmes à un état et que nous avons étendu aux systèmes à plusieurs états électroniques. A la différence de QTM qui évalue les dérivées spatiales intervenant dans les équations de propagation par l'algorithme de moindres carrés MWLS, DPM propage directement ces dérivées. Pour cela, les champs C ($\rho = \exp(2C)$) et S sont approximés par un développement en série de Taylor autour de chaque trajectoire. Nous avons également utilisé une grille commune pour propager les deux états, de cette manière, nous n'avons plus besoin d'interpoler (extrapoler) les quantités nécessaires pour tenir compte du couplage. La méthode a ensuite été appliquée à différents problèmes, dont l'un faisait intervenir un couplage dépendant du temps par l'intermédiaire d'une impulsion laser couplant deux surfaces adiabatiques. Dans les deux cas nous avons obtenu d'excellents résultats.

Les perspectives à long termes concernant ces méthodes, sont leurs applications à des systèmes réalistes à plusieurs degrés de liberté. En effet, la distribution statistique

des trajectoires ainsi que l'approximation harmonique locale dans la méthode d'approximation par découplage devraient permettre d'étudier des systèmes de grandes tailles. Pour la méthode de propagation des dérivées, son extension à des problèmes multidimensionnels est en pratique possible, mais il reste à déterminer si la méthode sera efficace.

Bibliographie

- [1] B. Berne, G. Cicotti, and D. Coker, *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, World Scientific, 1998.
- [2] J. Z. H. Zhang, *Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics*, World Scientific Publishing, 1999.
- [3] L. de Broglie, Ann. Phys. **3**, 22 (1925).
- [4] L. de Broglie, C. R. Acad. Sci. Paris **183**, 47 (1926).
- [5] L. de Broglie, C. R. Acad. Sci. Paris **184**, 273 (1927).
- [6] D. Bohm, Phys. Rev. **85**, 166 (1952).
- [7] D. Bohm, Phys. Rev. **85**, 180 (1952).
- [8] J. H. Weiner and Y. Partom, Phys. Rev. **187**, 1134 (1969).
- [9] J. H. Weiner and A. Askar, J. Chem. Phys. **54**, 3534 (1971).
- [10] E. Gindensperger, C. Meier, and J. A. Beswick, J. Chem. Phys. **113**, 9369 (2000).
- [11] I. Burghardt and G. Parlant, J. Chem. Phys. **120**, 3055 (2004).
- [12] I. Burghardt, K. B. Møller, G. Parlant, L. S. Cederbaum, and E. R. Bittner, Int. J. Quantum Chem. **100**, 1153 (2004).
- [13] H. A. R. F. S. Mayor, A. Askar, J. Chem. Phys. **116**, 2423 (1999).
- [14] R. E. Wyatt and C. L. Lopreore, Phys. Rev. Letters **82**, 5190 (1999).
- [15] C. J. Trahan and R. E. Wyatt, J. Chem. Phys. **118**, 4784 (2003).
- [16] D. Babyuk and R. E. Wyatt, Chem. Phys. Letters **387**, 227 (2004).
- [17] D. Babyuk and R. E. Wyatt, J. Chem. Phys. **121**, 9230 (2004).
- [18] P. R. Holland, *An account of the de Broglie-Bohm causal interpretation of quantum mechanics*, Cambridge University Press, 1993.

- [19] A. Tonomura and al, Am. J. Phys **57**, 117 (1989).
- [20] E. Madelung, Z. Phys **40**, 332 (1926).
- [21] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics*, Cambridge University Press, 1993.
- [22] G. D. Billing, *The Quantum Classical Theory*, Oxford University Press, 2003.
- [23] E. J. Heller, J. Chem. Phys. **62**, 1544 (1975).
- [24] J. C. Light, I. P. Hamilton, and J. V. Lill, J. Chem. Phys. **82**, 1400 (1985).
- [25] U. Manthe, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbraum, J. Chem. Phys. **97**, 3199 (1992).
- [26] G. A. Worth, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbraum, J. Chem. Phys. **109**, 3518 (1998).
- [27] A. Raab, G. A. Worth, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbraum, J. Chem. Phys. **110**, 936 (1999).
- [28] T. F. O'Malley, Adv. At. Mol. Phys. (1971).
- [29] G. Stock and M. Thoss, *Mixed Quantum-Classical Description of the Dynamics at Conical Intersection*, World Scientific, Singapore, 2003.
- [30] N. L. Doltsinis, *Nonadiabatic Dynamics :Mean-Field and Surface Hopping*, NIC Series, 2002.
- [31] J. C. Tully, J. Chem. Phys. **93**, 1061 (1990).
- [32] A. Bastida, J. Zuniga, A. Requena, N. Halberstadt, and J. A. Beswick, J. Chem. Phys. **109**, 6320 (1998).
- [33] S. Hammes-Schiffer and J. C. Tully, J. Chem. Phys. **101**, 4657 (1994).
- [34] T. J. Martínez, M. Ben-Nun, and R. D. Levine, J. Phys. Chem.A **101**, 6389 (1997).
- [35] M. Ben-Nun and T. J. Martínez, J. Chem. Phys. **108**, 7244 (1998).
- [36] S.-I. Sawada, R. Heather, B. Jackson, and H. Metiu, J. Chem. Phys. **83**, 3009 (1985).
- [37] S.-I. Sawada and H. Mandiu, J. Chem. Phys. **84**, 6295 (1986).
- [38] A. Donoso and C. C. Martens, J. Phys. Chem.A **102**, 4291 (1998).
- [39] E. P. Wigner, Phys. Rev. **40**, 749 (1932).
- [40] H. W. Lee, Phys. Rep. **259**, 147 (1995).
- [41] S. Miret-Artes, J. Chem. Phys. **120**, 8794 (2004).

