



**HAL**  
open science

# Utilisation des trajectoires quantiques dans des processus dynamiques moléculaires

Etienne Gindensperger

► **To cite this version:**

Etienne Gindensperger. Utilisation des trajectoires quantiques dans des processus dynamiques moléculaires. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2003. Français. NNT: . tel-00005371

**HAL Id: tel-00005371**

**<https://theses.hal.science/tel-00005371v1>**

Submitted on 18 Mar 2004

**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.

# THÈSE

présentée au  
Laboratoire Collisions, Agrégats, Réactivité  
UMR 5589 du CNRS – IRSAMC

en vue de l'obtention du  
DOCTORAT en SCIENCES  
Spécialité : physique moléculaire

par  
Etienne GINDENSPERGER

## UTILISATION DES «TRAJECTOIRES QUANTIQUES» DANS DES PROCESSUS DYNAMIQUES MOLÉCULAIRES

Soutenue le 26 mai 2003 devant le jury

Mme Irène BURGHARDT	examinatrice
M. Salvador MIRET-ARTES	rapporteur
M. Gérard PARLANT	rapporteur
M. Naoufel BEN ABDALLAH	président
M. Alberto BESWICK	directeur de thèse
M. Christoph MEIER	directeur de thèse

## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du Laboratoire CAR, et particulièrement son directeur Jacques Vigué.

Mes remerciements vont aussi aux membres du jury pour leurs remarques et nombreuses aides : Salvador Miret-Artés pour avoir accepté d'être rapporteur d'une thèse en Français ; Irène Burghardt pour son soutien et son amitié ; Naoufel Ben Abdallah qui a présidé ce jury et n'a pas été trop sévère sur les maths... ; et Gérard Parlant, qui m'a beaucoup appris et chaleureusement accueilli à Montpellier.

Je remercie du fond du cœur mes deux directeurs de thèse : Alberto Beswick, qui m'a initié à la dynamique moléculaire, « lancé » sur ce sujet novateur et accordé sa confiance. Christoph Meier, pour son aide incommensurable de tous les instants, son soutien et son infinie indulgence. Il est, je crois, un véritable ami.

Je remercie Bruno Lepetit, pour ses nombreux et utiles conseils, ainsi que Marie-Catherine Heitz, Valérie Blanchet et Arnaud Lepadellec.

Je n'oublie pas les « plus » jeunes : Sébastien Zamith, Jérôme Degert, Rémi Delhuille, Sabine Stock, Tatjana Wilk, Benjamin Levine, avec qui j'ai passé de bons moments, tant au labo qu'en dehors,

ni le duo Marie-France Rolland et Agnès Cloutour.

Enfin, toute ma gratitude va à ma famille, en particulier à Emmanuelle.

Merci à tous ceux qui m'ont permis de passer de belles années entre le canal du midi et la Garonne.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Éléments de théorie des trajectoires quantiques</b>	<b>9</b>
2.1	Théorie des trajectoires quantiques . . . . .	9
2.1.1	Equations pour les champs . . . . .	9
	Reformulation de l'équation de Schrödinger . . . . .	9
	Analogie hydrodynamique . . . . .	11
2.1.2	Introduction des trajectoires . . . . .	12
2.1.3	Ensemble de trajectoires . . . . .	14
	Introduction des probabilités . . . . .	14
	Formation des moyennes . . . . .	15
	Conclusion . . . . .	17
2.2	La méthode hydrodynamique QTM . . . . .	17
2.2.1	Aspects généraux . . . . .	17
	Point de vue d'Euler et de Lagrange . . . . .	18
	Quantités à propager . . . . .	20
2.2.2	Dérivées et interpolations . . . . .	21
	Moindre carré . . . . .	21
	Fonction de poids . . . . .	22
	Construction des dérivées et interpolations . . . . .	23
	Conclusion . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Photodissociation de H<sub>2</sub></b>	<b>25</b>
3.1	Présentation du problème . . . . .	25
3.2	Théorie et méthode de calcul . . . . .	27
3.2.1	QTM pour les transitions non-adiabatiques . . . . .	27
	Equations hydrodynamiques . . . . .	28
	Aspects numériques . . . . .	30
3.2.2	Probabilité de photodissociation . . . . .	32
	Aspect général . . . . .	32
	Filtre spectral . . . . .	34
	Potentiels diabatiques . . . . .	37
3.2.3	Séparation grille fixe - grille mobile . . . . .	41
3.2.4	Détails numériques . . . . .	43
	Pendant l'excitation lumineuse . . . . .	43
	Après l'excitation lumineuse . . . . .	46
3.3	Résultats et discussion . . . . .	48
3.3.1	Propagation avec QTM . . . . .	48
3.3.2	Probabilités de photodissociation . . . . .	57
3.4	Conclusion . . . . .	59

<b>4</b>	<b>Méthode mixte classique / quantique</b>	<b>61</b>
4.1	Introduction . . . . .	61
4.2	La méthode MQCB . . . . .	62
4.2.1	Equations du mouvement . . . . .	62
	Equations exactes à plusieurs dimensions . . . . .	62
	Cas d'un problème séparable . . . . .	64
	Equations mixtes classique / quantique . . . . .	65
4.2.2	Conditions initiales et observables . . . . .	69
	Conditions initiales . . . . .	69
	Observables . . . . .	70
4.2.3	Quelques remarques . . . . .	71
4.2.4	Résumé des équations MQCB . . . . .	73
4.3	Deux exemples illustratifs de la méthode MQCB . . . . .	74
4.3.1	Oscillateurs couplés : états liés . . . . .	75
4.3.2	Collision atome-surface : états liés et continuum d'états . . . . .	78
	Le modèle . . . . .	78
	Détails numériques . . . . .	80
	Les résultats . . . . .	81
4.4	Conclusion . . . . .	86
<b>5</b>	<b>Diffraction d'une molécule par une surface</b>	<b>89</b>
5.1	Introduction . . . . .	89
5.2	Théorie . . . . .	90
5.2.1	Le modèle . . . . .	90
5.2.2	Calcul exact : la méthode MCTDH . . . . .	92
	Aspects généraux . . . . .	92
	Etat initial . . . . .	93
	Probabilités de diffraction et transfert d'énergie rotationnelle . . . . .	94
5.2.3	Calcul mixte classique/quantique : la méthode MQCB . . . . .	95
	Aspects généraux, équations MQCB à cinq dimensions . . . . .	95
	Conditions initiales . . . . .	101
	Détails numériques . . . . .	102
	Probabilités de diffraction et transfert d'énergie rotationnelle . . . . .	102
5.3	Résultats . . . . .	104
5.3.1	Probabilités de diffraction et ARET en fonction du temps . . . . .	104
5.3.2	Probabilités de diffraction finales . . . . .	106
5.3.3	Transfert moyen d'énergie rotationnelle . . . . .	108
5.4	Conclusion . . . . .	108
	<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	<b>111</b>

## Chapitre 1

# INTRODUCTION

L'étude de processus dynamiques à l'échelle atomique et moléculaire est un domaine en plein essor. Les progrès du calcul numérique ont permis ces trente dernières années d'étudier du point de vue théorique de nombreux phénomènes, augmentant notre compréhension du monde microscopique, et permettant d'interpréter de nombreux résultats issus des expériences. Deux cas limites ont été particulièrement étudiés : le premier concerne la dynamique quantique de petits systèmes, et le second la dynamique classique de grands systèmes. Entre ces deux domaines il en existe un troisième, où les systèmes ont un trop grand nombre de degrés de liberté couplés pour permettre un traitement quantique exact, et où néanmoins certains degrés de liberté nécessitent une description quantique détaillée. C'est dans ce contexte que se situe le travail présenté dans cette thèse.

En effet, les méthodes de calcul numérique qui permettent de résoudre la dynamique quantique exacte de systèmes moléculaires sont d'années en années plus performantes, mais restent pour l'instant limitées au traitement de la dynamique de quelques atomes, - typiquement 4 -, lorsque les degrés de liberté qui représentent leur mouvement exhibent un comportement anharmonique de grande amplitude. D'un autre côté, les approches de dynamique moléculaire classique sont par essence incapables de prendre en compte des effets quantiques, comme par exemple l'effet tunnel. Les systèmes moléculaires qui nécessitent un traitement à la fois quantique pour certains degrés de liberté et classique pour les autres sont très nombreux, et l'étude de leur dynamique représente aujourd'hui un des défis de la dynamique moléculaire. Les systèmes concernés comprennent le transfert de charge dans des molécules polyatomiques isolées ou en solution, les liquides et systèmes biologiques, la redistribution d'énergie intramoléculaire, la fragmentation unimoléculaire, ainsi que les interactions entre molécules et surfaces [1].

Afin de relever ce défi, deux voies sont explorées : le développement et l'amélioration des méthodes de résolution de la dynamique quantique exacte, et celui de méthodes dites semi-classiques et de méthodes mixtes classique / quantique. Ces dernières ont pour objectif de permettre le traitement de la dynamique de systèmes complexes dans lesquels des effets quantiques doivent être pris en compte. Les méthodes semi-classiques permettent de résoudre la dynamique des systèmes de manière approchée en traitant tous les degrés de liberté sur le même niveau d'approximation. Les méthodes mixtes classique / quantique, quant à elles, se basent sur une séparation des degrés de liberté, d'une part ceux qui correspondent aux effets quantiques dominants, et d'autre part ceux pour lesquels ils peuvent être négligés. Dans cette thèse, nous présentons des travaux qui concernent le développement d'une méthode qui peut permettre de traiter la dynamique exacte de systèmes

de plus en plus complexes, et l'établissement d'une méthode mixte classique / quantique. Pour ce faire, nous avons dans les deux cas utilisé les *trajectoires quantiques*, issues de la formulation de de Broglie et Bohm de la mécanique quantique.

Dans les années 1920, L. de Broglie introduit, dans sa théorie de l'onde pilote, l'idée de trajectoires déterministes en mécanique quantique [2, 3, 4, 5]. Dans cette approche, de Broglie voyait la fonction d'onde, solution de l'équation de Schrödinger, comme un "guide" pour la particule, qui, elle, suit une trajectoire déterministe. Bien que la mécanique classique utilise des trajectoires déterministes, le caractère probabiliste de la fonction d'onde était déjà bien répandu dans la communauté scientifique, notamment sous l'impulsion de Schrödinger. Les difficultés mathématiques qu'a eu de Broglie à formuler son interprétation, et surtout la vive opposition de la plus grande partie de la communauté scientifique lors du congrès de Solvay de 1927 où il exposa ses idées, l'ont conduit à abandonner cette approche. Ces principaux opposants sont ceux-là mêmes qui ont contribué à l'interprétation aujourd'hui nommée orthodoxe, ou de Copenhague : Bohr, Schrödinger, Heisenberg, Pauli,... Seul Einstein invita de Broglie à poursuivre dans cette voie, malgré son manque d'enthousiasme pour la théorie de l'onde pilote.

Dans les mêmes années, en 1926 exactement, E. Madelung propose une approche hydrodynamique de la mécanique quantique [6]. Il y établit des équations pour un champ de vitesse, dans lequel évolue la probabilité de présence de la particule, probabilité donnée par le module carré de la fonction d'onde. Ses équations sont équivalentes à celle de Schrödinger, et ont conduit par exemple à la notion de flux de probabilité.

Pendant trente ans, les idées de de Broglie sont abandonnées. Cependant, après plusieurs rencontres avec Einstein au début des années 1950, D. Bohm est convaincu que la mécanique quantique doit être déterministe. Il reprend alors les travaux que de Broglie avait effectués dans les années 1920, et cela le conduit à exposer une théorie déterministe, ou causale, de la mécanique quantique en terme de trajectoires en 1952 [7, 8]. Pour D. Bohm, seule l'absence de connaissance précise sur la position initiale d'une particule va induire le comportement probabiliste de la mécanique quantique, mais il est possible de suivre la particule, qui évolue le long d'une *trajectoire quantique* déterministe. Ainsi, il remet en avant l'idée que la mécanique quantique ne serait pas une théorie complète, et qu'il existerait des *variables cachées*. Ce débat, cher à Einstein qui n'a jamais accepté l'interprétation orthodoxe de la mécanique quantique, dure encore de nos jours, même s'il est plus présent dans des cercles philosophiques que scientifiques.

Ces trajectoires quantiques sont introduites par Bohm de la manière suivante : il part de l'approche hydrodynamique, dans laquelle nous pouvons définir un champ de vitesse, puis il introduit des trajectoires déterministes qui évoluent dans ce champ, et aboutit à une équation de Hamilton-Jacobi, identique à celle de la mécanique classique, mais dans laquelle apparaît un terme potentiel supplémentaire. Ce potentiel contient tout le caractère quantique du système, et est pour cela usuellement nommé *potentiel quantique*. Il dépend uniquement de la forme de l'amplitude de la fonction d'onde, ou, en terme de trajectoires quantiques, de la densité de trajectoires qui entourent celle où nous évaluons ce potentiel. Ainsi, ce potentiel est non local, et n'a pas d'équivalent en mécanique classique. Dans le chapitre 2 de cette thèse, nous présentons les principales notions qui accompagnent le

formalisme de Bohm dans le cas de particules non relativistes et sans spin. - Pour un exposé des idées de de Broglie, et ses commentaires sur l'approche de Bohm, nous renvoyons à son livre, publié en 1953, "La physique quantique restera-t-elle indéterministe?" [9].

Les trajectoires quantiques ont commencé lentement dans les années 1960 à être utilisées comme outil de visualisation de processus dynamiques [10, 11]. En effet, les trajectoires quantiques peuvent être vues comme des éléments du fluide de probabilité, et leur vitesse est directement liée au flux quantique, permettant par exemple d'en dresser des cartes. Mais les débats sur l'interprétation de Bohm ont freiné l'utilisation des trajectoires quantiques jusque dans les années 1990.

A la fin des années 1990, la formulation de Bohm a connu un renouveau, notamment sous l'impulsion de Wyatt. Ce renouveau est dû, en partie, à la mise en avant de l'équivalence mathématique entre l'approche de Bohm et celle de Schrödinger, et la volonté affichée de ne pas entrer dans le débat d'interprétation : les trajectoires quantiques sont un outil comme un autre pour résoudre ou visualiser la dynamique de systèmes physiques. La question de l'interprétation de la mécanique quantique par Bohm est cependant encore d'actualité (voir par exemple les références [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18]), mais nous n'entrons pas ici dans ce débat. Plusieurs utilisations des trajectoires quantiques, ou plus généralement de l'approche hydrodynamique dont elles découlent sont présentes dans la littérature. Nous pouvons dégager trois grands axes dont nous donnons un aperçu ci-dessous.

Un des trois axes consiste à utiliser les trajectoires quantiques pour résoudre les équations hydrodynamiques de la mécanique quantique. Cette approche, nommée QTM (Quantum Trajectories Method) a été introduite par Wyatt *et al.* en 1999 [19] et permet la résolution exacte de la dynamique quantique de systèmes moléculaires. Elle est présentée de manière générale au chapitre 2 de cette thèse. Les trajectoires quantiques sont utilisées comme une grille mobile, - qui évolue dans temps -, sur laquelle sont propagées la phase et l'amplitude de la fonction d'onde. Les trajectoires quantiques sont interprétées comme des éléments du fluide de probabilité et suivent par essence l'évolution temporelle de la fonction d'onde. Cette méthode a été appliquée depuis à l'étude de nombreux systèmes modèles [19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27]. Dans toutes ces applications, une étude approfondie de la méthode de résolution numérique, qui nécessite le calcul de dérivées sur une grille non-équidistante, a été effectuée. Durant la même période, d'autres approches permettant l'intégration des équations hydrodynamiques dans le point de vue de Lagrange "évoluant avec le fluide" ont été proposées [28, 29, 30, 31, 32, 33, 34].

Deux extensions à la méthode QTM ont par la suite été développées : la première concerne son adaptation aux cas où une description en terme de matrice densité est appropriée [35, 36, 37], et la seconde permet la résolution de la dynamique sur plusieurs surfaces de potentiel couplées, en incluant des transitions non-adiabatiques [38, 39]. Dans le cadre de cette thèse, c'est cette approche que nous avons utilisée pour étudier la photodissociation de  $H_2$  dans ses états B et B', étude présentée au chapitre 3. Plus particulièrement, nous avons été amenés à développer une approche qui combine l'utilisation d'une méthode standard de propagation sur grille fixe et la méthode QTM.

L'approche hydrodynamique comme méthode de résolution de la dynamique de sys-



tèmes moléculaires offre *a priori* la possibilité de traiter des systèmes plus grands que les méthodes standards, principalement à cause du plus petit nombre de points de grille qu'elle nécessiterait. Cependant, l'évaluation de dérivées sur une grille mobile et non-équidistante soulève de nombreuses difficultés numériques qui ont pour l'instant empêché l'application de cette méthode à des systèmes comportant un grand nombre de degrés de liberté couplés. Plusieurs solutions ont récemment été proposées : d'un côté, une méthode élégante d'évaluation des dérivées [40], et de l'autre, l'utilisation de grilles mobiles, non plus données par les trajectoires quantiques exactes, mais par des trajectoires nommées "quasi-bohmiennes" par les auteurs [41]. Cette approche est un hybride du point de vue d'Euler et de celui de Lagrange, et emprunte directement aux méthodes issues de la mécanique des fluides.

Un deuxième grand axe dans l'utilisation des trajectoires quantiques en dynamique moléculaire consiste à tracer ces trajectoires afin de visualiser leur comportement et d'en tirer des informations sur la dynamique. Cette approche peut être combinée avec celle évoquée plus haut, mais dans la pratique la plupart des auteurs qui l'utilisent résolvent l'équation de Schrödinger par des méthodes standards de propagation de paquets d'ondes et en déduisent les trajectoires quantiques. C'est historiquement la première utilisation des trajectoires quantiques qui a été faite, si l'on exclut les cas de résolutions analytiques de l'équation qui régit l'évolution des trajectoires. Récemment, cette approche a été utilisée par Sanz *et al.* [42, 43, 44] pour décrire la diffraction de particules par une ou deux fentes, ou par une surface. Par exemple, dans le cas de la diffraction d'atomes d'hélium sur une surface de cuivre, ces auteurs illustrent à l'aide de trajectoires quantiques les trois régimes de diffraction : Fresnel, - proche de la surface -, le régime intermédiaire, et Fraunhofer, - loin de la surface. Cette approche a aussi été utilisée par Carlsen *et al.* [45] dans l'étude de la dynamique de particules dans des états de Rydberg circulaires, ou encore par Stomphorst [46] dans son étude de la transmission et réflexion dans un double puits de potentiel. Cette utilisation des trajectoires quantiques, essentiellement pour visualiser le flux de probabilité, donne des informations complémentaires sans rien ôter à la signification de celles données par la fonction d'onde.

Le troisième grand axe utilise la formulation hydrodynamique comme point de départ à des approximations, qui permettent de traiter la dynamique de systèmes plus complexes de manière approchée. A l'intérieur de ce champ de recherche, diverses approches ont été utilisées, que nous pouvons regrouper en deux catégories principales. La première est l'utilisation d'une approche par la matrice densité. A ce propos, Burghardt *et al.* [47, 48] ont établi les équations hydrodynamiques exactes dans le cas général d'un mélange d'états quantiques. Dans le cas des états purs, ils retrouvent la théorie de Bohm. Dans cette approche, ils écrivent des équations pour les moments, couplés entre eux sous forme itérative. De ce point de vue, cette approche donne lieu dans la pratique à différents niveaux d'approximation, suivant l'ordre auquel est tronquée la série des moments. Cette approche leur permet de manière très naturelle d'inclure des effets de dissipation [49, 50], et donne une base théorique plus générale que la formulation initiale de Bohm. Elle a aussi l'avantage de permettre une connexion claire avec l'espace des phases quantiques. Sur ce dernier point nous pouvons mentionner l'utilisation de trajectoires quantiques comme une approximation

de la méthode des intégrales de chemin de Wigner [51]. Une approche indépendante qui établit une connexion entre les équations hydrodynamiques et l'espace des phases quantique a par ailleurs été proposée par Dias *et al.* [52, 53].

Ceci nous amène aux méthodes semi-classiques. Celles-ci se basent sur l'utilisation de fonctions de distribution (en général celle de Wigner), pour résoudre la dynamique de systèmes complexes dans lesquels il existe des effets quantiques. Ces méthodes ne sont pas utilisées uniquement en dynamique moléculaire, mais aussi dans d'autres domaines. Par exemple, dans la modélisation du transport d'électrons dans des nanostructures en physique des solides [54, 55]. Une des approches présentées dans ces méthodes semi-classiques est la propagation de trajectoires dans l'espace des phases quantiques. Nous ne mentionnerons ici que celles qui exhibent un lien avec le formalisme de Bohm. L'une d'entre elles est celle développée par Donoso *et al.* [56, 57]. Dans leur approche, ils résolvent l'équation de Liouville quantique dans la représentation de Wigner, en utilisant des ensembles de trajectoires classiques. Ces dernières sont aussi appelées trajectoires de Wigner. Ils déduisent une équation pour les impulsions sous forme de série, dont le premier terme est la force classique, et dont les suivants sont proportionnels à un "potentiel quantique" dans l'espace de Wigner et aux dérivées successives d'ordre impair du potentiel classique. Une autre approche a été présentée récemment par Garashchuk *et al.* [58]. Ici, ils utilisent des trajectoires quantiques qui évoluent sous l'action d'un potentiel quantique modélisé par une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes.

Une deuxième famille de méthodes approchées pour résoudre la dynamique de systèmes complexes est celle des méthodes mixtes classique / quantique. Dans ces méthodes, seuls les degrés de liberté qui dominent les effets quantiques sont traités avec la mécanique quantique alors que tous les autres le sont avec la mécanique classique. L'avantage de ces méthodes tient au fait que l'ajout de degrés de liberté classiques influe peu sur les ressources nécessaires à la résolution de la dynamique (temps de calcul et/ou espace mémoire). Les deux principales méthodes, largement utilisées, sont celle d'Ehrenfest [59, 60, 61, 62, 63, 64, 65] (aussi appelée de champ moyen) et celle des sauts de surfaces introduite par Tully en 1991 [66]. Une approche de cette dernière méthode avec un formalisme utilisant la fonction de Wigner a été développée par Nielsen *et al.* [67] lui donnant une nouvelle base mathématique. Cependant, ces deux méthodes n'utilisent pas la formulation hydrodynamique de la mécanique quantique. En revanche, une extension à la méthode de sauts de surfaces a été proposée par Burant *et al.* [68] dans laquelle ils tiennent compte du potentiel quantique, mais la résolution numérique devient extrêmement délicate.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons établi une nouvelle méthode mixte classique / quantique, qui utilise les trajectoires quantiques, et que nous avons nommée MQCB (Mixed Quantum Classical Bohmian method). Dans cette approche, nous propageons à la fois des trajectoires quantiques et des fonctions d'onde pour le sous-espace quantique, et des trajectoires classiques pour les degrés de liberté classiques. Ici, les positions associées aux trajectoires quantiques entrent dans les équations du mouvement pour les variables classiques dans la force que ces dernières ressentent. Ainsi, les variables classiques n'évoluent pas dans un potentiel moyen, comme c'est le cas pour la méthode d'Ehrenfest, mais dans un potentiel pris au point donné par la position associée à une trajectoire quantique. De manière indépendante, Prezhdo *et al.* [69] sont arrivés aux mêmes équations mixtes

classique / quantique que nous, non pas par approximation de la dynamique quantique exacte du système, comme nous l'avons fait, mais par un *ansatz* à partir des équations de la méthode d'Ehrenfest. Dans cette thèse, nous présentons aux chapitres 4 et 5 les équations mixtes que nous avons établies, ainsi que quelques exemples d'applications qui illustrent le comportement de cette nouvelle méthode.

Enfin, nous présentons nos conclusions, ainsi que quelques perspectives. Le développement de nouveaux outils pour traiter la dynamique de systèmes complexes ouvre de nouveaux horizons, permettant l'étude de systèmes de plus en plus complexes, allant de la manipulation de réactions chimiques par laser, à l'étude du vivant. A côté des améliorations méthodologiques des méthodes mixtes classique / quantique et semi-classiques, l'application de celles-ci à des systèmes où la dynamique exacte est hors de portée constitue le principal objectif futur.

## Chapitre 2

# ÉLÉMENTS DE THÉORIE DES TRAJECTOIRES QUANTIQUES

### 2.1 Théorie des trajectoires quantiques

A partir de la fonction d'onde nous allons voir qu'il est possible de définir de nouveaux champs, dans lesquels évolueront les *trajectoires quantiques* [70]. Les équations qui régissent l'évolution de ces champs sont complètement équivalentes à l'équation de Schrödinger. En revanche, l'introduction de trajectoires déterministes par L. de Broglie [2, 3, 9], qui supposent donc une position et une impulsion toutes deux définies exactement et cela au même instant, constitue le principal apport de Bohm [7, 8]. Nous nous limiterons cependant aux cas qui seront utilisés dans la pratique, c'est-à-dire dans nos exemples d'utilisation de la théorie en dynamique moléculaire. Ces exemples concernent la dynamique des noyaux, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Pour cela, nous ne travaillerons que dans le cas non relativiste et avec des particules sans spin. Les aspects de la théorie ne seront pas présentés de manière exhaustive ; nous allons simplement préciser les principales notions qui accompagnent l'introduction de trajectoires en mécanique quantique. Nous procéderons comme suit : après avoir déduit de nouveaux champs à partir de la fonction d'onde, nous introduirons les trajectoires quantiques, et enfin nous examinerons le comportement d'un ensemble de trajectoires. L'application simple présentée à la fin de ce chapitre illustrera aussi quelques-unes des propriétés de cette théorie. Pour un développement plus complet de la théorie, le lecteur peut consulter l'ouvrage de Peter R. Holland [70].

Par souci de simplicité, la dérivation des équations du mouvement se fera pour une seule particule en coordonnées cartésiennes. L'extension à un plus grand nombre de particules ne pose pas de problème particulier et sera abordée dans le chapitre 4.

#### 2.1.1 Equations pour les champs

##### Reformulation de l'équation de Schrödinger

Lorsque nous parlons de trajectoires, une position fonction du temps, nous impliquons l'idée de dynamique ; il s'agit d'une théorie dépendante du temps. Dans cette partie nous ne ferons rien d'autre que réécrire l'équation de Schrödinger en introduisant de nouveaux champs. Nous commençons par écrire l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour une particule de masse  $m$  évoluant dans un potentiel extérieur  $V(\mathbf{x}, t)$  :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{x}, t) + V(\mathbf{x}, t) \psi(\mathbf{x}, t) \quad (2.1.1)$$

Puis, nous écrivons la fonction d'onde  $\psi(\mathbf{x}, t)$  sous forme polaire [70]

$$\psi(\mathbf{x}, t) = A(\mathbf{x}, t) e^{iS(\mathbf{x}, t)/\hbar} \quad (2.1.2)$$

où  $A(\mathbf{x}, t)$  est une amplitude et  $S(\mathbf{x}, t)$  une phase, toutes deux réelles. Nous avons alors

$$A(\mathbf{x}, t) = (\overline{\psi(\mathbf{x}, t)} \psi(\mathbf{x}, t))^{1/2} > 0, \quad (2.1.3)$$

$$S(\mathbf{x}, t) = (\hbar/2i) \ln(\psi(\mathbf{x}, t) / \overline{\psi(\mathbf{x}, t)}) \quad (2.1.4)$$

Ces deux quantités dépendent de la position et du temps. A un instant  $t$ ,  $|\psi(\mathbf{x}, t)| = A(\mathbf{x}, t)$  donc  $A(\mathbf{x}, t)$  est définie positive et a les dimensions  $L^{3/2}$ , avec  $L$  une longueur. Les dimensions de  $S(\mathbf{x}, t)$  sont celles d'une énergie, en unité  $\hbar$ . Notons que la phase  $S$  est multivaluée puisqu'elle n'est définie qu'à  $2\pi\hbar$  près.

Si  $\psi$  est nulle (et donc  $A$ ), la phase n'est pas définie comme cela se voit dans (éq. 2.1.4). Ce caractère n'apparaît pas directement dans l'équation de Schrödinger où nous propageons un champ complexe. Il est ici mis en avant par la décomposition sous forme polaire. Cela ne pose pas de problème au développement de la théorie, comme nous le verrons plus bas. Il faut cependant garder à l'esprit que les définitions et équations suivantes ne sont valables que là où l'amplitude de la fonction d'onde est non nulle.

Dorénavant nous omettrons de spécifier les variables  $(\mathbf{x}, t)$  des fonctions, sauf si cela est nécessaire.

En insérant (éq. 2.1.2) dans (éq. 2.1.1) et en divisant par  $e^{iS/\hbar}$  nous obtenons

$$i\hbar \left[ \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{iA}{\hbar} \frac{\partial S}{\partial t} \right] = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \nabla^2 A - \frac{A}{\hbar^2} (\nabla S)^2 + i \left( \frac{2}{\hbar} (\nabla A) \cdot (\nabla S) + \frac{A}{\hbar} \nabla^2 S \right) \right] \quad (2.1.5)$$

Puis, séparant les parties réelle et imaginaire, il vient pour la partie réelle, après avoir divisé par  $A$  (rappelons que les équations ci-dessous ne sont valables que si  $A \neq 0$ )

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{(\nabla S)^2}{2m} + V - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 A}{A} = 0 \quad (2.1.6)$$

et pour la partie imaginaire

$$\frac{\partial A^2}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \frac{A^2 \nabla S}{m} \right) = 0 \quad (2.1.7)$$

Nous avons donc remplacé une équation pour un champ complexe  $\psi$  par un couple d'équations pour deux champs réels  $A$  et  $S$ . Résoudre l'équation (2.1.1) ou les équations (2.1.6) et (2.1.7) est mathématiquement équivalent ; par (éq. 2.1.2), (éq. 2.1.3) et (éq. 2.1.4) nous pouvons construire  $A$  et  $S$  à partir de  $\psi$  et inversement. Si  $\psi$  est solution de l'équation

de Schrödinger (2.1.1), alors par construction  $A$  et  $S$  sont solutions des équations (2.1.6) et (2.1.7). Une condition initiale  $\psi_0$  détermine une unique solution au problème physique ; il en va de même des conditions initiales  $A_0$  et  $S_0$ .

Nous remarquons que (éq. 2.1.6) a la même forme que l'équation de Hamilton-Jacobi classique (HJ), avec un terme potentiel additionnel, appelé le *potentiel quantique*  $Q$  [70] :

$$Q = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 A}{A} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 |\psi|}{|\psi|}. \quad (2.1.8)$$

Celui-ci est nommé ainsi parce qu'il n'a pas d'équivalent en mécanique classique. Si nous négligeons le potentiel quantique, l'évolution de  $S$  sera donnée par l'équation HJ classique, équation indépendante de l'amplitude de la fonction d'onde. C'est la présence du potentiel quantique qui générera la différence entre des trajectoires quantiques et des trajectoires classiques. Entre autres propriétés, il est non local en ce sens que le potentiel en un point ne dépend pas que de ce point lui-même, mais aussi de l'amplitude des points alentours. Cela provient de la présence d'une deuxième dérivée spatiale de  $A$ . De plus, il ne dépend que de l'amplitude de la fonction d'onde et pas de sa phase. Toute multiplication de  $A$  par une constante donnera lieu au même potentiel.

### Analogie hydrodynamique

Même si le contenu physique de l'équation HJ est différent de celui de (éq. 2.1.6), cette dernière est appelée par analogie *équation de Hamilton-Jacobi quantique* (HJq). L'impulsion classique est définie par le gradient de l'action classique, solution de l'équation HJ. Nous définissons de même un champ  $\mathbf{p}$  en mécanique quantique donné par  $\nabla S$ , et en divisant ce dernier par la masse  $m$ , un champ  $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ . Les champs  $\mathbf{p}$  et  $\mathbf{v}$  sont donc orthogonaux à  $S$  et ont respectivement les dimensions d'une impulsion et d'une vitesse. La simple proportionnalité entre ces champs fait que nous parlerons soit de l'un soit de l'autre, mais les remarques s'appliqueront aux deux.

Nous avons donc construit un champ de vitesse  $\mathbf{v}$  à partir de  $\nabla S$ . Nous pouvons dès lors en déduire leur équation d'évolution en prenant le gradient de (éq. 2.1.6). En introduisant le champ  $\mathbf{v}$  dans (éq. 2.1.7), et définissant la densité  $\rho$  comme  $A^2$  il vient

$$\partial \mathbf{v} / \partial t + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -(1/m) \nabla (V + Q) \quad (2.1.9)$$

$$\partial \rho / \partial t + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (2.1.10)$$

Ces équations ont été dérivées par Madelung en 1926 [6], et constituent l'approche dite hydrodynamique de la mécanique quantique. Elles sont identiques aux équations hydrodynamiques classiques si l'on identifie  $m\rho$  avec la densité du fluide,  $\mathbf{v}$  avec le champ de vitesse et  $m$  avec la masse d'un grain évoluant dans le fluide. Remarquons que comme  $S$  n'est pas définie si  $A$  (ou ici  $\rho$ ) est nulle,  $\mathbf{v}$  ne l'est pas non plus. L'équation (2.1.10) exprime la conservation de la masse du fluide.

Nous voulons insister sur le fait que les équations (2.1.9) et (2.1.10) sont équivalentes aux équations (2.1.6) et (2.1.7) et donc à l'équation de Schrödinger. Dans le cadre de la

mécanique quantique nous pouvons parler de *fluide de probabilité* de densité  $\rho$  évoluant dans un champ de vitesse  $\mathbf{v}$  donné par le gradient de la phase de la fonction d'onde. L'équation HJq (2.1.6) donne l'évolution temporelle de la phase, ou *action quantique* et par là du champ de vitesse  $\mathbf{v}$  associé. La deuxième équation (2.1.7) exprime la conservation du fluide de probabilité. Il y a un lien évident avec la mécanique quantique standard où nous définissons habituellement un *courant de densité de probabilité*  $\mathbf{j}$  par [71] :

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2mi}(\bar{\psi}\nabla\psi - \psi\nabla\bar{\psi}) \quad (2.1.11)$$

Nous pouvons le réécrire en introduisant  $|\psi|^2$  afin d'obtenir la forme habituelle d'un courant : densité  $\times$  vitesse

$$\mathbf{j} = |\psi|^2 \frac{\hbar}{m} \operatorname{Im} \left( \frac{\nabla\psi}{\psi} \right) \quad (2.1.12)$$

et il vient directement

$$\mathbf{j}/|\psi|^2 = (\hbar/m) \operatorname{Im} (\nabla\psi/\psi) = \nabla S/m = \mathbf{v} \quad (2.1.13)$$

L'équation (2.1.10) est celle usuellement écrite pour exprimer la conservation de la densité de probabilité, avec  $\mathbf{j} = \rho\mathbf{v}$ . Afin de reproduire tous les résultats de la mécanique quantique standard, il suffit donc qu'à chaque instant  $t$ ,  $A$  représente bien  $|\psi|^2$  et que  $\mathbf{v}$  soit donnée par (éq. 2.1.13) ce qui est le cas par construction. Il est donc tout à fait légitime d'introduire un champ de vitesse en mécanique quantique. Nous n'avons jusqu'à présent que réécrit l'équation de Schrödinger en introduisant les champs  $A$  et  $S$ . Les champs  $\mathbf{p}$  et  $\mathbf{v}$  introduits à partir de ce dernier par analogie avec la mécanique classique trouve ainsi un sens en mécanique quantique par l'intermédiaire du courant de densité de probabilité. En revanche, nous pouvons introduire la notion de *trajectoires quantiques* qui évoluent dans ce champ  $\mathbf{v}$ , introduction due à David Bohm en 1952 [7, 8].

## 2.1.2 Introduction des trajectoires

Nous venons de définir le champ de vitesse  $\mathbf{v}$  dans lequel évolue le fluide de probabilité. L'existence des trajectoires est un postulat, qui vient s'ajouter à ceux usuellement admis [70] :

- (1) le système physique est décrit par une onde  $\psi$ , solution de l'équation de Schrödinger.
- (2) cette onde est de carré sommable.
- (3) à l'onde est associé un point matériel qui évolue sous l'influence de cette onde.
- (4) l'évolution temporelle  $\mathbf{x}(t)$  de ce point matériel est donnée par

$$\dot{\mathbf{x}} := (1/m)\nabla S(\mathbf{x}, t)|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)} \quad (2.1.14)$$

où  $S$  est la phase de  $\psi$ , donnée par (éq. 2.1.4).

L'objet physique dont nous parlons maintenant est une fonction d'onde  $\psi$  plus une trajectoire  $\mathbf{x}(t)$ . En prenant le gradient de l'équation HJq (2.1.6), nous obtenons l'équation d'évolution du champ  $\mathbf{v}$ . Évaluée le long de la trajectoire nous obtenons :

$$m \frac{d}{dt} \dot{\mathbf{x}} = -\nabla(V + Q)|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)} \quad (2.1.15)$$

avec  $d/dt = \partial/\partial t + \dot{\mathbf{x}} \cdot \nabla$ , la dérivée temporelle matérielle représentant la dérivée évaluée le long de la trajectoire (point de vue de Lagrange).

Nous retrouvons là encore une forme connue : en omettant le potentiel quantique  $Q$  nous retrouvons l'équation de Newton. Pour résoudre (éq. 2.1.14) il faut préciser une condition initiale  $\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0$ . Une fois cette condition donnée, toutes les autres quantités sont déterminées de manière unique par  $\psi(t = 0)$ , y compris le champ de vitesse. Avec les notations que nous avons introduites nous pouvons encore écrire (éq. 2.1.14) sous la forme  $\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)}$ . C'est l'évolution temporelle de ce point matériel, ou particule, donnée par (éq. 2.1.14) et les conditions  $\mathbf{x}_0$  et  $\psi(t = 0)$ , qui déterminent une *trajectoire quantique*. Un ensemble de mouvements possibles du point matériel associé à  $\psi$  est obtenu en générant un ensemble de  $\mathbf{x}_0$ . Nous aborderons ce point au §2.1.3.

Précisons quelques propriétés des trajectoires. Si nous prenons deux trajectoires quelconques évoluant dans le même potentiel  $V$  et le même champ de vitesse, et distinctes seulement par leur position initiale, alors elles ne pourront jamais se croiser.  $\nabla S$  est une fonction monovaluée et donc il n'existe qu'un unique vecteur tangent à un point à un instant donné, et donc une unique trajectoire passant par ce point à cet instant. De plus, elles ne pourront jamais passer par un nœud de la fonction d'onde. En effet, en réécrivant (éq. 2.1.10) et en l'évaluant le long d'une trajectoire il vient

$$\frac{d}{dt} \ln A^2(\mathbf{x}(t), t) = -\nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)}, \quad (2.1.16)$$

ou encore,

$$A^2(\mathbf{x}(t), t) = A_0^2(\mathbf{x}_0, 0) e^{-\int_0^t \nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{x}, t')|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t')} dt'} \quad (2.1.17)$$

Donc si  $A_0^2(\mathbf{x}_0, 0) \neq 0$  alors  $A^2(\mathbf{x}(t), t) \neq 0$  quelque soit  $t$ .

Ces caractéristiques nous assurent à chaque instant une dispersion des trajectoires et l'impossibilité pour chacune d'elles de se trouver à un endroit où la fonction d'onde est nulle, ce qui est cohérent avec le fait que les équations (2.1.6) et (2.1.7) ne sont plus valables.

Évaluée le long de la trajectoire, l'équation HJq (2.1.6) est interprétée du point de vue de la particule comme une équation pour son énergie totale [70]. Elle est définie par

$$E(\mathbf{x}, t) = -\partial S(\mathbf{x}, t)/\partial t|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)} \quad (2.1.18)$$

et est donnée par la somme d'un terme d'énergie cinétique



$$(\nabla S)^2/2m|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)} = m\dot{\mathbf{x}}^2/2 \quad (2.1.19)$$

et d'énergie potentiel

$$V(\mathbf{x}, t)|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)} + Q(\mathbf{x}, t)|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)} = V(\mathbf{x}(t), t) + Q(\mathbf{x}(t), t). \quad (2.1.20)$$

Nous pouvons d'ores et déjà noter que cette énergie n'est pas conservée le long de la trajectoire. En effet, même en l'absence d'un potentiel  $V$  dépendant explicitement du temps, le potentiel quantique en dépend en général à travers  $A(\mathbf{x}, t)$ . En revanche, cette énergie sera conservée en moyenne sur l'ensemble des trajectoires (cf. §2.1.3.).

Nous avons vu comment définir de nouveaux champs à partir de  $\psi$ , champs qui peuvent être interprétés notamment par analogie avec la mécanique ou l'hydrodynamique classique. Réécrire l'équation de Schrödinger n'apporte *a priori* pas d'élément nouveau, si ce n'est de permettre un autre point de vue. En revanche, la théorie de Bohm, qui utilise la fonction d'onde en lui laissant tous ses attributs habituels, ajoute des trajectoires. Propager des trajectoires dans un champ de vitesse qui dérive de la fonction d'onde suppose de connaître cette fonction, ou du moins d'être capable de la reproduire à chaque instant. Si nous obtenons des informations complémentaires, telle l'énergie le long d'une trajectoire (vue comme un élément du fluide), il est intéressant de voir que nous pouvons reproduire les résultats de la mécanique quantique à l'aide d'un *ensemble de trajectoires*, ensemble qu'il convient de préciser.

### 2.1.3 Ensemble de trajectoires

#### Introduction des probabilités

Comme nous l'avons déjà mentionné, il est possible de suivre des trajectoires au cours du temps. Celles-ci dépendent des conditions initiales  $x_0$  et  $\psi_0$ . Le choix de ces conditions est crucial pour reproduire les résultats de la mécanique quantique en obtenant de l'information des trajectoires elles-mêmes. Afin de reproduire la distribution représentée par la probabilité de présence donnée par la fonction d'onde à  $t = 0$ , les positions initiales  $x_0$  sont choisies telles que leur distribution reproduise  $|\psi_0|^2$ , ce qui est un postulat, avec une vitesse initiale  $v_0 = \nabla S_0/m$ . Alors, et seulement alors, l'évolution de cet ensemble de trajectoires représentera  $|\psi|^2$  quelque soit  $t$  [70, 7, 8]. Notons que dans la théorie de Bohm, seule l'absence d'information précise sur la position initiale supposée unique de la trajectoire justifie l'introduction de l'ensemble de trajectoires que nous venons de définir [70]. Il ne s'agit pas d'un ensemble de points matériels, mais bien de réalisations possibles de trajectoires d'un unique point matériel. Seule une mesure sur le système permet alors de connaître la position du point et par là la trajectoire empruntée. Un choix de conditions initiales différent n'assurera pas la correspondance entre la distribution de trajectoires et le module de la fonction d'onde. Nous avons donc un ensemble infini de trajectoires  $\{\mathbf{x}_i\}_{i=1,\infty}$ .

C'est seulement à travers cet ensemble que nous pourrions reproduire les résultats de la mécanique quantique, et non pas à partir d'une seule trajectoire [70].

Pour obtenir la valeur d'une observable, en représentation des positions, il convient de faire une moyenne sur toutes les positions possibles. Cela se traduit usuellement par une moyenne sur la fonction d'onde qui représente la probabilité de présence de la particule dans l'espace. Cette probabilité de présence est ici représentée par l'ensemble de trajectoires. Cet ensemble, une fois  $\psi_0$  donné, est unique. Si la fonction d'onde initiale est la somme de plusieurs fonctions d'onde, *i.e.* est décomposable, les trajectoires quant à elles ne sont associées qu'à la fonction d'onde totale du système.

### Formation des moyennes

Nous allons ici changer le sens de nos notations. Jusqu'à présent,  $A^2$  était *par définition* égale à  $|\psi|^2$ . A partir de maintenant,  $A^2$  représente la densité de trajectoires quantiques.  $A^2$  représente donc toujours  $|\psi|^2$  dans le sens qu'ils ont même valeur quelque soit la position et le temps, et ce non plus par construction mais bien par le résultat d'une propagation dans le temps, fruit pour la première de l'évolution des trajectoires quantiques et pour le second de la résolution de l'équation de Schrödinger. L'amplitude  $A$  joue donc deux rôles : le premier est de représenter la distribution des trajectoires dont l'évolution temporelle est donnée par  $\nabla S$ , et le second d'intervenir sous forme d'une force quantique  $\nabla Q$  imbriquant l'évolution d'une trajectoire avec celle de toutes les autres.

Nous avons donc un ensemble de trajectoires, défini de manière unique par la fonction d'onde initiale. Nous allons maintenant voir ce qu'il advient si nous faisons la moyenne sur toutes ces trajectoires. Prenons la valeur moyenne d'un opérateur  $\hat{O}$  sur l'état normalisé  $|\psi\rangle$  :

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \int \bar{\psi} \hat{O} \psi d^3x. \quad (2.1.21)$$

Nous pouvons évaluer cette moyenne pour la position, l'impulsion et l'énergie [70]. Il vient

$$\langle \hat{\mathbf{x}} \rangle = \int \bar{\psi} \mathbf{x} \psi d^3x = \int A e^{-iS} \mathbf{x} A e^{iS} d^3x = \int A^2 \mathbf{x} d^3x = \sum_{i=1}^{\infty} \mathbf{x}_i(t) \quad (2.1.22)$$

$$\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle = \int \bar{\psi} (-i\hbar \nabla) \psi d^3x = \int A^2 \nabla S d^3x = \sum_{i=1}^{\infty} (\nabla S)|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_i(t)} \quad (2.1.23)$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathbf{H}} \rangle &= \int \bar{\psi} [(-\hbar^2/2m)\nabla^2 + V] \psi d^3x \\ &= \int A^2 [(\nabla S)^2/2m + V + Q] d^3x = \sum_{i=1}^{\infty} E(\mathbf{x}_i(t), t) \end{aligned} \quad (2.1.24)$$

Nous avons finalement évalué des valeurs moyennes comme une somme statistique. Il ne faut cependant pas oublier que les trajectoires ne sont pas indépendantes (présence

de  $Q$ ); il ne s'agit donc pas d'une moyenne sur des éléments indépendants, la fonction d'onde étant encore présente de manière indirecte dans le signe somme. Nous pouvons donc, à l'aide de l'ensemble de trajectoires quantiques adéquat reproduire les résultats de la mécanique quantique, puisque les valeurs moyennes sur cet ensemble et sur la fonction d'onde coïncident. Cela provient uniquement du fait que la distribution  $A_0$  des positions initiales des trajectoires ainsi que les  $\mathbf{v}_0$  ont été choisies suivant  $\psi_0$ . Remarquons que la valeur moyenne de l'énergie est conservée pour un système conservatif, alors que l'énergie le long d'une trajectoire ne l'est pas. En fait, il est aisé de voir que la moyenne sur l'ensemble des trajectoires de la force quantique est nulle à chaque instant, ce qui nous assure la conservation de l'énergie et la validité du théorème d'Ehrenfest [71].

Nous avons maintenant tous les éléments permettant de faire de la mécanique quantique à l'aide de trajectoires. Mais précisons encore que le raisonnement que nous avons fait pour les valeurs moyennes quantiques vues comme une somme de valeurs individuelles sur les trajectoires peut être généralisé à n'importe quel opérateur hermitique. Nous reprenons l'opérateur  $\hat{O}$ , dont la valeur moyenne sur l'état  $|\psi\rangle$  est donnée par (éq. 2.1.21), que nous pouvons réécrire, en insérant les projecteurs,

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle \quad (2.1.25)$$

$$= \int \int \langle \psi | \mathbf{x} \rangle \langle \mathbf{x} | \hat{O} | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \psi \rangle d^3x d^3x' \quad (2.1.26)$$

$$= \int \bar{\psi}(\mathbf{x}) \int \hat{O}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \psi(\mathbf{x}') d^3x' d^3x \quad (2.1.27)$$

En introduisant explicitement la normalisation de  $|\psi\rangle$ , nous pouvons encore écrire :

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\int \bar{\psi}(\mathbf{x}) (\hat{O}\psi)(\mathbf{x}) d^3x}{\int \bar{\psi}(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) d^3x} \quad (2.1.28)$$

avec

$$(\hat{O}\psi)(\mathbf{x}) = \int \hat{O}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \psi(\mathbf{x}') d^3x'. \quad (2.1.29)$$

Nommons *valeur locale* [70] d'un opérateur la quantité suivante :

$$O_{loc}(\mathbf{x}, t) = [\bar{\psi}(\mathbf{x}) (\hat{O}\psi)(\mathbf{x})] / \bar{\psi}(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) \quad (2.1.30)$$

qui peut s'interpréter comme une des valeurs possibles de l'opérateur, à ne pas confondre cependant avec une valeur propre, qui implique la notion de mesure. Nous ne travaillons ici qu'en représentation des positions. Si nous calculons la valeur locale de l'opérateur position  $\hat{\mathbf{x}}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \mathbf{x} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$  et que nous l'évaluons le long d'une trajectoire, nous obtenons exactement cette trajectoire. De même si nous calculons la valeur locale de l'opérateur impulsion en représentation des positions  $\langle \mathbf{x} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{x}' \rangle = -i\hbar \nabla_{\mathbf{x}} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ , et que nous l'évaluons le long d'une trajectoire nous obtenons  $m\dot{\mathbf{x}}$ , c'est-à-dire la valeur de l'impulsion donnée par la résolution des équations du mouvement. Pour l'Hamiltonien, nous retrouvons la valeur

de l'énergie le long de la trajectoire. Il en ira de même de toute valeur locale évaluée le long d'une trajectoire. Ces valeurs locales sont reliées à la valeur moyenne quantique par [70] :

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} O_{loc}(\mathbf{x}_i(t), t). \quad (2.1.31)$$

### Conclusion

Le meilleur aperçu du contenu physique que peuvent avoir une trajectoire et l'ensemble dont elle fait partie nous est donc donné ici. Nous pouvons évaluer la *valeur locale* d'un opérateur le long d'une trajectoire, qui représente en un sens une valeur possible de celui-ci même si elle n'est pas mesurable en tant que telle. En revanche, en faisant la moyenne sur toutes les trajectoires d'un même ensemble, chaque trajectoire représentant une des valeurs locales possibles de l'opérateur position, nous retrouvons la valeur moyenne usuelle de cette observable et donc tous les résultats de la mécanique quantique.