- [42] E. Fattal, R. Baer, and R. Kosloff, *Phys. Rev. E* **53**, 1217 (1996).
- [43] C. A. M. D. T. J. Liszka and W. W. Tworzydło, *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* **139**, 263 (1996).
- [44] J. Suñé and X. Oriols, *Phys. Rev. Letters* **85**, 894 (1999).
- [45] R. E. Wyatt and C. L. Lopreore, *Phys. Rev. Letters* **85**, 895 (1999).
- [46] R. E. Wyatt, C. L. Lopreore, and G. Parlant, *J. Chem. Phys.* **114**, 5113 (2001).
- [47] R. E. Wyatt and C. L. Lopreore, *J. Chem. Phys.* **116**, 1228 (2002).
- [48] V. A. Rassolov and S. Garashchuk, *Phys. Rev. A* **71**, 32511 (2005).
- [49] C. C. Martens and J.-Y. Fang, *J. Chem. Phys.* **106**, 4918 (1997).
- [50] A. Donoso, D. Kohen, and C. C. Martens, *J. Chem. Phys.* **112**, 7345 (2000).
- [51] A. Donoso and C. C. Martens, *Int. J. Quantum Chem.* **90**, 1348 (2002).
- [52] F. Grossman, *Phys. Rev. A* **60**, 1791 (1999).
- [53] K.-A. Suominen, B. M. Garraway, and S. Stenholm, *Phys. Rev. A* **45**, 3060 (1992).
- [54] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **47**, 413 (1935).
- [55] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **51**, 310 (1936).
- [56] M. Shapiro, *J. Phys. Chem.* **90**, 3644 (1986).
- [57] H. Guo and G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.* **93**, 393 (1990).
- [58] C. J. Trahan, K. Hughes, and R. E. Wyatt, *J. Chem. Phys.* **118**, 9911 (2003).

RÉSUMÉ en français

Il est peu connu que les problèmes de dynamique quantique peuvent être résolus au moyen de trajectoires, issues de l'interprétation Bohmienne de la mécanique quantique. La propagation numérique de ces trajectoires quantiques constitue cependant un véritable défi, du fait de la difficulté d'évaluer précisément les dérivées spatiales mises en jeu dans les équations. Dans cette thèse nous présentons des approximations permettant de propager les trajectoires quantiques sans instabilités numériques. Nous nous intéressons particulièrement aux systèmes constitués de plusieurs états électroniques couplés. D'une part, nous développons une approximation semi-classique qui découple partiellement la propagation des trajectoires des transitions inter-états. D'autre part, nous appliquons aux systèmes à plusieurs états une reformulation des équations hydrodynamiques en termes de dérivées spatiales. Dans les deux cas, le formalisme est établi puis appliqué numériquement à des processus modèles.

RÉSUMÉ en Anglais

It is little known that quantum dynamics problems can be solved by means of trajectories, resulting from Bohmian interpretation of quantum mechanics. The numerical propagation of these quantum trajectories constitutes however a real challenge, because of the difficulty in precisely evaluating the space derivative involved in the equations. In this thesis we present approximations allowing us to propagate the quantum trajectories without numerical instabilities. We are particularly interested in systems made up of several coupled electronic states. On the one hand, we develop a semi-classical approximation that uncouples the trajectory propagation from the electronic transitions. On the other hand, we apply to coupled-state systems a reformulation of the hydrodynamic equations in terms of the space derivatives of the phase and amplitude. In both cases, the formalism is established and applied numerically to model processes.

DISCIPLINE : Physico-chimie théorique

MOTS-CLÉS :

Bohm, de-Broglie, paquet-d'ondes, dynamique réactionnelle, nonadiabatique, gaussien

INTITULÉ ET ADRESSE DE L'UFR OU DU LABORATOIRE :

Laboratoire de Structure et Dynamique des Systèmes Moléculaires et Solides
(UMR5636)

Université Montpellier II

Place Eugène Bataillon

34095 Montpellier Cedex 05