Dans cette partie nous avons introduit puis donné quelques propriétés des trajectoires quantiques. Nous retrouvons, à l'aide de l'ensemble de trajectoires adéquat, les résultats de la mécanique quantique standard. En ce sens, la formulation de Bohm est mathématiquement équivalente à cette dernière ; c'est uniquement ce que nous voulons en retenir et non pas une éventuelle interprétation du monde. Dans la partie suivante nous allons expliquer comment utiliser, dans la pratique, c'est-à-dire lors d'un calcul numérique, cet ensemble de trajectoires par le biais d'une méthode hydrodynamique.

## 2.2 La méthode hydrodynamique QTM

Comme nous l'avons indiqué au chapitre 1, il y a deux manières de calculer l'évolution temporelle des trajectoires quantiques : soit nous résolvons l'équation de Schrödinger par une méthode standard [72, 73, 74, 75], et nous en déduisons directement les trajectoires quantiques en utilisant (éq. 2.1.13), soit nous pouvons propager directement les trajectoires quantiques en évaluant le potentiel quantique à l'aide des trajectoires. Dans le chapitre 3, où nous traiterons de la photodissociation de  $H_2$ , nous utiliserons cette deuxième approche, et plus particulièrement la méthode QTM (*Quantum Trajectories Method*) introduite par Wyatt *et al.* [19] en 1999, et dont la présentation générale est l'objet de ce qui suit.

Dans cette partie, nous allons présenter les aspects généraux permettant la résolution numérique des équations du mouvement dans un référentiel Lagrangien avec la méthode QTM [19]. Nous discuterons des quantités que nous devons propager, exposerons les équations hydrodynamiques, et enfin traiterons de la manière d'évaluer les dérivées et d'effectuer des interpolations dans un référentiel mobile.

### 2.2.1 Aspects généraux

Dans tout ce qui suit, nous nous limitons volontairement à *une seule* dimension spatiale  $x$ , et à une seule surface de potentiel. Ici,  $x$  représente la variable et  $\mathbf{x}$  une trajectoire.

L'extension de la méthode QTM aux transitions non-adiabatiques, due à Wyatt *et al.* [38] sera présentée et utilisée au chapitre 3. L'utilisation de trajectoires quantiques dans des calculs hydrodynamiques à plusieurs dimensions a été effectuée par plusieurs auteurs [36, 37, 26] (voir aussi le chapitre 1), mais n'entre pas directement dans le cadre de ce travail et ne sera donc pas abordée ici.

Nous avons un ensemble de trajectoires, dont la distribution représente  $|\psi\rangle$ . Nous partons ici du principe que pour tout calcul numérique, il faut discrétiser les quantités que nous voulons propager à la fois dans l'espace (ici des grilles) et dans le temps. Nous avons alors deux possibilités :

(i) c'est l'ensemble des trajectoires elles-mêmes qui représente cette distribution, c'est-à-dire qu'il faut *compter* le nombre de trajectoires qui se trouvent entre  $\mathbf{x}$  et  $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$  ; dans ce cas, après avoir spécifié les conditions initiales, la seule équation du mouvement à intégrer est :

$$m \frac{d}{dt} \dot{\mathbf{x}} = -\nabla(V + Q)|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)} \quad (2.2.32)$$

avec pour  $Q$  la nécessité de connaître  $\nabla^2 A$ . Or, si reconstruire une densité à partir de la distribution des trajectoires est numériquement possible, le calcul de dérivées successives est extrêmement délicat. Cela vient du caractère arbitraire de la taille  $d\mathbf{x}$  des boîtes : il faudrait des boîtes infiniment petites pour assurer un caractère suffisamment lisse à la densité afin d'évaluer les dérivées. La difficulté est en effet ici ; il est aisé de propager un ensemble de trajectoires classiques, mais la présence du potentiel quantique, qui contient toute l'information quantique du système, nous en empêche par son caractère non local. Nous allons donc adopter une autre stratégie. Nous pouvons aussi,

(ii) ne propager que  $N$  trajectoires, ou éléments de fluide,  $\mathbf{x}_i(t)$ ,  $i = 1, N$  avec leurs amplitudes  $A_i = A(\mathbf{x}_i(t), t)$  associées. Nous n'avons donc plus besoin de compter les trajectoires puisque nous connaissons la densité associée à chacune d'elles.  $A$  étant connue par propagation, l'évaluation des dérivées sera plus aisée. C'est cette approche qui est utilisée dans la méthode QTM [19].

### Point du vue d'Euler et de Lagrange

Pour la stratégie adoptée, il ne suffit plus de propager les trajectoires, mais aussi  $A$  elle-même. Nous devons donc intégrer l'équation (2.1.7). Or, cette équation de continuité dépend aussi de  $S$ . Il faut donc aussi résoudre (éq. 2.1.6). Si nous faisons cela, nous connaissons la fonction d'onde, et il suffit d'évaluer  $\mathbf{p} = \nabla S$  pour obtenir les trajectoires.

En fait, (2.1.7) et (2.1.6) sont indépendantes des trajectoires. Elle ne dépendent que d'une origine des coordonnées : c'est le point de vue d'Euler, utilisé pour la résolution de l'équation de Schrödinger sur une grille fixe. Mais nous pouvons résoudre ces équations le long des trajectoires quantiques, adoptant le point de vue de Lagrange "évoluant avec le fluide". La position des trajectoires détermine une grille qui évolue au cours du temps [19]. C'est

la résolution des équations sur une grille évoluant dans le temps qui constitue l'approche hydrodynamique telle qu'elle est utilisée en mécanique des fluides.

Faisons ici une remarque. Le choix des trajectoires quantiques comme grille n'est pas indispensable ; n'importe quel ensemble de points, répondant à certains critères précis, peut constituer une grille [41]. L'un de ces critères est la nécessité d'avoir des trajectoires là où il y a de la densité. L'avantage des trajectoires quantiques est qu'elles ont par essence les bonnes propriétés pour servir de support à la propagation du fluide de probabilité. Des trajectoires classiques par exemple peuvent servir de support, mais l'absence du potentiel quantique n'en garantit pas le comportement adéquat. Mais si, à un instant donné, nous pouvons reconstruire la fonction d'onde, un rééchantillonnage approprié peut permettre de garantir un bon comportement jusqu'au pas de temps suivant. Nous ne suivons alors plus les trajectoires, et elles ne constituent qu'un moyen de mener à bien la propagation. Cette approche est tout à fait raisonnable mais nous sortons alors du contexte des trajectoires quantiques. L'utilisation d'une grille, initialement constituée de trajectoires quantiques, qui s'adapte à l'évolution du paquet d'ondes a été récemment proposée [25, 76]. Une seconde remarque vient du fait que finalement nous allons résoudre l'équation de Schrödinger. Ces remarques nous permettent d'appréhender les trajectoires quantiques d'une manière encore plus détachée des débats d'interprétation : elles ne sont que les éléments constituant une grille qui possède *a priori* les bonnes caractéristiques pour décrire l'évolution temporelle de la fonction d'onde.

Nous pouvons réécrire les équations (2.1.6) et (2.1.7) sur cette grille. En définissant la dérivée matérielle  $d/dt = \partial/\partial t + \dot{\mathbf{x}}\nabla$ , et le champ de vitesse  $\mathbf{v} = \nabla S/m$  (éq. 2.1.13) il vient,

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 - (V - Q) \quad (2.2.33)$$

$$\frac{dA^2}{dt} = -A^2\nabla\mathbf{v} \quad (2.2.34)$$

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla(V + Q) \quad (2.2.35)$$

$$\dot{\mathbf{x}}_i(t) = \mathbf{v}|_{\mathbf{x}_i=\mathbf{x}_i(t)} \quad (2.2.36)$$

Chaque équation pour les champs  $A$ ,  $S$ , et  $v$  est évaluée le long de chaque trajectoire  $\mathbf{x}_i(t)$ . Ces équations sont exactes en ce sens qu'aucune approximation n'a été faite. Cependant, le choix d'un nombre fini de trajectoires, ou éléments du fluide à propager, est une approximation indispensable à toute résolution numérique [19]. Le nombre de trajectoires sera un paramètre crucial pour assurer la convergence des résultats.  $dS/dt$  n'est autre que le Lagrangien le long de la trajectoire. Il représente l'excès d'énergie cinétique par rapport à l'énergie potentielle. Notons que  $\dot{\mathbf{x}}_i$  représente la vitesse de la particule suivant la trajectoire  $i$ , alors que  $\mathbf{v}$  est un champ, qui peut donc être dérivé par rapport à la position. L'équation (2.2.34), qui représente la conservation du fluide, est interprétée comme suit : si nous supposons une largeur à chaque élément de fluide,  $(\mathbf{x}_{i-1} + \mathbf{x}_{i+1})/2$  autour du point  $\mathbf{x}_i$  par exemple, définissant un tuyau, le membre de droite décrit le gain ou la perte d'amplitude de probabilité dans ce tuyau.

Afin de résoudre ces équations il nous faut évaluer les dérivées de  $A$  ainsi que celles de  $S$ , et ce sur une grille mouvante et non équidistante. Ce sera l'objet du §2.2.2. Mais avant de présenter une méthode d'évaluation des dérivées, nous constatons que les équations ci-dessus ne sont pas l'unique possibilité, et il convient de définir les quantités que nous pouvons propager.

### Quantités à propager

Nous pouvons écrire la fonction d'onde de différentes manières [70] :

$$\psi = Ae^{iS/\hbar} = \sqrt{\rho}e^{iS/\hbar} = e^{c+iS/\hbar} \quad (2.2.37)$$

Les quantités indispensables à la résolution de la dynamique d'un système sur la grille que constitue l'ensemble des trajectoires quantiques sont les suivantes : il faut connaître les trajectoires  $\mathbf{x}_i(t)$ ,  $A$  ou  $\rho$  ou  $c$ , et la phase  $S$ . L'équation (2.2.34) est en fait une équation pour la densité  $\rho$ . Nous pouvons aussi bien propager  $A$  directement, ou encore  $c = \ln A = \ln \sqrt{\rho}$ . Le choix est évidemment arbitraire, mais l'évaluation numérique du potentiel quantique est plus aisée à partir de ce dernier [24, 25]. Avec ce choix, nous obtenons en effet

$$Q = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla^2 c + (\nabla c)^2) \quad (2.2.38)$$

L'intérêt de cette forme pour le potentiel quantique est qu'elle ne fait plus intervenir la division par  $A$  ou  $\sqrt{\rho}$ , ce qui représente un avantage numérique [24, 25]. En effet, même si les trajectoires ne peuvent pas être à, ou passer par, un nœud de la fonction d'onde, elles peuvent s'en approcher, donnant lieu à des valeurs numériques très petites de  $A$ , et donc à de potentielles erreurs. Nous pouvons évidemment propager  $A$  ou  $\rho$  et prendre le logarithme pour calculer  $Q$ , mais il y a un autre avantage à propager directement  $c$ . La fonction d'onde de carré sommable prend des valeurs très petites dans les ailes, et lorsque plusieurs trajectoires s'y trouvent les erreurs numériques sur les amplitudes associées faussent l'évaluation du logarithme puis des dérivées successives et enfin de  $Q$ , permettant par exemple localement aux trajectoires de se croiser par erreur. La propagation de  $c$  est donc la plus appropriée en générale puisque  $c$  a toujours des valeurs plus proches de l'unité que  $\rho$  ou  $A$  dans les ailes. De plus, dans le cas d'un paquet d'ondes gaussien,  $c$  est quadratique, ce qui présentera un avantage pour l'évaluation des dérivées. Ce ne sont que des remarques justifiant notre choix, les autres choix n'étant pas *a priori* à proscrire. Seules des considérations numériques le motivent.

Seule la dérivée de  $v$  et non celle de  $S$  intervient dans l'équation (2.2.34). Il serait donc suffisant de propager  $v$ , ce qui impliquerait de calculer explicitement la force totale agissant sur le système, et donc la dérivée de  $Q$ , c'est-à-dire la troisième dérivée de  $A$  ou  $c$ . Si nous propageons  $S$  et pas  $v$ , il nous faut calculer  $\nabla^2 S$ . Pour expliquer le choix que nous allons faire, nous prenons un peu d'avance sur le §3.2.1. qui traite de la dynamique non adiabatique sur deux surfaces de potentiels couplées. Les équations du mouvement seront dérivées dans la partie les concernant, mais dans ces équations nous constaterons qu'il faut

calculer les phases  $S$  sur chacune des surfaces, et même interpoler les  $S$  et  $c$  sur l'autre surface [38]. Nous décidons donc de ne propager que la phase  $S$ , dont nous aurons alors à prendre la deuxième dérivée. Résumons les équations que nous avons choisi de résoudre [24, 25] :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 - (V - Q) \quad (2.2.39)$$

$$\mathbf{v} = \nabla S/m \quad (2.2.40)$$

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{1}{2}\nabla\mathbf{v} \quad (2.2.41)$$

évaluées suivant les trajectoires

$$\frac{d\mathbf{x}_i}{dt} = \mathbf{v}|_{\mathbf{x}_i=\mathbf{x}_i(t)} \quad (2.2.42)$$

Il faut donc savoir évaluer les secondes dérivées de  $c$  et  $S$ . Comme nous l'avons anticipé, il faut aussi pouvoir interpoler ces fonctions, et cela sur une grille non équidistante qui évolue dans le temps, établie par les trajectoires quantiques. Cela peut être fait par une approximation locale des fonctions, comme cela est développé ci-dessous.

### 2.2.2 Dérivées et interpolations

La méthode employée pour évaluer les dérivées et interpoler les fonctions est nommée MWLS (moving weighted least square) et a été introduite par Wyatt en 1999 en dynamique moléculaire [19] ; c'est elle qui constitue la clef de la méthode QTM. MWLS est une méthode de moindres carrés, où l'on cherche les meilleurs paramètres pour ajuster la fonction à des fonctions connues, appelées fonctions de base. Nous avons de plus la possibilité de mettre des poids sur les points. Nous allons ici en expliquer le fonctionnement.

Afin de reconstruire la fonction et d'évaluer ces dérivées, nous pouvons soit effectuer un seul ajustement de la fonction sur tous les points en même temps, soit ne faire qu'un ajustement local, autour du point où nous voulons connaître les dérivées. Un ajustement local est ici possible car nous n'avons besoin des dérivées qu'au point où nous nous trouvons ; il suffit donc de connaître localement la courbure de la fonction. Typiquement, si nous voulions calculer la deuxième dérivée d'une fonction par différences finies, il nous suffirait des valeurs de cette fonction sur les quatre points les plus proches du point  $\mathbf{x}_i$ . Il en sera de même ici : l'ajustement n'impliquera que quelques points autour du point qui nous intéresse, nous appellerons ce sous-ensemble de points un pinceau. Cette opération sera alors à reconduire pour chaque point de l'ensemble. L'inconvénient est qu'il faut effectuer autant d'ajustements locaux qu'il y a de points. Mais l'avantage, par rapport à une méthode globale, est qu'il est plus aisé d'ajuster une fonction sur un segment où elle varie peu : nous aurons besoin de moins de fonctions de base.

#### Moindre carré

L'objectif est donc de trouver une approximation locale en un point  $\mathbf{x}_i$  à l'aide des points voisins. Pour cela, nous ajustons les points  $(\mathbf{x}_i, f_i)$   $i = 1, N$  à un modèle, combinaison



linéaire de  $M$  fonctions connues de  $x$ . Les  $f_i$  représentent les valeurs de la fonction à ajuster connues sur des points  $\mathbf{x}_i$ , c'est-à-dire dans notre cas  $S$  et  $c$ . La solution ne passe en général pas par les points  $f_i$ . La forme générale de ce genre de modèle est [24, 77]

$$f(x) = \sum_{k=1}^M a_k X_k(x) \quad (2.2.43)$$

où  $X_1(x), \dots, X_M(x)$  sont des fonctions choisies de  $x$ , appelées *fonctions de base*. Ces fonctions peuvent être sinus et cosinus, auquel cas leur combinaison linéaire est une série harmonique. Ou encore elles peuvent être les monômes  $1, x, x^2, \dots, x^{M-1}$  et nous obtenons

$$f(x) = a_1 + a_2 x + \dots + a_M x^{M-1} \quad (2.2.44)$$

C'est cette dernière forme que nous utiliserons dans nos exemples numériques. Ce type de modèle est appelé linéaire à cause de sa dépendance linéaire dans les paramètres  $a_k$ . Afin de déterminer le meilleur ensemble de paramètres  $a_k$ , nous définissons une *fonction de mérite* qui devra être minimale par rapport à cet ensemble [77]. Cette fonction est définie comme

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{f_i - \sum_{k=1}^M a_k X_k(\mathbf{x}_i)}{\sigma_i} \right]^2 \quad (2.2.45)$$

Les  $\sigma_i$  sont les erreurs, ou déviations standards, supposées connues. Si elles ne le sont pas, elles peuvent toutes être mises égales à 1. Pour nous, elles représenteront les poids  $w_i$  affectés à chaque point par une méthode décrite plus bas. Nous avons simplement,  $w_i = 1/\sigma_i$ ,  $0 < w_i \leq 1$ .

Il faut donc trouver le minimum de  $\chi^2$ . Pour cela il y a plusieurs méthodes. Deux d'entre elles sont souvent utilisées : celle qui utilise les équations normales, et celle qui utilise une décomposition en valeurs singulières [77]. Toutes deux écrivent la minimisation de  $\chi^2$  sous forme d'un système d'équation linéaire. Ainsi, la minimisation de  $\chi^2$  est ramenée à la résolution d'un système de  $M$  équations linéaires dont les inconnues sont les  $M$   $a_k$ . Précisons maintenant le rôle de la fonction de poids.

### Fonction de poids

Nous choisissons un nombre  $n$  de points formant un pinceau autour du point  $\mathbf{x}_i$ . Ils sont choisis tels que leur distance à  $\mathbf{x}_i$  soit minimale [24, 77]. Rappelons que l'ajustement ne passe pas par les points. Il est raisonnable de penser que les points les plus proches de  $\mathbf{x}_i$  dans le pinceau auront plus d'importance que ceux plus éloignés. En fait, mettre un poids sur les points du pinceau permet de faire un ajustement plus ou moins doux. Une des difficultés de la méthode de moindre carré est qu'il faut qu'elle soit suffisamment précise pour reproduire les courbures physiques de la fonction, mais pas trop contrainte pour ne pas tenir compte des petites erreurs numériques. En effet, un ajustement trop dur tendra à reproduire des petites oscillations non physiques, qui seront encore augmentées au pas de temps suivant, interdisant la convergence des résultats. Le choix du nombre  $n$  et de la fonction de poids est crucial pour permettre la résolution numérique. Cette fonction de

poids est arbitraire, mais en général elle est quadratique ou gaussienne. Nous choisissons la valeur du poids à donner au dernier point du pinceau, entre 0 et 1, et les valeurs des poids des autres points sont alors données par la fonction. Le point  $\mathbf{x}_i$  a toujours un poids égal à 1.

### Construction des dérivées et interpolations

Nous avons donc obtenu, par moindre carré, les paramètres  $a_k$  qui minimisent la fonction de mérite  $\chi^2$ . Rappelons que ces paramètres ne sont valables que pour décrire la fonction au voisinage d'un point  $\mathbf{x}_i$  choisi, puisque nous n'avons effectué qu'un ajustement local. A partir de ces paramètres, nous pouvons reconstruire la fonction avec (éq. 2.2.43). Nous pouvons aussi en déduire les dérivées. Pour le cas de polynômes (éq. 2.2.44), il faut au moins  $M = 3$  pour construire les deux premières dérivées :

$$\frac{df}{dx} = a_2 + a_3x + \dots + a_Mx^{M-2} \quad (2.2.46)$$

$$\frac{d^2f}{dx^2} = a_3 + a_4x + \dots + a_Mx^{M-3} \quad (2.2.47)$$

Nous connaissons les dérivées au point  $\mathbf{x}_i$ . Nous procédons de même pour tous les autres points. Afin d'interpoler la fonction en un point  $x_a$  n'appartenant pas à la grille, nous choisissons le point  $\mathbf{x}_i$  de la grille le plus proche et reconstruisons la fonction  $f$  par un développement :

$$f(x_a) = f(x_i) + \sum_{j=1}^M (x_i - x_a)^j \frac{d^j f}{dx^j} \quad (2.2.48)$$

### Conclusion

Nous venons de décrire la méthode numérique MWLS, qui ne s'applique qu'à une seule dimension, et qui nous permet de connaître les fonctions  $S$  et  $c$  en tout point ainsi que leurs dérivées. Nous avons donc les outils pour effectuer la résolution numérique des équations hydrodynamiques sur une grille mobile à une dimension donnée par les trajectoires quantiques. L'extension de cette méthode aux transitions non-adiabatiques [38, 39], sera présentée et utilisée pour le calcul de probabilités de photodissociation de  $\text{H}_2$  dans le chapitre suivant.



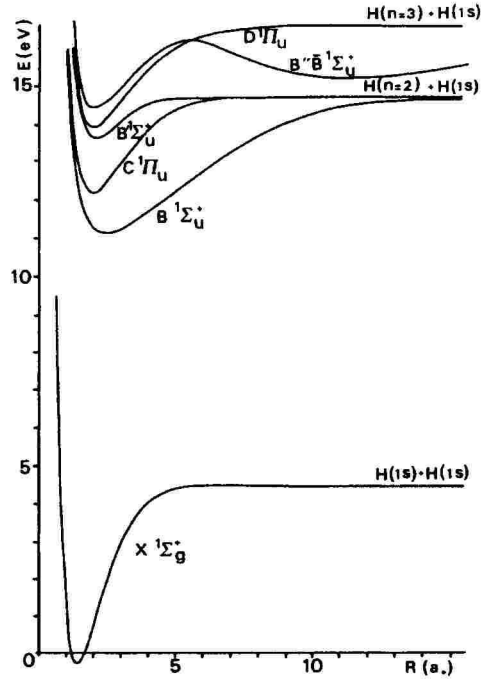
## Chapitre 3

# PHOTODISSOCIATION DE H<sub>2</sub>

### 3.1 Présentation du problème

La méthode des trajectoires quantiques (QTM) introduite par Wyatt [19] en 1999 a été présentée au chapitre précédent. Cette approche hydrodynamique, où les trajectoires quantiques peuvent être vues comme une grille qui évolue dans le temps (nous dirons mobile) sur laquelle sont calculées l'amplitude et la phase de la fonction d'onde, permet de reproduire les résultats de la mécanique quantique obtenus par des méthodes standards de propagation sur des grilles fixes. Les différents calculs effectués par cet auteur et d'autres [19, 23, 39, 20, 21, 22, 25, 38, 26, 76, 24, 35, 36, 37] avec cette méthode QTM ont donné des résultats encourageants. Il reste cependant de nombreux problèmes comme par exemple la difficulté de traiter une fonction d'onde qui oscille beaucoup (au voisinage d'un point de rebroussement par exemple) et passe par un ou plusieurs zéros. Plusieurs approches ont été proposées pour pallier ce problème [22, 25, 76, 27, 41].

Cependant, tous les exemples traités avec cette méthode jusqu'au début de cette étude sur H<sub>2</sub> concernaient des systèmes modèles. Nous nous sommes alors intéressés à un système réel, avec pour objectif le calcul de quantités physiques mesurables expérimentalement. Nous avons décidé de calculer les sections efficaces de photodissociation, ou plus exactement les probabilités de photodissociation, des états  $|B\rangle$  et  $|B'\rangle$  de H<sub>2</sub> par une méthode dépendante du temps, la théorie de Bohm étant intrinsèquement dynamique. Dans l'approximation adiabatique, l'état  $|B\rangle$  est corrélé avec les fragments H(1s) + H(2p) et l'état  $|B'\rangle$  avec les fragments H(1s) + H(2s). La figure 3.1 représente les courbes de potentiels électroniques adiabatiques des états se trouvant dans cette zone énergétique, calculées par Kołos *et al.* [78, 79, 80, 81]. Beswick *et al.* [82] ont montré en 1987 par des calculs indépendants du temps que les sections efficaces partielles de photodissociation de ce système de deux états couplés présentaient un comportement oscillatoire en fonction de l'énergie de l'excitation lumineuse. Ces oscillations, dites de Stückelberg [83] par analogie avec les collisions atome - atome, sont liées à des interférences entre deux chemins quantiques menant au même produit de dissociation H(1s) + H(2p) d'une part et H(1s) + H(2s) d'autre part. La figure 3.2 montre les résultats obtenus pour les probabilités de photodissociation avec un calcul qui nous servira de référence, effectué par la méthode FFT Split-Operator [73, 84, 74]. Nous ne détaillons pas ces résultats ici, ils seront présentés dans le §3.3.2. Ce sont ces résultats que nous voulons reproduire par propagation de paquets d'ondes avec la méthode QTM.



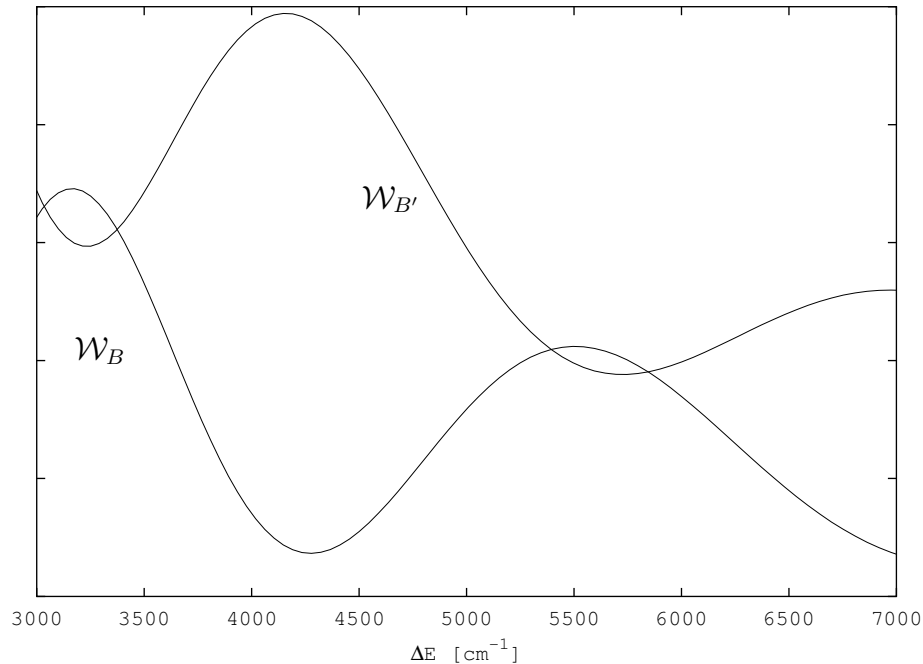
**Fig. 3.1 :** Potentiels adiabatiques de  $H_2$ , calculés par Kołos *et al.* [78, 79, 80, 81], d'après [82].

La molécule  $H_2$  présente plusieurs avantages. Tout d'abord, les surfaces de potentiel adiabatiques [78, 79, 80, 81], les corrections adiabatiques [85, 86, 87, 88], les couplages électroniques [89] et les moments dipolaires électriques [90, 91, 92] sont connus. De plus, la dynamique dans cette molécule est très riche, permettant par exemple d'observer des profils de résonance de Fano-Beutler [93], ou des oscillations de Stückelberg [83]. C'est ce deuxième effet que nous étudions ici.

Grâce à une excitation lumineuse d'environ 14,7 eV ( $\lambda \sim 84,3nm$ ) depuis l'état fondamental  $|X\rangle$  ( $^1\Sigma_g^+$ ) de  $H_2$ , plusieurs états peuvent être peuplés par transition dipolaire électrique et mener à la dissociation de  $H_2$  en fragments  $H(1s)$  et  $H(2s, 2p)$  :  $|B\rangle$ ,  $|B'\rangle$ ,  $|C\rangle$  et  $|D\rangle$ . Les états  $|B\rangle$ ,  $|B'\rangle$  et  $|C\rangle$  dissocient directement, alors que l'état  $|D\rangle$ , qui est lié dans cette région, est prédissocié par un couplage de Coriolis avec l'état  $|B'\rangle$ .

Les états  $|B\rangle$ ,  $|B'\rangle$  et  $|B''\rangle$ , tous trois de symétrie  $^1\Sigma_u^+$ , seront les seuls peuplés par une excitation lumineuse de polarisation linéaire parallèle au moment de transition. De plus, pour des énergies d'excitation juste au-dessus du seuil de dissociation des états  $|B\rangle$  et  $|B'\rangle$ , l'état  $|B''\rangle$  n'est pas ou peu peuplé, et nous négligerons les couplages entre cet état et les états  $|B\rangle$  et  $|B'\rangle$ . Suivant en cela l'approche de Beswick *et al.* [82], les états  $|B\rangle$  et  $|B'\rangle$  sont donc considérés comme n'étant couplés à aucun autre des états présents dans cette zone énergétique. En revanche, ils sont couplés entre eux par un couplage non-adiabatique radial ( $d/dr$ ) à grande distance internucléaire ( $r \sim 15a.u.$ ) [89]. Le système que nous étudions se limite donc à l'état fondamental  $|X\rangle$ , à l'excitation lumineuse, et aux deux états couplés  $|B\rangle$  et  $|B'\rangle$ . La dissociation dans ces états est un processus direct.

Nous voulons donc calculer les probabilités de photodissociation de  $H_2$  dans les états



**Fig. 3.2 :** Probabilités de photodissociation des états B et B' de H<sub>2</sub>, en fonction de l'écart d'énergie par rapport au seuil de dissociation de ces états. Résultats obtenus par le calcul de référence.

couplés  $|B\rangle$  et  $|B'\rangle$ , avec une approche dépendante du temps utilisant la méthode hydrodynamique QTM, et plus particulièrement son extension à la dynamique non-adiabatique sur des surfaces couplées [38, 39]. Cette extension, ainsi que le calcul des probabilités de photodissociation, sont présentés dans la partie suivante. Enfin, nous présenterons les résultats que nous avons obtenus.

## 3.2 Théorie et méthode de calcul

Dans cette partie nous allons présenter les aspects théoriques et méthodologiques nécessaires au calcul des probabilités de photodissociation avec la méthode QTM. Dans un premier temps nous développerons les équations hydrodynamiques dans une base diabatique. C'est en effet dans une base diabatique que nous avons choisi de mener les calculs. Puis, nous détaillerons la méthode de calcul des probabilités de photodissociation que nous allons utiliser. Cette méthode va nous conduire à utiliser une approche qui combine grille fixe et grille mobile. Enfin, les détails numériques des calculs seront présentés dans le dernier paragraphe.

### 3.2.1 QTM pour les transitions non-adiabatiques

Afin de calculer les probabilités de photodissociation, nous voulons utiliser une approche dépendante du temps. Dans cette approche, des paquets d'ondes sont propagés sur chacune des deux surfaces de potentiel  $|B\rangle$  et  $|B'\rangle$ . Nous allons ici donner les équations du mouvement pour la propagation de paquets d'ondes sur deux surfaces couplées. Une extension à plus de deux surfaces serait directe. Ce seront ces équations que nous utiliserons

dans notre calcul sur  $H_2$ , mais elles sont ici présentées dans un cadre général. Elles sont dérivées dans une base diabatique, où existe seulement un couplage potentiel (les couplages cinétiques sont nuls). L'extension de la méthode QTM aux transitions non-adiabatiques a été effectuée par Wyatt *et al.* [38, 39]. Nous reprenons ici sa dérivation des équations hydrodynamiques qui en résulte.

### Equations hydrodynamiques

Pour dériver les équations hydrodynamiques, nous partons là encore de l'équation de Schrödinger dépendante du temps (ici à une seule dimension  $r$ ) pour une particule de masse  $m$  évoluant dans un potentiel  $V(r)$  :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r) \right) \psi(r, t). \quad (3.2.1)$$

Dans notre calcul sur  $H_2$ ,  $r$  est la distance internucléaire et  $m$  la masse réduite du système. Dans la base diabatique caractérisée par les deux fonctions d'onde diabatiques  $\varphi_i(e; r)$ ,  $i = 1, 2$ , l'opérateur cinétique est diagonal, mais pas l'opérateur potentiel. Le "e" représente l'ensemble des coordonnées électroniques. La fonction d'onde totale s'écrit

$$\psi(r, t) = \chi_1(r, t)\varphi_1(e; r) + \chi_2(r, t)\varphi_2(e; r). \quad (3.2.2)$$

Les équations qui régissent l'évolution temporelle des fonctions  $\chi_i(r, t)$  sont obtenues en insérant l'équation (3.2.18) dans l'équation de Schrödinger dépendante du temps (éq. 3.2.1). Nous obtenons un ensemble de deux équations couplées :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_i(r, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{ii}(r) \right) \chi_i(r, t) + V_{ij}(r)\chi_j(r, t), \quad (3.2.3)$$

avec  $V_{ij} = \langle \phi_j | V | \phi_i \rangle$ . Pour obtenir les équations hydrodynamiques, nous écrivons

$$\chi_i(r, t) = e^{c_i(r, t) + iS_i(r, t)/\hbar}, \quad (3.2.4)$$

avec  $c_i(r, t)$  et  $S_i(r, t)$  réelles. Ce choix de la forme de la fonction d'onde n'est pas unique. Nous pourrions aussi écrire la fonction d'onde en faisant intervenir l'amplitude de probabilité  $A_i = e^{c_i}$  ou la densité de probabilité  $\rho_i = A_i^2 = e^{2c_i}$ . Ce choix des quantités à propager n'est motivé que par des considérations numériques et a été exposé au §2.2.1. Il est différent de celui de Wyatt *et al.* [38, 39] qui a choisi de propager  $\rho_i$  et  $S_i$ . Nous nous attachons ici uniquement aux aspects de la méthode QTM qui sont propres à un traitement de la dynamique sur des surfaces couplées ; les remarques générales sur la méthode, sur le choix des quantités à propager, etc., qui ont été présentées au §2.2 ne sont pas reprises ici.

Les champs d'impulsions sont définis par (cf. chapitre 2) :

$$p_i(r, t) = \frac{1}{m} \frac{\partial S_i(r, t)}{\partial r}. \quad (3.2.5)$$

Avec ce choix de réécrire les fonctions d'onde  $\chi_i$  à l'aide des fonctions  $c_i$  et  $S_i$ , et en définissant la dérivée temporelle dans le point de vue Lagrangien "évoluant avec le fluide"  $d/dt =$

$\partial/\partial t + (p_i/m)\partial/\partial r$ , l'équation (3.2.3) se réécrit sous forme d'une équation d'Hamilton-Jacobi quantique pour chacune des deux phases ou actions quantiques  $S_i$  (cf. chapitre 2) :

$$\frac{d}{dt}S_i = -\frac{p_i^2}{2m} - (V_{ii} + Q_{ii} + Q_{ij}), \quad (3.2.6)$$

et des équations de continuité pour les amplitudes  $c_i$  :

$$\frac{d}{dt}c_i = -\frac{1}{2m} \frac{\partial p_i}{\partial r} + \lambda_{ij}, \quad (3.2.7)$$

avec

$$Q_{ii} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \left( \frac{\partial c_i}{\partial r} \right)^2 \right], \quad (3.2.8)$$

$$Q_{ij} = V_{ij} e^{(c_j - c_i)} \cos \Delta_{ij}, \quad (3.2.9)$$

$$\lambda_{ij} = V_{ij} e^{(c_j - c_i)} \sin \Delta_{ij}, \quad (3.2.10)$$

et

$$\Delta_{ij}(r, t) = (S_j(r, t) - S_i(r, t))/\hbar, \quad (3.2.11)$$

la différence de phase entre les paquets d'ondes. Les équations (3.2.6), (3.2.7) et (3.2.5) constituent les équations hydrodynamiques dans une base adiabatique, avec notre choix des quantités à propager. Ce sont elles que nous allons résoudre pour propager les amplitudes  $c_i$  et phases  $S_i$  des paquets d'ondes.

Examinons le contenu de l'équation de continuité (3.2.7). Le premier terme du membre de droite représente l'augmentation ( $\partial p_i/\partial r < 0$ ) ou la diminution ( $\partial p_i/\partial r > 0$ ) de la densité le long d'une ligne du fluide de probabilité. Il ne dépend que de la fonction d'onde sur la surface  $i$  en question (cf. §2.2.1). Le deuxième terme du membre de droite  $\lambda_{ij}$  est le taux de changement de la densité sur la surface  $i$  dû au couplage avec la surface  $j$ . Il dépend du couplage  $V_{ij}$  et est donc nul quand le couplage s'annule. Il dépend aussi de la différence de phase  $\Delta_{ij}$ ; si celle-ci est nulle, le terme  $\lambda_{ij}$  l'est aussi. Enfin il dépend du rapport des amplitudes  $A_j = e^{c_j}$  et  $A_i$  des paquets d'ondes qui évoluent sur chacune des surfaces.

Le membre de droite des équations pour les actions quantiques  $S_i$  (3.2.6) est le Lagrangien quantique correspondant à chacun des paquets d'ondes. Il mesure l'excès d'énergie cinétique par rapport à l'énergie potentielle totale. En effet, le premier terme n'est autre que l'énergie cinétique, puis vient le potentiel de cette surface  $V_{ii}$  et le potentiel quantique. Ce dernier comprend deux termes : le premier est le potentiel quantique usuel  $Q_{ii}$ , qui dépend de la forme du paquet d'ondes sur la surface  $i$  (cf. §2.2.1); le second,  $Q_{ij}$  rend compte du couplage entre les surfaces  $i$  et  $j$ ; il dépend, comme  $\lambda_{ij}$ , du couplage  $V_{ij}$ , de la différence de phase  $\Delta_{ij}$  et du rapport des amplitudes  $A_j/A_i$  des paquets d'ondes. A la différence du terme  $\lambda_{ij}$ , si  $\Delta_{ij}$  est nulle, le potentiel de transition  $Q_{ij}$  ne l'est pas (à cause du cosinus) et est même maximal.



Le formalisme de Bohm donne aussi des équations du mouvement pour les champs d'impulsion  $p_i$ . Pour être complet, nous les donnons ci-dessous. Celles-ci sont obtenues en dérivant les équations pour les phases  $S_i$  (éq. 3.2.6) par rapport à la variable  $r$ . Nous obtenons :

$$\frac{d}{dt}p_i = -\frac{\partial}{\partial r}(V_{ii} + Q_{ii} + Q_{ij}) \quad (3.2.12)$$

Comme dans les équations pour les phases (éq. 3.2.6), il y a un terme de couplage qui est interprété comme une force de transition qui modifie l'impulsion.

Comme nous l'avons indiqué dans la discussion sur les quantités à propager au chapitre 2, nous choisissons de ne propager que les amplitudes  $c_i$  (éq. 3.2.7) et les phases  $S_i$  (éq. 3.2.6). Ici, les impulsions ne sont pas propagées avec l'équation (éq. 3.2.12) mais simplement données par leur définition (éq. 3.2.5). Les équations (3.2.7), (3.2.6) et (3.2.5) forment l'ensemble des équations hydrodynamiques pour des transtions non-adiabatiques dans une base diabatique de deux états.

Ces équations déterminent l'évolution temporelle de champs, qui sont définis dans tout l'espace en fonction de la variable de position  $r$  et du temps. Elles sont exactes en ce sens qu'aucune approximation n'a été nécessaire pour les obtenir, mise à part l'utilisation de l'approximation de Born-Oppenheimer pour définir la base diabatique.

### Aspects numériques

Nous ne précisons ici que les aspects propres à l'utilisation de la méthode QTM sur des surfaces couplées. Les aspects généraux ont été présentés au §2.2. La méthode QTM, utilise une grille mobile dans le temps, constituée d'un nombre fini de trajectoires quantiques. Le nombre fini de trajectoires, ou éléments de fluide de probabilité, est la seule approximation que nécessite cette méthode. Ici, nous avons deux surfaces de potentiel, sur lesquelles évoluent des phases  $S_i$  desquelles nous déduisons des champs d'impulsions  $p_i$ ,  $i = 1, 2$ . Nous aurons donc deux grilles mobiles, une par surface, constituées de  $N_1$  trajectoires (points) pour la surface 1 et  $N_2$  points pour la surface 2. Appelons ces grilles  $G_1$  et  $G_2$ . L'équation qui gouverne l'évolution temporelle des points de ces grilles est :

$$m \frac{dr_{ki}}{dt} = p_i|_{r_{ki}=r_{ki}(t)}. \quad (3.2.13)$$

pour chacune des  $k1 = 1, N_1$  et  $k2 = 1, N_2$  trajectoires.

Etudions l'évolution temporelle du paquet d'ondes sur la surface 1. Il en ira de même pour celui de la surface 2, en échangeant les indices 1 et 2. Dans les équations (3.2.7), (3.2.6) et (3.2.5) qui régissent la dynamique sur les deux surfaces couplées, seuls les termes de couplage  $\lambda_{12}$  (éq. 3.2.10) et  $Q_{12}$  (éq. 3.2.9) dépendent de la surface 2, alors que tous les autres sont propres à la surface 1. Ces derniers sont identiques à ceux obtenus pour la propagation sur une seule surface et ont déjà fait l'objet de la discussion au paragraphe 2.2. Nous ne reviendrons pas sur eux ici.

Nous insistons uniquement sur les termes qui rendent compte du couplage entre les deux surfaces :  $\lambda_{12}$  (éq. 3.2.10) et  $Q_{12}$  (éq. 3.2.9). Le terme  $\lambda_{12}$  influence la densité de

probabilité, et le terme  $Q_{12}$  influence la phase (et par là les impulsions et donc l'évolution temporelle de la grille  $G_1$ ). Ces termes agissent sur le paquet d'ondes  $\chi_1$ , défini sur la grille  $G_1$  mais dépendent aussi du paquet d'ondes  $\chi_2$  qui est défini sur la grille  $G_2$ . Afin d'évaluer l'action des termes de couplage au point  $r_{k1}$  de la grille  $G_1$ , il faut pouvoir interpoler  $c_2$  et  $S_2$  en ce point. La méthode d'interpolation utilisée ici est une méthode de moindres carrés (MWLS), présentée au §2.2.2; c'est cette même méthode qui est utilisée pour calculer les dérivées des fonctions  $c_i$  et  $S_i$ . Devoir connaître les  $S_i$  pour calculer  $\lambda_{ij}$  (éq. 3.2.10) et  $Q_{ij}$  (éq. 3.2.9) a motivé le choix de propager ces quantités. En effet, l'interpolation se fait en calculant les dérivées des fonctions; ainsi, nous connaissons les impulsions  $p_i$  (éq. 3.2.5) et les termes  $\partial p_i / \partial r = \partial^2 S_i / \partial r^2$  qui interviennent dans les équations pour les amplitudes  $c_i$  (éq. 3.2.7). Le même raisonnement est valable pour les  $c_i$ : il nous faut les deux premières dérivées spatiales pour calculer  $Q_{ii}$  (éq. 3.2.8) et interpoler  $c_i$  sur la grille  $G_j$ .

Il faut aussi pouvoir évaluer le couplage  $V_{12}$  en ce point  $r_{k1}$ . Ceci est fait en utilisant une méthode d'ajustement (Natural Spline) [77], au début du calcul, c'est-à-dire avant la propagation. Le couplage est connu sur une grille fixe, et les coefficients d'une interpolation entre deux de ces points sont stockés en mémoire. Ainsi, à chaque pas de temps, nous pouvons évaluer le couplage  $V_{12} = V_{21}$  en chaque point des grilles mobiles  $G_1$  et  $G_2$ .

Dans les deux termes qui expriment le couplage, il existe un facteur  $e^{(c_2 - c_1)}$  qui n'est autre que le rapport des amplitudes  $A_2/A_1$ . Ce rapport diverge quand  $A_1$  est nulle ( $c_1 \rightarrow -\infty$ ). Ceci peut poser un problème numérique dans le cas de  $Q_{12}$ . En effet, la grille  $G_1$  n'existe que là où  $A_1$  est non nulle. Supposons que l'espace représenté par les grilles  $G_1$  et  $G_2$  n'est pas le même, c'est-à-dire qu'il n'y a pas recouvrement complet entre les deux paquets d'ondes. Alors il va exister des points  $r_{k2}$  de la grille  $G_2$  (associés à la présence de densité sur cette surface) dans une zone de l'espace où il n'existe pas de point  $r_{k1}$  parce qu'il n'y a pas de densité sur la surface 1 à cet endroit. Or, le couplage entre les états (s'il est non nul à cet endroit) tend à transférer de la population de l'état 2 vers l'état 1, mais l'absence de point où calculer ce transfert équivaut à annuler ce transfert, et induit une erreur dans la dynamique. Il faut donc que les deux grilles couvrent globalement la même zone de l'espace, au moins là où le couplage  $V_{12}$  est non nul. Ceci implique qu'il faut éventuellement mettre des points dans une grille là où la densité est extrêmement faible. Alors, l'évaluation des termes de couplages peut mener à une divergence. Un moyen de s'en affranchir est de mettre une limite à la valeur des  $c_i$ . Nous avons choisi des grilles  $G_1$  et  $G_2$  telles que leur recouvrement soit optimal, afin de ne pas négliger artificiellement le transfert de population entre les deux états. Ces contraintes sont très fortes et rendent le calcul numérique très dépendant du choix des paramètres des grilles et de MWLS.

Au chapitre 2, nous avons décrit les équation hydrodynamiques et une méthode de résolution de ces équations: la méthode QTM. Ici, nous avons indiqué les compléments nécessaires à l'utilisation de cette méthode pour la résolution des équations sur deux surfaces couplées. Le détail des nombreux paramètres numériques sera donné plus bas, au §3.2.3. Dans la partie suivante nous allons indiquer comment nous pouvons obtenir les probabilités de photodissociation à l'aide de la propagation temporelle de paquets d'ondes sur des surfaces de potentiel.

### 3.2.2 Probabilité de photodissociation

Dans cette partie nous allons présenter le calcul des probabilités de photodissociation. Après avoir donné leur expression générale dans le cadre de l'excitation d'un état fondamental vers deux états dissociatifs, nous examinerons l'influence d'un filtre spectral, qui aura pour objectif de ne pas transférer de la population dans la zone liée des états excités. Enfin, nous présenterons les potentiels diabatiques et le couplage potentiel que nous avons calculés à partir des potentiels adiabatiques [78, 79, 80, 81], des corrections adiabatiques [85, 86, 87, 88], et du couplage cinétique [89] entre les états  $|B\rangle$  et  $|B'\rangle$ .

#### Aspect général

Considérons le cas d'une dissociation initiée par une transition à un seul photon ( $\hbar\omega$ ) depuis un état initial lié  $|\psi_i\rangle$  d'énergie  $E_i$  vers un ensemble d'états linéairement indépendants et normalisés du *continuum*  $|\psi_{fE}\rangle$  d'énergie totale  $E$ . Ici, la transition de l'état  $|X\rangle$  vers les états  $|B\rangle$  et  $|B'\rangle$ , tous trois de symétrie  $\Sigma$ , se fait à l'aide d'une excitation lumineuse polarisée linéairement et parallèle au moment dipolaire électrique. Pour un champ d'excitation faible (transition à un photon) et de polarisation linéaire parallèle au moment de dipolaire électrique, la section efficace partielle de photodissociation dans le canal  $f$  (ici  $f$  sera B ou B') est proportionnelle à [94, 95] :

$$\sigma_f(\omega) \propto \omega \mathcal{W}_f(E), \text{ avec } E = E_i + \hbar\omega, \quad (3.2.14)$$

où la probabilité de photodissociation  $\mathcal{W}_f(E)$  donnée par

$$\mathcal{W}_f(E) = |\langle \psi_{fE} | \mu | \psi_i \rangle|^2. \quad (3.2.15)$$

Dans cette expression,  $\mu$  est le moment dipolaire électrique parallèle à la polarisation du champ. Ici, nous avons choisi comme origine des énergies l'énergie du seuil de dissociation  $E_{seuil}$  de H<sub>2</sub> dans les états  $|B\rangle$  et  $|B'\rangle$ . Ainsi,  $E_i$  est négative (elle vaut ici -14.65 eV). L'énergie  $E$  est donc simplement l'écart par rapport à l'énergie de seuil, alors que  $\hbar\omega$  est l'énergie totale de la transition depuis l'état fondamental. C'est pourquoi il y a à la fois  $\omega$  et  $E$  dans l'équation (3.2.14).

Ici, l'état initial est la fonction d'onde vibrationnelle  $\chi_X(r)$ , de l'état fondamental électronique  $|X\rangle$  de H<sub>2</sub>, avec  $r$  la distance internucléaire :

$$|\psi_i\rangle = \chi_X(r)|X\rangle. \quad (3.2.16)$$

Le coefficient de proportionnalité entre  $\sigma_f(\omega)$  et  $\mathcal{W}_f(E)$  dans l'équation (3.2.14) tient compte du terme lié à la rotation, qui est constant ici.

L'excitation lumineuse transfère de la population de l'état fondamental vers les états excités  $|B\rangle$  et  $|B'\rangle$ . Nous pouvons définir la fonction d'onde totale  $|\psi^P\rangle = \mu|\psi_i\rangle$  qui rend compte de ce transfert de population. Ainsi

$$|\psi^P\rangle = \mu_{BX}(r)\chi_X(r)|B\rangle + \mu_{B'X}(r)\chi_X(r)|B'\rangle \quad (3.2.17)$$

Les moments dipolaires électriques  $\mu_{BX}(r)$  et  $\mu_{B'X}(r)$  sont connus et ont été pris dans la littérature [90, 91, 92]. Soit  $t_0 = 0$  l'instant auquel a lieu le transfert de population,

c'est-à-dire l'excitation lumineuse. Nous définissons la fonction d'onde  $|\psi(r, t_0 = 0)\rangle = |\psi^P\rangle$  par

$$|\psi(r, 0)\rangle = \chi_B(r, 0)|B\rangle + \chi_{B'}(r, 0)|B'\rangle \quad (3.2.18)$$

avec  $\chi_B(r, 0) = \mu_{BX}(r)\chi_X(r)$  et  $\chi_{B'}(r, 0) = \mu_{B'X}\chi_X(r)$ .

Précisons maintenant la fonction d'onde du *continuum*  $|\psi_{fE}\rangle$ . Pour calculer la probabilité de photodissociation  $\mathcal{W}_f(E)$  par propagation de paquets d'ondes nous reprenons le raisonnement de Heller [96]. Comme montré dans les références [96, 97, 98], la fonction d'onde  $|\psi_{fE}\rangle$  peut être exprimée à l'aide de l'opérateur de Møller  $\Omega_-^f$ . Dans la suite, nous prendrons  $\hbar = 1$  pour simplifier la notation. Ainsi,

$$|\psi_{fE}\rangle = \Omega_-^f |\psi_f^{out}\rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} e^{i\hat{H}t} e^{-i\hat{H}_f t} |\psi_f^{out}\rangle, \quad (3.2.19)$$

où  $|\psi_f^{out}(E, r)\rangle = k^{-1/2} e^{ikr}|f\rangle$  avec  $|f\rangle = |B\rangle$  ou  $|B'\rangle$  est la fonction d'onde (onde plane normalisé en énergie) représentant un flux unité sortant par le canal  $f$ .  $\hat{H}$  est l'Hamiltonien nucléaire complet des deux états électroniques couplés  $|B\rangle$  et  $|B'\rangle$ .  $\hat{H}_f$  est l'Hamiltonien nucléaire pour l'arrangement  $f$ . Avec notre choix de l'origine des énergies au seuil de dissociation ( $E = 0$ ), il ne contient que le terme cinétique du canal  $f$ , et  $\hat{H}_f |\psi_f^{out}(E, r)\rangle = E |\psi_f^{out}(E, r)\rangle$ . L'opérateur de Møller rend compte de la propagation de l'onde plane de la zone asymptotique vers la zone d'interaction, puis la propagation retour.

Ainsi la probabilité de photodissociation dans le canal  $f$  peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_f(E) &= |\langle \psi_f^{out} | \Omega_-^{f\dagger} | \psi(r, 0) \rangle|^2 \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} |\langle \psi_f^{out} | e^{i\hat{H}_f t} e^{-i\hat{H} t} | \psi(r, 0) \rangle|^2. \end{aligned} \quad (3.2.20)$$

Or  $e^{-i\hat{H} t} |\psi(r, 0)\rangle = |\psi(r, t)\rangle$  n'est autre que la propagation temporelle de  $|\psi(r, 0)\rangle$  du temps  $t_0 = 0$  au temps  $t$ . Finalement il vient,

$$\mathcal{W}_f(E) = \lim_{t \rightarrow \infty} |\langle \psi_f^{out}(E, r) | \psi(r, t) \rangle|^2, \quad (3.2.21)$$

avec

$$|\psi(r, t)\rangle = e^{-i\hat{H}(t-t_0)} |\psi(r, t_0)\rangle = e^{-i\hat{H}(t-t_0)} |\psi^P(r)\rangle = \chi_B(r, t)|B\rangle + \chi_{B'}(r, t)|B'\rangle. \quad (3.2.22)$$

Pour calculer les probabilités de photodissociation dans les canaux  $|B\rangle$  et  $|B'\rangle$  il suffit donc de connaître les paquets d'ondes asymptotiques  $\chi_B(r, t \rightarrow \infty)$  et  $\chi_{B'}(r, t \rightarrow \infty)$  puis de les projeter sur des ondes planes "sortantes" dans le canal  $f$ .

La probabilité totale de photodissociation est donnée par la somme sur les canaux  $f$  des probabilités partielles :

$$\mathcal{W}_{totale}(E) = \sum_f \mathcal{W}_f(E). \quad (3.2.23)$$

Il convient de préciser un point important concernant les états adiabatiques  $|B\rangle$  et  $|B'\rangle$ . Nous avons indiqué dans la présentation du problème au §3.1 qu'ils étaient corrélés avec les fragments  $H(1s) + H(2p)$  et  $H(1s) + H(2s)$  respectivement. Nous voyons clairement dans l'équation (3.2.21) que celle-ci ne dépend pas de la base choisie (diabatique ou adiabatique), la seule condition étant un bon comportement asymptotique, c'est-à-dire des états où le couplage est nul quand  $r \rightarrow \infty$ , sinon la limite  $t \rightarrow \infty$  qui représente l'instant où tous les paquets d'ondes sont dans la zone où le couplage est nul n'existe pas. Au paragraphe précédent (§3.2.1) nous avons établi les équations hydrodynamiques qui vont nous permettre de calculer  $\chi_B(r, t)$  et  $\chi_{B'}(r, t)$  et cela dans une base diabatique. Nous devons donc transformer (par rotation) la base adiabatique en une base diabatique corrélée avec les mêmes fragments pour  $r \rightarrow \infty$ . Cela ne pose pas de problème puisque le couplage cinétique est connu [89]. Cette transformation sera exposée plus bas dans la sous-partie "Potentiels diabatiques".

Dans cette approche dépendante du temps (représentée par l'utilisation de l'opérateur de Møller), l'excitation était jusqu'alors supposée instantanée : elle est donc infiniment large spectralement (par transformée de Fourier). Ainsi, la dispersion en énergie des fonctions d'onde  $\chi_B(r, 0)$  et  $\chi_{B'}(r, 0)$  n'est due qu'aux facteurs de Franck-Condon entre les états  $|B\rangle$  et  $|B'\rangle$ , et  $|X\rangle$  respectivement. Le minimum de la surface d'énergie potentiel  $|X\rangle$  est situé à une distance internucléaire plus petite que ceux des états excités (voire la figure 3.1 pour la base adiabatique et la figure 3.3 pour la base diabatique). Ainsi, les paquets d'ondes sur les états excités qui sont simplement la fonction d'onde de l'état fondamental  $\chi_X(r)$  multipliée par le moment dipolaire électrique correspondant, se situent initialement à des distances  $r$  plus petites en moyenne que les distances d'équilibre respectives de ces états, et possèdent une dispersion en énergie. Cette dispersion est suffisamment large pour que les paquets d'ondes des états excités contiennent des états liés et une partie du *continuum*. Seule cette dernière partie, qui possède une énergie supérieure au seuil de dissociation  $E_{seuil}$  de la molécule dans ces états, va contribuer à la probabilité de photodissociation en atteignant la zone asymptotique. Le reste va être piégé dans les états excités sous forme de paquets d'ondes vibrationnels. La présence de ces paquets d'ondes vibrationnels peut poser des problèmes numériques comme nous le verrons plus bas. Ne présentant aucun intérêt pour le calcul des probabilités de photodissociation, nous pouvons essayer d'éviter de les créer. L'utilisation d'un filtre spectral adéquat va permettre d'éliminer au départ toutes les énergies inférieures au seuil de dissociation, et ainsi éviter de créer des paquets d'ondes vibrationnels. Le calcul des probabilités de photodissociation avec un filtre spectral est l'objet du paragraphe suivant.

### Filtre spectral

Une excitation lumineuse infiniment brève est infiniment large spectralement. Ainsi, la distribution d'énergie dans les états excités est directement donnée par les facteurs de Franck-Condon. Afin de s'affranchir de la partie liée des paquets d'ondes des états excités, qui n'interviendrait pas dans le calcul des probabilités de photodissociation, nous introduisons un filtre spectral  $\mathcal{F}(E - E_0)$  centré autour de  $E_0$ . Dans la pratique, nous avons choisi une forme gaussienne pour ce filtre : son utilisation revient à créer une fenêtre en énergie. Ce filtre spectral est équivalent, dans le domaine temporel, à une excitation

lumineuse de durée finie, de profil temporel  $\tilde{\mathcal{F}}(t)$  donné par la transformée de Fourier du filtre en énergie. Ainsi, le filtre en énergie s'écrit en fonction de  $\tilde{\mathcal{F}}(t)$  comme :

$$\mathcal{F}(E - E_0) = \int_{-\tau}^{\infty} \tilde{\mathcal{F}}(t') e^{-i(E_0 - E)t'} dt', \quad (3.2.24)$$

où  $\tau$  est tel que  $\tilde{\mathcal{F}}(-\tau) = 0$ .

Pour des raisons numériques (qui seront détaillées au §3.2.3) dues à la présence d'états liés lors d'une excitation infiniment brève, nous avons choisi de calculer la quantité suivante :

$$\mathcal{W}_f^{E_0}(E) = \lim_{t \rightarrow \infty} |\langle \psi_f^{out}(E, r) | \psi^{E_0}(r, t) \rangle|^2, \quad (3.2.25)$$

avec

$$|\psi^{E_0}(r, t)\rangle = \int_{-\tau}^t \tilde{\mathcal{F}}(t') e^{-iE_0 t'} e^{-i\hat{H}(t-t')} |\psi^P(r)\rangle dt', \quad (3.2.26)$$

au lieu de (éq. 3.2.21) :

$$\mathcal{W}_f(E) = \lim_{t \rightarrow \infty} |\langle \psi_f^{out}(E, r) | \psi(r, t) \rangle|^2, \quad (3.2.27)$$

avec

$$|\psi(r, t)\rangle = e^{-iHt} |\psi^P(r)\rangle. \quad (3.2.28)$$

Nous voyons que dans la limite  $\tilde{\mathcal{F}}(t) \rightarrow \delta(t)$ ,  $|\psi^{E_0}(r, t)\rangle$  et  $|\psi(r, t)\rangle$  coïncident et donc  $\mathcal{W}_f^{E_0}(E)$  et  $\mathcal{W}_f(E)$  aussi. Nous allons démontrer que  $\mathcal{W}_f^{E_0}(E)$  est liée à  $\mathcal{W}_f(E)$  par le filtre  $\mathcal{F}(E - E_0)$  (éq. 3.2.24).

Nous avons donc :

$$\mathcal{W}_f^{E_0}(E) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left| \int_{-\tau}^t \tilde{\mathcal{F}}(t') e^{-iE_0 t'} \langle \psi_f^{out}(E, r) | e^{-i\hat{H}(t-t')} |\psi^P(r)\rangle dt' \right|^2 \quad (3.2.29)$$

$$= \lim_{t \rightarrow \infty} \left| \int_{-\tau}^t \tilde{\mathcal{F}}(t') e^{-iE_0 t'} \langle \psi_f^{out}(E, r) | e^{i\hat{H}_f t'} e^{-i\hat{H}t} |\psi^P(r)\rangle dt' \right|^2. \quad (3.2.30)$$

En suivant le raisonnement de Heller [96] nous avons remplacé dans la dernière expression l'Hamiltonien total  $\hat{H}$  au temps  $t'$  par l'Hamiltonien de l'arrangement  $f$ ,  $\hat{H}_f$ , qui est ici uniquement le terme cinétique dans ce canal. Le temps  $t'$  est borné par la fonction  $\tilde{\mathcal{F}}(t)$ . Pour un temps  $t$  suffisamment grand, tel que  $e^{-i\hat{H}(t-t')} |\psi^P(r)\rangle$  soit toujours dans la zone asymptotique où le couplage est nul (ce qui est toujours possible si  $\tilde{\mathcal{F}}(t \rightarrow \infty) = 0$ ), nous avons  $e^{i\hat{H}t'} e^{-i\hat{H}t} \equiv e^{i\hat{H}_f t'} e^{-i\hat{H}t}$ . Il convient cependant de préciser que pour des énergies très proches du seuil de dissociation (*i.e.*  $E \approx 0$  ici) cette limite est très dure à atteindre, puisque ces composantes du paquet d'ondes restent quasiment piégées.

Nous avons de plus :  $\hat{H}_f |\psi_f^{out}\rangle = E |\psi_f^{out}\rangle$ , et  $|\psi_f^{out}\rangle$  et  $|\psi^P\rangle$  sont indépendants du temps. Ainsi,

$$\mathcal{W}_f^{E_0}(E) = \lim_{t \rightarrow \infty} |\langle \psi_f^{out}(E, r) | e^{-i\hat{H}t} |\psi^P(r)\rangle|^2 \left| \int_{-\tau}^t \tilde{\mathcal{F}}(t') e^{i(E-E_0)t'} dt' \right|^2 \quad (3.2.31)$$

$$= \mathcal{W}_f(E) |\mathcal{F}(E - E_0)|^2. \quad (3.2.32)$$

Donc la probabilité de photodissociation dans le canal  $f$  est donnée par la probabilité de photodissociation filtrée dans le canal  $f$ , divisée par le module carré du filtre d'énergie. Imposer une forme temporelle de durée finie à l'excitation lumineuse est donc bien équivalent à filtrer les probabilités de photodissociation.

D'un point de vue numérique  $|\psi^{E_0}(r, t)\rangle$  est calculé de manière itérative [99] :

$$|\psi^{E_0}(r, -\tau)\rangle = 0 \text{ car } \tilde{\mathcal{F}}(-\tau) = 0, \quad (3.2.33)$$

$$|\psi^{E_0}(r, t + \Delta t)\rangle = e^{-i\hat{H}\Delta t} \left( \int_{-\tau}^t \tilde{\mathcal{F}}(t') e^{-iE_0 t'} e^{-i\hat{H}(t-t')} dt' |\psi^P(r)\rangle + \int_t^{t+\Delta t} \tilde{\mathcal{F}}(t') e^{-iE_0 t'} e^{-i\hat{H}(t-t')} dt' |\psi^P(r)\rangle \right). \quad (3.2.34)$$

Le premier terme n'est autre que  $|\psi^{E_0}(r, t)\rangle$ , et le second est approximé (théorie des perturbations du premier ordre dépendante du temps) par

$$\int_t^{t+\Delta t} \tilde{\mathcal{F}}(t') e^{-iE_0 t'} e^{-i\hat{H}(t-t')} dt' |\psi^P(r)\rangle \approx \Delta t \tilde{\mathcal{F}}(t) e^{-iE_0 t} |\psi^P(r)\rangle. \quad (3.2.35)$$

Ainsi,

$$|\psi^{E_0}(r, t + \Delta t)\rangle = e^{-i\hat{H}\Delta t} \left( |\psi^{E_0}(r, t)\rangle + \Delta t \tilde{\mathcal{F}}(t) e^{-iE_0 t} |\psi^P(r)\rangle \right).$$

Initialement, c'est-à-dire à  $t = -\tau$ , il n'y a pas de population dans les états excités. A chaque pas de temps, de la population est transférée depuis l'état fondamental vers les états excités, et cela tant que  $\tilde{\mathcal{F}}(t') \neq 0$ . Pour une excitation lumineuse de faible intensité, la population de l'état fondamental reste inchangée malgré le transfert de population (perturbation du premier ordre). Cette population transférée dépend de la forme de  $\tilde{\mathcal{F}}(t')$  et possède une phase égale à  $-E_0 t$  : elle va pouvoir interférer avec la population déjà présente dans les états excités à cet instant. La population totale est ensuite propagée d'un pas de temps par l'action de l'opérateur  $e^{-i\hat{H}\Delta t}$ .

Le paquet d'ondes  $|\psi^{E_0}(r, t)\rangle$  est propagé sur les surfaces couplées  $|B\rangle$  et  $|B'\rangle$ , et s'écrit dans cette base :

$$|\psi^{E_0}(r, t)\rangle = \chi_B^{E_0}(r, t) |B\rangle + \chi_{B'}^{E_0}(r, t) |B'\rangle. \quad (3.2.36)$$

Ce sont les coefficients  $\chi_B^{E_0}(r, t)$  et  $\chi_{B'}^{E_0}(r, t)$  qui sont propagés dans le temps.

Avec un choix pertinent de filtre spectral  $\mathcal{F}(E - E_0)$  (ou de forme temporelle  $\tilde{\mathcal{F}}(t)$  de l'impulsion lumineuse), nous pouvons donc nous affranchir des parties liées des paquets d'ondes sur chacune des surfaces des états excités. La fonction d'onde totale ainsi obtenue nous donne accès, après projection sur des ondes planes  $|\psi_f^{out}(E, r)\rangle$  à la limite  $t \rightarrow \infty$ , à la probabilité de photodissociation filtrée  $\mathcal{W}_f^{E_0}(E)$  (éq. 3.2.25). Une division par le module carré du filtre spectral nous donne alors directement la probabilité de photodissociation non filtrée  $\mathcal{W}_f(E)$  (éq. 3.2.32). Ainsi, l'utilisation d'une impulsion lumineuse (que nous pouvons qualifier d'excitation pompe) n'apparaît que comme un intermédiaire de calcul. Cependant, son utilisation est d'un intérêt important pour la réussite des calculs avec la méthode QTM, comme nous le verrons au §3.2.3. La forme de l'impulsion lumineuse ainsi que les paramètres numériques correspondants seront détaillés au §3.2.4. Dans le paragraphe qui suit nous allons préciser les bases diabatiques que nous avons utilisées pour les calculs numériques, puis nous écrirons  $\mathcal{W}_f^{E_0}(E)$  dans ces bases.

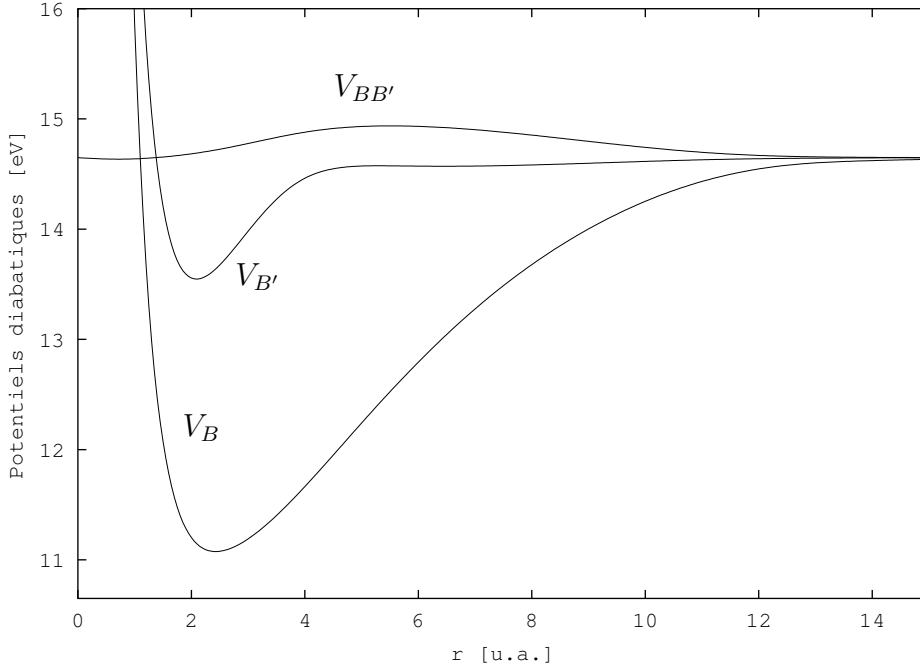
### Potentiels diabatiques

Dans les paragraphes précédents, nous n'avons pas précisé la base employée, puisque les résultats obtenus en étaient indépendants. La seule contrainte est que les états possèdent la bonne limite asymptotique. Nous avons choisi d'exprimer les équations hydrodynamiques (§3.2.1) dans une base diabatique. Ceci n'est qu'un choix, et il existe des équations hydrodynamiques dans une base adiabatique. Les surfaces de potentiel adiabatiques, corrections adiabatiques, et couplage cinétique des états adiabatiques  $|\varphi_B^{(ad)}\rangle$  et  $|\varphi_{B'}^{(ad)}\rangle$  sont connus. Ainsi, par la transformation appropriée (rotation de Smith [100]), nous pouvons calculer les surfaces de potentiel diabatiques et le couplage potentiel  $V_{BB'}(r) = V_{B'B}(r)$ . Dans notre calcul, et afin de minimiser autant que possible le couplage  $V_{BB'}(r)$  pendant la durée de l'impulsion lumineuse, nous avons choisi une base diabatique telle que ce couplage soit nul à la distance d'équilibre  $r_X$  de la molécule dans son état fondamental  $|\varphi_X\rangle$ . Nommons cette base  $\mathcal{B}_{r_X} \equiv (|\varphi_{B,r_X}^{(d)}\rangle, |\varphi_{B',r_X}^{(d)}\rangle)$ , qui est donc telle que  $V_{BB'}(r_X) = \langle \varphi_{B',r_X}^{(d)} | V | \varphi_{B,r_X}^{(d)} \rangle (r_X) = 0$ . Elle est représentée sur la figure 3.3 avec le couplage  $V_{BB'}(r)$  et l'état fondamental  $|\varphi_X\rangle$ . Dans cette base, la zone asymptotique est atteinte pour des valeurs de  $r$  au moins égales à 30 u.a.

Le choix de cette base est motivé par des considérations numériques. A  $t = -\tau$ , correspondant au début du calcul, aucune population n'existe dans les états excités. A  $t = -\tau + \Delta t$ , une partie de la population est transférée (éq. 3.2.36), puis propagée sur les surfaces couplées jusqu'au pas de temps suivant, et ainsi de suite. Ainsi, le transfert de population est dépendant du choix de  $\Delta t$ . Afin de limiter l'importance de ce choix, nous voulons limiter les interactions pendant l'impulsion. Or, la fonction d'onde initiale  $\chi_X(r)$  présente son maximum à la distance  $r_X$  : c'est donc là que le transfert de population est maximal (même en tenant compte des moments dipolaires électriques). D'où le choix de la base où le couplage est minimal à cet endroit.

Cette base ne possède pas le bon comportement asymptotique ( $\hat{H} \neq \hat{H}_f$  quand  $r \rightarrow \infty$ ), puisque le couplage est choisi nul en  $r_X$  et pas en  $r \rightarrow \infty$ . Cependant, comme les états  $|\varphi_{B,r_X}^{(d)}\rangle$  et  $|\varphi_{B',r_X}^{(d)}\rangle$  ont la même limite de dissociation, le couplage  $V_{BB'}(r \rightarrow \infty)$  est quand





**Fig. 3.3 :** Potentiels diabatiques  $V_B(r)$  et  $V_{B'}(r)$  des états B et B' de  $H_2$  dans la base  $\mathcal{B}_{r_X}$ , et couplage potentiel  $V_{BB'}(r)$ .

même nul (cf. figure 3.3), ce qui permet d'obtenir des paquets d'ondes asymptotiques. A la fin de la propagation, une rotation de la base  $\mathcal{B}_{r_X}$  vers une base  $\mathcal{B}_\infty \equiv (|\varphi_{B,\infty}^{(d)}\rangle, |\varphi_{B',\infty}^{(d)}\rangle)$  où  $V_{BB'}(r \rightarrow \infty) = 0$  par construction est effectuée. Nous retrouvons ainsi un bon comportement asymptotique, avec l'état  $|\varphi_{B,\infty}^{(d)}\rangle$  corrélé aux fragments  $H(1s) + H(2p)$  et  $|\varphi_{B',\infty}^{(d)}\rangle$  corrélé aux fragments  $H(1s) + H(2s)$ .

Détaillons maintenant le passage de la base adiabatique vers la base diabatique  $\mathcal{B}_{r_X}$  dans laquelle est effectuée la propagation, puis la rotation à la fin du calcul qui nous mènera dans la bonne base asymptotique  $\mathcal{B}_\infty$ .

La transformation nécessaire pour passer d'une base adiabatique vers une base diabatique est telle que [100] :

$$\frac{dM}{dr} = M\Gamma, \quad (3.2.37)$$

avec  $M$  une matrice carrée ( $2 \times 2$  ici) et

$$\Gamma_{ff'}(r) = \langle \varphi_f^{(ad)} | \frac{d}{dr} \varphi_{f'}^{(ad)} \rangle, \quad (3.2.38)$$

où  $|\varphi_f^{(ad)}\rangle$  est la fonction de base adiabatique du canal  $f$ . Alors dans la base diabatique, les fonctions de base s'écrivent  $|\varphi_f^{(d)}\rangle = M_{ff}|\varphi_f^{(ad)}\rangle + M_{ff'}|\varphi_{f'}^{(ad)}\rangle$ .  $\Gamma_{ff'}(r)$  est une fonction du couplage cinétique (couplage qui a été calculé par Borondo *et al.* [89]). Pour connaître  $M$  nous devons résoudre l'équation (3.2.37). Comme c'est une équation différentielle du premier ordre, la solution est déterminée à une matrice constante près, qui peut être définie en choisissant un point  $r^*$  où les deux bases, adiabatique et diabatique, coïncident. Ici nous avons deux transformations : une pour définir  $\mathcal{B}_{r_X}$  où l'on choisit  $r^* = r_X$ , et une pour

définir  $\mathcal{B}_\infty$ , où l'on choisit un point  $r^*$  loin dans la zone asymptotique. Ainsi, les bases adiabatique et  $\mathcal{B}_\infty$  coïncident pour  $r \rightarrow \infty$ . La matrice  $M$  s'écrit [82] :

$$M = \begin{pmatrix} \cos[\gamma(r)] & \sin[\gamma(r)] \\ -\sin[\gamma(r)] & \cos[\gamma(r)] \end{pmatrix} \quad (3.2.39)$$

En intégrant l'équation (3.2.37) avec la condition  $r^* = r_X$ , nous avons pour l'angle  $\gamma_{r_X}(r)$  :

$$\gamma_{r_X}(r) = - \int_r^{r_X} \langle \varphi_B^{(ad)} | \frac{d}{dr'} \varphi_{B'}^{(ad)} \rangle dr'. \quad (3.2.40)$$

Nous obtenons pour la base  $\mathcal{B}_{r_X}$  :

$$\begin{pmatrix} |\varphi_{B,r_X}^{(d)}\rangle \\ |\varphi_{B',r_X}^{(d)}\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos[\gamma_{r_X}(r)] & \sin[\gamma_{r_X}(r)] \\ -\sin[\gamma_{r_X}(r)] & \cos[\gamma_{r_X}(r)] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\varphi_B^{(ad)}\rangle \\ |\varphi_{B'}^{(ad)}\rangle \end{pmatrix} \quad (3.2.41)$$

La base diabatique  $\mathcal{B}_{r_X}$  est obtenue en effectuant une rotation (dont l'angle dépend de la position) de la base adiabatique. Les potentiels  $V_B(r)$ ,  $V_{B'}(r)$  et  $V_{BB'}(r)$  associés à cette base  $\mathcal{B}_{r_X}$  sont donnés ci-dessous en fonction des potentiels adiabatiques  $V_B^{ad}(r)$  et  $V_{B'}^{ad}(r)$  calculés par Kołos *et al* [78, 79, 80, 81] (en incluant les corrections adiabatiques [85, 86, 87, 88]), et représentés sur la figure 3.3 :

$$V_B(r) = V_B^{ad}(r) \cos^2[\gamma_{r_X}(r)] + V_{B'}^{ad}(r) \sin^2[\gamma_{r_X}(r)], \quad (3.2.42)$$

$$V_{B'}(r) = V_B^{ad}(r) \sin^2[\gamma_{r_X}(r)] + V_{B'}^{ad}(r) \cos^2[\gamma_{r_X}(r)], \quad (3.2.43)$$

$$V_{BB'}(r) = (V_{B'}^{ad}(r) - V_B^{ad}(r)) \sin[\gamma_{r_X}(r)] \cos[\gamma_{r_X}(r)]. \quad (3.2.44)$$

Nous constatons que, comme les états adiabatiques ont même énergie de dissociation, la différence  $V_{B'}^{ad}(r) - V_B^{ad}(r)$  est nulle quand  $r \rightarrow \infty$ . Ainsi, les deux états diabatiques sont découplés dans la zone asymptotique, même s'ils n'ont pas le bon comportement asymptotique pour la dissociation de la molécule en fragments H(1s), H(2p) et H(2s). Par construction de cette base  $\gamma_{r_X}(r_X) = 0$  et donc  $V_B(r_X) = V_B^{ad}(r_X)$ ,  $V_{B'}(r_X) = V_{B'}^{ad}(r_X)$  et  $V_{BB'}(r_X) = 0$ . Le couplage est bien nul en  $r_X$ . Rappelons que c'est dans cette base que nous allons résoudre la dynamique des paquets d'ondes.

Nous pouvons effectuer le même type de rotation pour déterminer le passage de la base adiabatique vers la base diabatique  $\mathcal{B}_\infty$  qui possède le bon comportement asymptotique. Pour ce faire, nous introduisons un angle  $\gamma_\infty(r)$ , défini par :

$$\gamma_\infty(r) = - \int_r^\infty \langle \varphi_B^{(ad)} | \frac{d}{dr'} \varphi_{B'}^{(ad)} \rangle dr'. \quad (3.2.45)$$

Seule la borne d'intégration différencie  $\gamma_{r_X}(r)$  de  $\gamma_\infty(r)$ . Ici, la matrice constante est déterminée par le choix de la concordance des bases adiabatique et diabatique  $\mathcal{B}_\infty$  dans la zone asymptotique ( $r \rightarrow \infty$ ). Nous obtenons pour les nouveaux états :

$$\begin{pmatrix} |\varphi_{B,\infty}^{(d)}\rangle \\ |\varphi_{B',\infty}^{(d)}\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos[\gamma_\infty(r)] & \sin[\gamma_\infty(r)] \\ -\sin[\gamma_\infty(r)] & \cos[\gamma_\infty(r)] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\varphi_B^{(ad)}\rangle \\ |\varphi_{B'}^{(ad)}\rangle \end{pmatrix}. \quad (3.2.46)$$

Par suite il vient, en utilisant les équations (3.2.41) et (3.2.46), que la rotation nécessaire pour passer de la base diabatique  $\mathcal{B}_{r_X}$  à la base diabatique  $\mathcal{B}_\infty$  s'exprime :

$$\begin{pmatrix} |\varphi_{B,\infty}^{(d)}\rangle \\ |\varphi_{B',\infty}^{(d)}\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta & -\sin \delta \\ \sin \delta & \cos \delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\varphi_{B,r_X}^{(d)}\rangle \\ |\varphi_{B',r_X}^{(d)}\rangle \end{pmatrix}, \quad (3.2.47)$$

avec

$$\delta = \gamma_{r_X}(r) - \gamma_\infty(r) = - \int_\infty^{r_X} \langle \varphi_B^{(ad)} | \frac{d}{dr'} \varphi_{B'}^{(ad)} \rangle dr' = \text{cste}. \quad (3.2.48)$$

La rotation qui transforme la base dans laquelle nous effectuons la propagation  $\mathcal{B}_{r_X}$  et la base finale  $\mathcal{B}_\infty$  nécessaire pour le calcul des probabilités de photodissociation se fait avec un angle  $\delta$  constant.

Dans la pratique, les valeurs des potentiels adiabatiques sont interpolées (par Natural Spline) sur les points d'une grille fixe, de même que le couplage cinétique. C'est cette grille qui sera par ailleurs utilisée pour effectuer le calcul de référence avec la méthode FFT Split-Operator [73, 84, 74] pour deux surfaces couplées. Une fois l'angle  $\gamma_{r_X}(r)$  calculé sur cette grille, il sert à effectuer la rotation de la base adiabatique vers la base diabatique  $\mathcal{B}_{r_X}$ .

Examinons maintenant ce qu'implique la rotation de la base pour les probabilités de photodissociation filtrées. Celles-ci s'écrivaient (éq. 3.2.25) :

$$\mathcal{W}_f^{E_0}(E) = \lim_{t \rightarrow \infty} |\langle \psi_f^{out}(E, r) | \psi^{E_0}(r, t) \rangle|^2 \quad (3.2.49)$$

où nous n'avions pas précisé la base; nous lui avons simplement imposé de posséder le bon comportement asymptotique. Cette base est ici  $\mathcal{B}_\infty$ . Dans cette base,  $|\psi_f^{out}(E, r)\rangle = k^{-1/2} e^{ikr} |f\rangle$  avec  $|f\rangle = |\varphi_{B,\infty}^{(d)}\rangle$  ou  $|\varphi_{B',\infty}^{(d)}\rangle$  et  $\psi^{E_0}(r, t)$  s'écrit (éq. 3.2.36) :

$$|\psi^{E_0}(r, t)\rangle = \chi_{B,\infty}^{E_0}(r, t) |\varphi_{B,\infty}^{(d)}\rangle + \chi_{B',\infty}^{E_0}(r, t) |\varphi_{B',\infty}^{(d)}\rangle. \quad (3.2.50)$$

Or, dans la base  $\mathcal{B}_{r_X}$  où nous propageons le paquet d'ondes total (nommons le  $|\psi_{r_X}^{E_0}(r, t)\rangle$  dans cette base), nous avons :

$$|\psi_{r_X}^{E_0}(r, t)\rangle = \chi_{B,r_X}^{E_0}(r, t) |\varphi_{B,r_X}^{(d)}\rangle + \chi_{B',r_X}^{E_0}(r, t) |\varphi_{B',r_X}^{(d)}\rangle. \quad (3.2.51)$$

Les bonnes fonctions d'onde asymptotiques sont alors obtenues par la rotation suivante :

$$\begin{pmatrix} \chi_{B,\infty}^{E_0}(r, \infty) \\ \chi_{B',\infty}^{E_0}(r, \infty) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta & -\sin \delta \\ \sin \delta & \cos \delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_{B,r_X}^{E_0}(r, \infty) \\ \chi_{B',r_X}^{E_0}(r, \infty) \end{pmatrix}, \quad (3.2.52)$$

où la rotation est effectuée à la fin de la propagation, avant la projection sur les  $|\psi_f^{out}(E, r)\rangle$ .

Nous connaissons donc les surfaces de potentiel diabatiques, le couplage diabatique et les moments dipolaires électriques. De plus, nous avons calculé la fonction d'onde de l'état fondamental  $\chi_X(r)$ , par une méthode de relaxation [101] basée sur la méthode FFT

Split-Operator [73, 84, 74] avec un temps imaginaire. Nous avons donc tous les éléments pour calculer les probabilités de photodissociation par une approche dépendante du temps, en utilisant un filtre spectral (impulsion lumineuse) et la méthode QTM de propagation des paquets d’ondes sur des surfaces diabatiques couplées. Néanmoins, le calcul du transfert de population pendant la durée de l’impulsion lumineuse avec la méthode QTM va poser des problèmes liés aux interférences optiques induites par l’excitation lumineuse. C’est pourquoi nous allons effectuer un calcul sur une grille fixe pendant la durée de l’impulsion, puis la propagation des paquets d’ondes après l’impulsion avec la méthode QTM. Cette méthode de séparation grille fixe - grille mobile ainsi que les difficultés de la méthode QTM qui justifient cette séparation sont présentées au paragraphe suivant.

### 3.2.3 Séparation grille fixe - grille mobile

Dans les paragraphes précédents, nous avons donné les éléments théoriques ainsi que quelques aspects numériques pour l’utilisation de la méthode QTM adaptée à des transitions non-adiabatiques afin de calculer les probabilités de photodissociation de la molécule  $H_2$  dans les états diabatiques  $|\varphi_{B,\infty}^{(d)}\rangle$  et  $|\varphi_{B',\infty}^{(d)}\rangle$  avec une approche dépendante du temps.

Le transfert de population depuis l’état fondamental  $|\varphi_X\rangle$  grâce à une excitation lumineuse infiniment brève conduit à la création sur les deux états excités de paquets d’ondes. Ceux-ci comportent une partie liée (paquet d’ondes vibrationnel) et une partie dans le *continuum* (d’énergie au-dessus du seuil de dissociation), à cause des facteurs de Frank-Condon entre l’état fondamental et les états excités. Seule la partie du paquet d’ondes créée dans le *continuum* va contribuer au calcul des probabilités de photodissociation.

Le paquet d’ondes vibrationnel ainsi créé dans chaque état excité par cette impulsion lumineuse instantanée va poser des problèmes numériques pour l’utilisation de la méthode QTM. En effet, il va osciller dans le puits de potentiel, et, arrivé à un point de rebroussement, les différentes composantes spectrales qui le composent vont interférer, donnant lieu à la création de zéros dans la densité de probabilité. Or, la présence de ces zéros pose problème pour la méthode QTM. En effet, les trajectoires quantiques ne sont définies que là où il y a de la densité, et elles subissent une force proportionnelle à la dérivée seconde de l’amplitude de probabilité. Ainsi, lors de la création d’un zéro, les trajectoires vont fuir ce point. Nous arrivons donc à une zone de l’espace où le paquet d’ondes varie rapidement suivant  $r$ , et où il n’y a plus de trajectoire quantique (point de la grille mobile) où évaluer cette densité. Ceci conduit à de graves instabilités numériques. Certains auteurs [22, 25, 76] ont proposé des méthodes pour pallier ce problème. Ces méthodes sont assez lourdes numériquement. L’une d’entre elles consiste à redéfinir la grille régulièrement pour s’assurer d’une bonne répartition des points [25] (ainsi ce ne sont plus des trajectoires quantiques qui sont propagées de bout en bout, et nous renvoyons le lecteur à la discussion sur le choix des trajectoires quantiques comme grille mobile du §2.2.1).

Ici, nous avons choisi d’utiliser un filtre spectral  $\mathcal{F}(E - E_0)$ , qui permet avec les paramètres adéquats de s’affranchir de la partie liée des paquets d’ondes. Ce filtre en énergie équivaut à imposer une excitation lumineuse non plus instantanée mais de durée finie, avec un profil temporel donné par la transformée de Fourier du filtre spectral (éq.

3.2.24). Nous avons montré ci-dessus (éq. 3.2.32) que les probabilités de photodissociation en l'absence de filtre étaient simplement données par les probabilités de photodissociation filtrées divisées par le module carré du filtre spectral. Ainsi, l'utilisation du filtre peut être vue comme un intermédiaire de calcul, puisque celui-ci ne va pas influencer les résultats finals, et permet d'éviter les problèmes liés à la présence de paquets d'ondes vibrationnels dans les états excités.

Néanmoins, pendant la durée de l'impulsion vont se produire des interférences optiques entre la population transférée au temps  $t$  et la population transférée au temps  $t' > t$ . Ces interférences vont aussi créer des zéros dans les paquets d'ondes. Nous retrouvons donc le problème précédent. A celui-ci s'ajoute le problème suivant : à  $t = -\tau$  correspondant au début du calcul, il n'y a pas de population sur les états excités, rendant impossible la définition de grilles liées aux trajectoires quantiques. Il y a cependant une différence fondamentale avec la présence d'états liés : alors que la partie liée des paquets d'ondes resterait piégée indéfiniment, les interférences optiques n'existent que pendant la durée de l'impulsion. Cette impulsion dure de  $-\tau$  à  $\tau$ , c'est-à-dire  $f(t < -\tau) = f(t > \tau) = 0$ . Nous avons donc décidé d'effectuer le calcul pendant la durée de l'impulsion avec une méthode pour laquelle ne se pose pas ce problème des zéros : FFT Split-Operator [73, 84, 74]. Ensuite, les paquets d'ondes sont propagés du temps  $\tau$  jusqu'à ce qu'ils soient dans la zone asymptotique (temps  $t_{max}$ ) par la méthode QTM.

Ainsi, nous séparons le calcul en deux parties : l'excitation lumineuse (de  $-\tau$  à  $\tau$ ), traitée avec une méthode sur grille fixe, puis la propagation vers la zone asymptotique (de  $\tau$  à  $t_{max}$ ), traitée avec une méthode sur grille mobile. Cette séparation est pertinente pour plusieurs raisons : tout d'abord, elle évite le problème des zéros pour la méthode QTM ; ensuite, elle évite de faire un calcul complet (de  $t = -\tau$  à  $t = t_{max}$ ) sur une grille fixe, ce qui supposerait d'avoir une grille suffisamment grande pour permettre aux paquets d'ondes d'atteindre la zone asymptotique. La méthode QTM, qui utilise des grilles mobiles qui suivent le mouvement des paquets d'ondes, ne nécessite pas de grille aussi grande. Cette méthode de séparation grille fixe - grille mobile est donc *a priori* bien adaptée pour traiter la dynamique sur des états qui dissocient directement en incluant une excitation lumineuse. Elle est générale et nous l'appliquons ici à la photodissociation de  $H_2$ .

Dans les paragraphes qui suivent, nous donnons tous les paramètres concernant à la fois la molécule  $H_2$  et les calculs que nous avons effectués : un calcul avec la méthode grille fixe - grille mobile, et un calcul de référence effectué entièrement sur une grille fixe dont les résultats ont déjà été présentés dans la figure 3.2 en guise d'objectif. Dans notre étude sur  $H_2$ , le calcul de référence n'étant pas trop long, nous n'avons pas utilisé de grille plus petite pour la propagation durant l'excitation lumineuse, mais laissé la grille qui servira à la propagation complète jusqu'à  $t_{max}$ . Ainsi, les paquets d'ondes (amplitudes et phases) calculés par le calcul de référence au temps  $\tau$  sont prélevés et utilisés comme conditions initiales pour la propagation avec la méthode QTM.

### 3.2.4 Détails numériques

#### Pendant l'excitation lumineuse

Rappelons que nous avons posé  $\hbar = 1$ , ce qui correspond au choix d'unité atomique. Pour le filtre spectral  $\mathcal{F}(E - E_0)$  nous avons choisi une forme gaussienne, centrée autour de  $E_0$  :

$$\mathcal{F}(E - E_0) = \frac{\eta^2}{(2\pi)^{3/4}} e^{-\frac{\eta^2}{4}(E-E_0)^2}, \quad (3.2.53)$$

avec  $\eta$  la largeur temporelle de l'impulsion lumineuse. En prenant la transformée de Fourier il vient pour  $\tilde{\mathcal{F}}(t)$  :

$$\tilde{\mathcal{F}}(t) = \frac{\eta}{2^{3/4}\pi^{1/4}} e^{-\left(\frac{t}{\eta}\right)^2}. \quad (3.2.54)$$

L'impulsion lumineuse a donc un profil temporel gaussien, centré autour de  $t = 0$  : le maximum de l'impulsion lumineuse, et donc du transfert de population de l'état fondamental vers les états excités a lieu à cet instant. Les paramètres utilisés pour l'excitation lumineuse sont présentés ci-dessous dans le tableau 3.1.

$E_0$	$= 5000 \text{ cm}^{-1}$	$\simeq 0,02278 \text{ u.a.}$	$\simeq 0,62 \text{ eV}$
$E_i$	$= -14,65 \text{ eV}$		
$\omega_0$	$= E_0 - E_i$	$\simeq 15,27 \text{ eV}$	
$\eta$	$= 400 \text{ u.a.}$	$\simeq 9,676 \text{ fs}$	

**Tab. 3.1 :** Paramètres du filtre spectral

La largeur à mi-hauteur de l'impulsion lumineuse est donnée par  $2\eta\sqrt{\ln 2} = 16,1 \text{ fs}$ . La largeur à mi-hauteur du filtre d'énergie vaut  $4\sqrt{\ln 2}/\eta = 0,22 \text{ eV} = 1775 \text{ cm}^{-1}$ .

A partir des énergies données dans le Tableau 3.1, nous pouvons définir la valeur des vecteurs d'onde  $k$  des fonctions d'onde  $|\psi_f^{out}(E, r)\rangle$  :  $E = k^2/2m$ , avec  $m$  la masse réduite du système. Ces vecteurs d'ondes valent donc bien zéro pour une énergie d'excitation correspondant au seuil de dissociation. Avec ce choix de paramètres, le filtre vaut environ  $4.10^{-5}$  pour  $E = 0$  : il reste une partie très faible (que nous supposons nulle) du paquet d'ondes dans les états liés, ce qui est bien ce que nous voulions.

Une fréquence centrale de  $E_0 = 5000 \text{ cm}^{-1}$  au-dessus du seuil de dissociation correspond à une excitation lumineuse d'énergie  $15,27 \text{ eV}$  ou de longueur d'onde centrale de  $81,2 \text{ nm}$ . Ainsi, la longueur d'onde et la durée de l'impulsion lumineuse sont réalistes : des impulsions de largeur à mi-hauteur d'environ  $16 \text{ fs}$  sont couramment produites actuellement, et cette longueur d'onde atteinte maintenant. Cette impulsion lumineuse, qui est pour nous principalement un intermédiaire de calcul, pourrait donc être utilisée dans une expérience réelle de photodissociation de  $\text{H}_2$ .

Précisons maintenant les paramètres utilisés pour le calcul de référence. Ce calcul effectué avec la méthode FFT Split-Operator [73, 84, 74] sur deux états couplés, contient

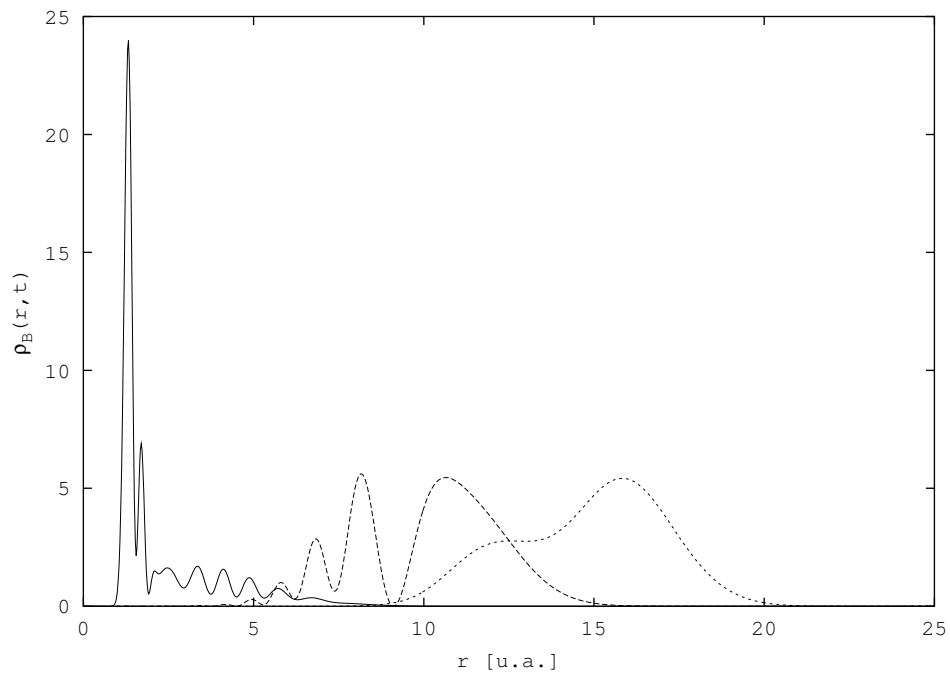
l'excitation lumineuse et la propagation vers la zone asymptotique. En d'autres termes, il va de  $t = -\tau$  à  $t = t_{max}$ . Au temps  $\tau$ , l'excitation lumineuse est terminée, et les paquets d'ondes correspondants sont utilisés comme conditions initiales pour la propagation avec la méthode QTM.

Le temps de début du calcul  $t_0 = -\tau$  est choisi tel que  $\tilde{\mathcal{F}}(t_0) \approx 0$ . Pour ce faire, nous choisissons dans la pratique de prendre un temps  $t_0$  égal à environ quatre fois la durée  $\eta$  de l'impulsion, soit  $t_0 = -\tau = -37$  fs  $\simeq -4\eta$ . Comme l'impulsion est centrée en zéro, elle est considérée comme finie à  $t = \tau = 37$  fs. Le temps de fin de calcul est défini quand les paquets d'ondes atteignent la zone asymptotique ( $r > 30$  u.a.), ce qui correspond à un temps de fin de propagation d'environ 150 fs. La durée totale de la propagation est donc de 187 fs. Les paramètres du calcul de référence sont présentés dans le tableau 3.2.

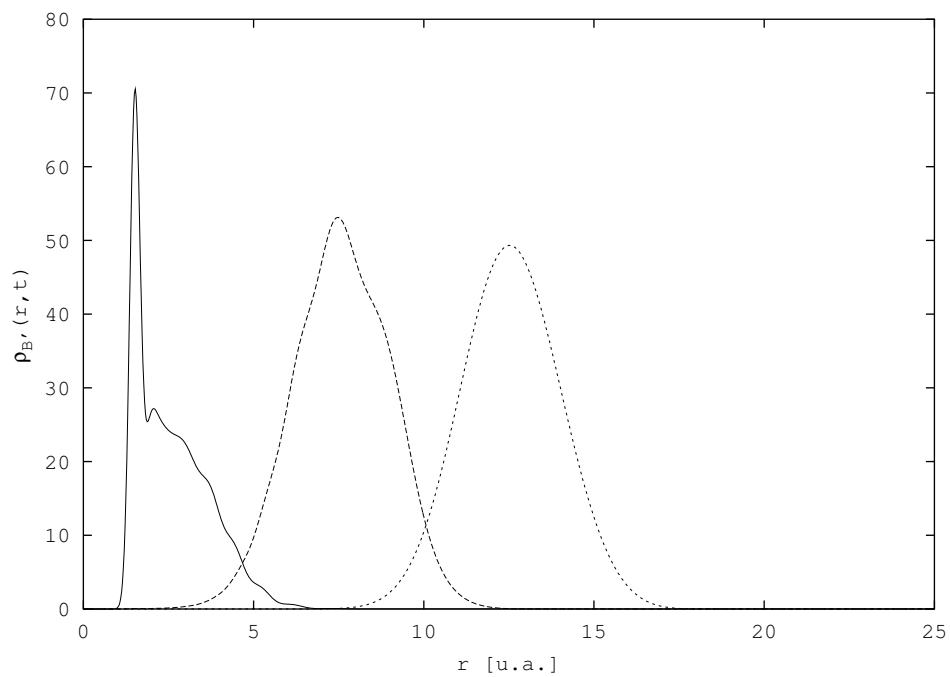
Nombre de point de la grille fixe $G$	: $n_G = 8192$
Origine de la grille $G$	: $r_G^0 = -5$ u.a.
Pas de la grille $G$	: $dr_G = 0,025$ u.a.
Temps de début de propagation ( $t_0$ )	: $t_0 = -39$ fs
Pas de temps	: $dt_G = 0,01$ fs
Temps de fin de propagation ( $t_{max}$ )	: $t_{max} = 150$ fs
Masse	: $m = 918,08$ u.a.

**Tab. 3.2 :** Paramètres du calcul de référence.

La figure 3.4 montre la densité de probabilité associée au paquet d'ondes  $\chi_{B,r_X}^{E_0}(r, t)$  qui évolue sur la surface de potentiel  $|\varphi_{B,r_X}^{(d)}\rangle$  et cela pour  $t = 0, 20, 37$  fs. Nous constatons qu'à  $t = 0$  fs, correspondant au maximum de l'impulsion lumineuse, la densité de probabilité varie rapidement en fonction de  $r$ . C'est exactement ce type de variation que nous ne voulions pas traiter avec la méthode hydrodynamique QTM. En revanche à la fin de l'impulsion ( $t = 37$  fs) cette densité de probabilité varie doucement en fonction de  $r$  : c'est à cet instant que commencera le calcul hydrodynamique. La figure 3.5 est similaire à la figure 3.4, et montre la densité de probabilité associée au paquet d'ondes  $\chi_{B',r_X}^{E_0}(r, t)$  qui évolue sur la surface de potentiel  $|\varphi_{B',r_X}^{(d)}\rangle$  là aussi pour  $t = 0, 20, 37$  fs.



**Fig. 3.4 :** Densité de probabilité de l'état B pendant l'impulsion, pour  $t = 0, 20$  et  $37$  fs



**Fig. 3.5 :** Densité de probabilité de l'état B' pendant l'impulsion, pour  $t = 0, 20$  et  $37$  fs



### Après l'excitation lumineuse

La propagation des paquets d'ondes sur les états excités pendant l'impulsion est effectuée sur une grille fixe. Au temps  $t = \tau = 37$  fs, les amplitudes  $c_i$  et phases  $S_i$  de ces paquets d'ondes sont prélevées et vont être propagées avec la méthode QTM. Ces quantités sont ici définies comme :

$$c_j(r, \tau) = \ln(|\chi_{j,r_X}^{E_0}(r, \tau)|), \quad (3.2.55)$$

$$S_j(r, \tau) = 1/2i \ln(\chi_{j,r_X}^{E_0}(r, \tau) / \overline{\chi_{j,r_X}^{E_0}(r, \tau)}), \quad j = B, B'. \quad (3.2.56)$$

Comme la phase est définie à  $2\pi$  près, il nous faut préalablement la "déplier". En effet, le calcul de référence nous donne accès à  $\widetilde{S}_i(r) = S_i(r) - 2n\pi$ , avec  $n$  un entier tel que  $0 < \widetilde{S}_i(r) < 2\pi$  quel que soit  $r$ . Rappelons que nous propageons  $c_i = \ln A_i$  et non pas  $A_i$  (cf. §3.2.1). Les équations hydrodynamiques sont résolues avec un algorithme de Runge-Kutta d'ordre 4, de pas de temps  $dt$  constant (nous avons trouvé l'utilisation d'un pas de temps constant plus stable qu'un pas de temps variable). La méthode QTM pour les transitions non-adiabatiques possède de nombreux paramètres : la définition des grilles initiales  $G_B$  et  $G_{B'}$ , pour chacun des états, le pas de temps (choisi fixe ici), et les paramètres de la méthode de calcul des dérivées et d'interpolation (MWLS Moving Weighted Least Square) présentée au §2.2.2. Les paramètres que nous avons utilisés pour obtenir les résultats présentés plus bas sont résumés dans le tableau 3.3.

Le calcul hydrodynamique propage les phases  $S$  et amplitudes  $c$  pendant 114 fs. Faisons ici plusieurs remarques sur le choix des paramètres. Tout d'abord, nous avons choisi de prendre le même nombre de trajectoires sur chacune des deux surfaces. De plus, pour MWLS, nous prenons les mêmes paramètres pour le calcul des dérivées et l'interpolation pour les fonctions  $S$  et  $c$  d'une même surface. En fait, notre programme nous permet de prendre des paramètres différents pour  $S$  et  $c$ , mais les résultats présentés plus bas ont été obtenus avec ceux-là. Pour être complet, la fonction de poids que nous avons utilisée pour MWLS est de forme gaussienne, avec un coefficient tel que le point le plus éloigné du point où nous évaluons les dérivées ait un poids de 0,5. Le choix des paramètres de la méthode QTM est difficile à faire à cause de leur nombre et de la dépendance qu'ils ont les uns envers les autres. En effet, changer le nombre de trajectoires par exemple, ou leur espacement initial, implique un réexamen des paramètres MWLS et inversement. Dans la méthode sur grille fixe, une étude de la convergence des résultats nécessite d'un côté la variation de la grille (origine,  $dr$ , nombre de points) et de l'autre celle de l'intervalle de temps  $dt$ . Si, lors d'une variation de ces paramètres les résultats restent inchangés, ils sont considérés comme convergés. Nous n'avons pas de critère aussi simple avec la méthode QTM. Cela est principalement dû au calcul des dérivées et à l'interpolation avec MWLS. Un choix de paramètres peut mener à des oscillations numériques des fonctions  $S$  ou  $c$ , qu'il faut savoir identifier. Nous avons donc effectué plusieurs calculs, avec des paramètres très variés, afin d'obtenir de bon résultats. Dans la pratique ici, c'est en partie la comparaison avec le calcul de référence qui a permis de s'assurer de la pertinence de nos paramètres.

---

Paramètres de la grille initiale $G_B$ :	
Nombre de points (trajectoires)	: $n_{G_B} = 181$
Origine de la grille	: $r_B^0 = 7$ u.a.
Espacement initial des points	: $dr_B = 0,08$ u.a.
Paramètres de la grille initiale $G_{B'}$ :	
Nombre de points (tajectoires)	: $n_{G_{B'}} = 181$
Origine de la grille	: $r_{B'}^0 = 6,5$ u.a.
Espacement initial des points	: $dr_{B'} = 0,06$ u.a.
Paramètres MWLS pour la grille $G_B$ :	
Type de base	: polynômes
Nombre de fonctions de base	: 5
Nombre de points pour l'ajustement	: 31
Paramètres MWLS pour la grille $G_{B'}$ :	
Type de base	: polynômes
Nombre de fonctions de base	: 3
Nombre de points pour l'ajustement	: 33
Temps de début de propagation	: $\tau = 39$ fs
Pas de temps	: $dt = 1$ fs
Temps de fin de propagation ( $t_{max}$ )	: $t_{max} = 150$ fs

---

**Tab. 3.3 :** Paramètres du calcul avec QTM.

Pour calculer les probabilités de photodissociation de  $H_2$ , en utilisant une approche dépendante du temps et la méthode QTM, nous avons construit une nouvelle méthode, qui combine grille fixe et grille mobile. Afin de limiter dans le temps les variations rapides des densités de probabilité suivant  $r$  sur chacun des états que nous étudions, nous avons éliminé la partie liée des paquets d'ondes grâce à un filtre spectral, filtre qui équivaut à imposer une durée finie à l'excitation lumineuse qui crée la population dans ces états. Ainsi, une fois l'impulsion lumineuse terminée, il n'y a plus d'interférence optique et les paquets d'ondes varient suffisamment lentement suivant  $r$ , permettant une propagation par la méthode QTM jusqu'à la zone asymptotique. Cette méthode de séparation grille fixe - grille mobile est générale, et peut s'appliquer à des processus de dissociations directes. Dans les paragraphes suivants, nous présentons les résultats que nous avons obtenus avec cette méthode, et les comparons à ceux du calcul de référence entièrement effectué sur une grille fixe.

### 3.3 Résultats et discussion

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats que nous avons obtenus avec la méthode de séparation grille fixe - grille mobile pour le calcul des probabilités de photodissociation de  $H_2$  en fonction de l'énergie, et nous les comparerons aux résultats d'un calcul de référence. Cette méthode utilise un filtre spectral, afin de s'affranchir des états liés. Ce filtre est équivalent dans le domaine temporel à l'utilisation d'une impulsion lumineuse de durée finie. Durant l'impulsion lumineuse ( $-37 \text{ fs} < t < 37 \text{ fs}$ ), une méthode standard de propagation sur grille fixe est utilisée (FFT Split-Operator [73, 84, 74]), puis, de la fin de l'impulsion à l'instant où les paquets d'ondes sont dans la zone asymptotique ( $37 \text{ fs} < t < 150 \text{ fs}$ ), nous utilisons une méthode de propagation sur grille mobile (QTM [38]).

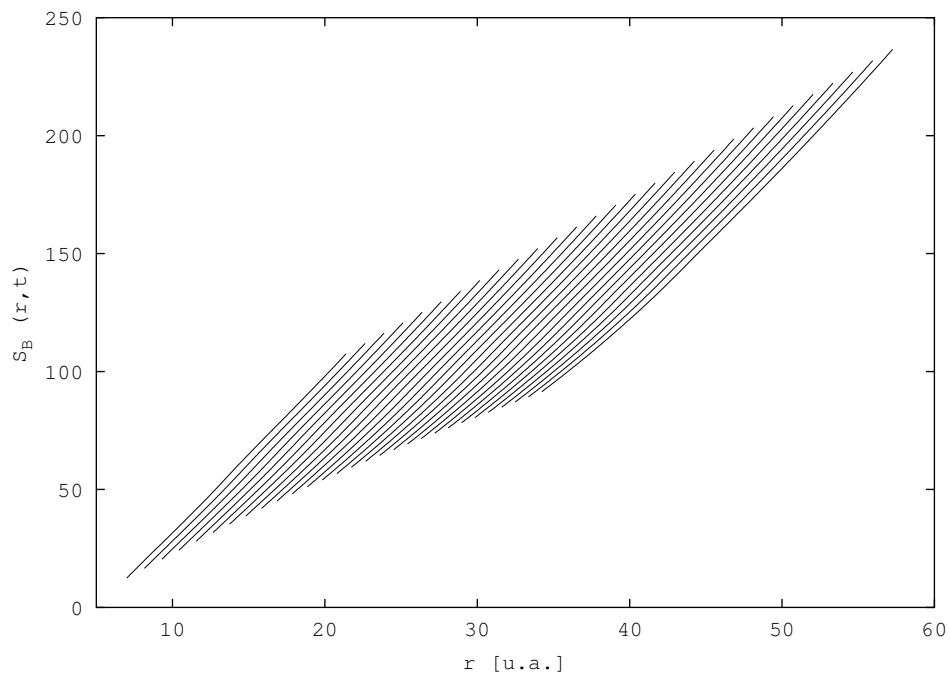
Les paquets d'ondes pendant l'impulsion ont été présentés ci-dessus (Fig. 3.4 et 3.5). Ici, nous examinerons tout d'abord le comportement temporel des quantités liées à la méthode QTM sur des surfaces adiabatiques : les amplitudes  $c_i$ , et phases  $S_i$  des paquets d'ondes (définies plus haut, éq. (3.2.55) et (3.2.56)), les impulsions  $p_i$ , données par le gradient de  $S_i$ , ainsi que la différence de phase  $\Delta_{ij}$  (éq. 3.2.11) et les potentiels quantiques  $Q_{ii}$  (éq. 3.2.8). Enfin, nous donnerons les probabilités de photodissociation filtrées et non filtrées.

#### 3.3.1 Propagation avec QTM

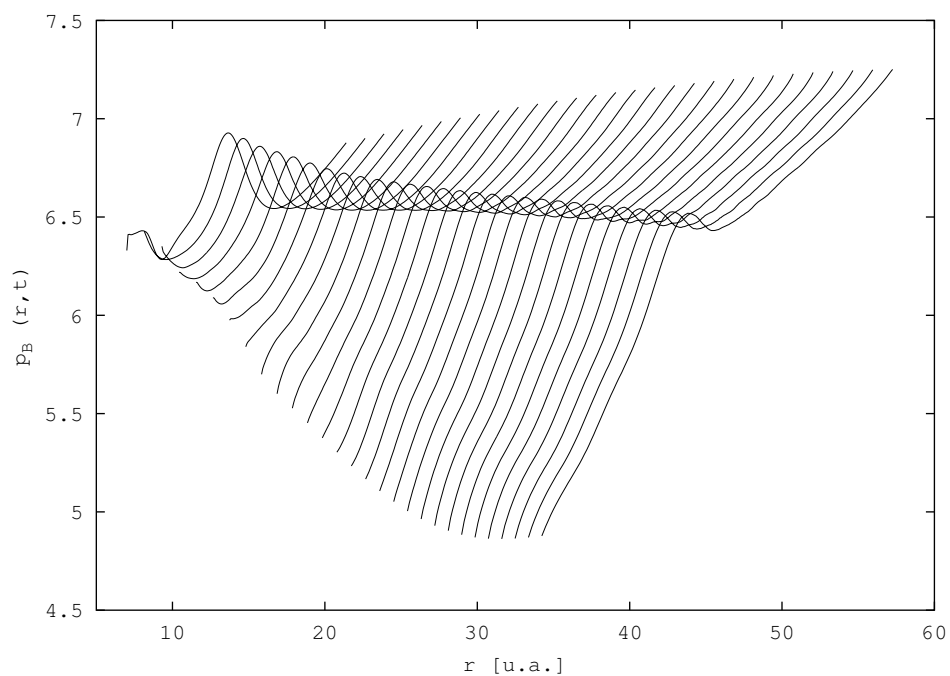
Afin de ne pas alourdir les notations, nous parlerons des états B et B'. Les résultats présentés ci-dessous le sont dans la base  $\mathcal{B}_{r_X}$  dans laquelle nous avons effectué la propagation. Les figures 3.6 et 3.7 montrent respectivement la phase  $S_B$  et l'impulsion  $p_B$ , en fonction du temps, de 37 fs à 150 fs. Deux courbes sont séparées par 4 fs. La première courbe pour la phase a été obtenue par "dépliage" de la phase donnée par le calcul de référence au temps  $\tau = 37 \text{ fs}$ . Nous constatons que la phase semble de forme simple, presque linéaire. C'est elle qui est propagée au cours du temps (éq. 3.2.6). En revanche, l'impulsion  $p_B$ , qui est obtenue en prenant le gradient de  $S_B$  est plus structurée.

La structure que nous observons pour  $r < 10 \text{ u.a.}$  est due à la présence d'états liés. En effet, le filtre en énergie est de forme gaussienne, et il reste une partie très faible de la densité dans les états liés. La partie liée agit sur la partie du paquet d'ondes d'énergie juste au dessus du seuil de dissociation, donnant à la phase (et donc à l'impulsion) ces structures. Le choix de l'origine de la grille mobile permet de couper cette partie au mieux, et nous constatons que son influence disparaît rapidement. Cependant, cela revient à couper artificiellement les basses énergies, et aura une influence sur les probabilités de dissociation, comme nous le verrons plus bas.

La structure principale de l'impulsion est constituée par le "maximum" présent au milieu de la grille. Rappelons que c'est le gradient de  $p_B$  qui intervient dans l'équation pour  $c_B$  (3.2.7). Nous pouvons ici faire une remarque sur le choix des paramètres numériques de la méthode QTM. Bien reproduire les variations réelles de l'impulsion est très important pour la réussite du calcul. Nous devons donc être capable de reproduire ce maximum, sans l'atténuer artificiellement. Or, des paramètres MWLS (nombre de points, de fonctions de bases et du poids) trop durs vont atténuer ce maximum, et des paramètres trop mous vont permettre à de petites oscillations non physiques (liées à la présence des erreurs numériques



**Fig. 3.6 :** Phase  $S_B(r, t)$  de 37 à 150 fs, avec un pas de temps de 4 fs.

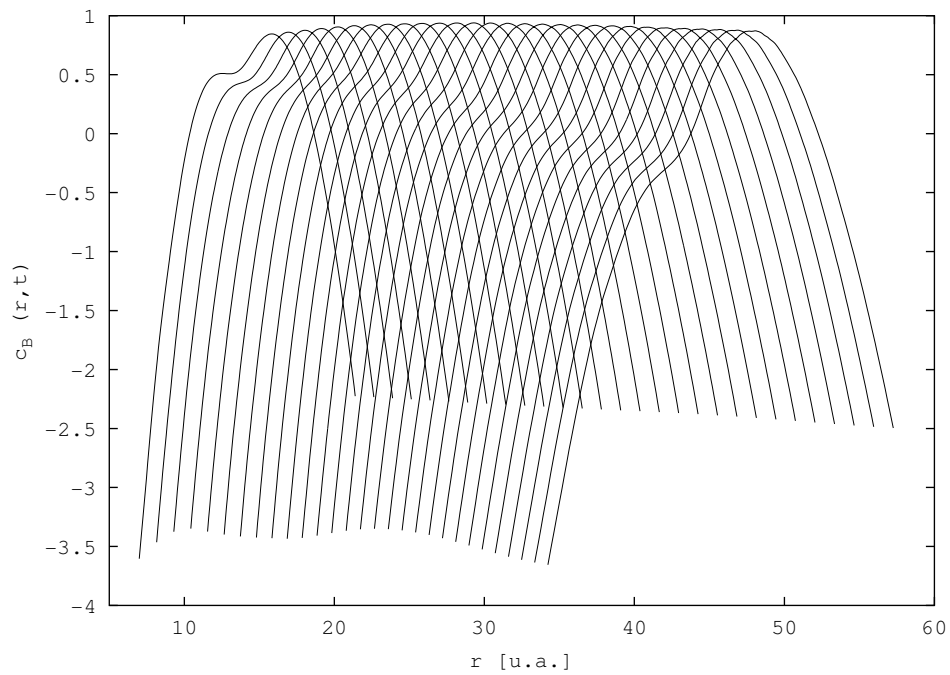


**Fig. 3.7 :** Impulsion  $p_B(r, t)$  de 37 à 150 fs, avec un pas de temps de 4 fs.

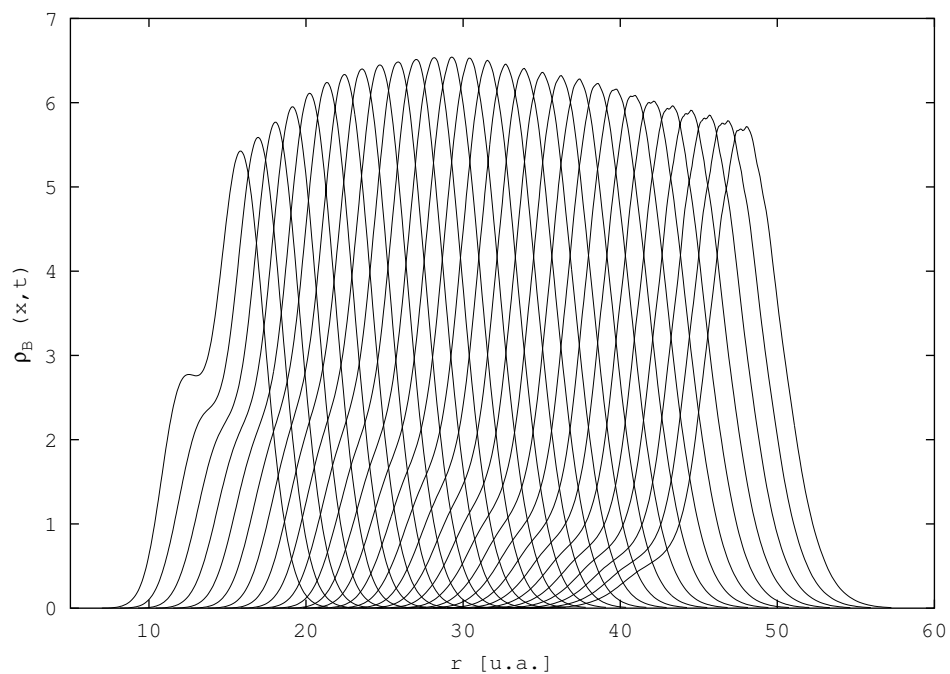
dues à la propagation) de se produire. Or, une fois produites, le seul moyen de les éliminer est de prendre des paramètres MWLS plus durs. Ceci montre bien la difficulté du choix des paramètres, et l'importance de savoir identifier les variations réelles des variations numériques dans les quantités que nous calculons. Après de multiples essais de paramètres nous avons utilisé dans notre calcul des paramètres assez mous afin de privilégier une bonne définition du maximum, laissant ainsi de petites oscillations non physiques se produire. Ces petites oscillations sont visibles sur la figure 3.7, à droite du maximum, et augmentent au cours du temps.

La figure 3.8 montre l'amplitude  $c_B$ , et la figure 3.9 la densité  $\rho_B = e^{2c_B}$  correspondante en fonction du temps, de 37 fs à 150 fs. Deux lignes sont séparées par 4 fs. La variation de  $c_B$  et donc de  $\rho_B$  au cours du temps est due à deux termes (éq. 3.2.7) : le premier est proportionnel au gradient de l'impulsion  $p_B$  (figure 3.7), et le second au couplage  $\lambda_{BB'}$  (éq. 3.2.10) avec l'état B'. Nous constatons que  $c_B$  a une forme plus douce que  $\rho_B$ , ce qui a entre autres justifié de la propager. En effet, si  $\rho_B$  a une forme gaussienne,  $c_B$  est quadratique et l'utilisation de la méthode MWLS (base de polynômes) pour calculer les dérivées et effectuer l'interpolation de  $c_B$  sur la grille  $G_{B'}$  est plus aisée. Au temps long, il y a de petites oscillations d'origine numérique de  $c_B$  au niveau de son maximum. Ces oscillations sont plus visibles sur la densité (figure 3.9). Elle sont liées à celles déjà évoquées de l'impulsion  $p_B$ . Au temps long, correspondant à une distance  $r > 30$  u.a., le couplage  $\lambda_{BB'}$  est nul. La figure 3.10 montre  $p_B$ ,  $c_B$  et  $\rho_B$ , pour  $t = 150$  fs. Sur cette figure, l'influence de l'impulsion sur l'amplitude est clairement identifiable, et c'est le maximum que nous avons évoqué plus haut qui est responsable de la variation de l'aile gauche de l'amplitude. Les petites oscillations numériques à droite du maximum sur  $p_B$  sont responsables de celles au niveau du maximum de  $c_B$ . En fait, tant que le couplage est non nul,  $c_B$  intervient dans l'équation pour  $S_B$  par l'intermédiaire de  $Q_{BB'}$  (éq. 3.2.9) et donc dans  $p_B$ . Ceci montre le lien étroit qui existe entre les erreurs numériques de chacune des quantités que nous calculons. Des petites erreurs dans l'impulsion se traduisent par des erreurs dans l'amplitude, qui à leur tour en génèrent dans l'impulsion.

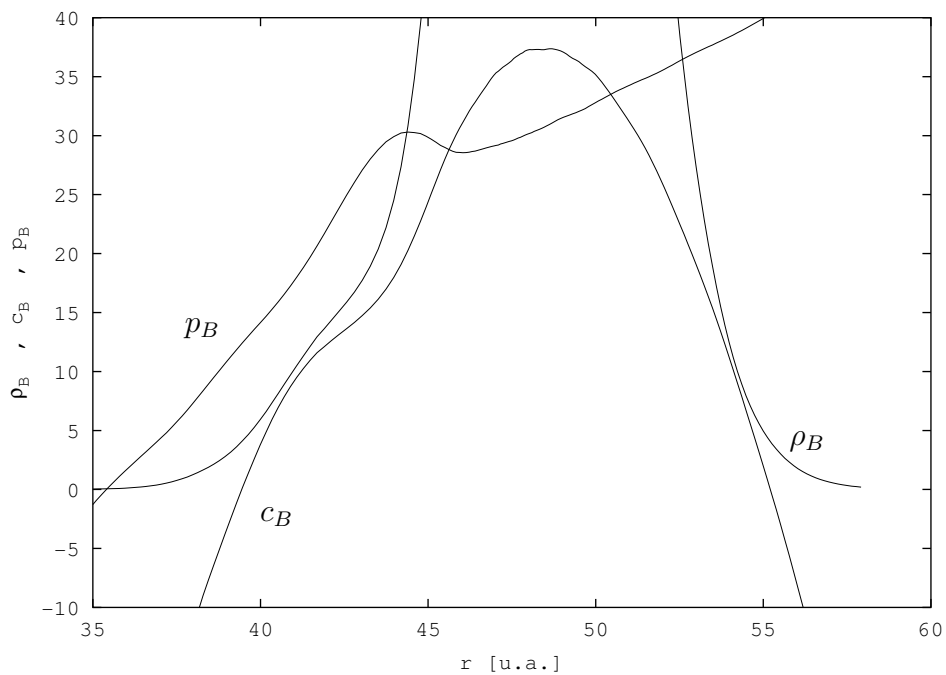
La figure 3.11 montre le potentiel quantique  $Q_{BB}$  associé à l'état B à  $t = 50$  fs. Sa forme reste globalement la même tout au long du calcul. Il est proportionnel aux dérivées première et seconde de  $c_B$  par rapport à la distance internucléaire  $r$  (éq. 3.2.9). Loin dans les ailes de l'amplitude, où  $c_B$  est quasiment quadratique, le potentiel quantique l'est aussi. En revanche, la présence dans l'aile gauche de  $c_B$  de la variation de courbure, puis de celle associée au maximum d'amplitude, se traduisent par un potentiel quantique à double maximum. De plus, nous constatons sur la figure 3.7, que le gradient de  $p_B$  change de signe lors du passage par son maximum. Or un gradient positif se traduit par une diminution de l'amplitude, et inversement. Ainsi, les trajectoires situées au niveau du maximum de  $p_B$ , ce qui correspond au premier maximum de  $Q_{BB}$ , vont plus vite que celle situées juste après, et l'amplitude associée aux premières diminue, alors que celle des secondes augmente. Ainsi, la variation de courbure de  $c_B$  tend à disparaître au cours du temps, ce qui est bien ce que nous observons sur la figure 3.8.



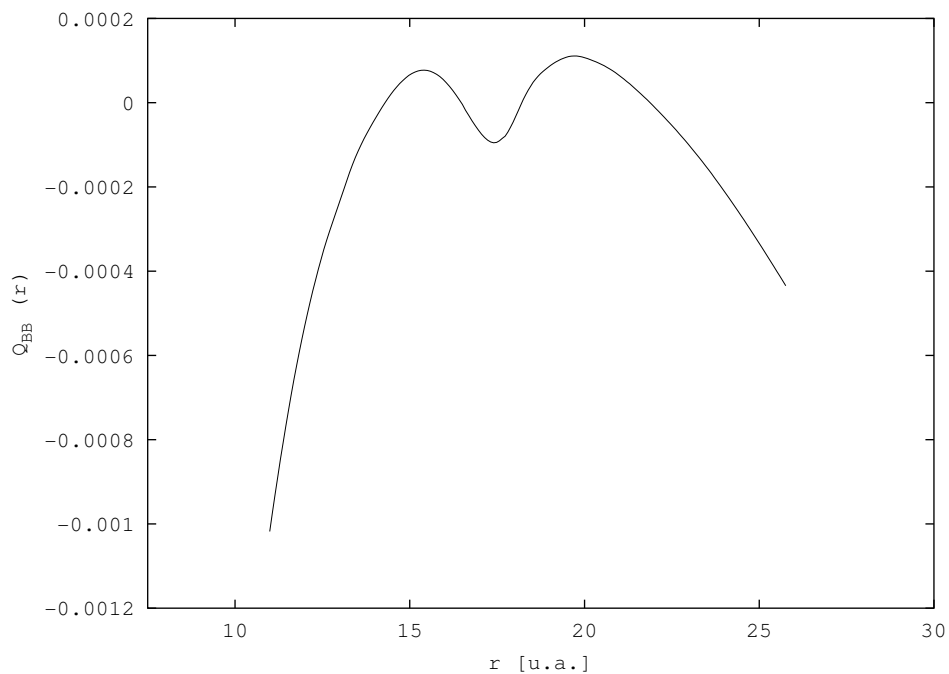
**Fig. 3.8 :** Amplitude de probabilité  $c_B(r, t)$  de 37 à 150 fs, avec un pas de temps de 4 fs.



**Fig. 3.9 :** Densité de probabilité  $\rho_B(r, t)$  de 37 à 150 fs, avec un pas de temps de 4 fs.



**Fig. 3.10 :** Comparaison entre  $c_B(r)$ ,  $\rho_B(r)$  et  $p_B(r)$  de l'état B à  $t = 150$  fs (unité arbitraire).



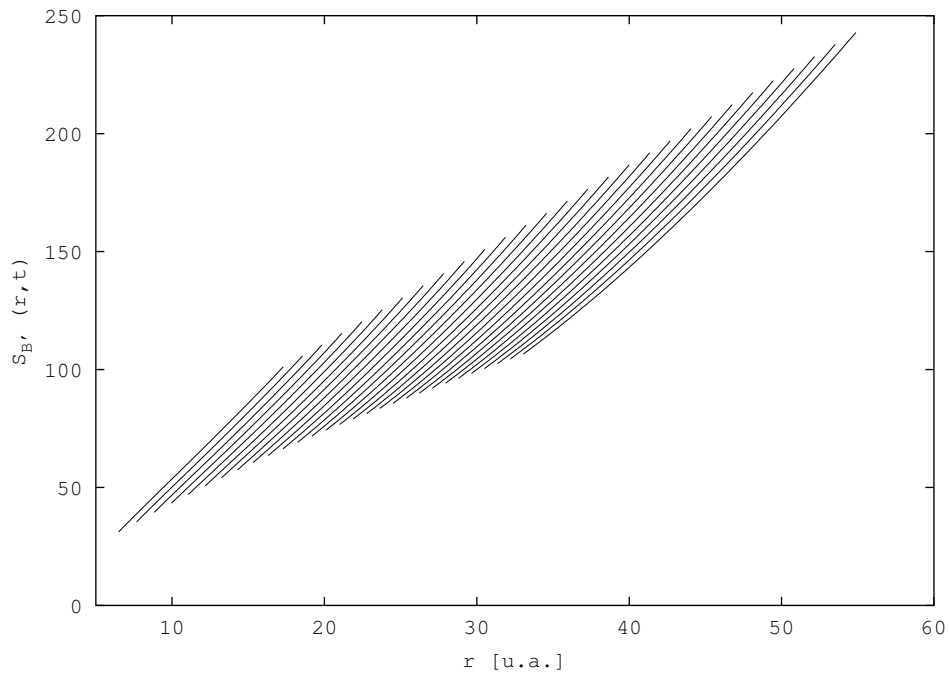
**Fig. 3.11 :** Potentiel quantique  $Q_{BB'}(r)$  de l'état B à  $t = 50$  fs.

Pour l'état B', nous pouvons aussi tracer les mêmes courbes. La figure 3.12 montre la phase  $S_{B'}$  du paquet d'ondes évoluant sur l'état B' en fonction du temps, de 37 fs à 150 fs. Deux lignes sont séparées par 4 fs. La figure 3.13 montre l'impulsion  $p_{B'}$ , et les figures 3.14 et 3.15 respectivement l'amplitude  $c_{B'}$  et la densité  $\rho_{B'}$ . Le paquet d'ondes sur l'état B' est moins structuré que celui évoluant sur l'état B. Nous présentons ici ces courbes par souci de complétude, car l'étude des fonctions que nous calculons pour l'état B est bien plus riche et a été présenté plus haut. Nous constatons cependant sur la figure 3.14 que le maximum de l'amplitude  $c_{B'}$  se situe au niveau de la variation de courbure de l'aile gauche de l'amplitude  $c_B$ . Cette variation de courbure est due au transfert de population entre les états B et B'. En revanche, nous ne voyons pas d'influence du transfert de population entre les états B et B' sur l'amplitude  $c_{B'}$ . Ceci est dû au fait que la densité associée à l'état B' est beaucoup plus importante que celle associée à l'état B (il y a un facteur 5 entre les valeurs des maxima de densité), comme cela se voit sur la figure 3.16. Le transfert de population lié au couplage potentiel a déjà lieu pendant la durée de l'impulsion ; ainsi les paquets d'ondes initiaux pour le calcul QTM (correspondant à  $t = 37$  fs) présentent cette structure, qui ne fait alors qu'évoluer dans le temps.

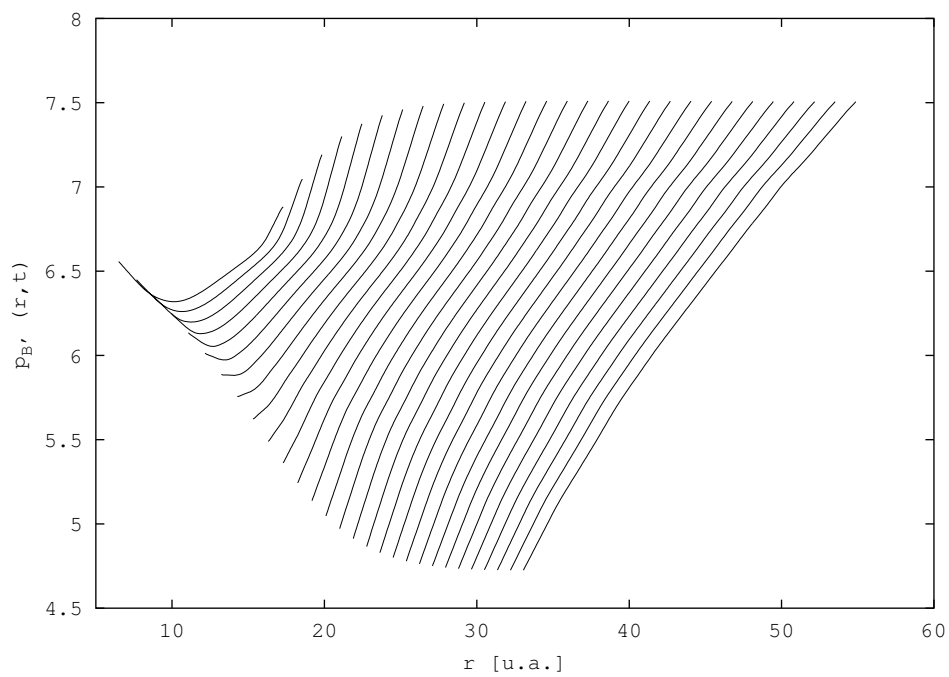
Comparons maintenant les paquets d'ondes finals ( $t = 150$  fs) obtenus par la méthode grille fixe - grille mobile avec ceux obtenus par le calcul de référence. La figure 3.16 représente les densités des états B et B', obtenues par la méthode grille fixe - grille mobile (lignes continues et en tirets longs) et le calcul de référence (lignes en tirets courts et en pointillés). Nous constatons un bon accord global et nous retrouvons les petites oscillations numériques du maximum de densité pour l'état B.

La figure 3.17 présente quant à elle la partie réelle du paquet d'ondes final de l'état B. Les symboles correspondent au résultat avec la méthode grille fixe - grille mobile, et la ligne le résultat du calcul de référence. Pour tous les points de grille, l'accord avec le calcul de référence est très bon. Nous constatons cependant qu'il manque des points de grille (trajectoires quantiques) à gauche et à droite du paquet d'ondes. Le fait qu'il manque des points à gauche est gênant, parce que nous avons négligé une partie du couplage. Nous avons fait cela sciemment pour la raison suivante : comme nous l'avons dit plus haut, la phase pour la partie du paquet d'ondes qui possède une énergie voisine du seuil de dissociation est très structurée, à cause de la présence d'une partie liée, même de très faible densité. Pour des raisons numériques, nous ne voulons pas tenir compte de ces variations, ce qui impose l'origine de la grille. Nous avons essayé de prendre une origine de grille plus à gauche, mais nous nous sommes heurtés à des difficultés numériques rendant le calcul instable. C'est pourquoi nous avons artificiellement négligé le couplage à l'extrémité gauche des paquets d'ondes, simplement en ne mettant pas de points. Cela va avoir des conséquences sur les probabilités de photodissociation. Pour les points situés à droite du paquet d'ondes, ce problème est moins important parce que le couplage est plus faible. En fait, des calculs avec plus de points de grille nous ont montré que l'influence du manque de points à droite est négligeable, et cela pour plusieurs raisons : tout d'abord, ils sont dans la région où le couplage est le plus faible ; de plus, ils correspondent aux hautes énergies spatiales ; or la présence des petites oscillations numériques dans la densité correspondent aussi à des hautes fréquences. Ainsi, avoir plus de points à droite ne va pas avoir beaucoup

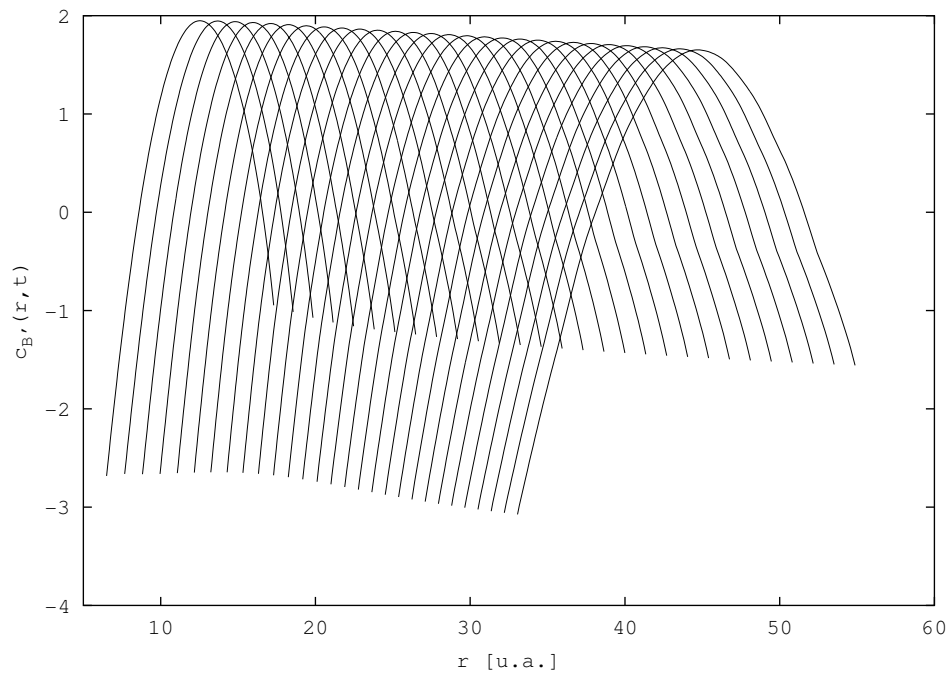




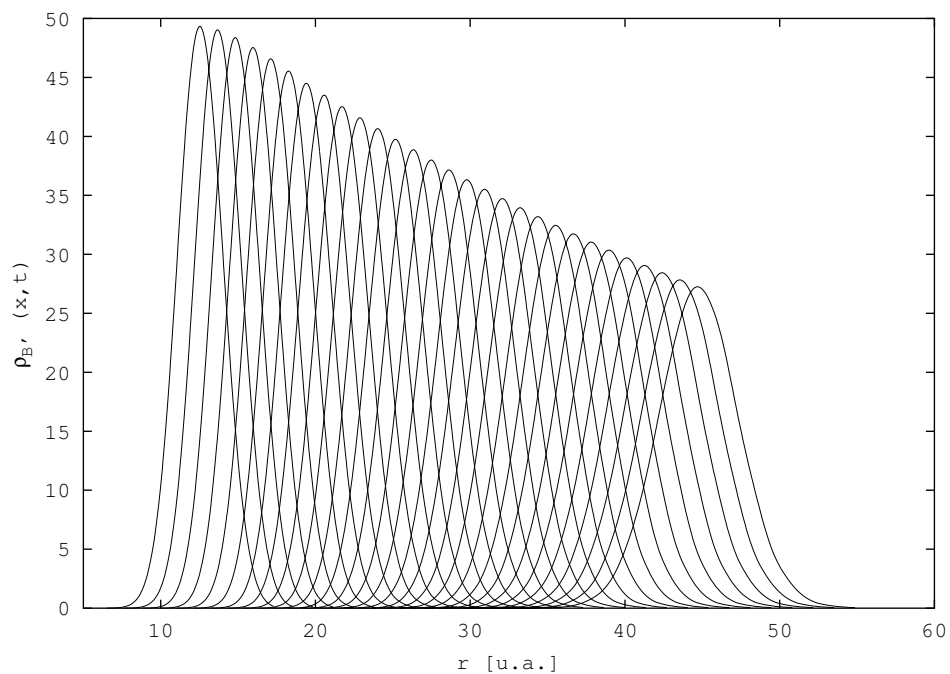
**Fig. 3.12 :** Phase  $S_{B'}(r, t)$  de 37 à 150 fs, avec un pas de temps de 4 fs.



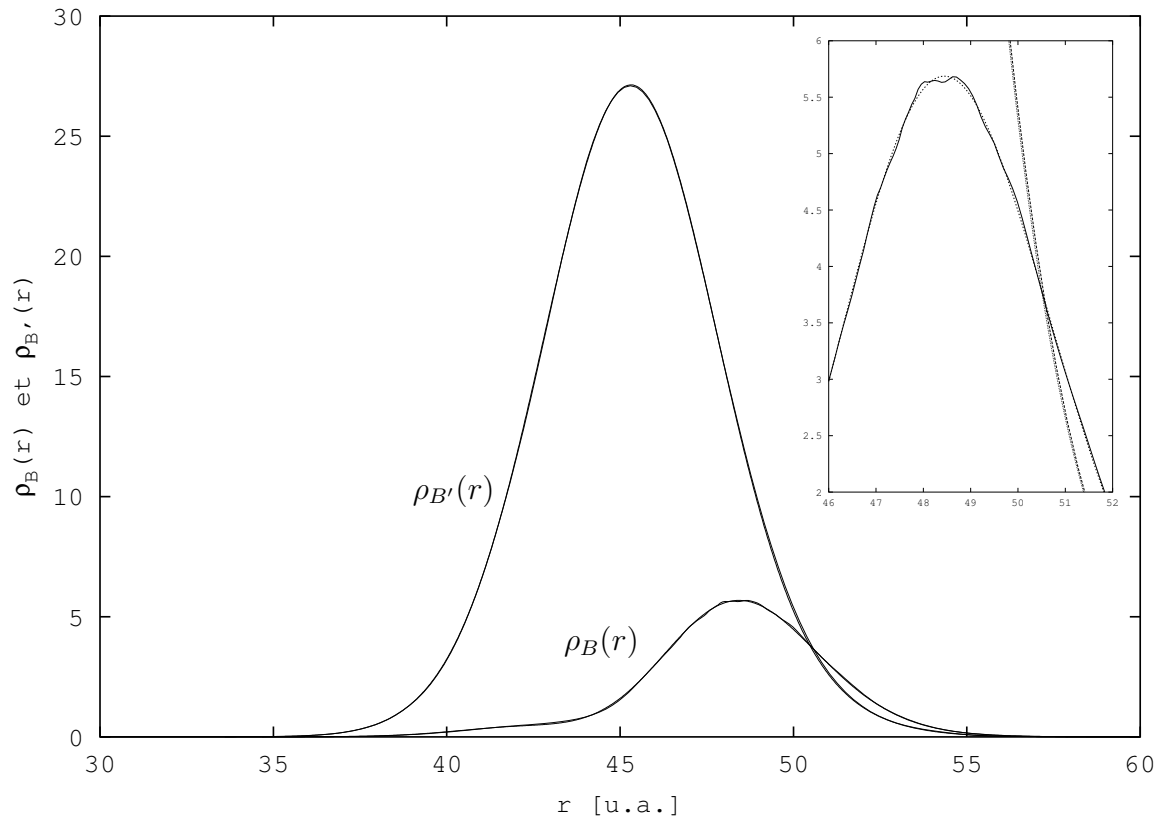
**Fig. 3.13 :** Impulsion  $p_{B'}(r, t)$  de 37 à 150 fs, avec un pas de temps de 4 fs.



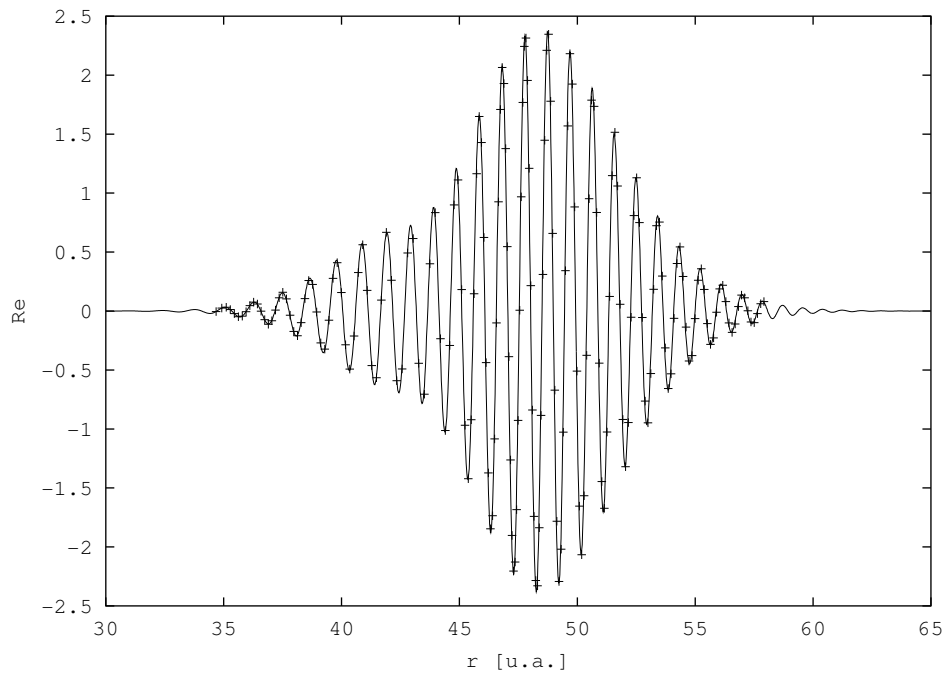
**Fig. 3.14 :** Amplitude de probabilité  $c_{B'}(r, t)$  de 37 à 150 fs, avec un pas de temps de 4 fs.



**Fig. 3.15 :** Densité de probabilité  $\rho_{B'}(r, t)$  de 37 à 150 fs, avec un pas de temps de 4 fs.



**Fig. 3.16 :** Densités de probabilité finales  $\rho_B(r)$  et  $\rho_{B'}(r)$ , obtenues par le calcul hydrodynamique (lignes continues et en tirets longs) et le calcul de référence (lignes en tirets courts et en pointillés).



**Fig. 3.17 :** Partie réelle du paquet d'ondes final de l'état B. Les symboles sont le résultat du calcul hydrodynamique, et la courbe continue celui du calcul de référence.

d'influence, par rapport à l'existence des oscillations numériques. En revanche, pour obtenir des résultats finals et calculer les probabilités de photodissociation, nous interpolons ces résultats afin d'avoir suffisamment de points dans les ailes. Nous faisons cela pour pouvoir correctement effectuer l'intégration que nécessite la projection sur les ondes planes.

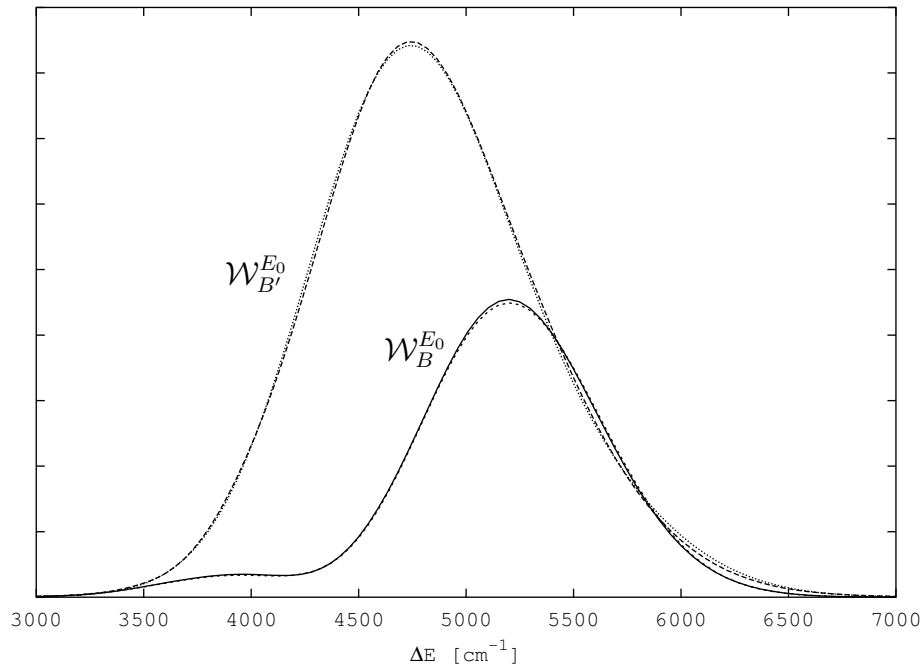
Afin d'éviter le problème lié à l'absence de points dans l'aile gauche du paquet d'ondes, nous aurions pu utiliser un filtre spectral plus étroit en énergie, limitant encore plus l'influence de la partie liée. Faire cela implique, dans le domaine temporel, l'utilisation d'une impulsion plus longue, augmentant ainsi la durée du calcul sur grille fixe au détriment de celui sur grille mobile. En fait, afin d'éviter les problèmes dus aux états liés, le calcul sur grille fixe aurait amené les paquets d'ondes dans la zone asymptotique, rendant l'utilisation de la méthode QTM de peu d'intérêt dans ce calcul sur  $H_2$ . Nous aurions aussi pu utiliser une forme spectrale plus compliquée, coupant plus rapidement les basses énergies que les hautes. En faisant cela, nous aurions rendu les paquets d'ondes à leur tour plus compliqués, menant à un calcul avec QTM potentiellement plus délicat. Nous ne l'avons donc pas fait ici. Nous avons donc choisi un compromis entre durée de l'impulsion et propagation par la méthode QTM. Finalement, nous verrons plus bas que mises à part les erreurs attendues aux basses et hautes énergies les résultats sur les probabilités de photodissociation sont corrects.

Nous connaissons les paquets d'ondes asymptotiques dans la base  $\mathcal{B}_{r_x}$ . Après rotation, nous obtenons les paquets d'ondes dans la bonne base asymptotique  $\mathcal{B}_\infty$ , et nous pouvons en déduire les probabilités de photodissociation en fonction de l'énergie.

### 3.3.2 Probabilités de photodissociation

La figure 3.18 montre les probabilités de photodissociation filtrées des états B et B' en fonction de l'excès d'énergie  $\Delta E$  par rapport à l'énergie du seuil de dissociation. Avec notre choix d'origine des énergies,  $\Delta E = E$ . Les résultats que nous présentons ici ne dépendent que de la différence  $E - E_{seuil}$ ; ainsi, ils sont valables même si le choix de l'origine des énergies est différent (*i.e.*  $E_{seuil} \neq 0$ ). Les lignes continues et en tirets longs sont les résultats obtenus avec la méthode grille fixe - grille mobile, et les lignes en tirets courts et en pointillés ceux obtenus avec le calcul de référence. Les courbes du haut représentent la probabilité de dissociation dans le canal B', corrélée avec les fragments H(1s) et H(2s), et celles du bas la probabilité de dissociation dans le canal B, corrélée avec les fragments H(1s) et H(2p). Ces probabilités de photodissociation (éq. 3.2.25) sont obtenues en projetant le paquet d'ondes final du canal  $f$  sur des ondes planes. Il y a un bon accord entre les résultats des deux méthodes, cependant il y a un écart notamment entre les maxima. Ces différences sont liées aux erreurs numériques évoquées plus haut.

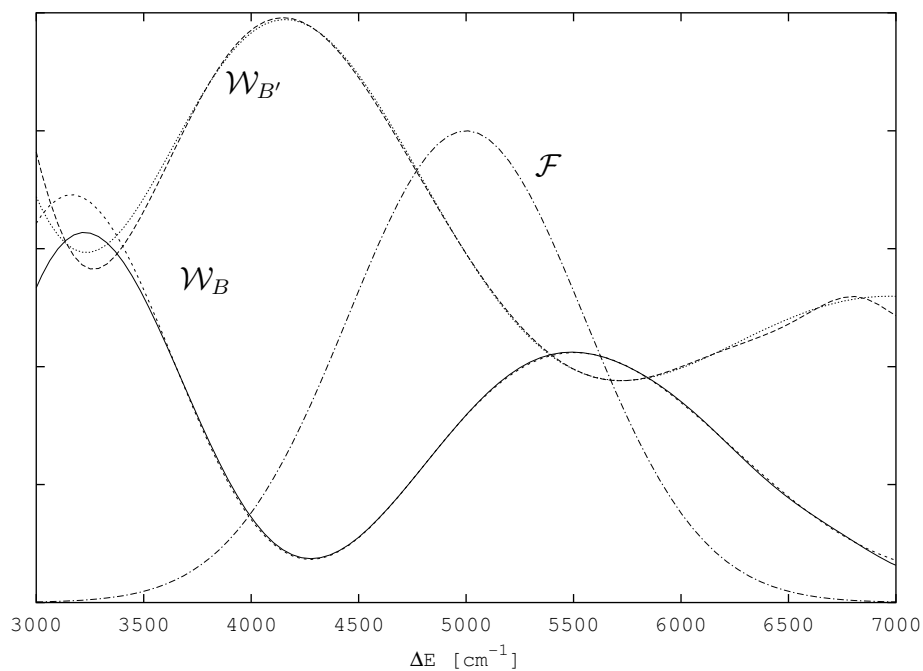
Les probabilités de photodissociation non filtrées (éq. 3.2.32) sont obtenues en divisant les probabilités de photodissociation filtrées par le module carré de filtre en énergie (éq. 3.2.53). Elles sont représentées sur la figure 3.19, avec le filtre en énergie. Comme pour la figure 3.18, les lignes continues et en tirets longs sont les résultats obtenus avec la méthode grille fixe - grille mobile, et les lignes en tirets courts et en pointillés ceux obtenus avec le calcul de référence. Les courbes du haut représentent la probabilité de dissociation dans le



**Fig. 3.18 :** Probabilités de photodissociation filtrées  $\mathcal{W}_{B'}^{E_0}(\Delta E)$  et  $\mathcal{W}_B^{E_0}(\Delta E)$  des états B et B', en fonction de l'écart d'énergie  $\Delta E$  par rapport à l'énergie du seuil de dissociation.

Les courbes continues et en tirets long sont les résultats du calcul hydrodynamique.

Les courbes en tirets courts et en pointillés sont les résultats du calcul de référence.



**Fig. 3.19 :** Probabilités de photodissociation  $\mathcal{W}_B(\Delta E)$  et  $\mathcal{W}_{B'}(\Delta E)$  des états B et B', en fonction de l'écart d'énergie  $\Delta E$  par rapport à l'énergie du seuil de dissociation, et le filtre d'énergie  $\mathcal{F}(\Delta E - \Delta E_0)$ .  $\Delta E_0 = 5000 \text{ cm}^{-1}$ . Les courbes continues et en tirets long sont les résultats du calcul hydrodynamique. Les courbes en tirets courts et en pointillés sont les résultats du calcul de référence.

canal B' et celles du bas la probabilité de dissociation dans le canal B. Le fait de diviser par le filtre, qui prend des valeurs faibles dans les basses et hautes énergies, augmente l'erreur liée à la taille des grilles évoquée plus haut, ainsi que celle liée aux petites oscillations numériques, ce qui se voit clairement sur la figure 3.19. Ces oscillations d'origine numérique apparaissent parce que nous avons choisi de privilégier une bonne évaluation du maximum de l'impulsion  $p_B$ . C'est en effet ce maximum dans l'impulsion (et celui correspondant dans l'amplitude  $c_B$ ), issu du couplage entre les deux états, qui mène à la structure oscillante des probabilités de photodissociation.

Pour des énergies  $\Delta E$  comprises entre 4000 et 6000  $\text{cm}^{-1}$  il y a un bon accord entre les résultats des deux méthodes de calcul. Les erreurs liées à la propagation avec QTM interviennent aux basses et aux hautes énergies. Pour des énergies moyennes, ces erreurs n'ont pas (ou très peu) d'influence, donnant ce bon accord avec le calcul de référence pour les probabilités de photodissociation.

Les probabilités de photodissociation, comme nous l'avons indiqué dans l'introduction, présentent un caractère oscillatoire. Ceci est dû à la présence d'interférences entre deux chemins quantiques. Prenons par exemple le cas de l'état B. Le premier chemin consiste en un transfert de population de l'état fondamental vers l'état B, puis la dissociation. Le deuxième chemin consiste en un transfert de population vers l'état B', puis transition diabatique vers l'état B. L'amplitude de dissociation dans le canal B est donc la somme des amplitudes correspondant aux deux chemins. Comme la probabilité de dissociation dans le canal B est donnée par le carré de cette somme, il y a des interférences quantiques. Le même raisonnement s'applique au canal B'. Ces interférences donnent lieu aux oscillations des probabilités de dissociation en fonction de l'énergie, que nous observons sur la figure 3.19. Ces oscillations sont dites de Stückelberg [83], par analogie avec les collisions atome-atome. Les sections efficaces de photodissociations (éq. 3.2.14) seraient obtenues ici en multipliant les probabilités de photodissociation par l'énergie  $\hbar\omega$  de l'excitation lumineuse et une constante qui tient compte de la rotation. Cette approche dépendante du temps permet, en un seul calcul, d'avoir accès à la variation en énergie des probabilités de photodissociation. Ceci est à contraster avec les calculs à énergie donnée de l'approche indépendante du temps.

### 3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé une approche dépendante du temps pour calculer les probabilités de dissociations de la molécule  $\text{H}_2$  dans ces états B et B'. Ces probabilités de dissociation oscillent en fonction de l'énergie, à cause d'interférences entre deux chemins quantiques menant au même produit de dissociation  $\text{H}(1s) + \text{H}(2s)$  pour le canal B' et  $\text{H}(1s) + \text{H}(2p)$  pour le canal B. Cette approche utilise la propagation de paquets d'ondes dans les états excités jusqu'à la zone asymptotique, où il sont alors projetés sur des ondes planes représentant les fragments.

La méthode de propagation des paquets d'ondes que nous avons employée consiste en deux étapes. La première étape comprend un calcul sur une grille fixe pendant la durée finie de l'impulsion lumineuse qui transfère la population de l'état fondamental X vers les états

excités B et B'. Cette impulsion lumineuse agit comme un filtre en énergie, permettant de s'affranchir de la partie liée des paquets d'ondes. La méthode utilisée ici est FFT Split-Operator [73, 84, 74]. La deuxième étape comprend la propagation des paquets d'ondes jusqu'à la zone asymptotique par un calcul sur des grilles mobiles avec la méthode QTM, introduite par Wyatt [19] et étendue à la propagation sur des surfaces couplées [38, 39]. Ces grilles sont constituées de trajectoires quantiques évoluant sur leur surface de potentiel respective. Cette étape commence à la fin de l'impulsion lumineuse. Cette méthode combine donc l'utilisation d'une grille fixe et de grilles mobiles. Elle est générale et peut s'appliquer à des cas de dissociation directe. Son principal avantage est d'éviter autant que possible les problèmes numériques liés aux deux méthodes.

Du point de vue du calcul sur une grille fixe, la propagation vers la zone asymptotique de paquets d'ondes peut nécessiter l'usage d'une grille de grande taille, augmentant le temps de calcul et la taille de l'espace mémoire nécessaire. L'utilisation de la méthode QTM pour propager les paquets d'ondes vers la zone asymptotique semble donc pertinente, puisqu'elle nécessite moins de points de grille. Du point de vue de la méthode QTM, il est très difficile de propager des paquets d'ondes dans des états liés. En effet, arrivés aux points de rebroussement, les paquets d'ondes oscillent beaucoup, rendant la méthode QTM très compliquée voire impossible à utiliser. Ainsi, l'introduction d'un filtre spectral (impulsion lumineuse) évite ces problèmes dus aux états liés. En revanche, pendant l'impulsion lumineuse, il y a des interférences optiques, qui vont poser des problèmes similaires à ceux dus aux états liés. Cependant, les interférences optiques ne durent que le temps de l'impulsion. Ainsi, nous utilisons une méthode sur grille fixe pour traiter la dynamique pendant la durée de l'impulsion.

L'application de cette méthode grille fixe-grille mobile donne de bons résultats pour le calcul des probabilités de photodissociation de  $H_2$  dans ces états B et B'. En revanche, la forme et la durée de l'impulsion que nous avons choisies impliquent un choix de grilles mobiles qui coupe artificiellement la partie du spectre d'énergie voisine du seuil de dissociation. Nous savons où se situent les erreurs que cela induit. Ainsi, les probabilités de photodissociation pour des énergies comprises entre 4000 et 6000  $\text{cm}^{-1}$ , c'est-à-dire dans le domaine spectral correspondant à peu près à la largeur à mi-hauteur du filtre, sont très bien reproduites ; par contre les résultats se dégradent lentement vers les basses et hautes énergies, dégradation encore augmentée par la division par le filtre. Nous obtenons donc de bons résultats, mais dans un domaine spectral donné.

Ainsi, nous avons effectué un calcul de quantité mesurable expérimentalement en utilisant la méthode QTM comme une partie d'une méthode qui combine grille fixe et grille mobile.

## Chapitre 4

# MÉTHODE MIXTE CLASSIQUE / QUANTIQUE

### 4.1 Introduction

Un des défis les plus importants en dynamique moléculaire ainsi qu'en physique ou chimie de la matière condensée, est de modéliser des processus qui impliquent de nombreux degrés de liberté dont certains doivent être traités avec la mécanique quantique. Outre le transfert de charge dans des molécules polyatomiques isolées, les systèmes concernés incluent les liquides, interfaces et systèmes biologiques, la redistribution d'énergie intramoléculaire, la fragmentation unimoléculaire, ainsi que les interactions entre molécules et surfaces [1].

Cependant, il n'est pas possible aujourd'hui d'effectuer un traitement quantique exact de problèmes multidimensionnels anharmoniques et de grande amplitude. C'est pourquoi, il est important d'avoir des méthodes mixtes classique / quantique, où seuls les degrés de liberté essentiels sont traités avec la mécanique quantique, et les autres avec la mécanique classique. De plus, il n'est souvent pas suffisant d'inclure les effets des degrés de liberté classiques sur les degrés de liberté quantiques, comme cela est fait par exemple avec des techniques de bain thermique. Il faut aussi tenir compte de la réaction en retour ("back-reaction") qu'implique l'évolution du sous-système quantique sur les degrés de liberté classiques.

Il existe deux méthodes mixtes classique / quantique qui sont très utilisées : la méthode de champ moyen, appelée aussi méthode d'Ehrenfest [59, 60, 61, 62, 63, 64, 65], et la méthode de sauts de surfaces [66]. Ces méthodes ont prouvé leur efficacité dans de nombreuses applications. La méthode d'Ehrenfest, basée sur la limite classique de la méthode TDSCF (Time Dependent Self Consistent Field) [102, 103, 104], utilise comme potentiel pour les variables classiques le potentiel moyenné sur la fonction d'onde du sous-système quantique. Dans la méthode de sauts de surfaces, les variables classiques évoluent sous l'action d'une force issue d'un seul état quantique, avec la possibilité d'effectuer des transitions vers d'autres états.

Dans ce chapitre, nous proposons une nouvelle méthode mixte classique / quantique, basée sur l'utilisation de trajectoires quantiques, que nous avons nommée MQCB pour *Mixed Quantum / Classical Bohmian trajectories*. Dans cette méthode, la fonction d'onde du sous-espace quantique est utilisée pour définir des trajectoires quantiques associées à ce



sous-espace. Ces trajectoires entrent dans les équations d'évolution des variables classiques de la manière suivante : le potentiel que subit une trajectoire classique est pris au point donné par la position de la trajectoire quantique. Cette méthode n'utilise pas de potentiel moyen, contrairement à la méthode d'Ehrenfest, et ne nécessite pas de décomposition sur une base, contrairement à la méthode de sauts de surfaces.

Nous commencerons ce chapitre en établissant les équations de la méthode MQCB et donnerons ses principales caractéristiques ; puis nous illustrerons cette méthode avec deux applications simples à deux dimensions : la première application concerne deux oscillateurs couplés et n'implique que des états liés [105] ; la seconde concerne un modèle de collision atome-surface, dans laquelle il y a à la fois des états liés et des états du *continuum* [106]. Pour chacun de ces exemples, les résultats des méthodes d'Ehrenfest et/ou de sauts de surfaces seront aussi présentés, avec ceux de calculs exacts servant de référence. Ainsi, la comparaison des résultats de la nouvelle méthode MQCB avec les résultats exacts et ceux issus des autres méthodes mixtes nous permettra de dégager ses principaux avantages ou inconvénients.

## 4.2 La méthode MQCB

Dans cette partie nous allons décrire la nouvelle méthode des trajectoires mixtes classique / quantique que nous avons développée. L'idée directrice est assez simple : nous savons que nous pouvons faire de la mécanique quantique à l'aide de trajectoires (cf. chapitre 2 et 3) et bien évidemment de la mécanique classique. Nous avons donc un même objet, les trajectoires, capable de décrire ces deux théories. L'objectif est de voir s'il est possible de combiner des trajectoires classiques avec des trajectoires quantiques, pour décrire de manière approchée la dynamique d'un système *a priori* trop complexe pour être entièrement décrit par la mécanique quantique. Pour établir nos équations du mouvement, nous allons tout d'abord réécrire les équations exactes dans un cas à plusieurs degrés de liberté. C'est en effet à partir de ces équations que notre méthode sera établie. Ensuite, nous expliciterons les termes qui doivent être négligés pour construire un système auto-cohérent d'équations mixtes classique / quantique. Enfin, nous dégagerons les principales propriétés de cette méthode.

### 4.2.1 Equations du mouvement

#### Equations exactes à plusieurs dimensions

Toutes les remarques faites au chapitre 2 restent valables ici. Nous allons expliciter les équations dans un cas à deux dimensions, futur point de départ de la méthode mixte. Considérons un paquet d'ondes initial à deux dimensions  $\psi_0(x, X)$ , propagé suivant l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, X, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + V(x, X, t) \right) \psi(x, X, t). \quad (4.2.1)$$

Considérer un cas bi-dimensionnel n'est pas une restriction car  $x$  et  $X$  peuvent être vues comme des variables collectives.  $x$  va dans les sections suivantes représenter les degrés de liberté quantiques, alors que  $X$  représentera les degrés de liberté classiques. Pour l'instant, toutes deux sont quantiques. En écrivant la fonction d'onde  $\psi(x, X, t) = A(x, X, t) \exp(iS(x, X, t)/\hbar)$ , avec  $A$  et  $S$  réelles, l'équation de Schrödinger (4.2.1) peut se réécrire sous forme d'une équation de continuité,

$$\frac{\partial A^2}{\partial t} + \left( \frac{1}{m} \frac{\partial S}{\partial x} \right) \frac{\partial A^2}{\partial x} + \left( \frac{1}{M} \frac{\partial S}{\partial X} \right) \frac{\partial A^2}{\partial X} = -A^2 \left( \frac{1}{m} \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} + \frac{1}{M} \frac{\partial^2 S}{\partial X^2} \right), \quad (4.2.2)$$

et d'une équation de Hamilton-Jacobi quantique,

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m} \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2M} \left( \frac{\partial S}{\partial X} \right)^2 + V(x, X, t) + Q(x, X, t) = 0, \quad (4.2.3)$$

où le potentiel quantique  $Q(x, X, t)$  s'écrit :

$$Q(x, X, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{A} \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{A} \frac{\partial^2 A}{\partial X^2}. \quad (4.2.4)$$

Nous avons, comme dans le cas à une dimension, une équation de Hamilton-Jacobi, qui diffère de celle utilisée en mécanique classique uniquement par la présence du potentiel quantique. Le potentiel quantique est additif : chaque degré de liberté y contribue par un terme qui s'ajoute aux autres. En revanche,  $A$  est une fonction de toutes les variables  $x, X$  et donc chaque terme du potentiel quantique l'est également. Comme dans le cas à une dimension, nous pouvons définir des trajectoires  $(\mathbf{x}(t), \mathbf{X}(t))$  et les moments conjugués, donnés par les dérivées de  $S(x, X, t)$  (cf. chapitre 2) :

$$\mathbf{p} = m\dot{\mathbf{x}} = \left. \frac{\partial S}{\partial x} \right|_{x=\mathbf{x}(t), X=\mathbf{X}(t)}, \quad (4.2.5)$$

$$\mathbf{P} = M\dot{\mathbf{X}} = \left. \frac{\partial S}{\partial X} \right|_{x=\mathbf{x}(t), X=\mathbf{X}(t)}. \quad (4.2.6)$$

Afin d'obtenir un système fermé d'équations, nous prenons le gradient de (éq. 4.2.3) et obtenons un ensemble d'équations couplées pour  $\partial S/\partial x$  et  $\partial S/\partial X$  :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right) + \left( \frac{1}{m} \frac{\partial S}{\partial x} \right) \left( \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right) + \left( \frac{1}{M} \frac{\partial S}{\partial X} \right) \left( \frac{\partial^2 S}{\partial x \partial X} \right) = -\frac{\partial}{\partial x} (V + Q), \quad (4.2.7)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial S}{\partial X} \right) + \left( \frac{1}{M} \frac{\partial S}{\partial X} \right) \left( \frac{\partial^2 S}{\partial X^2} \right) + \left( \frac{1}{m} \frac{\partial S}{\partial x} \right) \left( \frac{\partial^2 S}{\partial X \partial x} \right) = -\frac{\partial}{\partial X} (V + Q). \quad (4.2.8)$$

Les membres de gauche des deux équations ci-dessus ont la forme de dérivées eulériennes (cf. chapitre 2), et là encore le mouvement du paquet d'ondes peut être interprété comme un problème hydrodynamique. En utilisant les définitions (éq. 4.2.5) et (éq. 4.2.6), les équations (4.2.7) et (4.2.8) se réécrivent :

$$\dot{\mathbf{p}} = - \frac{1}{m} \frac{\partial(V+Q)}{\partial x} \Big|_{x=\mathbf{x}(t), X=\mathbf{X}(t)}, \quad (4.2.9)$$

$$\dot{\mathbf{P}} = - \frac{1}{M} \frac{\partial(V+Q)}{\partial X} \Big|_{x=\mathbf{x}(t), X=\mathbf{X}(t)}. \quad (4.2.10)$$

Comme dans le cas à d'une seule particule présenté au chapitre 2, un ensemble de trajectoires  $(\mathbf{x}(t), \mathbf{X}(t))$  initialement distribuées suivant  $P$  telle que

$$P([x, x + dx]; [X, X + dX]) = |\psi_0(x, X)|^2 dx dX, \quad (4.2.11)$$

et propagées suivant les équations (4.2.9) et (4.2.10) représenteront toujours quel que soit  $t$  la distribution de probabilité donnée par la fonction d'onde [70].

La formulation de Bohm en présence de plusieurs degrés de liberté nous permet là encore de définir des trajectoires évoluant dans l'espace réel, et dont l'évolution temporelle de chacune des composantes est régie par une équation de type Hamilton-Jacobi avec un potentiel quantique additionnel. Le "rôle" de ce potentiel est le même qu'à une dimension, et peut être vu comme un potentiel d'information. A l'instar des forces classiques  $\partial V/\partial x$  ou  $\partial V/\partial x$ , les forces quantiques dépendent de tous les degrés de liberté du système. Calculer  $Q$  suppose de connaître  $A$  et donc la distribution de probabilité associée à  $\psi$ . Dans des systèmes à grand nombre de degrés de liberté, comme ceux mentionnés dans l'introduction, connaître la fonction d'onde totale du système est actuellement impossible.

Le couplage entre les différents degrés de liberté se fait à la fois par le potentiel classique et par le potentiel quantique. Pour chacun des degrés, c'est la trajectoire en pleine dimension qu'il faut connaître, dont la vitesse intervient dans la dérivée eulerienne. Le fait que chaque degré de liberté entre dans l'équation des autres sous forme de trajectoires est le point qui nous intéresse particulièrement. Nous voulons conserver un tel couplage dans la méthode mixte classique / quantique.

### Cas d'un problème séparable

Supposons le cas d'un système séparable, qui ne présente pas un intérêt physique important mais va nous permettre d'illustrer ce que nous voulons faire par la suite. Nos équations mixtes classique / quantique pourront être vues comme une extension aux cas non séparables des équations présentées ci-dessous.

Si le problème est séparable, nous avons  $V(x, X, t) = V_x(x, t) + V_X(X, t)$  et donc  $\psi(x, X, t) = \psi_x(x, t)\psi_X(X, t)$ . Par suite  $A(x, X, t) = A_x(x, t)A_X(X, t)$ ,  $S(x, X, t) = S_x(x, t) + S_X(X, t)$  et  $Q(x, X, t) = Q_x(x, t) + Q_X(X, t)$  quelque soit  $t$ . Nous pouvons diviser l'espace total en autant de sous-espaces associés à chacun des degrés de liberté. La composante  $\mathbf{x}_i$  de la trajectoire  $i$  n'est pas couplée à la composante  $\mathbf{X}_j$ , quelque soit  $j$ , mais est couplée à toutes les composantes  $\mathbf{x}_j$  quel que soit  $j$  différent de  $i$ , à travers le potentiel quantique du sous-espace.

Il est alors aisé de supprimer le potentiel quantique  $Q_X(X, t)$  afin d'obtenir des trajectoires classiques suivant  $X$  et de conserver des trajectoires quantiques suivant  $x$ . Nous

aurons alors construit un schéma dynamique mixte, dont les équations qui en régissent l'évolution sont les suivantes :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_x(x, t) = - \left( \frac{\hbar^2}{2m} + V_x(x, t) \right) \psi_x(x, t), \quad (4.2.12)$$

$$\dot{\mathbf{p}} = - \frac{1}{m} \frac{\partial(V_x + Q_x)}{\partial x} \Big|_{x=\mathbf{x}(t)}, \quad (4.2.13)$$

$$\dot{\mathbf{P}} = - \frac{1}{M} \frac{\partial(V_X)}{\partial X} \Big|_{X=\mathbf{X}(t)}, \quad (4.2.14)$$

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{p}/m, \quad (4.2.15)$$

$$\dot{\mathbf{X}} = \mathbf{P}/M. \quad (4.2.16)$$

Cependant, les problèmes physiques ne sont en général pas séparables, et tous les degrés de liberté sont couplés. Le principal problème est de savoir comment coupler les degrés de liberté classiques et quantiques. Notre objectif est d'arriver à négliger le potentiel quantique suivant  $X$ , afin de rendre les trajectoires associées à cette dimension classiques. Nous voulons donc que nos équations mixtes soient exactement celles ci-dessus, si le problème est séparable. Nous constatons d'emblée que la propagation de trajectoires suivant  $x$  devient inutile ici, puisque nous connaissons  $\psi_x$  et que les équations (4.2.14) et (4.2.16) pour les trajectoires classiques n'en dépendent pas. En fait, les équations (4.2.12), (4.2.14) et (4.2.16) sont complètement équivalentes à celles obtenues par la méthode d'Ehrenfest [59, 65] dans un cas séparable. Dans le cas non séparable, les trajectoires  $\mathbf{x}(t)$  auront un rôle prépondérant dans le couplage avec les degrés de liberté classiques.

### Equations mixtes classique / quantique

Insistons sur le fait que les équations mixtes sont établies à partir des équations exactes de la mécanique quantique, et qu'aucun postulat supplémentaire n'est utile au départ. Pour établir nos équations mixtes, nous partons de l'équation de Schrödinger (4.2.1), qui décrit la dynamique exacte du système, et aboutissons aux équations couplées (4.2.7), (4.2.8) et (4.2.2) qui lui sont équivalentes. A partir de ce point, nous allons faire une approximation, qui se traduira par la suppression de deux termes dans les équations mentionnées ci-dessus. Nous négligeons les dérivées seconde de  $A$  et  $S$  par rapport à  $X$ . Cela élimine deux termes :

$$\frac{1}{M} \frac{\partial^2 S}{\partial X^2} \text{ dans (4.2.2) et } - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{A} \frac{\partial^2 A}{\partial X^2} \text{ dans (4.2.4)}. \quad (4.2.17)$$

Le premier terme est négligé dans l'équation de continuité (4.2.2). Si nous nommons

$$v_x(x, X, t) = \frac{1}{m} \frac{\partial S}{\partial x} \text{ et } v_X(x, X, t) = \frac{1}{M} \frac{\partial S}{\partial X} \quad (4.2.18)$$

les champs de vitesses, et en définissant  $d/dt = \partial/\partial t + v_x \partial/\partial x + v_X \partial/\partial X$ , nous pouvons réécrire (4.2.2) comme :

$$\frac{dA^2}{dt} = -A^2 \left( \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_X}{\partial X} \right). \quad (4.2.19)$$

Le terme négligé quant à lui s'écrit :

$$\frac{1}{M} \frac{\partial^2 S}{\partial X^2} = \frac{\partial v_X}{\partial X}. \quad (4.2.20)$$

Nous avons donc négligé le gradient par rapport à  $X$  de la vitesse suivant  $X$ . Cela suppose que cette vitesse varie peu -ou pas- suivant  $X$ . Ce terme apparaît en fait deux fois dans les équations du mouvement exactes présentées plus haut : une fois dans l'équation de continuité (4.2.2), et une fois lorsque nous prenons la dérivée de l'équation d'Hamilton-Jacobi par rapport à  $X$ , (éq. 4.2.8). Dans ce second cas, il vient du terme d'énergie cinétique suivant  $X$ ,  $\frac{1}{2M} \left( \frac{\partial S}{\partial X} \right)^2$ , et est en fait inhérent à la dérivée eulerienne. Pour cette raison, nous ne l'enlèverons pas des équations, même si nous le supposons petit. Il réapparaîtra naturellement dans les équations mixtes.

Le deuxième terme est négligé dans l'équation du potentiel quantique  $Q$  (éq. 4.2.4) . Il rend compte des variations de la forme de l'amplitude suivant  $X$ . Ce terme ne dépend pas, comme le potentiel quantique, de la valeur de l'amplitude. Si l'amplitude varie lentement suivant  $X$ , négliger ce terme peut être une bonne approximation.

Ces deux termes rendent donc compte des variations de la vitesse et de la forme de la fonction d'onde suivant  $X$ , et ce à un temps donné. Ils renseignent sur la dispersion de la fonction d'onde. Dans le cas d'un paquet d'ondes gaussien à deux dimensions, négliger ces termes revient à négliger la dispersion dans la direction  $X$ . Dans la limite où la masse  $M$  devient grande, - ce qui est communément accepté comme étant une des limites classiques possibles -, le paquet d'ondes a un comportement classique et ne montre plus de dispersion dans la direction  $X$ . Négliger ces termes devient ainsi une bonne approximation de la dynamique exacte du système. Pour cette raison,  $X$  sera maintenant considérée comme une variable classique.

Il est important de noter que les approximations faites ici ne peuvent pas l'être à partir de l'équation de Schrödinger initiale, mais uniquement sur les équations pour l'amplitude et la phase. Ceci met en avant l'utilité de formulations concurrentes, qui donnent le même résultat exact final mais avec des étapes intermédiaires différentes, permettant alors diverses approximations.

En négligeant ces deux termes nous obtenons les équations suivantes à partir de (éq. 4.2.2) :

$$\frac{\partial \tilde{A}^2}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \tilde{A}^2 \frac{1}{m} \frac{\partial \tilde{S}}{\partial x} \right) + \frac{1}{M} \frac{\partial \tilde{S}}{\partial X} \frac{\partial \tilde{A}^2}{\partial X} = 0, \quad (4.2.21)$$

et de (éq. 4.2.7) et (éq. 4.2.8) :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial x} \right) + \left( \frac{1}{m} \frac{\partial \tilde{S}}{\partial x} \right) \left( \frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial x^2} \right) + \left( \frac{1}{M} \frac{\partial \tilde{S}}{\partial X} \right) \left( \frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial x \partial X} \right) = -\frac{\partial}{\partial x} (V + \tilde{Q}), \quad (4.2.22)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial X} \right) + \left( \frac{1}{M} \frac{\partial \tilde{S}}{\partial X} \right) \left( \frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial X^2} \right) + \left( \frac{1}{m} \frac{\partial \tilde{S}}{\partial x} \right) \left( \frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial X \partial x} \right) = -\frac{\partial}{\partial X} (V + \tilde{Q}) \quad (4.2.23)$$

avec

$$\tilde{Q}(x, X, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\tilde{A}} \frac{\partial^2 \tilde{A}}{\partial x^2}. \quad (4.2.24)$$

Les lettres tildées renvoient au fait que nous avons maintenant des quantités approximées, à distinguer des lettres non tildées qui renvoient aux fonctions exactes. Notons que  $\tilde{A}$ ,  $\tilde{S}$ , et  $\tilde{Q}$  sont encore des fonctions de  $x, X, t$ . Suivant l'approche hydrodynamique, nous pouvons définir des trajectoires associées à ces équations :

$$\mathbf{p} = m\dot{\mathbf{x}} = \left. \frac{\partial \tilde{S}}{\partial x} \right|_{x=\mathbf{x}(t), X=\mathbf{X}(t)}, \quad (4.2.25)$$

$$\mathbf{P} = M\dot{\mathbf{X}} = \left. \frac{\partial \tilde{S}}{\partial X} \right|_{x=\mathbf{x}(t), X=\mathbf{X}(t)}. \quad (4.2.26)$$

L'étape suivante consiste à évaluer les équations (4.2.21) et (4.2.22) le long d'une trajectoire "classique", c'est-à-dire pour  $X = \mathbf{X}(t)$ . En utilisant (éq. 4.2.23), nous obtenons :

$$\frac{d\tilde{A}^2}{dt} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \tilde{A}^2 \frac{1}{m} \frac{\partial \tilde{S}}{\partial x} \right) = 0, \quad (4.2.27)$$

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial x} \right) + \left( \frac{1}{m} \frac{\partial \tilde{S}}{\partial x} \right) \left( \frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial x^2} \right) = 0, \quad (4.2.28)$$

avec  $d\tilde{f}/dt = \partial\tilde{f}/\partial t + \dot{\mathbf{X}} \cdot (\partial\tilde{f}/\partial X)_{X=\mathbf{X}(t)}$ . La dérivée eulerienne est uniquement évaluée suivant la trajectoire  $\mathbf{X}(t)$ , avec  $x$  encore une variable.

Les équations (4.2.27) et (4.2.28), obtenues à partir des équations en pleine dimension dans lesquelles nous avons négligé deux termes sont finalement rigoureusement équivalentes à un problème dans le sous-espace quantique  $x$  avec  $X$  un paramètre dépendant du temps. Ainsi, la fonction d'onde approchée définie par :

$$\tilde{\psi}(x, \mathbf{X}(t), t) = \tilde{A}(x, \mathbf{X}(t), t) \exp(i\tilde{S}(x, \mathbf{X}(t), t)/\hbar) \quad (4.2.29)$$

obéit à l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} \tilde{\psi}(x, \mathbf{X}(t), t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, \mathbf{X}(t), t) \right) \tilde{\psi}(x, \mathbf{X}(t), t). \quad (4.2.30)$$

Une équation pour le degré de liberté classique  $X$ , cohérente avec celle pour  $x$ , est obtenue en prenant la dérivée totale par rapport au temps de l'équation (4.2.23) :

$$\dot{\mathbf{P}} = -\left. \frac{1}{M} \frac{\partial (V(x, X) + \tilde{Q}(x, X))}{\partial X} \right|_{x=\mathbf{x}(t), X=\mathbf{X}(t)} \quad (4.2.31)$$

et

$$\dot{\mathbf{X}} = \frac{\mathbf{P}}{M}. \quad (4.2.32)$$

Ici,  $\dot{\mathbf{P}} = d\mathbf{P}/dt$ , avec  $d/dt = (\partial/\partial t + \dot{\mathbf{x}} \cdot \partial/\partial \mathbf{x} + \dot{\mathbf{X}} \cdot \partial/\partial X)_{x=\mathbf{x}(t), X=\mathbf{X}(t)}$ , qui est une dérivée totale le long de la trajectoire en pleine dimension  $(\mathbf{x}(t), \mathbf{X}(t))$ . C'est en ce sens que le terme  $\frac{1}{M} \frac{\partial^2 S}{\partial X^2}$  qui était dans (éq. 4.2.23) n'avait pas été supprimé, même s'il est considéré comme négligeable. En effet, il apparaît naturellement dans le terme  $\dot{\mathbf{X}} \cdot (\partial/\partial X)_{x=\mathbf{x}(t), X=\mathbf{X}(t)}$  de la dérivée totale. L'équation (4.2.31) n'est pas une équation de Newton parce qu'il reste le terme  $\partial\tilde{Q}/\partial X$ , présent par construction de la méthode. Cependant,  $\tilde{Q}(x, \mathbf{X}(t), t)$  ne dépend plus que paramétriquement de  $X$ , et évaluer sa dérivée par rapport à  $X$  ne peut se faire directement (il faut par exemple avoir décomposé la fonction d'onde totale  $\psi(x, X, t)$  sur une base, cf §4.3.1). La présence de ce terme additionnel par rapport à une équation de Newton rend compte d'une partie de la réaction du sous-espace classique au sous-espace quantique. Plus de détails le concernant seront donnés dans le §4.2.3, mais nous pouvons déjà dire qu'il sera le plus souvent négligé en raison de la difficulté de son évaluation.

L'équation (4.2.30) est la même que celle qui régit l'évolution temporelle dans le sous-espace quantique  $x$  donnée par la méthode d'Ehrenfest. En revanche, c'est la manière dont  $x$  agit sur le sous-espace classique qui est différente. En effet, dans la méthode d'Ehrenfest, les trajectoires classiques évoluent dans un potentiel moyenné sur  $x$ . Ici, il n'y a plus de moyenne, et c'est la position  $\mathbf{x}(t)$  qui entre à son tour comme paramètre pour l'évaluation du potentiel que ressent  $X$ . Cette position est donnée par la propagation de trajectoires quantiques associées à  $\tilde{\psi}(x, \mathbf{X}(t), t)$  suivant :

$$\dot{\mathbf{p}} = - \frac{1}{m} \frac{\partial(V(x, X) + \tilde{Q}(x, X))}{\partial x} \Big|_{x=\mathbf{x}(t), X=\mathbf{X}(t)}, \quad (4.2.33)$$

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{p}/m \quad (4.2.34)$$

ou encore par

$$\dot{\mathbf{x}} = \frac{\hbar}{m} \operatorname{Im} \left( \frac{1}{\tilde{\psi}(x, \mathbf{X}(t), t)} \frac{\partial \tilde{\psi}(x, \mathbf{X}(t), t)}{\partial x} \right)_{x=\mathbf{x}(t), X=\mathbf{X}(t)}. \quad (4.2.35)$$

Les équations (4.2.30), (4.2.31), (4.2.32) et (4.2.35) forment le schéma dynamique de la méthode des trajectoires mixtes classique/quantique (MQCB). Pour le construire, nous sommes partis des équations exactes pour l'amplitude et la phase de la fonction d'onde, puis nous avons négligé les termes qui rendent compte de la dispersion dans les dimensions que nous voulons "classiques". Cela conduit à une équation de Schrödinger pour le sous-espace quantique de laquelle nous déduisons des trajectoires quantiques. Ces dernières entrent dans les équations pour les trajectoires classiques comme paramètres. Les équations du mouvement, ainsi que le choix des conditions initiales sont résumés dans le §4.2.4. Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter les caractéristiques de cette méthode. Les exemples du §4.3 viendront les illustrer.

### 4.2.2 Conditions initiales et observables

Nous avons établi les quatre équations de la méthode MQCB, (4.2.30), (4.2.31), (4.2.32) et (4.2.35), à partir de l'équation de Schrödinger en pleine dimension. Nous connaissons donc le schéma dynamique de notre méthode. Nous allons maintenant spécifier les conditions initiales ainsi que la manière de calculer les observables afin d'avoir une description complète de la méthode.

#### Conditions initiales

Comme nous l'avons explicité au chapitre 2, la définition des trajectoires s'accompagne de conditions initiales strictes, afin de reproduire la distribution de probabilité associée à  $\psi(x, X, t)$ . Il en est de même ici. Les positions et impulsions initiales des trajectoires mixtes classique/quantique sont données de manière unique par la fonction d'onde initiale  $\psi_0(x, X) = A_0(x, X) \exp(S_0(x, X)/\hbar)$ . Cette dernière est donc supposée connue. Une fois cette fonction d'onde connue, la théorie des trajectoires de Bohm nous impose les conditions initiales suivantes (cf. §2.1.3) :

- les positions  $(\mathbf{x}(0), \mathbf{X}(0))$  sont choisies telles que leur distribution  $P$  reproduise  $|\psi_0(x, X)|^2$ , ce que nous pouvons écrire

$$P([x, x + dx]; [X, X + dX]) = |\psi_0(x, X)|^2 dx dX \quad (4.2.36)$$

- les impulsions initiales sont alors déterminées par

$$\mathbf{P} = \left. \frac{\partial S_0(x, X)}{\partial X} \right|_{x=\mathbf{x}(0), X=\mathbf{X}(0)} \quad (4.2.37)$$

$$\mathbf{p} = \left. \frac{\partial S_0(x, X)}{\partial x} \right|_{x=\mathbf{x}(0), X=\mathbf{X}(0)} \quad (4.2.38)$$

- les fonctions d'ondes initiales pour le sous-espace quantique sont telles que

$$\tilde{\psi}(x, \mathbf{X}(0), t = 0) = \psi_0(x, X)|_{X=\mathbf{X}(0)}. \quad (4.2.39)$$

Les équations du mouvement ont été déduites de celles en pleine dimension ; il en va de même des conditions initiales. Pour un problème donné, nous partons de la fonction d'onde totale du système à  $t = 0$  ; nous en déduisons la distribution des positions initiales  $(\mathbf{x}(0), \mathbf{X}(0))$ , les impulsions initiales et les fonctions d'ondes initiales  $\tilde{\psi}(x, \mathbf{X}(0), t = 0)$ . En fait, toutes les fonctions d'onde  $\tilde{\psi}(x, \mathbf{X}(0), t = 0)$  sont identiques à  $t=0$ , mais chacune d'elle va évoluer dans un potentiel  $V(x, \mathbf{X}(t))$  différent, à cause des positions différentes  $\mathbf{X}(t)$ . Nous ne progageons donc pas une seule fonction d'onde dans le sous-espace quantique mais un ensemble de fonctions d'onde. Pour résumer, nous avons un ensemble de trajectoires quantiques, associées une à une à une fonction d'onde dans le sous-espace quantique. Cette coexistence nous impose de définir clairement comment nous calculons les observables.



## Observables

Nous définissons les observables de la manière suivante :

$$\langle O \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \tilde{\psi}_i | O \left( x, \frac{\partial}{\partial x}, \mathbf{X}_i, \mathbf{P}_i \right) | \tilde{\psi}_i \rangle \quad (4.2.40)$$

où la somme se fait sur toutes les  $N$  fonctions d'onde, associées aux  $N$  trajectoires, où  $N$  est choisi tel que les résultats soient convergés. Cette définition des observables est identique à celle de la méthode d'Ehrenfest [59, 65]. Cependant, cette définition n'est ici qu'un choix. En effet, la présence simultanée de trajectoires quantiques associées à des fonctions d'ondes différentes rend la définition des observables équivoque : nous avons  $N$  trajectoires quantiques et  $N$  fonctions d'onde. A  $t = 0$  toutes les trajectoires  $\mathbf{x}_i(t)$   $i = 1, N$  sont associées à la même fonction d'onde, car  $\tilde{\psi}(x, \mathbf{X}(0), t = 0) = \psi_0(x, X)|_{X=\mathbf{X}(0)} = \tilde{\psi}_i(x, \mathbf{X}(0), t = 0)$   $i = 1, N$ . En revanche, dès que la propagation commence, chaque fonction d'onde va ressentir un potentiel différent, correspondant à chacune des trajectoires classiques  $\mathbf{X}_i(t)$   $i = 1, N$ , et donc se différencier. Par suite, chaque trajectoire quantique va ressentir un potentiel quantique  $\tilde{Q}_i$  différent, et enfin donner lieu à autant de potentiels différents pour chacune des trajectoires classiques.

A un temps  $\delta t$  après  $t = 0$ , chaque trajectoire quantique n'est associée qu'à une seule fonction d'onde et une seule trajectoire classique. Nous n'avons donc plus équivalence entre la distribution des trajectoires quantiques et celle donnée par les fonctions d'onde. Ainsi, nous pouvons définir les observables à partir des fonctions d'onde (éq. 4.2.40), ou à partir de la distribution de trajectoires. Pour toutes les applications que nous avons effectuées [105, 106, 107] les exemples en fin de chapitre et l'application traitée dans le chapitre 5, nous avons choisi la première possibilité. Les fonctions d'onde associées à chaque trajectoire quantique sont indispensables pour l'évaluation du potentiel quantique que ces dernières ressentent. En ce sens, ce sont elles qui contiennent le caractère quantique du sous-espace. Les trajectoires quantiques n'interviennent que dans le couplage avec les degrés de liberté classiques. Nous avons constaté lors de l'étude des deux systèmes modèles présentée plus bas (cf. §4.3) que ce choix de définition des observables est celui qui donne les meilleurs résultats.

Comme nous ne résolvons pas la dynamique exacte du système, les observables ne sont pas non plus exactes : elles diffèrent de celles obtenues par propagation en pleine dimension de l'équation de Schrödinger. En particulier, l'énergie totale du système n'est pas rigoureusement conservée dans notre méthode.

Dans cette partie, nous avons spécifié à la fois les conditions initiales et la manière de calculer des observables dans le cadre de notre méthode mixte. En y ajoutant les équations dynamiques du paragraphe précédent, nous avons donné tous les éléments permettant de résoudre un problème dynamique où l'on sépare degrés de liberté classiques et quantiques. Une discussion sur l'énergie et sur le terme  $\partial \tilde{Q}(x, \mathbf{X}(t))/\partial X$  présent dans l'éq. (4.2.31), ainsi que quelques autres remarques sont présentées au paragraphe suivant.

### 4.2.3 Quelques remarques

Dans ce paragraphe, nous ajoutons quelques remarques complémentaires. Nous verrons dans un premier temps s'il est possible de rééchantillonner les fonctions d'onde une fois la propagation commencée, et si les équations dynamiques sont réversibles dans le temps ; puis nous discuterons de l'énergie et du terme  $\partial\tilde{Q}(x, \mathbf{X}(t))/\partial X$  présent dans (éq. 4.2.31), qui comporte une dérivée par rapport à un paramètre que sont les trajectoires classiques.

(i) Nous avons différentes quantités nécessaires à notre schéma dynamique. Les trajectoires quantiques  $\mathbf{x}_i(t)$  et classiques  $\mathbf{X}_i(t)$ , les impulsions classiques  $\mathbf{P}_i(t)$  et les fonctions d'onde  $\tilde{\psi}(x, \mathbf{X}(t), t)$ . Pour plus de simplicité de notation, nous pouvons définir une quantité  $\Gamma(t)$ , qui rassemble toutes celles liées à la propagation d'une trajectoire mixte. Cette quantité est définie comme suit :

$$\Gamma(t) = (\tilde{\psi}(x, \mathbf{X}(t), t), \mathbf{x}(t), \mathbf{X}(t), \mathbf{P}(t)) \quad (4.2.41)$$

A chaque position initiale va être associé un vecteur  $\Gamma(t)$ . Supposons qu'il faille  $N$  trajectoires pour reproduire la distribution de probabilité initiale. Il faut alors propager  $N$  quantités  $\Gamma(t)$ . Chaque élément de  $\Gamma(t)$  ne peut être propagé sans les autres : ils sont indissociables. Comme il faut connaître la fonction d'onde en pleine dimension à  $t = 0$ , et que celle-ci n'est plus connue après, l'instant initial a un statut particulier. En effet, suspendre une propagation au temps  $t$  en ne conservant que les fonctions d'onde  $\tilde{\psi}(x, \mathbf{X}(t), t)$  sans les positions ou impulsions n'est pas possible : aucun rééchantillonnage n'est possible à un instant  $t'$  différent de 0, sauf si nous connaissons la fonction d'onde totale  $\psi(x, X, t')$ . Il faut connaître  $\Gamma(t)$  pour reprendre un calcul interrompu. Cela n'est pas surprenant. En effet, dans la méthode d'Ehrenfest [59, 65] par exemple, il ne suffit pas non plus de connaître la fonction d'onde associée au sous-espace quantique à l'instant  $t$ , mais aussi les positions classiques associées. C'est donc  $\Gamma(t)$  qui représente l'ensemble des quantités dont la propagation est indissociable.

La structure des équations MQCB nous assure la réversibilité dans le temps. Durant la propagation,  $\Gamma(0)$  évolue en  $\Gamma(t)$  et changer  $\partial/\partial t$  en  $-\partial/\partial t$  et  $\dot{\mathbf{X}}(t)$  en  $-\dot{\mathbf{X}}(t)$  nous fait revenir au même état initial  $\Gamma(0)$ .

Les équations MQCB, qui régissent l'évolution de  $\Gamma(t)$  ont une structure mathématique simple, et les conditions initiales sont données de manière univoque par la fonction d'onde initiale totale du système. Nous avons un objet qui combine trajectoires classiques, quantiques et fonctions d'onde. Les équations MQCB sont réversibles. Un rééchantillonnage à un instant quelconque différent de  $t = 0$  est impossible, sauf si la fonction d'onde totale est connue à cet instant. De plus, il n'est pas possible par la résolution des équations mixtes de construire la fonction d'onde totale du système à un temps quelconque. Donc, à moins de connaître cette fonction d'onde totale par un autre moyen que la résolution de nos équations, aucun rééchantillonnage n'est possible dans le contexte de notre méthode.

Il est important de noter que définir, à un instant  $t \neq 0$ , une fonction d'onde "moyenne", c'est-à-dire moyennée sur les trajectoires, n'a pas de sens dans le cadre strict de notre méthode. Cela pourrait être fait et constituerait éventuellement un *ansatz* pour une autre méthode à définir.

(ii) Peu après notre première publication sur la méthode MQCB [105], Prezhdo *et al.* ont publié un article [69] dans lequel ils arrivaient aux mêmes équations du mouvement, à la différence que le terme  $\partial\tilde{Q}(x, \mathbf{X}(t))/\partial X$  n'apparaissait pas dans l'équation du mouvement des trajectoires classiques (éq. 4.2.31). Dans la mesure où dans la pratique nous négligeons ce terme dans nos équations, elles sont identiques. Ils ont appliqué cette approche au même système modèle que celui présenté dans le §4.3.2. Prezhdo *et al.* n'ont pas utilisé la même approche que nous. Ils partent des équations de la méthode d'Ehrenfest, et supposent qu'il est possible de remplacer la moyenne sur la fonction d'onde du potentiel à chaque instant par une moyenne effectuée uniquement à la fin de la propagation. Ainsi, la force que ressent le degré de liberté classique n'est plus donnée par un potentiel moyen, mais calculée en un point, donné par une trajectoire quantique évoluant avec la fonction d'onde du sous-espace. Ils basent leur raisonnement sur l'utilisation du théorème d'Hellmann Feynman, qui garantirait ici la conservation de l'énergie. Après discussion avec ces auteurs, il apparaît que l'énergie n'est pas conservée, comme nous nous y attendions puisqu'elle ne l'est pas dans le cadre de notre méthode.

La manière dont nous établissons les équations mixtes diffère en plusieurs points de celle de Prezhdo *et al.*. Premièrement, elle est rigoureuse en ce sens que nous partons de l'équation de Schrödinger en pleine dimension et que nous savons exactement quels termes négliger. Deuxièmement, le terme  $\partial\tilde{Q}(x, \mathbf{X}(t))/\partial X$  est présent dans l'équation du mouvement des trajectoires classiques (éq. 4.2.31). Dans la pratique, nous le négligeons le plus souvent, à cause de la difficulté numérique de son évaluation (dépendance paramétrique en  $X$ ), mais il est présent dans les équations mixtes. Son influence sur la dynamique sera examinée avec l'exemple du §4.3.1. La présence de ce terme ne garantit cependant pas la conservation de l'énergie. Dans la première application numérique (cf. §4.3.1) nous avons effectué des calculs qui tiennent compte de ce terme et d'autres qui n'en tiennent pas compte. Dans aucun des deux cas l'énergie totale du système n'est conservée. Ce terme, qui tient compte d'une partie de la réaction des variables classiques à la dynamique des variables quantiques ne semble pas jouer un rôle déterminant dans ce cas (cf. §4.3.1). Troisièmement, la manière dont nous établissons les équations mixtes donne de manière univoque la définition des conditions initiales (cf. §4.2.2) à partir de la fonction d'onde initiale totale du système supposée connue.

Une question qui reste encore sans réponse pour l'instant est de savoir s'il est possible d'imposer la conservation de l'énergie. *A priori*, cela devrait être possible, mais il y a une difficulté : l'énergie n'est pas conservée le long des trajectoires quantiques exactes (en pleine dimension) (cf. chapitre 2). Ainsi, imposer la conservation de l'énergie le long de chaque trajectoire mixte n'apparaît pas comme une bonne solution. En fait, en écrivant l'énergie totale comme dans la méthode d'Ehrenfest [65], et en imposant la conservation de l'énergie le long de chaque trajectoire mixte, nous ne ferions qu'ajouter à la force quantique un terme qui est exactement la différence entre cette force et la force moyenne de la méthode d'Ehrenfest. Nous retrouverions donc les résultats de cette méthode. Pour imposer la conservation de l'énergie de manière adéquate, il faut l'imposer sur l'ensemble des trajectoires, et non sur chacune d'elle individuellement. Des travaux dans cette direction ont déjà été entrepris et nécessitent d'être approfondis dans le futur.

### 4.2.4 Résumé des équations MQCB

Nous allons ici résumer les équations de notre méthode MQCB, puis les conditions initiales qu'elles imposent, et enfin notre choix dans la définition des observables.

Nous partons de la fonction d'onde totale en pleine dimension (ici seulement deux), qui est solution de l'équation de Schrödinger (4.2.42) :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, X, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + V(x, X, t) \right) \psi(x, X, t). \quad (4.2.42)$$

En écrivant  $\psi(x, X, t) = A(x, X, t) \exp(iS(x, X, t)/\hbar)$ , avec  $A$  et  $S$  réels, et en négligeant les termes suivants,

$$\frac{1}{M} \frac{\partial^2 S}{\partial X^2} \text{ dans (4.2.2) et } -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{A} \frac{\partial^2 A}{\partial X^2} \text{ dans (q.4.2.4)} \quad (4.2.43)$$

qui décrivent la dispersion dans le degré de liberté  $X$ , nous sommes ramenés, sans autre approximation, au système d'équations mixte classique/quantique suivant (cf. §4.2.1) :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \tilde{\psi}(x, \mathbf{X}(t), t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, \mathbf{X}(t), t) \right) \tilde{\psi}(x, \mathbf{X}(t), t). \quad (4.2.44)$$

$$\dot{\mathbf{P}} = -\frac{1}{M} \frac{\partial(V(x, X) + \tilde{Q}(x, X))}{\partial X} \Big|_{x=\mathbf{x}(t), X=\mathbf{X}(t)} \quad (4.2.45)$$

$$\dot{\mathbf{X}} = \frac{\mathbf{P}}{M} \quad (4.2.46)$$

$$\dot{\mathbf{p}} = -\frac{1}{m} \frac{\partial(V(x, X) + \tilde{Q}(x, X))}{\partial x} \Big|_{x=\mathbf{x}(t), X=\mathbf{X}(t)} \quad (4.2.47)$$

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{p}/m \quad (4.2.48)$$

où  $\dot{\mathbf{x}}$  peut aussi s'écrire directement à l'aide de la fonction d'onde  $\tilde{\psi}(x, \mathbf{X}(t), t)$

$$\dot{\mathbf{x}} = \frac{\hbar}{m} \operatorname{Im} \left( \frac{1}{\tilde{\psi}(x, \mathbf{X}(t), t)} \frac{\partial \tilde{\psi}(x, \mathbf{X}(t), t)}{\partial x} \right) \Big|_{x=\mathbf{x}(t), X=\mathbf{X}(t)} \quad (4.2.49)$$

avec

$$\tilde{Q}(x, \mathbf{X}(t), t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\tilde{A}(x, \mathbf{X}(t), t)} \frac{\partial^2 \tilde{A}(x, \mathbf{X}(t), t)}{\partial x^2} \quad (4.2.50)$$

où  $\tilde{A}(x, \mathbf{X}(t), t) = |\tilde{\psi}(x, \mathbf{X}(t), t)|$ .

Les équations (4.2.44) à (4.2.49) forment le schéma dynamique de notre méthode. Notez que les équations (4.2.47) et (4.2.48) d'une part et (4.2.49) d'autre part sont redondantes. Dans la pratique, la force quantique présente dans l'équation pour le degré de liberté classique (éq. 4.2.45) sera le plus souvent négligée en raison de la difficulté que constitue en

général son évaluation. Son influence sur la dynamique sera étudiée au §4.3.1, dans le cadre de l'exemple de deux oscillateurs couplés.

Soit  $\psi_0(x, X) = A_0(x, X) \exp(S_0(x, X)/\hbar)$  la fonction d'onde initiale totale supposée connue. L'établissement de nos équations impose pour  $x(0)$ ,  $X(0)$ ,  $p(0)$  et  $P(0)$  les conditions suivantes (cf. §4.2.2) :

- les positions initiales  $(\mathbf{x}(0), \mathbf{X}(0))$  sont choisies telles que leur distribution  $P$  reproduise  $|\psi_0(x, X)|^2$
- les impulsions initiales sont alors données par

$$\mathbf{P}(0) = \left. \frac{\partial S_0(x, X)}{\partial X} \right|_{x=\mathbf{x}(0), X=\mathbf{X}(0)} \quad \text{et} \quad \mathbf{p}(0) = \left. \frac{\partial S_0(x, X)}{\partial x} \right|_{x=\mathbf{x}(0), X=\mathbf{X}(0)} \quad (4.2.51)$$

- et les fonctions d'onde initiales pour le sous-espace quantique  $x$  sont telles que

$$\tilde{\psi}(x, \mathbf{X}(0), t = 0) = \psi_0(x, X)|_{X=\mathbf{X}(0)} \quad (4.2.52)$$

Nous avons choisi, comme définition des observables (choix qui n'est pas unique, cf. §4.2.2), la relation suivante :

$$\langle O \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \tilde{\psi}_i | O \left( x, \frac{\partial}{\partial x}, \mathbf{X}_i, \mathbf{P}_i \right) | \tilde{\psi}_i \rangle \quad (4.2.53)$$

Nous venons de rappeler l'ensemble des éléments nécessaires à la résolution de la dynamique d'un système à plusieurs degrés de liberté par notre méthode des trajectoires mixtes classique / quantique. Nous présentons ci-dessous deux exemples qui illustrent le comportement de notre méthode.

### 4.3 Deux exemples illustratifs de la méthode MQCB

Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus sur deux systèmes modèles, afin d'illustrer notre méthode mixte. Ces exemples à seulement deux dimensions sont suffisamment simples pour permettre un calcul exact en pleine dimension servant de référence, et permettent aussi de comparer nos résultats avec ceux obtenus par d'autres méthodes mixtes classique/quantique déjà très largement utilisées : les méthodes d'Ehrenfest et de sauts de surfaces [66].

Le premier modèle, qui fut notre première application de la méthode, est composé de deux oscillateurs couplés. Il ne contient que des états liés et est identique à celui utilisé par Kohen *et al.* [108] pour une étude détaillée de la méthode de sauts de surfaces de Tully [66]. Le deuxième modèle rend compte de la collision d'une particule légère sur une autre plus lourde, cette dernière étant liée à une surface. Dans ce système, nous sommes en présence à la fois d'états liés et d'un *continuum* d'états. C'est un modèle employé par Sholl et Tully, lors de leur tentative d'inclusion d'un *continuum* d'état dans le formalisme de sauts de surfaces [109]. Nous disposerons donc des résultats exacts que nous aurons calculés et de ceux des méthodes d'Ehrenfest et sauts de surfaces pour ces deux modèles.

Les résultats obtenus par notre méthode ainsi que les renseignements qu'il fournissent sur son comportement sont détaillés ci-dessous.

### 4.3.1 Oscillateurs couplés : états liés

Pour illustrer notre méthode, nous avons tout d'abord effectué des calculs sur un modèle simple à deux dimensions qui consiste en une particule légère ( $m = 1$  u.a.) harmoniquement liée à une particule plus lourde ( $M = 10$  u.a.), qui est elle-même soumise à une force harmonique. Le potentiel s'écrit :

$$V(x, X) = \frac{1}{2}KX^2 + \frac{1}{2}k(x - X)^2 \quad (4.3.54)$$

avec  $K = 15$  et  $k = 5$  en unité atomique.

La fonction d'onde totale initiale a été choisie comme étant le produit de l'état fondamental vibrationnel pour le sous-espace quantique  $x$  et d'une gaussienne de largeur 0,15 u.a. centrée autour de -0,75 u.a. pour  $X$ . Comme l'exige notre méthode, les conditions initiales pour les trajectoires sont échantillonnées à partir de cette fonction d'onde totale à deux dimensions.

De manière générale, la propagation de la fonction d'onde quantique peut être traitée par n'importe quelle méthode capable de tenir compte d'une dépendance explicite en temps de l'Hamiltonien. Dans notre cas, cette dépendance s'exprime par la présence des trajectoires classiques  $\mathbf{X}(t)$  sous forme de paramètres. Tout au long de ce travail, nous avons utilisé la méthode FFT-Split-Operator [73, 84, 74]. En outre, nous avons besoin de calculer des dérivées de la fonction d'onde du sous-espace pour calculer le potentiel quantique  $\tilde{Q}$  (éq. 4.2.50) et propager les trajectoires. Ceci peut être fait par une méthode pseudo-spectrale qui calcule ces dérivées en utilisant des fonctions de base analytiques. Dans le cas présent, nous avons choisi de développer la fonction d'onde du sous-espace quantique sur une base adiabatique  $\phi_i(x; X)$ ,  $i = 0, 1, 2, \dots$ , avec les trajectoires quantiques (éq. 4.2.49), les couplages non-adiabatiques et le potentiel quantique  $\tilde{Q}$  (éq. 4.2.50) calculés analytiquement. Dans ce cas favorable (décomposition sur une base adiabatique), la propagation des coefficients et celle des trajectoires classiques  $\mathbf{X}(t)$  peuvent être combinées en un système d'équations différentielles du premier ordre, que nous résolvons à l'aide d'un algorithme de Runge-Kutta d'ordre 4.

Dans cet exemple, l'utilisation d'une base analytique pour décomposer la fonction d'onde permet aussi de calculer la force quantique  $\partial\tilde{Q}/\partial X$  qui agit sur la variable classique. Ce calcul est fait par différence finie. Cela ne donne pas de dérivées très précises, mais a l'avantage d'être peu coûteux du point de vue numérique. Cependant, le calcul de cette force est en général extrêmement lourd du fait de la dépendance paramétrique de  $\tilde{Q}$  par rapport à  $X$  (éq. 4.2.50).

Nous avons choisi qu'à  $t = 0$  toute la population se trouve dans le niveau fondamental de la base adiabatique  $\phi_0(x; X)$ . Ainsi le même modèle, avec les mêmes paramètres, la même fonction d'onde et les mêmes conditions initiales, a été utilisé par Kohen *et al.* [108]. Nos résultats seront donc directement comparables à ceux qu'ils ont obtenus avec les méthodes de sauts de surfaces et d'Ehrenfest.

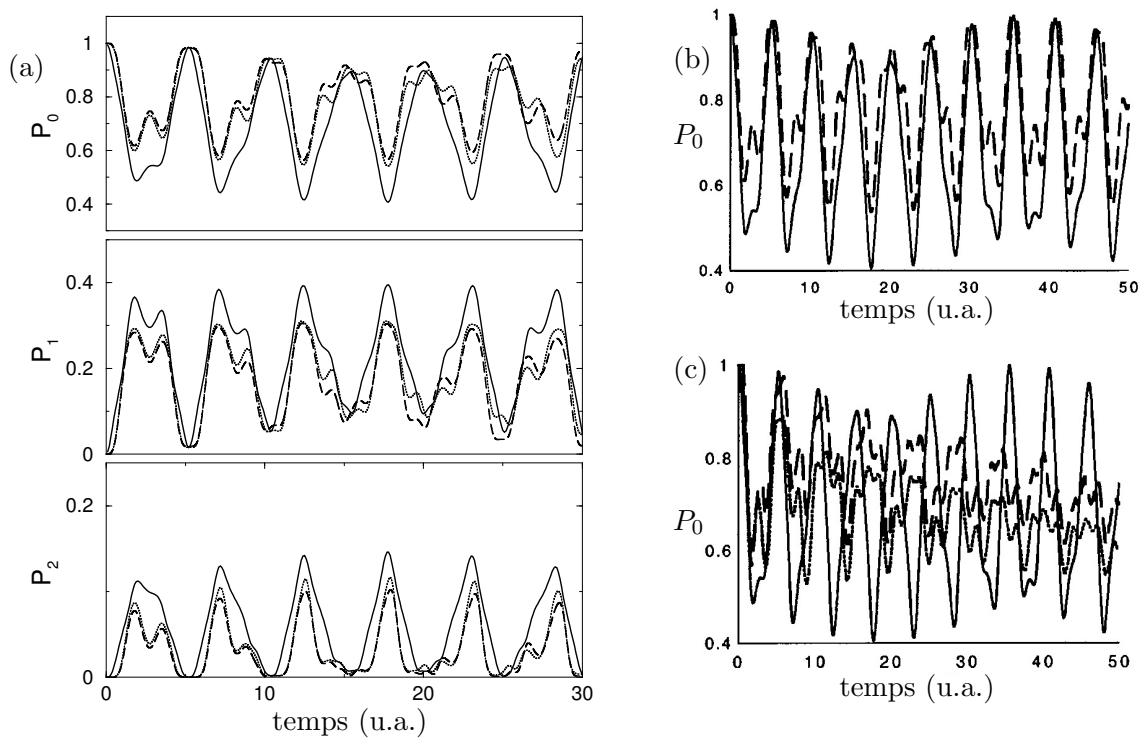
La population  $P_i(t)$  des états adiabatiques est donnée par :

$$P_i(t) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left| \langle \phi_i | \tilde{\psi}_k(t) \rangle \right|^2 \quad (4.3.55)$$

avec  $N$  le nombre de trajectoires classiques, quantiques et de fonctions d'onde du sous-espace  $x$  nécessaires à la convergence des résultats.

La figure 4.1(a) montre les résultats obtenus pour l'évolution temporelle de la population des trois premiers états adiabatiques. Dans ce calcul nous avons pris en compte les cinq premiers états. Même si les populations des deux derniers états sont très faibles, leur présence est indispensable pour comparer nos résultats aux résultats exacts, qui eux n'ont pas été obtenus par décomposition sur une base mais par propagation directe de la fonction d'onde totale en deux dimensions par FFT-Split-Operator [73, 84, 74]. Les populations exactes ont été obtenues par projection sur la base adiabatique. Nous avons obtenu un bon agrément entre les résultats exacts (lignes continues) et notre méthode. Les lignes en tirets sont nos résultats avec la méthode MQCB en incluant la force quantique agissant sur  $X$ , et celles en pointillés en négligeant ce terme dans l'équation (4.2.45). Les résultats de la méthode MQCB ont été obtenus avec seulement 50 trajectoires : Nous avons donc propagé 50 trajectoires classiques et quantiques et 50 fonctions d'ondes  $\tilde{\psi}(t)$  à une dimension. Dans ce cas, la propagation directe de la fonction d'onde totale en deux dimensions est plus rapide numériquement.

Comme le montre la figure 4.1(a), nous obtenons un bon accord entre les résultats exacts et les résultats MQCB, et cela jusqu'au moins 30 u.a. Après ce délai, la périodicité des oscillations commence à ne plus être bien reproduite. Nous constatons aussi que les transferts de populations sont sous-estimés par notre méthode, mais que la forme globale des oscillations est assez bien reproduite. Nous avons indiqué plus haut que dans ce cas où nous décomposons la fonction d'onde sur une base analytique, nous avons la possibilité d'évaluer la force quantique agissant sur  $X$ . En fait, ce terme ne joue pas un rôle important dans le cas présent et peut donc être négligé. Cependant, nous constatons qu'il induit un effet cumulatif, dans le sens où sa contribution augmente au fur et à mesure du temps, ce qui se voit surtout sur l'évolution de  $P_0(t)$ . Nous pouvons aussi comparer directement nos résultats avec ceux des figures 1(c) et 1(e) de Kohen *et al.* [108], que nous avons reproduites ici (figures 4.1(b) et 4.1(c)), puisque tous les paramètres du problème sont identiques. Ces auteurs ont trouvé que la méthode d'Ehrenfest donne de meilleurs résultats que celle de sauts de surfaces. Nos résultats sont quant à eux proches de ceux de la méthode d'Ehrenfest, et donc meilleurs que ceux de sauts de surfaces. Pour les détails concernant les différences entre les deux méthodes employées par Kohen *et al.*, nous renvoyons à leur publication [108]. Nous pouvons simplement dire que dans le cas où la fonction d'onde reste bien localisée dans l'espace, la méthode d'Ehrenfest donne en général de bons résultats, alors que pour ce modèle la méthode des sauts de surfaces ne reproduit pas bien les populations des différents niveaux (cf. figure 4.1(c)). En revanche, nous savons par ailleurs que lorsque la fonction d'onde est délocalisée, les sauts de surfaces, de par leur caractère local, tendent à mieux reproduire l'évolution des populations. Notre méthode donne donc des résultats comparables à ceux obtenus par champ moyen. Cela est justement dû au fait que la fonc-



**Fig. 4.1 :** (a) : Evolution temporelle de la population des trois premiers états adiabatiques. Les lignes continues sont les résultats exacts. Les lignes en tirets sont nos résultats avec la méthode MQCB en incluant la force quantique agissant sur  $X$ , et celles en pointillés en négligeant ce terme dans l'équation (4.2.45). (b) : Résultats obtenus par Kohen et Tully [108] pour la population de l'état fondamental avec la méthode d'Ehrenfest (ligne en tirets) et un calcul exact (ligne continue), en fonction du temps. (c) : Résultats obtenus par Kohen et Tully [108] pour la population de l'état fondamental avec la méthode de sauts de surfaces (lignes en tirets et en pointillés) et un calcul exact (ligne continue), en fonction du temps. Pour une description plus détaillée des différences entre les résultats de sauts de surfaces (lignes en tirets et lignes en pointillés), nous renvoyons à la publication de leurs auteurs.

tion d'onde reste bien localisée. En effet, dans ce cas, évaluer une force moyennée sur une fonction d'onde très localisée donnera un résultat équivalent à l'évaluation de cette force en un point appartenant à cette fonction d'onde. Ce point est donné, dans notre méthode, par la trajectoire quantique (éq. 4.2.49) associée à cette fonction d'onde.

Nous venons de voir avec ce premier système modèle que notre méthode donne d'aussi bons résultats que la méthode d'Ehrenfest et de meilleurs résultats que ceux de la méthode de sauts de surfaces. Dans ce cas de décomposition sur une base adiabatique, où nous avons pu calculer la force quantique sur  $X$ , nous avons vu qu'elle ne joue pas un rôle significatif, et peut donc être négligée (précisons cependant qu'il ne s'agit pas d'un résultat général). Nous avons déjà indiqué ci-dessus que la méthode d'Ehrenfest pourrait présenter certaines difficultés si la fonction d'onde est délocalisée [109]. Nous pouvons nous demander si notre méthode a aussi un tel comportement. De plus, la méthode de sauts de surfaces implique



de pouvoir définir des surfaces, et à ce titre est mal adaptée aux problèmes qui contiennent des *continua* d'états. Il est cependant à noter que durant ce travail de thèse, Sholl et Tully ont proposé ce qu'ils appellent la méthode de sauts de surfaces généralisée, qui permet d'inclure un *continuum* d'états [109]. C'est le système modèle qu'ils ont utilisé dans cette publication que nous allons utiliser à notre tour dans la partie suivante.

### 4.3.2 Collision atome-surface : états liés et continuum d'états

L'exemple ci-dessus montrait le comportement de notre méthode en présence uniquement d'états liés. Nous allons ici examiner les résultats que fournit notre méthode en présence à la fois d'états liés et d'un *continuum* d'états. Le modèle adopté est celui utilisé par Sholl et Tully [109] dans leur description de la méthode de sauts de surfaces généralisée, qui permet d'inclure un *continuum* d'états. Il a par ailleurs été utilisé pour modéliser l'interaction entre O<sub>2</sub> et une surface de platine Pt(111) [110]. Ce modèle a été choisi par Sholl et Tully entre autres raisons parce qu'avec certains paramètres il met en évidence le principal défaut de la méthode d'Ehrenfest : un mauvais comportement si la fonction d'onde du sous-espace quantique est délocalisée. C'est pourquoi nous avons à notre tour étudié ce modèle.

Nous allons exposer le modèle, puis examiner les résultats que nous avons obtenus, en les comparant à ceux d'Ehrenfest et aux résultats exacts que nous avons par ailleurs calculés. Pour ce modèle nous disposons aussi des résultats de Sholl et Tully [109] avec leur méthode de sauts de surfaces généralisée et de ceux de Bastida *et al.* [111] avec la méthode de sauts entre des points de base DVR (DVR-Hopping, DVR pour Discret Variable Representation).

#### Le modèle

Le modèle de Sholl et Tully [109] consiste en une particule légère de masse  $m$  qui entre en collision avec une particule plus lourde de masse  $M$  elle-même liée à une surface.

C'est un problème à deux dimensions spatiales :  $x$  représente la distance entre la particule légère et la surface, et  $X$  la distance entre la particule lourde et la surface.  $X$  deviendra dans le cadre de notre méthode la variable classique du problème. Le potentiel s'écrit :

$$V(x, X) = V_{cl}(X) + V_q(x) + V_{q-cl}(x, X), \quad (4.3.56)$$

où les différents termes sont l'interaction harmonique de la particule lourde avec la surface

$$V_{cl}(X) = \frac{1}{2}M\Omega X^2, \quad (4.3.57)$$

l'interaction entre la particule légère et la surface, représentée par un potentiel de Morse

$$V_q(x) = a \left( e^{-2b(x-c)} - 2e^{-b(x-c)} \right), \quad (4.3.58)$$

et l'interaction entre la particule légère et la particule lourde, qui est purement répulsive

$$V_{q-cl}(x, X) = Ae^{-B(x-X)}. \quad (4.3.59)$$

L'état initial est construit en prenant le produit d'un paquet d'ondes gaussien d'impulsion initiale  $k_0$  dans le degré de liberté quantique, et l'état fondamental normalisé  $\phi_0(X)$  de l'oscillateur harmonique pour le degré de liberté classique :

$$\psi(x, X) = \phi_0(X) \left( \frac{2}{\gamma\pi^2} \right) e^{-ik_0x} e^{-(x-x_0)^2/\gamma^2}. \quad (4.3.60)$$

Les paramètres sont identiques à ceux utilisés par Sholl et Tully [109] sauf la position initiale  $x_0$  et sont reportés dans la tableau 4.1.

$M$	10 u.a.	$m$	1 u.a.	$\gamma$	0,949 u.a.
$\Omega$	$4.10^{14}\text{s}^{-1}$	$b$	2,646 u.a.	$x_0$	6 u.a.
$A$	$10^4\text{KJ/mole}$	$c$	1,323 u.a.	$x_s$	8 u.a.
$B$	2,249 u.a.	$a$	700 KJ/mole		

**Tab. 4.1 :** Paramètres utilisés pour les potentiels (éqs. 4.3.57, 4.3.58 et 4.3.59), la fonction d'onde initiale (éq. 4.3.60) et la définition de la probabilité pour la particule légère de ne pas rester piégée sur la surface (éqs. 4.3.61 et 4.3.62).

Les conditions initiales pour les trajectoires sont déduites directement de la fonction d'onde initiale  $\psi(x, X)$ . Ainsi, à  $t = 0$ , toutes les trajectoires quantiques ont une impulsion égale à  $k_0$ . Leurs positions initiales sont données par un échantillonnage de  $\psi(x, X)$ . Les positions initiales des trajectoires classiques représentent quant à elles la densité de probabilité de présence donnée par  $|\phi_0(X)|^2$ , et leurs impulsions initiales sont telles que l'énergie totale dans le degré de liberté classique est égale à l'énergie de point zéro  $\hbar\Omega/2$  de l'oscillateur harmonique, avec une direction aléatoire. Afin de pouvoir comparer les résultats de notre méthode avec ceux que nous avons obtenus pour la méthode d'Ehrenfest [65], les mêmes paramètres et conditions initiales ont été utilisés dans les deux cas.

Dans notre méthode, à chaque trajectoire est associée une fonction d'onde dans le sous-espace quantique  $\tilde{\psi}(x; \mathbf{X}(t))$ . Ces fonctions d'onde sont propagées suivant l'équation (4.2.44) en utilisant la méthode FFT-Split-Operator [73, 84, 74]. Les trajectoires quantiques sont calculées en utilisant l'équation (4.2.49) et les trajectoires classiques l'équation (4.2.45), où nous avons négligé la force quantique  $\partial\tilde{Q}/\partial X$ .

L'observable que nous voulons calculer est la probabilité dépendante du temps  $P_s(t)$  qu'a la particule légère de partir de la surface. Nous avons choisi comme condition initiale de centrer le paquet d'ondes gaussien en  $x_0 = 6$  u.a. . A cette distance de la surface, les potentiels  $V_q(x)$  et  $V_{q-cl}(x, X)$  sont négligeables. Pour définir notre probabilité de partir de la surface, nous sommons la population qui arrive dans la zone asymptotique, définie par sa limite inférieure  $x_s$ , avec  $x_s = 8$  u.a. Ainsi, à  $t = 0$ ,  $P_s(t)$  vaut 0. En considérant qu'il faille  $N$  trajectoires pour mener à bien le calcul (et donc  $N$  fonctions d'onde  $\tilde{\psi}(x; \mathbf{X}(t))$ ), il

nous faut encore prendre la moyenne sur toutes ces trajectoires. Cette probabilité est donc définie comme suit (cf. §4.2.4) :

$$P_s(t) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \int_{x_s}^{\infty} |\tilde{\psi}_k(x; \mathbf{X}_k(t))|^2 dx . \quad (4.3.61)$$

Remarquons que cette probabilité a exactement la même forme pour la méthode d'Ehrenfest et que seules les fonctions d'onde seront différentes. Cette quantité sera comparée aux résultats du calcul exact à deux dimensions (exécuté avec la méthode FFT-Split-Operator [73, 84, 74]), avec la probabilité de partir de la surface  $P_s^{exacte}$  donnée par

$$P_s^{exacte}(t) = \int dX \int_{x_s}^{\infty} dx |\psi(x, X, t)|^2 . \quad (4.3.62)$$

### Détails numériques

D'un point de vue purement numérique, l'utilisation d'une grille fixe qu'impose la méthode FFT-Split-Opérateur [73, 84, 74] va poser un problème ici. En effet, contrairement à l'exemple précédent où la fonction d'onde ne pouvait se déplacer que sur une zone limitée de l'espace (nous avons uniquement des états liés), ici  $x$  peut prendre des valeurs allant jusqu'à l'infini. Cela supposerait donc d'avoir une grille semi-infinie suivant  $x$ , ce qui est impossible. De plus, couper la grille à une distance donnée équivaut à mettre un potentiel infini à cet endroit, et va donc dramatiquement détériorer la dynamique du système s'il est atteint par le paquet d'ondes. Il y a alors deux solutions :

- soit la grille est suffisamment grande pour que le paquet d'ondes ait le temps d'être entièrement dans la zone asymptotique (*i.e.*  $P_s(t_{final}) = P_s^{exacte}(t_{final}) = 1$ ) avant que ce paquet d'ondes n'arrive au bout de la grille, ce qui implique d'avoir une grille très grande et donc un temps de calcul qui le serait autant.

- soit nous utilisons un potentiel absorbant, qui va comme son nom l'indique absorber lentement (*i.e.* en évitant toute réflexion) les parties du paquet d'ondes après qu'elles soient entrées dans la zone asymptotique (et où elles sont alors sommées) et avant qu'elles n'atteignent le bord de la grille. En choisissant le potentiel adéquat, cela peut considérablement diminuer la taille de grille nécessaire, et donc le temps de calcul.

Pour traiter ce système modèle, nous avons opté pour la deuxième solution. Que ce soit pour la méthode d'Ehrenfest, pour la nôtre, ou pour le calcul exact, nous avons utilisé une grille de  $G$  points, ( $G = 512$ ) pour la dimension  $x$ . Les deux méthodes mixtes ne nécessitent pas de grille suivant  $X$ , mais le calcul exact à deux dimensions a nécessité une grille de 256 points pour  $X$ .

Le potentiel absorbant  $V_{abs}$  utilisé est un polynôme, le même que celui utilisé par Sholl et Tully. Il est présenté ci-dessous. Soit  $x_g(i)$ ,  $i = 1, \dots, G = 512$  les positions des points de la grille suivant  $x$ , nous définissons les positions  $x_{abs}(i) = (16, 56 - x_g(i))/5$ , 535 et finalement, pour  $350 \leq i \leq 500$

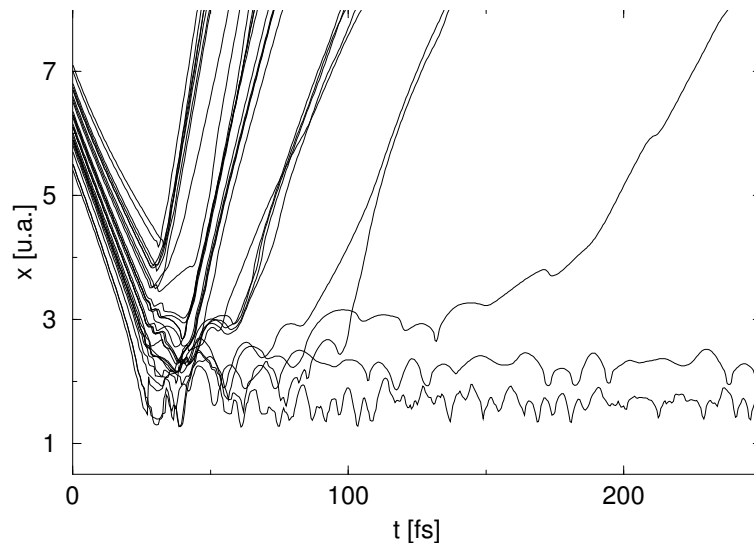
$$V_{abs}(i) = (x_{abs}(i))^4 (35 + x_{abs}(i) (-84 + x_{abs}(i) (70 - 20x_{abs}(i)))) \quad (4.3.63)$$

et pour  $500 < i \leq 512$ ,  $V_{abs}(i) = 0$ . C'est grâce à ce potentiel que nous avons pu nous contenter d'une grille de 512 points suivant  $x$  pour effectuer nos calculs.

### Les résultats

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les différents résultats que nous avons obtenus. Nous allons le diviser en deux parties. La première concernera l'étude du comportement des trajectoires quantiques, et la seconde celle de la probabilité de partir de la surface.

La figure 4.2 montre la façon dont le processus de collision est représenté par les trajectoires quantiques. Pour obtenir des résultats convergés, il nous a fallu 250 trajectoires. Mais sur cette figure, seulement quelques trajectoires ont été tracées à titre d'exemple. Nous ne calculons pas les observables avec la distribution des trajectoires, mais avec l'ensemble des fonctions d'onde du sous-système quantique (cf. 4.2.2). Sur cette figure, les trajectoires nous renseignent sur leur dispersion, dispersion qui est capitale ici (cf. plus bas la comparaison de nos résultats avec ceux d'un calcul effectué avec la méthode d'Ehrenfest). Les trajectoires quantiques nous renseignent ici sur la dynamique. C'est cette approche qui est utilisée par exemple dans le cas de trajectoires quantiques exactes, par Sanz *et al.* [42, 43, 44] dans leur étude de la diffraction d'une particule par une surface à l'aide de trajectoires quantiques.

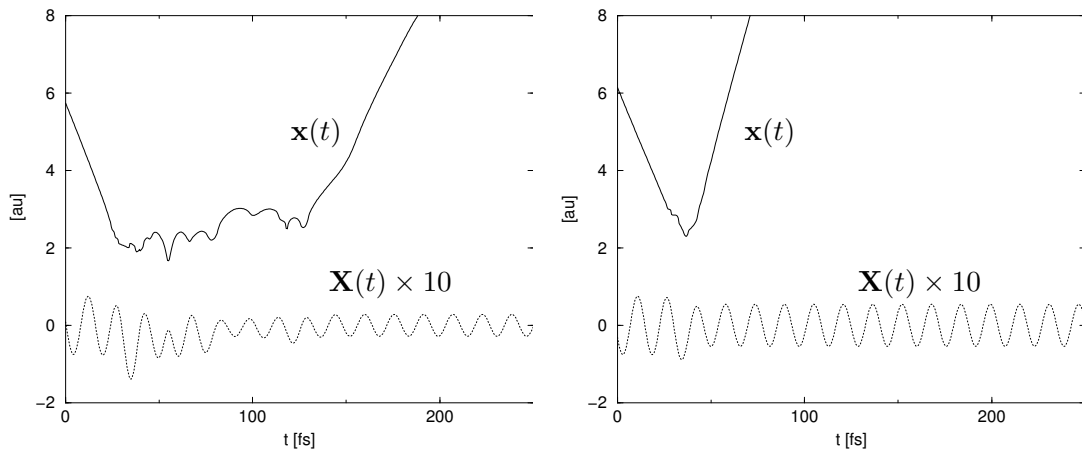


**Fig. 4.2 :** Exemple de trajectoires MQCB : certaines sont directement réfléchies, et d'autres restent temporairement piégées à la surface. Les trajectoires possèdent une énergie initiale de collision  $E_0 = 20$  KJ/mole.

À  $t = 0$ , les trajectoires sont toutes centrées autour de  $x_0 = 6$  u.a., correspondant au centre du paquet d'ondes gaussien duquel elles ont été échantillonnées. La vitesse initiale donnée à ce paquet d'ondes en direction de la surface est aussi celle de chaque trajectoire, qui possède donc à cet instant une impulsion  $k_0$ . Plusieurs impulsions initiales ont été choisies pour effectuer différents calculs, représentant chacune une collision plus ou moins

rapide. Les valeurs retenues sont telles que l'énergie cinétique initiale  $E_0$  du paquet d'ondes vaut 20, 40, ou 80 KJ/mole. Les trajectoires représentées sur la figure 4.2 ont été obtenues dans le cas  $E_0 = 20$  KJ/mole. Ainsi le paquet d'ondes va se déplacer vers la surface. Les trajectoires quantiques associées à ce paquet d'ondes font de même comme cela se voit sur la figure. Mais en raison de leurs positions initiales légèrement différentes, elles vont montrer des comportements différents à l'approche de la surface. Nous pouvons voir une légère dispersion des trajectoires, reflet de celle du paquet d'ondes initial. Au bout d'environ 25 à 30 fs, l'interaction avec le degré de liberté classique  $X$  commence. A partir de cet instant, le paquet d'ondes commence à être très dispersé. La plus grande partie du paquet d'ondes est directement réfléchi, alors qu'une partie plus petite reste temporairement piégée à la surface à cause du transfert d'énergie avec la particule lourde. Cette délocalisation du paquet d'ondes est justement la cause des résultats de la méthode d'Ehrenfest, comme l'ont signalé Sholl et Tully [109]. Dans notre méthode, la présence des trajectoires quantiques qui reproduisent (approximativement) la dispersion du paquet d'ondes va assurer de meilleurs résultats. Nous pouvons aussi constater sur cette figure que les trajectoires se croisent. Cela n'est pas surprenant, puisqu'elles ne sont pas des trajectoires exactes.

La figure 4.3 montre quant à elle deux exemples du transfert d'énergie entre une trajectoire classique et sa trajectoire quantique associée. Il est important de noter qu'à moins d'un pur hasard, l'énergie d'un couple trajectoire classique - trajectoire quantique n'est pas conservée. Cela n'est guère surprenant puisque l'énergie n'est pas conservée le long d'une trajectoire quantique (cf. §2.1.3). En revanche, elle l'est en moyenne si les trajectoires quantiques sont exactes [70] (*i.e.* des trajectoires quantiques à deux dimensions associées à la fonction d'onde totale exacte). Il n'y a donc aucune raison ici pour que l'énergie soit conservée sur les exemples de la figure 4.3. Notons que comme les trajectoires quantiques que nous avons sont issues de notre méthode approchée, l'énergie totale du système n'est pas conservée, ce qui est probablement le principal inconvénient de cette méthode. En revanche, le caractère globalement localisé dans le temps de l'interaction (rappelons que la plus grande partie du paquet d'ondes est très rapidement diffractée), fait que la non conservation de l'énergie totale est assez faible (cf. aussi la discussion sur l'énergie au §4.2.3(ii)).

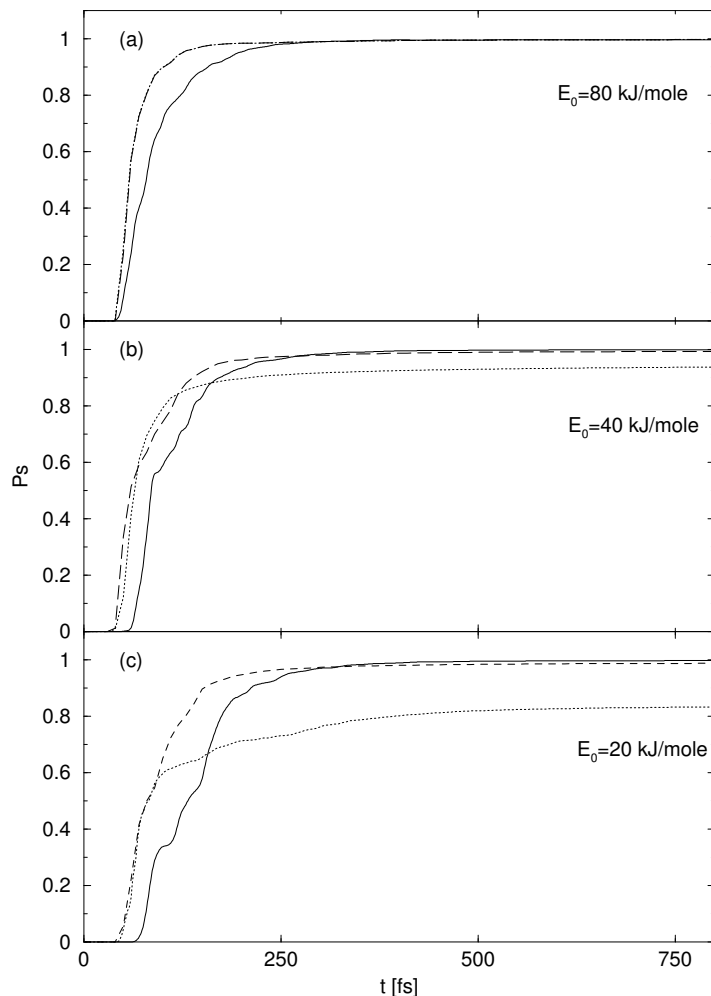


**Fig. 4.3 :** Deux exemples de trajectoires MQCB : en lignes continues les trajectoires quantiques suivant  $x$  et en lignes discontinues les trajectoires classiques suivant  $X$  ( $\times 10$  pour plus de clarté). Ces exemples illustrent le transfert d'énergie entre les variables. Les trajectoires suivant  $x$  possèdent une énergie initiale de collision  $E_0 = 20$  KJ/mole.

Contrairement à la méthode d'Ehrenfest, notre méthode ne nécessite pas le calcul d'une force moyenne. Nous pouvons clairement voir sur la figure 4.2 qu'à l'instar du paquet d'ondes, certaines trajectoires restent temporairement piégées au niveau de la surface, alors que la plupart d'entre elles sont directement réfléchies. Une fonction d'onde dans le sous-espace  $x$  est associée à chaque trajectoire. Cet ensemble de fonctions d'onde va intervenir dans le calcul de  $P_s(t)$  (éq. 4.3.61). Cette quantité est représentée sur la figure 4.4, pour les différentes valeurs de l'énergie incidente initiale  $E_0$ . Sur cette figure sont représentés à la fois les résultats obtenus avec notre méthode MQCB (lignes en tirets), ceux de la méthode d'Ehrenfest (lignes en pointillés), et enfin les résultats exacts  $P_s^{exacte}(t)$ , (éq. 4.3.62, en lignes continues).

Pour les méthodes MQCB et d'Ehrenfest, les résultats convergés ont nécessité l'utilisation de 250 trajectoires, avec un pas de temps constant de 0,05 fs. Comme dans l'exemple précédent, il est plus rapide d'effectuer le calcul exact (ici sur une grille de 512\*256 points), que d'effectuer la propagation des 250 fonctions d'onde (sur une grille de 512 points) associées aux trajectoires classiques dans les méthode d'Ehrenfest et la nôtre.

Comme nous l'avons déjà évoqué plus haut, les conditions initiales sont choisies telles qu'à  $t = 0$ ,  $P_s(0) = P_s^{exacte}(0) = 0$ . C'est-à-dire que la particule légère est considérée comme étant proche de la surface. La collision se produit à environ 30 fs, avec une dépendance en fonction des différentes énergies cinétiques initiales. Après la collision, une partie du paquet d'ondes est directement renvoyée dans la zone asymptotique, donnant lieu à une augmentation brutale de population dans cette zone :  $P_s(t)$  augmente en fonction du temps. L'échange d'énergie entre les particules légère et lourde donne lieu à une dynamique assez riche, et une partie du paquet d'ondes reste temporairement piégée à la surface. Nous avons donc bien présence d'états liés (ou quasi liés) et d'un *continuum* d'états.



**Fig. 4.4 :** Probabilité de partir de la surface  $P_s(t)$  (éq. 4.3.61) pour les différentes valeurs de l'énergie incidente initiale  $E_0$ . Sur cette figure sont représentés les résultats obtenus avec notre méthode MQCB (lignes en tirets), ceux de la méthode d'Ehrenfest (lignes en pointillés), et les résultats exacts  $P_s^{exacte}(t)$ , (éq. 4.3.62, en lignes continues).

La figure 4.4(a), montre les résultats pour une énergie cinétique initiale de 80 KJ/mole. Nous constatons qu'à cette haute énergie la dynamique générale est bien reproduite à la fois par la méthode MQCB et celle d'Ehrenfest, qui donnent des résultats quasi identiques. A environ 150 fs, toute la population a atteint la zone asymptotique, donnant une probabilité  $P_s(t \rightarrow \infty)$  égale à 1. La seule différence entre les résultats approchés et exacts est la vitesse à laquelle se fait l'augmentation de la probabilité d'atteindre la zone asymptotique. Cela est dû à la description classique de  $X$ , qui permet, à cette énergie, un transfert d'énergie plus rapide que dans le cas exact.

La figure 4.4(b), montre les résultats obtenus pour  $E_0 = 40$  KJ/mole. Nous ne considérons pour l'instant que ce qui se passe durant les 50 premières femtosecondes. Nous constatons ici que le décrochage de  $P_s(t)$  se fait à un temps plus court que celui de  $P_s^{exacte}(t)$ . Cela est dû à l'énergie de point zéro de l'oscillateur harmonique. Dans la résolution exacte,

l'énergie de point zéro de l'oscillateur harmonique n'est pas disponible pour un échange avec la particule incidente. En revanche, le traitement classique de ce degré de liberté permet à cette énergie d'être transférée vers la particule légère, qui a donc en moyenne plus d'énergie pour s'échapper de la surface. Précisons que cette énergie de point zéro n'est pas celle d'un oscillateur harmonique libre, à cause du couplage avec la particule légère. Cependant, une certaine quantité d'énergie reste non disponible pour un transfert d'énergie lors d'un traitement exact. L'excès d'énergie disponible dans le degré de liberté  $x$ , permet aux fonctions d'onde associées aux méthodes mixtes d'atteindre plus tôt la frontière  $x_s$  et donc de précipiter l'accroissement de  $P_s(t)$ . Cette explication a déjà été donnée par Sholl et Tully dans leur étude du même système modèle [109]. Cet effet n'est pas visible sur la figure 4.7(a) car à cette énergie, l'énergie de point zéro est très petite devant l'énergie totale du système, et ne joue donc pas un rôle important. C'est le traitement classique de  $X$  qui induit ce phénomène, et l'instant du décrochage de  $P_s(t)$  est exactement le même avec les deux méthodes mixtes.

Si nous regardons les résultats à temps long de la figure 4.7(b), nous constatons que la collision se produit légèrement plus tard que dans le cas (a). Cependant, le résultat exact est le même : tout le paquet d'ondes atteint la zone asymptotique pour  $t \rightarrow \infty$ . Ces résultats sont bien reproduits par la méthode MQCB. Il y a seulement deux différences : la dynamique à temps court évoquée plus haut, et le fait qu'une très faible partie de la population ( $< 0.5\%$ ) reste piégée à la surface. Le résultat de la méthode d'Ehrenfest montre un comportement identique mais de bien plus grande ampleur : environ 7% restent piégés à la surface. La méthode d'Ehrenfest ne reproduit donc pas bien les résultats exacts. Cet aspect est encore plus vrai à une énergie incidente moindre ( $E_0 = 20$  KJ/mole) comme le montre la figure 4.7(c).

Dans les résultats de la figure 4.7(c), nous voyons que la collision se produit légèrement plus tard que dans les deux cas précédents, mais là encore la probabilité exacte vaut 1 quand  $t \rightarrow \infty$ . Notre méthode reproduit assez bien ce résultat : seulement 2% n'atteignent pas la zone asymptotique. En revanche le résultat d'Ehrenfest est encore moins bon que précédemment, avec 16% de la population qui reste piégé à la surface. Voici pourquoi la méthode d'Ehrenfest échoue. Ce comportement est dû au problème du "canal dominant" ("dominating channel" problem), bien connu pour faire échouer cette méthode [1, 109]. Nous sommes dans un cas où la plus grande partie du paquet d'ondes (ou plutôt de chacune des 250 fonctions d'ondes) est très rapidement diffractée de la surface et n'interagit plus ni avec la surface, ni avec la particule lourde. Mais il reste encore une petite partie près de la surface, où les interactions sont non nulles. En calculant la force moyennée sur  $x$  que ressent  $\mathbf{X}(t)$ , la partie diffractée du paquet d'ondes va très largement dominer. Or, là où elle se trouve, les couplages sont nuls et la force va donc être très faible (seule la petite partie restée près de la surface va contribuer à cette force). L'interaction entre la particule lourde et la particule légère va donc être très largement sous-estimée, donnant lieu à l'échec de cette méthode.

Même si notre méthode reproduit mieux les résultats exacts, 2% de la population restent piégés à la surface. Contrairement à la méthode d'Ehrenfest, nous n'évaluons pas de force moyenne. Le fait de calculer la force classique en un point donné par la trajectoire



quantique évite le problème du canal dominant, permettant de meilleurs résultats. Cependant, il peut arriver que quelques trajectoires soient déjà trop loin de la surface pour qu'il y ait encore interaction, piégeant ainsi une partie de leurs fonctions d'onde associées. Nous pouvons résumer ainsi : dans la méthode d'Ehrenfest, toutes les fonctions d'onde vont avoir une partie qui reste piégée à la surface, alors que dans la méthode MQCB seules quelques fonctions d'onde vont faire de même. C'est uniquement le fait d'évaluer la force classique en un point et non plus moyennée sur  $x$  qui évite le problème du canal dominant. Il est à noter que plusieurs études ont été proposées pour éviter ce problème [109, 111].

Nous pouvons encore comparer nos résultats avec ceux obtenus par Sholl et Tully [109]. Ils trouvent, quelle que soit l'énergie initiale, le bon comportement à temps long. Notons que l'énergie n'est plus conservée dans cette méthode de sauts de surfaces généralisée, mais ces bons résultats sur ce système modèle et la possibilité d'inclure un *continuum* d'états est prometteur. Bastida *et al.* ont aussi obtenu de très bons résultats avec leur méthode DVR-Hopping [111]. Il existe un lien entre cette dernière méthode et la nôtre, qui peut être vue comme sa limite continue. La méthode DVR-Hopping est une méthode de sauts entre des points de base DVR, c'est-à-dire une base de positions dans l'espace. Ces sauts sont calculés de manière stochastique. Dans la limite où la base DVR est infinie (l'espace est donc représenté par un *continuum* et non plus par des points discrets), le saut le plus probable lors d'un pas de temps nous amènerait au même point qu'une trajectoire quantique possédant une vitesse qui peut s'exprimer directement à l'aide des coefficients de la base DVR. Cependant, cela n'a pas encore été démontré rigoureusement, et n'est donc pas exposé en détail dans cette thèse.

## 4.4 Conclusion

Nous venons d'exposer la méthode des trajectoires mixtes classique / quantique MQCB. Cette méthode, qui utilise les trajectoires quantiques pour évaluer le potentiel dans lequel évoluent les trajectoires classiques a été rigoureusement établi à partir de l'équation de Schrödinger en pleine dimension. Elle utilise à la fois des trajectoires quantiques, classiques, et des fonctions d'onde dans le sous-espace quantique. Les approximations nécessaires à l'établissement de notre méthode sont définies de manière précise : nous connaissons exactement les termes négligés. La méthode MQCB impose des conditions initiales strictes à partir de la fonction d'onde initiale totale du système supposée connue. Notre choix pour exprimer les observables en utilisant les fonctions d'onde du sous-espace quantique a été précisé, et des remarques générales sur le comportement de la méthode (rééchantillonnage, réversibilité, conservation de l'énergie, etc.) ont été données.

La méthode MQCB, qui permet de traiter la dynamique en présence d'états liés comme de *continua* d'états donne donc de bons résultats tant qualitativement que quantitativement pour les deux modèles étudiés. L'absence de force moyenne pour la variable classique évite le problème du canal dominant qui induit le mauvais comportement de la méthode d'Ehrenfest. De plus, la résolution numérique de nos équations a nécessité autant de trajectoires que celle de la méthode d'Ehrenfest, et l'absence de calcul de moyenne pour la force classique la rend plus rapide. (Cela sera d'autant plus vrai si le sous-espace

quantique possède plusieurs dimensions). Le fait que la méthode MQCB ne nécessite pas de décomposition sur une base (même si cela est possible, cf. §4.3.1) et peut sans autre modification tenir compte de plusieurs *continua* d'états la rend *a priori* plus généralement applicable que la méthode de sauts de surfaces généralisée de Sholl et Tully [109], qui ne peut tenir compte que d'un seul *continuum* d'états. Le lien qui existe entre les méthodes MQCB et DVR-Hopping [111] n'est pas encore démontré mais semble bien exister. Si c'est le cas, pouvoir s'affranchir d'une base DVR, qui peut être relativement grande, peut être un avantage. Ces arguments font de la méthode MQCB un outil utile pour traiter la dynamique de systèmes où la séparation classique / quantique est indispensable. Seule la non conservation de l'énergie peut poser des problèmes, notamment si le transfert d'énergie entre les degrés de liberté classiques et quantiques est important et se passe sur un temps long. Un moyen d'imposer la conservation de l'énergie en moyenne sur toutes les trajectoires est à l'étude, et sera l'objet de travaux futurs. Dans le chapitre suivant, nous appliquons la méthode MQCB à un modèle à cinq dimensions, et là aussi nous pourrions comparer les résultats de notre méthode avec des résultats exacts servant de référence, afin d'appréhender au mieux son comportement.



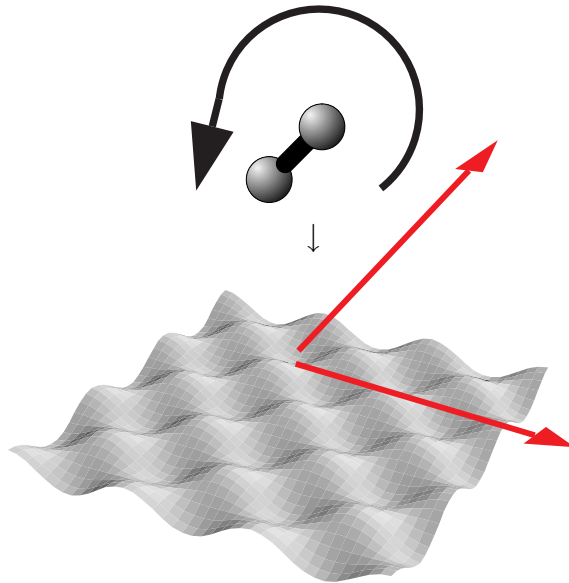
## Chapitre 5

# DIFFRACTION D'UNE MOLÉCULE PAR UNE SURFACE

### 5.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons construit une méthode mixte classique / quantique basée sur l'utilisation des trajectoires quantiques. Cette méthode, nommée MQCB, a pour objectif de permettre la résolution numérique de la dynamique de systèmes trop grands pour qu'une résolution exacte soit possible. Les deux exemples d'application de cette méthode présentés au chapitre précédent ont montré qu'elle donnait de bons résultats par rapport à ceux de calculs exacts, lorsque le système comportait des états liés et/ou des états du *continuum*. Ces deux exemples étaient à deux dimensions : une "classique" et une "quantique". Nous allons dans ce chapitre, présenter une application de cette méthode MQCB dans un cas à cinq dimensions. L'obtention de résultats exacts est encore possible ici, et c'est la comparaison avec ceux de la méthode mixte qui nous intéresse particulièrement. Ainsi, l'application présentée ci-dessous servira de test pour un système à cinq dimensions.

Nous étudions la diffraction d'une molécule  $N_2$  sur une surface de fluorure de Lithium LiF(001). Le modèle que nous avons utilisé a été introduit par Gerber *et al.* [112] et a depuis été largement utilisé par d'autres groupes [113, 114, 115, 116]. Aux énergies de collision considérées, le premier niveau vibrationnel de la molécule est inaccessible ;  $N_2$  est considéré comme un rotateur rigide. La surface de LiF(001) est modélisée par une surface rigide (*i.e.* sans phonons) et rugueuse. La figure 5.1 est une illustration de ce système.



**Fig. 5.1 :** Illustration de la collision de  $N_2$  sur une surface de  $LiF(001)$ .

Le calcul exact à cinq dimensions, qui nous servira de référence, a été effectué par Heitz et Meyer [115]. Ces auteurs ont utilisé la méthode MCTDH [117, 118, 119, 120, 121] (multiconfiguration time-dependent Hartree). Cette méthode générale de propagation de paquets d'ondes a déjà été appliquée avec succès à des problèmes de diffraction molécule - surface [115, 116, 122, 123, 124, 125]. Avec cette méthode, qui peut traiter de paquets d'ondes en plusieurs dimensions, il a été possible de tenir compte de la structure de la surface, même à des énergies de collision élevées où de nombreux états rotationnels et de diffraction sont accessibles. En revanche, inclure des effets de température, ou d'excitation de phonons est encore délicat. Des méthodes mixtes classique / quantique, qui traitent uniquement certains degrés de liberté essentiels avec la mécanique quantique et les autres avec la mécanique classique peuvent alors s'avérer utiles.

Dans ce chapitre, nous allons comparer les résultats obtenus pour les probabilités de diffraction et le transfert moyen d'énergie rotationnelle avec la méthode mixte MQCB à ceux obtenus par le calcul exact à cinq dimensions effectué avec la méthode MCTDH pour la collision de  $N_2$  sur une surface de  $LiF(001)$  [107]. Dans la méthode MQCB, seuls les degrés de liberté qui représentent la surface seront traités avec la mécanique quantique. La rotation de la molécule, ainsi que la distance de son centre de masse à la surface seront considérées comme des variables classiques.

## 5.2 Théorie

### 5.2.1 Le modèle

Nous présentons ici le modèle utilisé pour décrire la diffraction d'une molécule diatomique  $N_2$  de masse totale  $M$  et de masse réduite  $\mu$ , sur une surface modèle de  $LiF(001)$ ,

rigide mais présentant une rugosité. L'Hamiltonien total du système s'écrit :

$$H(\vec{\mathbf{R}}, \vec{\mathbf{r}}) = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{\mathbf{R}}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{\mathbf{r}}}^2 + V(\vec{\mathbf{R}}, \vec{\mathbf{r}}). \quad (5.2.1)$$

Dans cette expression,  $\vec{\mathbf{R}}$  représente les coordonnées du centre de masse et  $\vec{\mathbf{r}}$  les coordonnées internes de la molécule. Le système de coordonnées de référence est choisi tel que la direction  $Z$  est normale à la surface. La surface est donc représentée par les variables  $X$ , et  $Y$ , parallèles à la surface. Le potentiel d'interaction est celui proposé par Gerber *et al.* [112], et qui a depuis été largement utilisé pour modéliser ce système [113, 114, 115, 116]. Il s'écrit :

$$\begin{aligned} V(X, Y, Z, r, \theta, \varphi) = & 2A \exp(-\alpha Z) \left[ \cosh \left( \frac{\alpha r}{2} \cos \theta \right) \right. \\ & + \beta \cosh \left( \frac{\alpha r}{2} \cos \theta \right) \left\{ \cos \left( \frac{2\pi X}{a} \right) \cos \left( \frac{\pi r}{a} \sin \theta \cos \varphi \right) \right. \\ & + \left. \left. \cos \left( \frac{2\pi Y}{b} \right) \cos \left( \frac{\pi r}{b} \sin \theta \sin \varphi \right) \right\} \right. \\ & + \beta \sinh \left( \frac{\alpha r}{2} \cos \theta \right) \left\{ \sin \left( \frac{2\pi X}{a} \right) \sin \left( \frac{\pi r}{a} \sin \theta \cos \varphi \right) \right. \\ & + \left. \left. \sin \left( \frac{2\pi Y}{b} \right) \sin \left( \frac{\pi r}{b} \sin \theta \sin \varphi \right) \right\} \right] . \quad (5.2.2) \end{aligned}$$

La constante  $A$  représente l'intensité de la répulsion et  $\alpha$  sa portée.  $\beta$  est l'amplitude maximale des oscillations de la surface.  $a$  et  $b$  sont les constantes du réseau (pavage) que constitue la surface.  $r$  est la distance internucléaire et  $\theta$  et  $\varphi$  représentent l'orientation de la molécule diatomique. Tous les paramètres du potentiel sont résumés dans le tableau 5.1, et ont été choisis pour modéliser l'interaction de  $\text{N}_2$  avec une surface de  $\text{LiF}(001)$ .

$A$	0.07 eV
$\alpha$	1.94012 a.u.
$\beta$	0.1
$r$	2.06735 a.u.
$a, b$	5.3669 a.u.

**Tab. 5.1 :** Paramètres du potentiel d'interaction (éq. 5.2.2).

Dans l'étude qui va suivre, nous n'avons considéré que des énergies "thermiques", inférieures à 300 meV. A ces énergies, le premier niveau vibrationnel de  $\text{N}_2$  est inaccessible : nous approximons donc la molécule diatomique par un rotateur rigide, c'est-à-dire que  $r$  reste une constante fixée. Ainsi, l'Hamiltonien initialement à six dimensions, peut être réécrit comme suit :

$$H(\vec{\mathbf{R}}, \theta, \varphi) = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{\mathbf{R}}}^2 + \frac{\hbar^2 \mathbf{J}^2}{2\mu r^2} + V(\vec{\mathbf{R}}, \theta, \varphi). \quad (5.2.3)$$

Dans ce nouvel Hamiltonien à cinq dimensions,  $\mathbf{J}$  est le moment angulaire total qui décrit la rotation de  $\text{N}_2$ . Cet Hamiltonien sera utilisé dans la suite à la fois pour le calcul exact et pour le calcul mixte classique / quantique. Dans la partie suivante, nous allons décrire le calcul exact puis nous détaillerons la méthode MQCB dans ce cas à cinq dimensions.

### 5.2.2 Calcul exact : la méthode MCTDH

Le calcul quantique exact a été effectué avec la méthode MCTDH (multiconfiguration time-dependent Hartree), par Heitz et Meyer [115]. MCTDH est une méthode générale de propagation temporelle de paquets d'ondes. L'étude et l'utilisation de cette méthode ne fait pas partie du travail de cette thèse, et nous allons ici présenter uniquement ce qui est indispensable à la comparaison avec les résultats de la méthode MQCB, qui sera détaillée dans la partie suivante. Pour une description complète de la méthode MCTDH, nous renvoyons le lecteur à [126]. Pour une description de cette méthode et des résultats qu'elle a fournis sur ce système modèle, nous renvoyons à la publication de Heitz et Meyer [115]. Les aspects présentés ci-dessous sont ceux qui l'ont par ailleurs été dans notre étude de ce système [107].

#### Aspects généraux

Nous allons ici présenter uniquement les aspects essentiels de la méthode MCTDH. Comme nous l'avons déjà mentionné, l'effort numérique à fournir pour propager des paquets d'ondes représentés sur une base ou sur une grille augmente exponentiellement avec le nombre de degrés de liberté. La méthode MCTDH tend à s'affranchir de ce problème en représentant la fonction d'onde par un développement multiconfigurationnel de fonctions dépendantes du temps. En fonction de la dimensionalité du problème, et du nombre de configurations nécessaires à la convergence, l'effort numérique de stockage et de propagation de la fonction d'onde exprimée sous cette forme peut être très avantageux par rapport aux méthodes standards [117, 118, 119]. Pour un système de  $f$  degrés de liberté, la fonction d'onde MCTDH s'écrit :

$$\Psi(q_1, \dots, q_f, t) = \sum_{n_1=1}^{N_1} \dots \sum_{n_f=1}^{N_f} A_{n_1 \dots n_f}(t) \times \prod_{i=1}^f \Phi_{n_i}^{(i)}(q_i, t). \quad (5.2.4)$$

avec les  $q_i$  étant les  $f$  coordonnées,  $A_{n_1 \dots n_f}(t)$  les coefficients du développement dépendant du temps, et  $\Phi_{n_i}^{(i)}(q_i, t)$  les fonctions d'une particule (single-particle functions) du  $i$ -ième degré de liberté. L'ensemble des fonctions d'une particule auxquelles nous imposons l'orthogonalité, ainsi que les coefficients  $A_{n_1 \dots n_f}(t)$ , sont variationnellement optimisée pour garder une taille du problème la plus petite possible. Les équations du mouvement sont établies à partir du principe variationnel de Dirac-Frenkel [102]. Les fonctions  $\Phi_{n_i}^{(i)}(q_i, t)$  sont

exprimées sur différentes bases indépendantes du temps, adaptées à chaque degré de liberté.

Dans le cas de notre système modèle à cinq dimensions, la fonction d'onde totale s'écrit :

$$\Psi(X, Y, Z, \theta, \varphi, t) = \sum_{n_1=1}^{N_1} \sum_{n_2=1}^{N_2} \sum_{n_3=1}^{N_3} A_{n_1 \dots n_3}(t) \Phi_{n_1}^{(1)}(X, Y, t) \Phi_{n_2}^{(2)}(Z, t) \Phi_{n_3}^{(3)}(\theta, \varphi, t) \quad (5.2.5)$$

Les variables  $X$  et  $Y$  d'une part, et  $\theta$  et  $\varphi$  d'autre part, sont traitées comme des modes effectifs : cette approche, où les modes sont combinés, est utile dans le cas de modes fortement couplés [115, 116], et des grands systèmes [122]. La méthode MCTDH est donc utilisée pour propager  $\Psi(X, Y, Z, \theta, \varphi, t)$  (éq. 5.2.5), tout en lui conservant cette forme.

Le tableau 5.2 résume le type de base pour chaque degré de liberté et le nombre  $N_i$  de fonctions d'une particule nécessaires à la convergence des résultats.

coordonnée	nombre de fonctions d'une particule $N_i$	nombre de points de grille indépendants du temps	type de représentation
$X, Y$	35	$24 \times 24$	grille-FFT : 0 to 5.3669 a.u.
$Z$	17	108	grille-FFT : -0.75 to 5.5 a.u.
$\theta, \varphi$	70	223 fcts de base	HS : $j < 36,  m  < 6$

**Tab. 5.2 :** Détails de la fonction d'onde MCTDH (éq. 5.2.5).  
HS : harmoniques sphériques.

Une description complète de la méthode MCTDH, telle qu'elle a été développée par le groupe d'Heidelberg, peut être trouvée dans la référence suivante [126]. Nous allons maintenant préciser l'état initial qui a été choisi pour la résolution de la collision molécule-surface. Cet état initial sera aussi utilisé pour la construction des conditions initiales de la méthode mixte MQCB.

### Etat initial

La fonction d'onde initiale est construite en prenant le produit d'un paquet d'ondes gaussien  $\xi_0(Z)$  pour la coordonnée  $Z$  et d'un état représentant la rotation et la diffraction du rotateur,

$$\Psi(X, Y, Z, \theta, \varphi, t = 0) = \xi_0(Z) \chi_{jm_j mn}(X, Y, \theta, \varphi). \quad (5.2.6)$$

L'état initial du rotateur est défini comme le produit d'une harmonique sphérique qui décrit le mouvement rotationnel et d'ondes planes normalisées représentant l'état de diffraction de la molécule,

$$\chi_{jm_j mn}(X, Y, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{ab}} e^{i(K_n X + K_m Y)} Y_{jm_j}(\theta, \varphi). \quad (5.2.7)$$



Les quantités  $K_n = 2\pi n/a$  et  $K_m = 2\pi m/b$  sont les composantes du réseau réciproque représentant la surface. Par la suite, nous ne considérerons que le cas d'une molécule initialement sans rotation et à incidence normale; alors  $\chi_{jm_jmn}(X, Y, \theta, \varphi)$  sera une constante. Le paquet d'ondes gaussien dans la coordonnées  $Z$  s'écrit

$$\xi_0(Z) = \left(2\pi\sigma^2\right)^{-\left(\frac{1}{4}\right)} e^{-\frac{(Z-Z_0)^2}{4\sigma^2}} e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{P}_Z^0(Z-Z_0)} \quad (5.2.8)$$

avec une position moyenne initiale  $\mathbf{Z}_0$ , une impulsion moyenne initiale  $\mathbf{P}_Z^0$  et une largeur  $\sigma$ . Les paramètres  $\mathbf{P}_Z^0$  et  $\sigma$  seront choisis en fonction des différentes énergies initiales de collision qui seront utilisées. La position initiale  $\mathbf{Z}_0$  est en générale choisie telle que le paquet d'ondes  $\xi_0(Z)$  soit initialement dans la région où il n'y a pas d'interaction avec la surface. Cependant, afin de limiter le temps que mettrait le paquet d'ondes à atteindre la surface, ce qui accroîtrait le temps de calcul nécessaire,  $\mathbf{Z}_0$  est choisie telle que l'interaction avec la surface soit non nulle mais toutefois faible. Dans ce cas, la distribution d'énergie est obtenue par projection sur des fonctions d'onde WKB [119, 115].

Nous venons de définir l'état initial qui sera utilisé à la fois pour le calcul MCTDH, et comme point de départ à la définition des conditions initiales de la méthode MQCB. Nous voulons calculer les probabilités de diffraction ainsi que le transfert d'énergie rotationnel : ces deux quantités sont définies dans le paragraphe suivant.

### Probabilités de diffraction et transfert d'énergie rotationnelle

Nous avons défini la fonction d'onde initiale du système. La collision est alors simulée par la propagation temporelle de cette fonction d'onde. Après la collision, le paquet d'ondes diffracté est analysé et nous en extrayons les probabilités de transitions de l'état initial vers les différents états finals  $|jm_jmn\rangle$  en fonction de l'énergie de collision. Ceci est effectué en utilisant une approche qui combine l'opérateur de flux et un potentiel absorbant complexe [119, 115]. Le potentiel complexe d'absorption est placé dans le canal de diffraction, à une distance telle que le potentiel d'interaction  $V(X, Y, Z, \theta, \varphi)$  (éq. (5.2.2)) n'induit plus de transition entre les états finals. Ce potentiel va absorber le flux ayant atteint la région asymptotique, permettant ainsi de limiter la taille de la grille nécessaire à la propagation du paquet d'ondes (cf. aussi la discussion sur un potentiel du même type au paragraphe "détails numériques" au §4.4.2). L'interaction de ce potentiel avec le paquet d'ondes est utilisée pour calculer les populations  $P(m, n, j, m_j; E)$  des différents états finals, et cela pour une énergie de collision donnée. Des détails sur cette méthode qui permet d'obtenir une distribution d'états finals résolue en énergie peuvent être trouvés dans les références [119, 115].

Les résultats qui seront présentés plus bas sont les *probabilités totales de diffraction*, sommées sur tous les états rotationnels finals,

$$P(m, n; E) = \sum_{j, m_j} P(m, n, j, m_j; E) \quad (5.2.9)$$

ainsi que le *transfert moyen d'énergie rotationnelle* (ARET, average rotational energy transfer),

$$E_{rot} = \sum_{m,n,j,m_j} \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu r^2} P(m,n,j,m_j; E). \quad (5.2.10)$$

Rappelons que pour plus de détails à la fois sur la méthode MCTDH, ainsi que sur les aspects numériques, nous renvoyons à la publication [115], qui traite ce système.

Dans la partie suivante, nous allons détailler la méthode MQCB dans le cadre de ce système  $N_2$  sur LiF(001). Nous allons tout d'abord établir les équations du mouvement, en combinant l'approche de Bohm et d'Hamilton-Jacobi, puis nous expliciterons les conditions initiales que la méthode impose, et enfin la manière de calculer les probabilités totales de diffraction et le transfert moyen d'énergie rotationnelle (ARET).

### 5.2.3 Calcul mixte classique/quantique : la méthode MQCB

Dans la partie précédente, nous avons donné quelques informations concernant le calcul exact effectué avec la méthode MCTDH. Nous avons donné la fonction d'onde initiale totale, ainsi que l'expression des quantités que nous voulons calculer : les probabilités totales de diffraction et le transfert moyen d'énergie rotationnelle (ARET). Ici, nous allons expliciter le calcul que nous avons effectué avec notre méthode mixte MQCB. Dans la partie suivante, les résultats obtenus à la fois avec notre méthode et MCTDH seront présentés et comparés.

#### Aspects généraux, équations MQCB à cinq dimensions

Dans le chapitre 4, nous avons donné les équations du mouvement, le choix des conditions initiales, et la manière de calculer les observables dans le cadre de la méthode MQCB. Pour des raisons de simplicité, ceci a été fait à deux dimensions. De plus, l'utilisation implicite de coordonnées cartésiennes nous amenait directement à une équation de type Newton pour le degré de liberté classique (cf. le résumé au §4.3.4). Ici, nous sommes en présence de cinq degrés de liberté (en considérant  $r$  fixé), dont trois sont en coordonnées cartésiennes ( $\vec{\mathbf{R}}$ ) et trois en coordonnées sphériques ( $\vec{\mathbf{r}}$ ), en incluant  $r$ . De plus, pour des raisons numériques, nous voulons résoudre les équations de Hamilton (équations différentielles du premier ordre), plutôt que celles de Newton (équations différentielles du deuxième ordre) pour les degrés de liberté classiques. C'est pourquoi nous allons détailler les équations du mouvement.

Nous allons choisir les variables que nous allons traiter avec la mécanique quantique, et celles que nous allons traiter avec la mécanique classique. Pour le système  $N_2$  sur LiF(001), nous choisissons de conserver  $X$  et  $Y$  comme variables quantiques, les autres ( $Z, \theta, \varphi$ ) vont devenir, en accord avec notre méthode, des variables classiques. Ce choix n'est pas unique, mais il convient de bien examiner quels peuvent être les effets quantiques qui vont dominer la dynamique. Une fois cet examen effectué, le choix de la séparation des variables classiques/quantiques s'impose. Dans le cas présent, c'est à l'évidence le comportement ondulatoire suivant  $X$  et  $Y$ , qui modélise la rugosité de la surface, qui va présenter le caractère quantique le plus important : en effet, c'est la structure de la surface qui va induire

une quantification de la diffraction. Nous pourrions ajouter à cela la rotation de la molécule  $(\theta, \varphi)$ , mais cela impliquerait de traiter un sous-espace quantique à quatre dimensions. De plus, le fait que les observables que nous voulons calculer sont sommées sur les états rotationnels finaux peut nous laisser espérer un effet relativement faible de la quantification de la rotation, du moins par rapport à l'effet lié au caractère quantique de la surface. Ainsi, nous allons établir les équations mixtes en conservant  $X$  et  $Y$  comme variables quantiques, et  $\theta$ ,  $\varphi$ , et  $Z$ , comme variables classiques : seuls les degrés de liberté qui rendent compte du caractère quantique de la surface vont former le sous-espace quantique de notre méthode.

Nous allons maintenant établir les équations du mouvement de notre méthode mixte classique/quantique. En suivant l'approche présentée au chapitre 4, nous écrivons dans un premier temps les équations exactes pour les trajectoires quantiques. Nous partons donc de l'équation de Schrödinger à cinq dimensions,

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(X, Y, Z, \theta, \varphi, t) &= -\frac{\hbar^2}{2M} \left( \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) \Psi(X, Y, Z, \theta, \varphi, t) \\
&- \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} (\sin \theta \Psi(X, Y, Z, \theta, \varphi, t)) \right. \\
&+ \left. \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Psi(X, Y, Z, \theta, \varphi, t) \right] \\
&+ V(X, Y, Z, \theta, \varphi) \Psi(X, Y, Z, \theta, \varphi, t). \tag{5.2.11}
\end{aligned}$$

En écrivant la fonction d'onde totale sous forme polaire ( $A$  et  $S$  réels),

$$\Psi(X, Y, Z, \theta, \varphi, t) = A(X, Y, Z, \theta, \varphi, t) \exp(iS(X, Y, Z, \theta, \varphi, t)/\hbar), \tag{5.2.12}$$

nous pouvons réécrire l'équation (5.2.11) sous forme d'une équation de continuité,

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{\partial A^2}{\partial t} + \frac{1}{M} \left[ \frac{\partial A^2}{\partial X} \frac{\partial S}{\partial X} + \frac{\partial A^2}{\partial Y} \frac{\partial S}{\partial Y} + \frac{\partial A^2}{\partial Z} \frac{\partial S}{\partial Z} + A^2 \left( \frac{\partial^2 S}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial Z^2} \right) \right] \\
&+ \frac{1}{\mu r^2} \left[ \frac{\partial A^2}{\partial \theta} \frac{\partial S}{\partial \theta} + A^2 \left( \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial S}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 S}{\partial \theta^2} \right) \right] \\
&+ \frac{1}{\mu r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial A^2}{\partial \varphi} \frac{\partial S}{\partial \varphi} \tag{5.2.13}
\end{aligned}$$

et d'une équation de Hamilton-Jacobi quantique (cf. chapitre 2 et 4, et [70]),

$$0 = \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2M} \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial X} \right)^2 + \left( \frac{\partial S}{\partial Y} \right)^2 + \left( \frac{\partial S}{\partial Z} \right)^2 \right] + \frac{1}{2\mu r^2} \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left( \frac{\partial S}{\partial \varphi} \right)^2 \right]$$

$$\begin{aligned}
& + V(X, Y, Z, \theta, \varphi) - \frac{\hbar^2}{2MA} \left( \frac{\partial^2 A}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial Z^2} \right) \\
& - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2 A} \left( \frac{\partial^2 A}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial A}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 A}{\partial \varphi^2} \right)
\end{aligned} \tag{5.2.14}$$

Le gradient de  $S$  divisé par la masse est interprété comme étant un champ de vitesse dans lequel évoluent les trajectoires quantiques (cf. chapitre 2). Le gradient a cinq dimensions (3 en coordonnées cartésiennes et 2 en coordonnées sphériques) a pour expression :

$$\nabla = \left( \frac{\partial}{\partial X}, \frac{\partial}{\partial Y}, \frac{\partial}{\partial Z}, \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right). \tag{5.2.15}$$

Ainsi nous obtenons, par définition des trajectoires quantiques (cf. chapitre 2 et 4, et [70]) :

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{X}}(t) &= \frac{1}{M} \frac{\partial S}{\partial X} \Big|_{q_i=\mathbf{q}_i(t)}, \quad \dot{\mathbf{Y}}(t) = \frac{1}{M} \frac{\partial S}{\partial Y} \Big|_{q_i=\mathbf{q}_i(t)}, \quad \dot{\mathbf{Z}}(t) = \frac{1}{M} \frac{\partial S}{\partial Z} \Big|_{q_i=\mathbf{q}_i(t)}, \\
\dot{\boldsymbol{\theta}}(t) &= \frac{1}{\mu r^2} \frac{\partial S}{\partial \theta} \Big|_{q_i=\mathbf{q}_i(t)}, \quad \dot{\boldsymbol{\varphi}}(t) = \frac{1}{\mu r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial S}{\partial \varphi} \Big|_{q_i=\mathbf{q}_i(t)}.
\end{aligned} \tag{5.2.16}$$

Dans ces expressions,  $q_i$  signifie  $(X, Y, Z, \theta, \varphi)$ , et les lettres en gras sont les trajectoires dépendantes du temps, à distinguer des variables.

D'un autre côté nous pouvons définir les moments (impulsions) conjugués, pour faire le lien avec les équations de Hamilton. Ceux-ci sont définis comme suit :

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}_X(t) &= \frac{\partial S}{\partial X} \Big|_{q_i=\mathbf{q}_i(t)}, \quad \mathbf{P}_Y(t) = \frac{\partial S}{\partial Y} \Big|_{q_i=\mathbf{q}_i(t)}, \quad \mathbf{P}_Z(t) = \frac{\partial S}{\partial Z} \Big|_{q_i=\mathbf{q}_i(t)}, \\
\mathbf{p}_\theta(t) &= \frac{\partial S}{\partial \theta} \Big|_{q_i=\mathbf{q}_i(t)}, \quad \mathbf{p}_\varphi(t) = \frac{\partial S}{\partial \varphi} \Big|_{q_i=\mathbf{q}_i(t)}.
\end{aligned} \tag{5.2.17}$$

Il faut bien comprendre ici que la définition des trajectoires quantiques (éq. (5.2.16)) serait suffisante pour en déduire les équations du mouvement. En effet, en prenant successivement les dérivées partielles par rapport à  $X, Y, Z, \theta$  et  $\varphi$  de l'équation d'Hamilton-Jacobi quantique (éq. (5.2.14)), nous arriverions à des équations de type Newton pour chacune des variables, avec un terme potentiel supplémentaire (le potentiel quantique) : cela reviendrait à utiliser l'approche du chapitre 4. Ici, afin d'avoir un système d'équations différentielles du premier ordre (rappelons que les équations de Newton sont des équations différentielles du deuxième ordre), nous introduisons les impulsions conjuguées, suivant en cela l'approche d'Hamilton de la mécanique classique. L'objectif est de déduire des équations pour les

impulsions conjuguées, et d'exprimer les équations pour les trajectoires (éq. (5.2.16)) en fonction de ces impulsions.

Si nous prenons la dérivée totale par rapport au temps  $d/dt$  de chacune des impulsions conjuguées, et en utilisant les équations (5.2.16) et (5.2.14), nous arrivons aux équations suivantes :

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{P}}_X(t) &= - \left. \frac{\partial}{\partial X} (V + Q_T) \right|_{q_i = \mathbf{q}_i(t)} \\
\dot{\mathbf{P}}_Y(t) &= - \left. \frac{\partial}{\partial Y} (V + Q_T) \right|_{q_i = \mathbf{q}_i(t)} \\
\dot{\mathbf{P}}_Z(t) &= - \left. \frac{\partial}{\partial Z} (V + Q_T) \right|_{q_i = \mathbf{q}_i(t)} \\
\dot{\mathbf{p}}_\theta(t) &= \frac{\mathbf{p}_\varphi^2(t) \cos \theta(t)}{\mu r^2 \sin^3 \theta(t)} - \left. \frac{\partial}{\partial \theta} (V + Q_T) \right|_{q_i = \mathbf{q}_i(t)} \\
\dot{\mathbf{p}}_\varphi(t) &= - \left. \frac{\partial}{\partial \varphi} (V + Q_T) \right|_{q_i = \mathbf{q}_i(t)} \tag{5.2.18}
\end{aligned}$$

Dans ces équations, le point renvoie à la dérivée totale par rapport au temps  $d/dt$ , qui est définie par

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \dot{\mathbf{X}} \frac{\partial}{\partial X} + \dot{\mathbf{Y}} \frac{\partial}{\partial Y} + \dot{\mathbf{Z}} \frac{\partial}{\partial Z} + \dot{\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \dot{\varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi} \tag{5.2.19}$$

et le potentiel quantique total  $Q_T$  est

$$\begin{aligned}
Q_T &= - \frac{\hbar^2}{2MA} \left( \frac{\partial^2 A}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial Z^2} \right) \\
&\quad - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2 A} \left( \frac{\partial^2 A}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial A}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 A}{\partial \varphi^2} \right). \tag{5.2.20}
\end{aligned}$$

Nous obtenons par ailleurs, en injectant la définition des impulsions conjuguées (éq. (5.2.17)) dans la définition des trajectoires quantiques (éq. (5.2.16)), les équations suivantes :

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{X}}(t) &= \frac{\dot{\mathbf{P}}_X(t)}{M}, \quad \dot{\mathbf{Y}}(t) = \frac{\dot{\mathbf{P}}_Y(t)}{M}, \quad \dot{\mathbf{Z}}(t) = \frac{\dot{\mathbf{P}}_Z(t)}{M}, \\
\dot{\theta}(t) &= \frac{\dot{\mathbf{p}}_\theta(t)}{\mu r^2}, \quad \dot{\varphi}(t) = \frac{\dot{\mathbf{p}}_\varphi(t)}{\mu r^2 \sin^2 \theta(t)}. \tag{5.2.21}
\end{aligned}$$

Les équations (5.2.18) et (5.2.21) forment les équations de Hamilton *quantiques* qui régissent l'évolution temporelle des trajectoires quantiques. Nous constatons que la seule différence entre les équations de Hamilton *quantiques* et classiques est la présence d'une force additionnelle, qui vient de la présence du potentiel quantique  $Q_T$ , (éq (5.2.20)). Là encore, c'est ce potentiel qui contient le caractère quantique de la dynamique. Nous venons, dans ce cas à cinq dimensions, d'établir les équations de type Hamilton qui régissent l'évolution temporelle des trajectoires quantiques. Nous allons maintenant en déduire les équations de la méthode MQCB.

Comme nous l'avons expliqué dans le cas général au chapitre 4 (cf. §4.3), nous obtenons les équations du mouvement mixte classique/quantique par la procédure suivante. Tout d'abord dans l'équation d'Hamilton-Jacobi quantique (éq. (5.2.14)) nous négligeons dans le potentiel quantique  $Q_T$ , (éq. (5.2.20)) les termes qui contiennent des dérivées de  $A$  par rapport aux variables *classiques* qui sont dans le cas présent  $Z$ ,  $\theta$  et  $\varphi$ . D'autre part, nous négligeons dans l'équation de continuité (éq (5.2.13)) les termes suivants :

$$\frac{A^2}{M} \frac{\partial^2 S}{\partial Z^2} \quad \text{et} \quad \frac{A^2}{\mu r^2} \left( \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial S}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 S}{\partial \theta^2} \right). \quad (5.2.22)$$

En fait, ces deux termes sont les seuls qui ne sont pas de la forme  $\dot{\mathbf{q}}_i \partial / \partial q_i$  avec  $q_i = (Z, \theta, \varphi)$ . Dans un système de coordonnées cartésiennes, cela revient à éliminer les termes qui contiennent une dérivée seconde de  $S$  par rapport aux variables *classiques*.

Nous obtenons ainsi une nouvelle équation de Hamilton-Jacobi :

$$\begin{aligned} 0 = & \frac{\partial \tilde{S}}{\partial t} + \frac{1}{2M} \left[ \left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial X} \right)^2 + \left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial Y} \right)^2 + \left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial Z} \right)^2 \right] + \frac{1}{2\mu r^2} \left[ \left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial \varphi} \right)^2 \right] \\ & + V(X, Y, \mathbf{Z}, \theta, \varphi) - \frac{\hbar^2}{2M\tilde{A}} \left( \frac{\partial^2 \tilde{A}}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \tilde{A}}{\partial Y^2} \right) \end{aligned} \quad (5.2.23)$$

où nous voyons apparaître le potentiel quantique approximé  $Q_a$  donné par,

$$Q_a(X, Y, \mathbf{Z}, \theta, \varphi) = -\frac{\hbar^2}{2M\tilde{A}} \left( \frac{\partial^2 \tilde{A}}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \tilde{A}}{\partial Y^2} \right) \quad (5.2.24)$$

Les lettres tildées indiquent que ce sont des quantités approximées, et non plus les champs exacts. Nous avons donc, dans l'équation de continuité, "remplacé" le potentiel quantique exact  $Q_T$  (éq. (5.2.20)) par le potentiel quantique approximé  $Q_a$ , (éq. (5.2.24)).

L'équation de continuité devient quant à elle :

$$\begin{aligned} 0 = & \frac{\partial A^2}{\partial t} + \frac{1}{M} \left[ \frac{\partial A^2}{\partial X} \frac{\partial S}{\partial X} + \frac{\partial A^2}{\partial Y} \frac{\partial S}{\partial Y} + \frac{\partial A^2}{\partial Z} \frac{\partial S}{\partial Z} + A^2 \left( \frac{\partial^2 S}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial Y^2} \right) \right] \\ & + \frac{1}{\mu r^2} \left( \frac{\partial A^2}{\partial \theta} \frac{\partial S}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\mu r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial A^2}{\partial \varphi} \frac{\partial S}{\partial \varphi}. \end{aligned} \quad (5.2.25)$$

Dans un deuxième temps, nous remplaçons aussi  $Q_T$  par  $Q_a$  dans les équations de Hamilton *quantiques* (5.2.18) et (5.2.21). De plus, nous négligeons ici  $Q_a$  pour les degrés de liberté classiques (cf. discussion sur la présence du potentiel quantique approximé dans les équations du mouvement des variables classiques au §4.3, et dans l'exemple du §4.4.1), afin d'obtenir des équations complètement classiques pour ces variables. Ainsi, nous obtenons comme équations du mouvement :

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{X}}(t) &= \frac{\mathbf{P}_X(t)}{M} & \dot{\mathbf{P}}_X(t) &= - \left. \frac{\partial}{\partial X} (V + Q_a) \right|_{q_i=\mathbf{q}_i(t)} \\
\dot{\mathbf{Y}}(t) &= \frac{\mathbf{P}_Y(t)}{M} & \dot{\mathbf{P}}_Y(t) &= - \left. \frac{\partial}{\partial Y} (V + Q_a) \right|_{q_i=\mathbf{q}_i(t)} \\
\dot{\mathbf{Z}}(t) &= \frac{\mathbf{P}_Z(t)}{M} & \dot{\mathbf{P}}_Z(t) &= - \left. \frac{\partial V}{\partial Z} \right|_{q_i=\mathbf{q}_i(t)} \\
\dot{\boldsymbol{\theta}}(t) &= \frac{\mathbf{p}_\theta(t)}{\mu r^2} & \dot{\mathbf{p}}_\theta(t) &= \frac{\mathbf{p}_\varphi^2(t) \cos \boldsymbol{\theta}(t)}{\mu r^2 \sin^3 \boldsymbol{\theta}(t)} - \left. \frac{\partial V}{\partial \theta} \right|_{q_i=\mathbf{q}_i(t)} \\
\dot{\boldsymbol{\varphi}}(t) &= \frac{\mathbf{p}_\varphi(t)}{\mu \sin^2 \boldsymbol{\theta}(t) r^2} & \dot{\mathbf{p}}_\varphi(t) &= - \left. \frac{\partial V}{\partial \varphi} \right|_{q_i=\mathbf{q}_i(t)} . \quad (5.2.26)
\end{aligned}$$

De plus, les nouvelles équations d'Hamilton-Jacobi (éq. (5.2.23)) et de continuité (éq. (5.2.25)) sont équivalentes à une équation de Schrödinger dans le sous-espace quantique  $(X, Y)$  pour  $\tilde{\Psi} = \tilde{A}e^{i\tilde{S}/\hbar}$  :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \tilde{\Psi}(X, Y, \mathbf{Z}, \boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\varphi}, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + V(X, Y, \mathbf{Z}, \boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\varphi}) \right) \tilde{\Psi}(X, Y, \mathbf{Z}, \boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\varphi}, t) \quad (5.2.27)$$

Dans cette expression,  $d/dt$  s'exprime de la manière suivante :  $d/dt = \partial/\partial t + \dot{\mathbf{Z}} \cdot \partial/\partial \mathbf{Z} + \dot{\boldsymbol{\theta}} \cdot \partial/\partial \boldsymbol{\theta} + \dot{\boldsymbol{\varphi}} \cdot \partial/\partial \boldsymbol{\varphi}$ . C'est la dérivée totale par rapport au temps non plus le long des trajectoires quantiques exactes (éq. (5.2.21)) mais uniquement le long des trajectoires classiques. En effet,  $X$  et  $Y$  sont ici des variables, alors que  $Z$ ,  $\theta$  et  $\varphi$  n'entrent dans l'équation de Schrödinger que sous forme de paramètres dépendants du temps.

En utilisant la fonction d'onde du sous-espace quantique  $\tilde{\Psi}$ , le potentiel quantique approximé  $Q_a$  s'écrit (cf. §4.3.4) :

$$Q_a(X, Y, \mathbf{Z}, \boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\varphi}, t) = \frac{1}{|\tilde{\Psi}(X, Y, \mathbf{Z}, \boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\varphi}, t)|} \left( -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial Y^2} \right) |\tilde{\Psi}(X, Y, \mathbf{Z}, \boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\varphi}, t)| \quad (5.2.28)$$

Les équations (5.2.26), (5.2.27) et (5.2.28) forment les équations dynamiques de notre méthode MQCB. Dans le paragraphe suivant, nous allons détailler les conditions initiales que nous impose notre méthode.

### Conditions initiales

Les conditions initiales de la méthode MQCB sont données de manière unique par la fonction d'onde totale initiale du système  $\Psi(X, Y, Z, \theta, \varphi, t = 0)$  (éq. (5.2.6) à (5.2.8)). La fonction d'onde initiale du sous-espace quantique est donnée par (cf. §4.3.2) :

$$\tilde{\Psi}(X, Y, \mathbf{Z}_i(t = 0), \theta_i(t = 0), \varphi_i(t = 0), t = 0) = \Psi(X, Y, \mathbf{Z}_i(t = 0), \theta_i(t = 0), \varphi_i(t = 0), t = 0). \quad (5.2.29)$$

Rappelons que nous avons besoin d'échantillonner uniquement les positions initiales, puisque les impulsions (ou vitesses) sont alors données par l'équation (5.2.16). Pour mener à bien la propagation temporelle, et pouvoir calculer les observables, nous devons échantillonner  $\Psi(X, Y, \mathbf{Z}_i(t = 0), \theta_i(t = 0), \varphi_i(t = 0), t = 0)$  avec un nombre  $N$  de trajectoires.

Pour le calcul avec la méthode MQCB, les angles initiaux  $\theta_i(t = 0)$  et  $\varphi_i(t = 0)$ ,  $i = 1, N$  sont choisis tels qu'ils sont uniformément répartis sur une sphère :  $\varphi_i(t = 0)$  varie uniformément sur l'intervalle  $(0, 2\pi)$ , et  $\theta_i(t = 0)$  varie uniformément suivant  $\sin \theta$  sur l'intervalle  $(0, \pi)$ . Comme à  $t = 0$  la molécule diatomique ne tourne pas ( $\mathbf{J} = 0$ ), les impulsions conjuguées des variables angulaires,  $\mathbf{p}_{\theta,i}(t = 0)$  et  $\mathbf{p}_{\varphi,i}(t = 0)$  sont prises égales à zéro.

Les positions initiales des trajectoires quantiques,  $\mathbf{X}_i(t = 0)$  et  $\mathbf{Y}_i(t = 0)$  sont choisies uniformément dans une cellule unitaire, avec leurs impulsions conjuguées égales à zéro puisque nous sommes en incidence normale. Les distances initiales à la surface  $\mathbf{Z}_i(t = 0)$  sont choisies telles qu'elles reproduisent la distribution de probabilité associée à la fonction d'onde initiale suivant  $Z$ , c'est-à-dire la gaussienne  $\xi_0(Z)$  (éq. (5.2.8)). Ici, la position moyenne initiale et la largeur de  $\xi_0(Z)$  sont choisies telles que le paquet d'ondes est entièrement dans la zone sans interaction à  $t = 0$ . Rappelons que pour le calcul exact avec la méthode MCTDH, les conditions initiales avaient été choisies telles que le paquet d'ondes gaussien  $\xi_0(Z)$  se trouvait dans une zone d'interaction faible mais non nulle, et ce afin de diminuer autant que possible la taille de la grille et le temps de propagation nécessaire à l'obtention des résultats. Ici, nous n'avons pas cette contrainte. En effet,  $Z$  est dans le cadre de notre approche une variable classique : nous ne propageons que des trajectoires classiques suivant ce degré de liberté. Ainsi, nous n'avons pas besoin de grille, et pouvons donc placer à  $t = 0$  le paquet d'ondes  $\xi_0(Z)$  plus loin de la surface, là où le potentiel d'interaction est nul, et cela en modifiant relativement peu le temps de calcul. Dans notre cas, la position initiale moyenne  $\mathbf{Z}_0$  du paquet d'ondes gaussien vaut 7 u.a. L'impulsion conjuguée suivant  $Z$  est là aussi donnée par la définition des trajectoires quantiques (éq.



(5.2.16)) et nous avons donc  $\mathbf{P}_{Z,i}(t=0) = \mathbf{P}_Z^0$  : toutes les trajectoires ont pour impulsion initiale l'impulsion moyenne initiale du paquet d'ondes gaussien. Ainsi, dans le cadre de notre méthode, l'énergie totale  $E$  de la collision est directement donnée par l'impulsion moyenne initiale de  $\xi_0(Z)$  et elle seule,

$$\mathbf{P}_{Z,i}(t=0) = -\sqrt{2ME} \quad . \quad (5.2.30)$$

En effet, à cause des conditions initiales que nous avons choisies sur les angles, l'énergie rotationnelle est nulle à  $t=0$ . Afin d'obtenir des probabilités de diffraction en fonction de l'énergie incidente, nous avons effectué 20 calculs correspondant à une énergie de collision comprise entre 100 et 300 meV. Nous voyons là encore que le choix des conditions initiales et de la fonction d'onde totale que nous faisons pour le calcul exact détermine de manière unique les conditions initiales du calcul mixte classique/quantique.

### Détails numériques

Avant de définir les observables que nous voulons calculer et la manière de les calculer avec notre méthode, précisons quelques aspects numériques.

Les équations pour les trajectoires mixtes classique/quantique (5.2.26) sont intégrées en utilisant une méthode d'intégration d'équations du premier ordre (ici, un algorithme Velocity-Verlet), en parallèle avec la propagation de la fonction d'onde à deux dimensions du sous-espace quantique. Cette dernière a été effectuée en utilisant une base de Fourier à deux dimensions (méthode FFT Split-Operator [73, 84, 74]). L'utilisation de cette méthode est ici possible grâce à la périodicité du potentiel (éq. (5.2.2)) suivant  $X$  et  $Y$ . Cette méthode a aussi l'avantage de permettre sans plus d'effort l'évaluation de dérivées de la fonction d'onde, ce qui rend le calcul du potentiel quantique approximé  $Q_a$  (éq. 5.2.28) aisé, et n'ajoute pas au temps de calcul. Dans la pratique, nous avons utilisé 2000 trajectoires pour chacune des 20 énergies que nous avons considérées. D'un autre côté, la méthode MCTDH donne en un seul calcul les résultats pour toute la gamme d'énergie considérée. Dans ce cas précis, obtenir les résultats exacts par un seul calcul à 5 dimensions avec la méthode MCTDH, et les résultats approchés (où nous propageons tout de même 20 fois 2000 fonctions d'ondes à 2 dimensions) avec la méthode MQCB prend à peu près le même temps de calcul. Dans le cadre de la méthode MQCB, le nombre d'énergies considérées est directement lié au temps de calcul.

### Probabilités de diffraction et transfert d'énergie rotationnelle

Nous avons dans les paragraphes précédents donné les équations du mouvement et les conditions initiales pour résoudre la dynamique de la collision de  $N_2$  sur une surface de LiF(001). Nous allons maintenant définir les observables que nous voulons calculer : les probabilités de diffraction et le transfert d'énergie rotationnelle.

Afin d'obtenir les probabilités de diffraction, nous projetons le paquet d'ondes final du sous-espace quantique (*i.e.* une fois qu'il a atteint la région asymptotique, où le potentiel d'interaction est nul) sur les différents états de diffraction. Comme le paquet d'ondes

a atteint la région asymptotique, ces états sont simplement des ondes planes. Ainsi, les amplitudes de diffraction (et par suite les probabilités) sont directement données par la transformée de Fourier du paquet d'ondes asymptotique. Dans le cadre de notre méthode, nous avons autant de paquets d'ondes du sous-espace quantique que de trajectoires, puisqu'ils dépendent paramétriquement des trajectoires classiques (nous en avons donc 2000 dans le cas présent). Chacun de ces paquets d'ondes va donner lieu à une probabilité de diffraction définie comme suit :

$$P_i(n, m; E) = \left| \int_0^a dX \int_0^b dY \frac{1}{\sqrt{ab}} e^{-i(K_n X + K_m Y)} \tilde{\Psi}(X, Y, \mathbf{Z}_i, \boldsymbol{\theta}_i, \boldsymbol{\varphi}_i, t) \right|^2 \quad i = 1, N \quad (5.2.31)$$

où la dépendance en énergie renvoie au choix de l'impulsion initiale des trajectoires classiques suivant  $Z$  donné par l'équation (5.2.30). Les paramètres  $a, b, K_n$  et  $K_m$  décrivent le pavage que constitue la surface, dans l'espace direct et dans l'espace réciproque (cf. §5.2.1). Pour obtenir la probabilité totale de diffraction, nous moyennons les  $P_i(n, m; E)$  sur l'ensemble des  $N$  trajectoires :

$$P(n, m; E) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N P_i(n, m; E). \quad (5.2.32)$$

La seconde observable que nous voulons calculer est le transfert d'énergie rotationnelle. Avec notre choix d'un état initial rotationnel  $\mathbf{J} = 0$ , le transfert d'énergie rotationnelle qui s'est opéré durant la collision est simplement égal à l'énergie rotationnelle après la collision, et cela pour chacune des  $N$  trajectoires :

$$E_{rot,i} = \frac{1}{2\mu r^2} \left( \mathbf{p}_{\theta,i}^2 + \frac{\mathbf{p}_{\varphi,i}}{\sin \boldsymbol{\theta}_i^2} \right) \quad i = 1, N \quad (5.2.33)$$

Le transfert moyen d'énergie rotationnelle (ARET) est alors

$$E_{rot} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_{rot,i} \quad (5.2.34)$$

Avec ces définitions, les probabilités de diffraction  $P(n, m; E)$  et le transfert moyen d'énergie rotationnelle  $E_{rot}$  obtenus par les équations (5.2.9) et (5.2.10) avec la méthode MCTDH sont directement comparables à ceux obtenus par les équations (5.2.32) et (5.2.34) en utilisant la méthode MQCB. Les probabilités de diffraction sont des quantités qui dépendent du caractère quantique de la surface : c'est cet aspect qui avait motivé le choix de  $X$  et  $Y$  comme variables quantiques dans la méthode MQCB. Le transfert d'énergie rotationnelle est une quantité qui peut être calculée avec la mécanique classique. La structure des équations MQCB rend la limite classique très aisée : il suffit de négliger complètement le potentiel quantique approximé  $Q_a$  et nous obtenons les équations de Hamilton classiques (éq. 5.2.26 avec  $Q_a = 0$ ). De plus, il n'y a plus besoin de propager la fonction d'onde du sous-espace quantique. Il est donc facile, une fois le programme numérique de la méthode

MQCB écrit, de l'arranger pour en faire un programme de propagation purement classique. C'est ce qui a été fait ici, et les résultats d'un transfert d'énergie rotationnelle purement classique seront donnés dans la partie suivante avec ceux obtenus à la fois par la méthode MCTDH et par la méthode MQCB.

## 5.3 Résultats

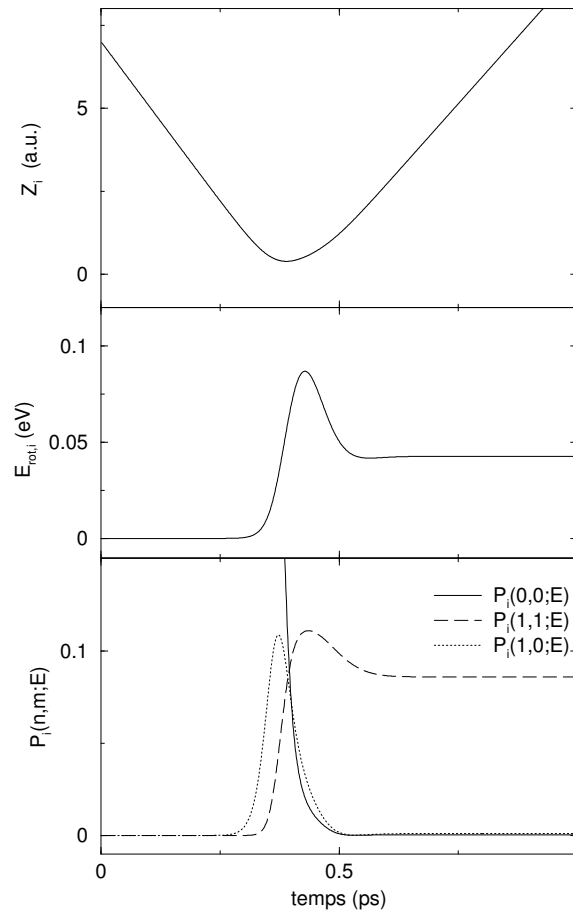
Le problème que nous étudions est la diffraction d'une molécule de  $N_2$  considérée comme un rotateur rigide sur une surface de LiF(001). Dans cette partie, nous allons présenter les différents résultats obtenus pour les probabilités de diffraction (éq. (5.2.9) et (5.2.32)) et le transfert moyen d'énergie rotationnelle (ARET) (éq. (5.2.10) et (5.2.34)) à la fois par le calcul exact à 5 dimensions effectué avec la méthode MCTDH et par un calcul approché mixte classique/quantique effectué avec la méthode MQCB. Les résultats d'un calcul purement classique du transfert moyen d'énergie rotationnelle seront aussi présentés. Le calcul exact a été effectué par Heitz et Meyer [115], et leurs résultats qui sont présentés ci-dessous sont aussi repris dans notre publication [107].

### 5.3.1 Probabilités de diffraction et ARET en fonction du temps

Commençons par regarder un exemple qui illustre le couplage entre les degrés de liberté classiques et quantiques dans le cadre de la méthode MQCB. La figure 5.2 montre les résultats obtenus pour une seule trajectoire mixte. Outre les probabilités de diffraction associées aux états (0,0), (1,1), (1,0) et l'énergie rotationnelle en fonction du temps, le mouvement du centre de masse de la molécule diatomique est aussi représenté.

Les conditions initiales pour cette trajectoire sont les suivantes :  $\mathbf{X}_i(t=0) = 0.8 a$ ,  $\mathbf{Y}_i(t=0) = 0.6 b$ ,  $\mathbf{Z}_i(t=0) = 7a.u.$ ,  $\boldsymbol{\theta}_i(t=0) = \pi/6$ ,  $\boldsymbol{\varphi}_i(t=0) = 0$ . Avec les impulsions initiales :  $\mathbf{P}_{X,i}(t=0) = \mathbf{P}_{Y,i}(t=0) = \mathbf{p}_{\theta,i}(t=0) = \mathbf{p}_{\varphi,i}(t=0) = 0$ . L'impulsion initiale suivant  $Z$ , qui représente la coordonnée normale à la surface est choisie telle que l'énergie totale de collision soit de 150 meV (éq. 5.2.30)).

Pour ce choix de conditions initiales, nous voyons la molécule qui s'approche de la surface en fonction du temps et comment, durant la collision, de l'énergie est transférée vers les degrés de liberté rotationnelles. Durant la collision, les états différents de l'état initial (0,0) commencent à se peupler. Une fois la molécule à une distance d'environ 3 u.a. le potentiel d'interaction est quasi nul et  $P_i(n, m; E)$  et  $E_{rot,i}$  ne changent plus. Ces résultats dépendent fortement de l'orientation initiale de la molécule, et sont présentés ici à titre d'exemple du comportement d'une seule trajectoire. Afin d'obtenir un résultat plus réaliste qui décrive le transfert d'énergie et de population en fonction du temps, nous prenons la moyenne sur tous les angles possibles  $\theta_i(t=0)$  et  $\varphi_i(t=0)$ , qui dans notre cas sont uniformément distribués sur la sphère unité, et les positions initiales  $\mathbf{Z}_i(t=0)$ . Ainsi, la figure 5.3 représente les mêmes quantités que la figure 5.2, mais moyennées sur les 2000 trajectoires dont la distribution représente l'état initial  $\mathbf{J} = 0$  et  $\xi_0(Z)$ . Nous avons défini la trajectoire moyenne du centre de masse de la molécule par :

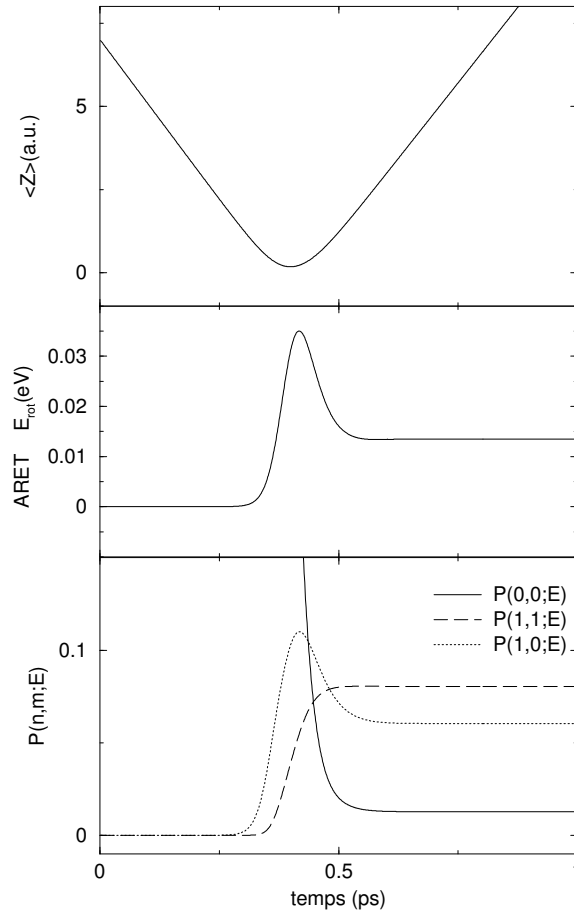


**Fig. 5.2 :** Exemple d'une trajectoire MQCB. En haut : distance  $\mathbf{Z}_i(t)$  du centre de masse de  $\text{N}_2$  à la surface. Au milieu : Energie rotationnelle  $E_{rot,i}$  (éq. 5.2.33) en fonction du temps. En bas :  $P_i(0, 0; E)$ ,  $P_i(1, 1; E)$  et  $P_i(1, 0; E)$  (éq. 5.2.31) en fonction du temps.

$$\langle \mathbf{Z} \rangle(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{Z}_i(t) \quad (5.3.35)$$

Sur la figure 5.3, nous voyons ce centre de masse s'approcher de la surface jusqu'à une distance moyenne de 0.5 u.a. puis s'éloigner vers la zone asymptotique. Durant la collision, de l'énergie est transférée aux degrés de liberté rotationnels. Au même instant, de la population est transférée de l'état initial d'incidence normale vers les autres composantes de Fourier du paquet d'ondes final du sous-espace quantique. Ce transfert de population est directement dû à la dépendance explicite en temps des variables classiques dans l'équation de Schrödinger (éq. 5.2.27)). Nous constatons par ailleurs que l'ordre de diffraction (1,1) se peuple légèrement plus tard que l'ordre (1,0) et cette population reste ensuite constante, alors que celle de l'ordre (1,0) diminue de 4% environ. Il y a là un processus en deux étapes, où la population de l'ordre (1,0) se transfère partiellement dans les ordres supérieurs.

Les résultats présentés sur les figures 5.2 et 5.3 ont été obtenus pour une énergie totale de collision de 150 meV. Une fois le paquet d'ondes entièrement dans la zone asymptotique, les populations et l'énergie rotationnelle ne varient plus au cours du temps. Ce sont ces

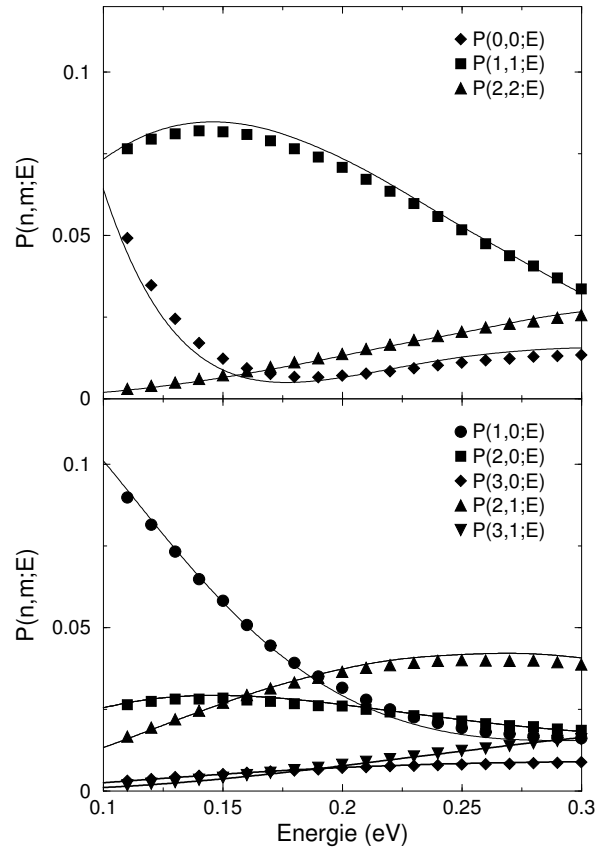


**Fig. 5.3 :** En haut : distance moyenne  $\langle \mathbf{Z} \rangle(t)$  du centre de masse de  $\text{N}_2$  à la surface (éq. 5.3.35) ; au milieu :  $E_{rot}$  (éq. 5.2.34) en fonction du temps ; en bas :  $P(0,0;E)$ ,  $P(1,1;E)$  et  $P(1,0;E)$  (éq. 5.2.32) en fonction du temps, calculées par la moyenne sur 2000 trajectoires, pour une énergie de collision de 150 meV.

valeurs asymptotiques (ici à 1 ps) qui sont prélevées, et vont constituer les résultats pour l'énergie incidente de 150 meV. Au total, 20 calculs ont été effectués avec à chaque fois 2000 trajectoires et une énergie incidente initiale comprise entre 100 et 300 meV. Ainsi, nous obtenons 20 points qui vont nous permettre de tracer la dépendance en énergie des probabilités de diffraction et du transfert moyen d'énergie rotationnelle.

### 5.3.2 Probabilités de diffraction finales

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les résultats obtenus pour les probabilités de diffraction avec les méthodes MCTDH et MQCB. La figure 5.4 compare les résultats pour les probabilités finales de diffraction dans les ordres (0,0), (1,1) et (2,2) dans la partie du haut, et (1,0), (2,0), (3,0), (2,1) et (3,1) dans la partie du bas de la figure, et cela en fonction de l'énergie totale initiale de la collision. Les résultats en traits pleins sont ceux obtenus par le calcul exact, et les symboles correspondent à ceux obtenus avec la méthode MQCB. Les 20 points pour chaque ordre correspondent aux 20 énergies initiales de collision



**Fig. 5.4 :** Probabilités de diffraction en fonction de l'énergie de collision, comme indiquées sur la figure. Lignes continues : résultats exacts obtenus par la méthode MCTDH (éq. 5.2.9) ; symboles : résultats de la méthode MQCB (éq. 5.2.32).

comprises entre 100 et 300 meV. Quant au calcul exact, il donne directement les probabilités de diffraction sur toute la gamme d'énergie, et cela de façon continue, à cause du traitement quantique du degré de liberté  $Z$ , qui tient compte de la dispersion en énergie de  $\xi_0(Z)$ .

Nous voyons sur la figure 5.4 le très bon accord entre les résultats exacts et ceux de notre méthode, et cela pour tous les ordres de diffraction considérés. Cet accord est bon tant qualitativement que quantitativement. Nous constatons qu'à des énergies initiales supérieures à 170 meV environ, il ne reste dans l'ordre (0,0), le seul peuplé à  $t = 0$ , qu'à peine 1% de la probabilité totale de diffraction. En revanche, les autres ordres se peuplent de plus en plus. Nous constatons aussi que les ordres (1,0) et (1,1) sont peuplés préférentiellement aux faibles énergies par rapport à ceux qui nécessitent une transition  $\pm 2$ . L'ordre (1,1) atteint son maximum pour une énergie initiale d'environ 150 meV. En tenant compte de la symétrie  $n \rightarrow -n, m \rightarrow -m$ , la diffraction dans les ordres  $(\pm 1, \pm 1)$  représente environ 30% de la probabilité totale de diffraction.

Comme nous l'avons évoqué plus haut, les probabilités de diffraction sont des quantités purement quantiques, qui ne peuvent pas être reproduites par la mécanique classique, à moins d'imposer *a posteriori* une "quantification". La non-conservation de l'énergie liée au schéma de la méthode MQCB ne semble pas affecter ici les résultats. Cela est probablement dû au fait que le transfert d'énergie est très localisé dans le temps, et surtout est faible : environ 10% seulement de l'énergie initiale sont transférés dans la rotation de la molécule, comme cela se voit sur la figure 5.5.

### 5.3.3 Transfert moyen d'énergie rotationnelle

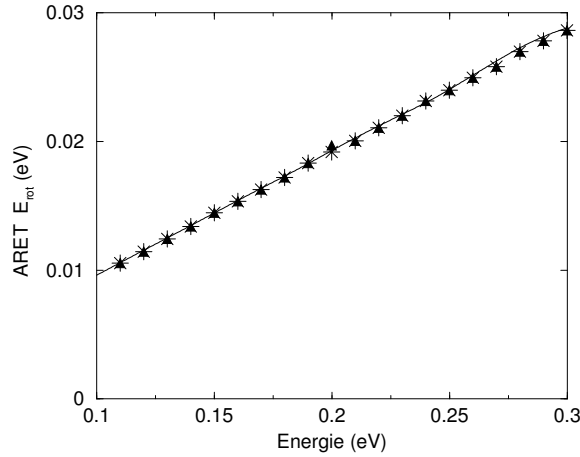
Nous allons maintenant examiner les résultats obtenus pour le transfert moyen d'énergie rotationnelle ARET. Comme nous l'avons indiqué ci-dessus, nous disposons, en plus des résultats exacts obtenus par la méthode MCTDH et des résultats de notre méthode MQCB, de ceux obtenus par un calcul classique. Ce calcul est effectué en supprimant le potentiel quantique approximé  $Q_a$  (éq. (5.2.24)) dans le système d'équations (5.2.26). Nous n'avons alors plus besoin de résoudre l'équation de Schrödinger (éq.(5.2.27)). Le transfert moyen d'énergie rotationnelle classique est donné exactement par la même équation que celle que nous utilisons pour son calcul dans le cadre de la méthode MQCB (éq. (5.2.34)).

La figure 5.5 montre l'ARET en fonction de l'énergie de collision totale comprise entre 100 et 300 meV. Là encore, alors qu'il faut un calcul pour chacune des 20 énergies pour les résultats MQCB et classiques, il n'en faut qu'un seul avec la méthode MCTDH, à cause de la dispersion en énergie contenue dans la fonction d'onde suivant la direction  $Z$ . La ligne continue représente le résultat exact, les étoiles le résultat purement classique, et les triangles le résultat obtenu avec la méthode mixte MQCB. Nous constatons que les trois méthodes donnent presque le même résultat : le transfert moyen d'énergie rotationnelle augmente linéairement avec l'énergie de collision. Le résultat classique est en très bon accord avec le résultat exact, et tenir compte des effets quantiques dans les degrés de liberté  $X$  et  $Y$  comme le fait la méthode MQCB s'avère inutile ici pour le calcul de cette quantité.

Ceci nous montre un exemple où mécanique classique et mécanique quantique donnent quasiment le même résultat, et la méthode MQCB, qui a pour but de mélanger ces deux théories, donne à son tour quasiment le même résultat. Cela peut paraître évident, et est ce que nous espérons, mais ce n'était *a priori* pas forcément le cas. En effet, rien n'interdit que les mécanismes de couplage entre les degrés de liberté classiques et quantiques qui existent dans de telles méthodes mixtes puissent induire dans certains cas un mauvais comportement de la méthode, alors même que mécanique classique et mécanique quantique donnent déjà un bon accord.

## 5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la diffraction d'une molécule  $N_2$  par une surface de LiF(001). Plus particulièrement, nous nous sommes intéressés aux probabilités de



**Fig. 5.5 :** Transfert moyen d'énergie rotationnelle (ARET)  $E_{rot}$  en fonction de l'énergie de collision. Ligne continue : résultat exact obtenu par la méthode MCTDH (éq. 5.2.10); triangles : résultats de la méthode MQCB (éq. 5.2.34); astérisques : résultats de la mécanique classique (éq. 5.2.34) en négligeant  $Q_a$  dans (éq. 5.2.26).

diffraction et au transfert moyen d'énergie rotationnelle. Aux énergies de collisions considérées, c'est-à-dire inférieures à 300 meV, le premier état vibrationnel de  $N_2$  est inaccessible. Ainsi, la molécule est considérée comme un rotateur rigide. La surface de LiF(001) est modélisée par une surface rigide (*i.e.* sans phonons) mais rugueuse. Nous avons donc un système à cinq dimensions.

Les résultats obtenus par la méthode mixte classique / quantique MQCB ont été comparés avec ceux issus d'un traitement exact à cinq dimensions par la méthode de propagation de paquets d'ondes MCTDH. Afin de calculer les probabilités de diffraction dans les différents canaux avec la méthode MQCB, nous avons tenu compte du caractère quantique de la surface. Les deux dimensions qui la représentent ont été choisies comme variables quantiques. La rotation de la molécule, ainsi que la distance de son centre de masse à la surface sont traitées avec la mécanique classique.

Nous avons tout d'abord présenté brièvement la méthode MCTDH et le calcul exact des probabilités de diffraction et du transfert moyen d'énergie rotationnelle. Puis, nous avons explicité les équations du mouvement de la méthode MQCB à cinq dimensions. Les équations de Hamilton classiques et quantiques ainsi que l'équation de Schrödinger associée au sous-espace quantique à deux dimensions ont été résolues numériquement et elles nous ont permis de calculer les probabilités de diffraction et le transfert moyen d'énergie rotationnelle.

Les probabilités de diffraction obtenues avec la méthode MQCB sont en bon accord avec celles issues du calcul exact. Les probabilités de diffraction sont des quantités liées au caractère quantique de la surface, caractère qui est ici bien pris en compte par la méthode MQCB. Pour le transfert moyen d'énergie rotationnelle nous avons obtenu un bon accord entre les résultats quantiques exacts, les résultats de la méthode MQCB, et ceux issus



d'un calcul de mécanique classique. Ceci montre que la méthode MQCB reproduit bien les résultats de la mécanique classique et de la mécanique quantique quand ceux-ci sont similaires.

La méthode MQCB permet, dans cette application à cinq dimensions, de bien reproduire les résultats exacts de la mécanique quantique. Ainsi la séparation entre degrés de liberté classiques et quantiques effectuée dans cette méthode par l'utilisation de trajectoires quantiques semble pertinente. Cela laisse espérer de bons résultats lors de l'étude de systèmes trop grands pour avoir accès à un traitement quantique exact. L'utilisation de cette méthode pourrait permettre d'inclure des effets de température et d'excitation de phonons lors de la collision de  $N_2$  avec une surface de LiF(001) en suivant l'approche de Billing [127].

## CONCLUSION GÉNÉRALE

La thématique générale de ce travail de thèse essentiellement méthodologique est l'utilisation des trajectoires quantiques dans l'étude de processus dynamiques moléculaires. Deux approches ont été utilisées ici : premièrement, l'utilisation des trajectoires quantiques pour résoudre la forme hydrodynamique de l'équation de Schrödinger ; et deuxièmement, l'utilisation des trajectoires quantiques pour établir une méthode mixte classique / quantique. Les trajectoires quantiques ont été réintroduite par Wyatt en dynamique moléculaire en 1999, après de nombreuses années d'abandon. L'objectif, qui a aussi été le nôtre, était d'utiliser cette formulation mathématiquement équivalente à celle usuellement admise, pour créer de nouveaux outils, tant méthodologiques que numériques, pour traiter la dynamique de grands systèmes. C'est dans cette optique que ce travail de thèse a été entrepris.

Dans la première approche que nous avons utilisée, les positions des trajectoires quantiques sont vues comme les points d'une grille mobile dans le temps, sur laquelle sont calculées la phase, ou action quantique, et l'amplitude de la fonction d'onde. Dans cette approche QTM (Quantum Trajectories Method) due à Wyatt, les trajectoires quantiques sont vues comme autant d'éléments du fluide de probabilité. Cette approche permet de traiter la dynamique exacte d'un système quantique. La méthode numérique de propagation des phases et amplitudes est une méthode de moindres carrés (Moving Weighted Least Square), permettant d'évaluer les dérivées et d'effectuer des interpolations sur une grille mobile non-équidistante. Cette méthode est censée permettre la propagation de paquets d'ondes à plusieurs dimensions, et, à cause du nombre plus faible de points de grille qu'elle nécessite, arriver à traiter la dynamique quantique exacte de systèmes à nombreux degrés de liberté. Cependant, jusqu'à ce jour, aucun exemple de grands systèmes n'a été étudié avec cette méthode.

Dans cette thèse, nous avons utilisé la méthode QTM comme partie d'une méthode que nous avons développée, qui combine grille fixe et grille mobile. Cette méthode s'applique à des processus de dissociation directe, et nous l'avons utilisée pour étudier la photodissociation de la molécule de  $H_2$  dans ses états couplés B et B' par une approche dépendante du temps. Dans ce cas, il n'y a qu'une seule dimension spatiale : la distance internucléaire. Cette application est la première qui utilise la méthode QTM pour traiter la dynamique d'un système réaliste. Nous avons plus particulièrement utilisé l'extension de la méthode QTM aux transitions non-adiabatiques, effectuée en 2001. Dans le processus de photodissociation, une impulsion lumineuse de durée finie est utilisée pour transférer de la population de l'état fondamental vers les deux états excités de la molécule. Pendant la durée de l'impulsion, une méthode standard de propagation de paquets d'ondes sur grille fixe a été utilisée. Après l'impulsion, les paquets d'ondes des états excités sont propagés par la méthode QTM sur grille mobile jusque dans la région asymptotique, où le couplage est nul. Ils peuvent alors être projetés sur des ondes planes, nous donnant accès aux probabilités de photodissociation en fonction de l'excès d'énergie par rapport au seuil de dissociation de la molécule dans les états B et B'. Une simple division à la fin du calcul par le module carré du filtre en énergie que constitue l'impulsion lumineuse nous permet d'obtenir les probabilités

de photodissociation que nous aurions obtenues en l'absence de filtre, c'est-à-dire pour une impulsion infiniment brève.

La méthode de séparation grille fixe - grille mobile a plusieurs avantages numériques, tant du point de vue des méthodes sur grille fixe que de celles sur grille mobile. Propager des paquets d'ondes jusque dans la région asymptotique peut nécessiter une grille fixe relativement grande, et donc être consommatrice de temps de calcul et d'espace mémoire. L'utilisation d'une méthode de propagation sur grille mobile pour la propagation jusqu'à la région asymptotique peut être avantageuse à cause du plus petit nombre de points de grilles (ou de trajectoires quantiques) qu'elle nécessite. D'un autre côté, l'utilisation pendant la durée de l'impulsion d'une méthode sur grille fixe a un avantage certain, à cause principalement du problème des zéros de la fonction d'onde dans la méthode QTM. En effet, lors de la création d'un zéro (ou noeud) de la fonction d'onde, le potentiel quantique qui agit sur les trajectoires tend à les faire fuir cette région, et nous arrivons à la contradiction suivante : il n'y a plus de point de grille là où la fonction d'onde varie rapidement, ce qui mène à des problèmes numériques. L'utilisation d'une impulsion lumineuse de durée finie, qui agit dans le domaine spectral comme un filtre en énergie, a l'avantage de ne pas créer de paquets d'ondes liés dans les états excités qui, arrivés à un point de rebroussement, oscilleraient beaucoup et nous mèneraient au problème des zéros. En revanche, ce problème va subsister à cause des interférences optiques qui existent pendant la durée de l'impulsion. Mais le point-clef est ici qu'elle ne dure qu'un temps limité. Nous avons donc choisi d'utiliser une méthode standard de propagation de paquets d'ondes sur grille fixe pendant la durée de l'impulsion, méthode pour laquelle ne se pose pas ce problème des zéros. Ainsi, la séparation temporelle entre l'excitation lumineuse et la propagation jusqu'à la zone asymptotique semble pertinente. Une difficulté dans l'emploi de cette méthode est le grand nombre de paramètres de la méthode QTM. Leur interdépendance rend l'étude de la convergence des résultats assez délicate.

Dans notre application de cette méthode au calcul des probabilités de photodissociation de  $H_2$  dans ses états B et B', nous avons comparé les résultats obtenus avec la méthode de séparation grille fixe - grille mobile avec ceux obtenus par un calcul effectué uniquement sur grille fixe qui nous servent de référence. Avec les paramètres adéquats, nous avons obtenu un bon accord entre les différents résultats, et cela dans une gamme spectrale correspondant à la largeur à mi-hauteur du filtre d'énergie que constitue l'impulsion lumineuse. Plusieurs améliorations à la méthode QTM ont été proposées, notamment l'utilisation d'optimisations de grille utilisées en mécanique des fluides, et pourraient être introduites dans le cadre de cette méthode de séparation grille fixe - grille mobile. De manière générale, combiner différentes méthodes numériques, en exploitant respectivement leurs avantages, peut permettre un gain de temps de calcul et/ou d'espace mémoire, rendant ainsi possible le traitement de la dynamique de systèmes de plus en plus complexes.

La deuxième utilisation des trajectoires quantiques dans ce travail de thèse l'a été pour créer une méthode mixte classique / quantique, nommée MQCB (Mixed Quantum Classical Bohmian trajectories). De nombreux systèmes physiques sont trop complexes pour être traités exactement avec la mécanique quantique, et le comportement manifestement quantique de certains degrés de liberté interdit un traitement purement classique. Ainsi,

il existe des méthodes mixtes, comme celle d'Ehrenfest ou de sauts de surfaces, souvent appliquées avec succès mais qui ont néanmoins leurs propres limites. Dans ces méthodes, certains degrés de liberté sont traités avec la mécanique classique, et d'autres avec la mécanique quantique.

Pour construire notre méthode mixte, nous sommes partis de l'équation de Schrödinger en pleine dimension. Puis, après avoir écrit la fonction d'onde sous forme polaire, nous avons négligé les termes qui rendent compte de la dispersion dans les degrés de liberté qui vont devenir classiques. Ainsi, nous avons construit une méthode qui utilise à la fois des trajectoires classiques, des trajectoires quantiques et des fonctions d'onde pour le sous-espace quantique. L'originalité de cette méthode est l'utilisation des trajectoires quantiques. En effet, celles-ci interviennent dans les équations du mouvement pour les trajectoires classiques dans la force, ou le potentiel : celui-ci est évalué au point donné par une trajectoire quantique. Cette méthode a été obtenue de manière rigoureuse : nous savons exactement quels termes nous négligeons. De plus, elle ne nécessite aucune décomposition sur une base (comme la méthode de sauts de surfaces) même si cela est possible, et s'applique à la fois dans des cas où il y a des états liés et des *continua* d'états.

Afin de tester cette méthode, et d'évaluer au mieux son comportement dans différents cas, nous l'avons appliquée dans un premier temps à deux systèmes modèles pour lesquels nous disposons des résultats exacts. Le premier système modèle consiste en deux oscillateurs couplés, l'un traité avec la mécanique classique, et l'autre avec la mécanique quantique. Dans ce système où il n'y a que des états liés, notre méthode a été capable de reproduire convenablement l'évolution temporelle de la population de l'état fondamental et des premiers états excités. Dans la dérivation de cette méthode, il reste un terme lié au potentiel quantique dans les équations pour les trajectoires classiques. Ce terme, qui rend compte d'une partie de la réaction des variables classiques à l'évolution des variables quantiques, est en général très difficile à évaluer, à cause de sa dépendance paramétrique envers les variables classiques. Nous avons cependant pu l'évaluer ici, et son influence sur la dynamique s'est montrée très faible dans ce cas. C'est pourquoi, nous l'avons le plus souvent négligé dans les autres applications.

Le deuxième système modèle que nous avons étudié représente la collision d'une particule légère avec une particule plus lourde, elle-même liée à une surface. C'est ici la particule légère qui est traitée avec la mécanique quantique. Dans ce second exemple, il y a à la fois des états liés et un *continuum* d'états. Nous avons calculé la probabilité pour la particule légère de ne pas rester piégée à la surface, et cela pour différentes énergies initiales de collision. Les résultats que nous avons obtenus sont là encore en bon accord avec ceux issus d'un calcul exact. De plus, c'est un exemple typique où la méthode d'Ehrenfest n'a pas un bon comportement, à cause de la délocalisation du paquet d'ondes. Notre méthode, qui ne calcule pas de force moyenne mais utilise le point donné par une trajectoire quantique, permet d'éviter ce problème du canal dominant.

Enfin, nous avons appliqué notre méthode à la diffraction de la molécule de  $N_2$  par une surface de  $LiF(001)$ . Dans ce système à cinq dimensions, - la vibration de  $N_2$  est gelée aux énergies de collision considérées -, c'est la surface, rigide mais rugueuse, qui est traitée par la mécanique quantique. Les résultats que nous avons obtenus ont été comparés à ceux issus d'un calcul exact servant de référence effectué par la méthode MCTDH. Nous avons

calculé la population des différents ordres de diffraction. Pour tout les ordres considérés, nous avons obtenu un bon accord. Puis, nous avons calculé le transfert moyen d'énergie rotationnelle, et là encore, nous obtenons un bon accord avec les résultats exacts, tant quantitativement que qualitativement.

Ainsi, notre méthode mixte classique / quantique MQCB a été appliquée à plusieurs systèmes, en donnant à chaque fois des résultats corrects. L'utilisation de cette méthode pour traiter la dynamique de systèmes trop complexes pour avoir accès à la dynamique exacte peut être envisagée.

Deux questions restent cependant en suspens. En premier lieu, l'énergie n'est pas conservée dans notre méthode. Notre expérience lors de l'étude de la diffraction de  $N_2$  sur une surface de LiF(001) nous a montré que cela n'est pas grave si le transfert d'énergie entre les degrés de liberté classiques et quantiques est assez faible, mais surtout s'il est localisé dans le temps, - comme dans un processus collisionnel par exemple. Nous avons des idées sur la manière d'imposer la conservation de l'énergie en moyenne sur toutes les trajectoires mixtes, mais des travaux sont encore nécessaires sur ce point. La deuxième question qui reste en suspens concerne le lien probable entre notre méthode mixte et la méthode DVR-Hopping, qui permet des sauts stochastiques entre des points de base DVR. Notre méthode est probablement une limite continue à cette dernière, mais cela reste à montrer. Si c'est effectivement le cas, cela donnerait une justification supplémentaire à notre approche.

Nous avons utilisé les trajectoires quantiques tout au long de cette thèse, et cela de différentes manières : à la fois pour établir une méthode exacte de propagation de paquets d'ondes qui combine une grille fixe et une grille mobile, et aussi pour établir une méthode mixte classique / quantique MQCB, appliquée avec succès jusque-là. Les trajectoires quantiques, indépendamment de tout débat d'interprétation, sont un outil utile pour étudier des processus dynamiques moléculaires.

# Bibliographie

- [1] *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*. Edité par B. Berne, G. Cicotti, D. Coker ; World Scientific, Singapour, 1998.
- [2] L. de Broglie. *Ann. Phys.*, **3** :22, (1925).
- [3] L. de Broglie. *Recherches sur la théorie des quanta*. Thèse de Doctorat, Université de Paris, 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] E. Madelung. *Z. Phys.*, **40** :332, (1926).
- [7] D. Bohm. *Phys. Rev.*, **85** :166, (1952).
- [8] D. Bohm. *Phys. Rev.*, **85** :194, (1952).
- [9] L. de Broglie. *La Physique Quantique restera-t-elle indéterministe*. Les grands problèmes des sciences. Gauthier-Villars, Paris, 1953.
- [10] J.H. Weiner, Y. Partom. *Phys. Rev.*, **187** :1134, (1969).
- [11] J.H. Weiner, A. Askar. *J. Chem. Phys.*, **54** :3534, (1971).
- [12] K. Berndl, D. Dürr, S. Goldstein, G. Peruzzi, N. Zanghì. *Int. Jour. Theo. Phys.*, **32** :2245, (1993).
- [13] R.B. Griffiths. *Phys. Lett. A*, **261** :227, (1999).
- [14] V. Alonso, S. De Vincenzo, L. González-Díaz. *Phys. Lett. A*, **287** :23, (2001).
- [15] G. Potel, M. Muñoz-Aleñar, F. Barranco, E. Vigezzi. *Phys. Lett. A*, **299** :125, (2002).
- [16] F. McLafferty. *J. Chem. Phys.*, **117** :10474, (2002).
- [17] D. Dürr, S. Goldstein, S. Teufel, N. Zanghì. *Physica A*, **279** :416, (2000).
- [18] T. Durt, Y. PIERSEaux. *Phys. Rev. A*, **66** :052109, (2002).
- [19] C.L. LOPREORE, R.E. WYATT. *Phys. Rev. Lett.*, **82** :5190, (1999).
- [20] R.E. WYATT. *Chem. Phys. Lett.*, **313** :189, (1999).
- [21] R.E. WYATT. *J. Chem. Phys.*, **111** :4406, (1999).
- [22] R.E. WYATT, D.J. KOURI, D.K. KAUFMAN. *J. Chem. Phys.*, **112** :10730, (2000).
- [23] C.L. LOPREORE, R.E. WYATT. *Chem. Phys. Lett.*, **325** :73, (2000).
- [24] R. BITTNER, R.E. WYATT. *J. Chem. Phys.*, **113** :8888, (2000).
- [25] R.E. WYATT, E.R. BITTNER. *J. Chem. Phys.*, **113** :8898, (2000).

- [26] R.E. Wyatt, K. Na. *Phys. Rev. E*, **65** :016702, (2002).
- [27] K. Hughes, R.E. Wyatt. *Chem. Phys. Lett.*, **366** :336, (2002).
- [28] B.K. Dey, A. Askar, H. Rabitz. *J. Chem. Phys.*, **109** :8770, (1998).
- [29] B.K. Dey, A. Askar, H. Rabitz. *Chem. Phys. Lett.*, **297** :247, (1998).
- [30] F. Sales-Mayor, A. Askar, H. Rabitz. *J. Chem. Phys.*, **111** :2423, (1999).
- [31] D. Nerukh, J. H. Frederick. *Chem. Phys. Lett.*, **332** :145, (2000).
- [32] X.-G. Hu, T.-S. Ho, H. Rabitz, A. Askar. *Phys. Rev. E*, **61** :5967, (2000).
- [33] B.K. Dey, H. Rabitz, A. Askar. *Phys. Rev. A*, **61** :043412, (2000).
- [34] X.-G. Hu, T.-S. Ho, H. Rabitz, A. Askar. *Comput. and Math. with Appl.*, **43** :525, (2002).
- [35] E.R. Bittner. *J. Chem. Phys.*, **112** :9703, (2000).
- [36] J.B. Maddox, E.R. Bittner. *J. Chem. Phys.*, **115** :6309, (2001).
- [37] J.B. Maddox, E.R. Bittner. *Phys. Rev. E*, **65** :026143, (2002).
- [38] R.E. Wyatt, C.L. Lopreore, G. Parlant. *J. Chem. Phys.*, **114** :5113, (2001).
- [39] C.L. Lopreore, R.E. Wyatt. *J. Chem. Phys.*, **116** :1228, (2002).
- [40] C.J. Trahan, K. Hughes, R.E. Wyatt. *J. Chem. Phys.*, in press, (2003).
- [41] C.J. Trahan, R.E. Wyatt. *J. Chem. Phys.*, **118** :4784, (2003).
- [42] A.S. Sanz, F. Borondo, S. Miret-Artés. *Phys. Rev. B*, **61** :7743, (2000).
- [43] A.S. Sanz, F. Borondo, S. Miret-Artés. *Europhys. Lett.*, **55** :303, (2001).
- [44] A.S. Sanz, F. Borondo, S. Miret-Artés. *J. Phys. : Condens. Matter*, **14** :6109, (2002).
- [45] H. Carlsen, O. Goscinski. *Phys. Rev. A*, **59** :1063, (1999).
- [46] R. G. Stomphorst. *Phys. Lett. A*, **292** :213, (2002).
- [47] I. Burghardt, L.S. Cederbaum. *J. Chem. Phys.*, **115** :10303, (2001).
- [48] I. Burghardt, L.S. Cederbaum. *J. Chem. Phys.*, **115** :10312, (2001).
- [49] E.R. Bittner, J.B. Maddox, I. Burghardt. *Int. Jour. Quant. Chem.*, **89** :313, (2002).
- [50] I. Burghardt, K.B. Møller. *J. Chem. Phys.*, **117** :7409, (2002).
- [51] F. McLafferty. *J. Chem. Phys.*, **83** :5043, (1985).
- [52] N.C. Dias, J.N. Prata. *Phys. Lett. A*, **291** :355, (2001).
- [53] N.C. Dias, J.N. Prata. *Phys. Lett. A*, **302** :261, (2002).
- [54] N. Ben Abdallah, F. Méhats, N. Vauchelet. *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. I Math.*, **335** :1007, (2002).
- [55] S.M. Goodnick D.K. Ferry. *Transport in nanostructures*. Cambridge University Press, 1997.
- [56] A. Donoso, C.C. Martens. *Phys. Rev. Lett.*, **87** :223202, (2001).
- [57] A. Donoso, C.C. Martens. *J. Chem. Phys.*, **116** :10598, (2002).
- [58] S. Garashchuk, V.A. Rassolov. *J. Chem. Phys.*, **118** :2482, (2003).

- [59] A.D. McLachlan. *Mol. Phys.*, **8** :39, (1964).
- [60] W.H. Miller, C.W. McCurdy. *J. Chem. Phys.*, **69** :5163, (1978).
- [61] H.-D. Meyer, W.H. Miller. *J. Chem. Phys.*, **72** :2272, (1980).
- [62] S.I. Sawada, A. Nitzan, H. Metiu. *Phys. Rev. B*, **32** :851, (1985).
- [63] G. Wahnstrom, B. Carmeli, H. Metiu. *J. Chem. Phys.*, **88** :2478, (1988).
- [64] G. Stock. *J. Chem. Phys.*, **103** :2888, (1995).
- [65] G.D. Billing,. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **13** :309, (1994).
- [66] J.C. Tully,. *Int. J. Quantum Chem.*, **25** :299, (1991).
- [67] S. Nielsen, R. Kapral, G. Ciccotti. *J. Chem. Phys.*, **112** :6543, (2000).
- [68] J.C. Burant, J.C. Tully. *J. Chem. Phys.*, **112** :6097, (2000).
- [69] O.V. Prezhdo, C. Brooksby. *Phys. Rev. Lett.*, **86** :3215, (2001).
- [70] Peter R. Holland. *The quantum theory of motion ; An account of the de Broglie-Bohm causal interpretation of quantum mechanics*. Cambridge University Press, 1993.
- [71] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë. *Mécanique quantique*. Hermann, Paris, 1973, nouvelle édition 1995.
- [72] E.J. Heller. *J. Chem. Phys.*, **62** :1544, (1975).
- [73] M.D. Feit, J.A. Fleck, A. Steiger. *J. Comput. Phys.*, **47** :412, (1982).
- [74] D. Kosloff, R. Kosloff. *J. Comput. Phys.*, **52** :35, (1983).
- [75] H. Tal-Ezer, R. Kosloff. *J. Chem. Phys.*, **81** :3967, (1984).
- [76] R.E. Wyatt. *J. Chem. Phys.*, **117** :9569, (2002).
- [77] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling. *Numerical Recipes : The Art Of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 1986.
- [78] W. Kołos, L. Wolniewicz. *Can. J. Phys.*, **53** :2189, (1975).
- [79] W. Kołos, L. Wolniewicz. *J. Mol. Spectrosc.*, **54** :303, (1975).
- [80] W. Kołos, J. Rychlewski. *J. Mol. Spectrosc.*, **62** :109, (1976).
- [81] W. Kołos. *J. Mol. Spectrosc.*, **62** :429, (1976).
- [82] J.A. Beswick, M. Glass-Maujean. *Phys. Rev. A*, **35** :3339, (1987).
- [83] voir par exemple, M.S. Child, dans. *Atomic and Molecular Collision Theory*. vol. 71 de NATO ASI, series B, Physics, Edité par F.A. Gianturo, Plenum New York, (1982).
- [84] J.A. Fleck, J.R. Morris, M.D. Feit. *Appl. Phys.*, **10** :129, (1976).
- [85] W. Kołos, L. Wolniewicz. *J. Chem. Phys.*, **45** :509, (1966).
- [86] A.L. Ford, E.M. Greenawalt, J.C. Browne. *J. Chem. Phys.*, **67** :983, (1977).
- [87] W. Kołos, J. Rychlewski. *J. Mol. Spectrosc.*, **88** :1, (1981).
- [88] L. Wolniewicz. *J. Chem. Phys.*, **78** :6173, (1983).
- [89] F. Borondo, J.R. Eguiagaray, A. Riera. *J. Phys. B*, **15** :899, (1982).



- [90] W. Kołos, L. Wolniewicz. *J. Chem. Phys.*, **51** :5002, (1969).
- [91] L. Wolniewicz. *Chem. Phys. Lett.*, **31** :248, (1975).
- [92] A.L. Ford, J.C. Browne, E.J. Shipsey, P. Deveries. *J. Chem. Phys.*, **63** :362, (1975).
- [93] U. Fano. *Phys. Rev.*, **124** :1866, (1961).
- [94] K.C. Kulander, E.J. Heller. *J. Chem. Phys.*, **69** :2439, (1978).
- [95] M. Shapiro, R. Bersohn. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **33** :409, (1982).
- [96] E.J. Heller, N.E. Henriksen. *Chem. Phys. Lett.*, **148** :567, (1988).
- [97] V. Engel, H. Metiu. *J. Chem. Phys.*, **89** :1986, (1988).
- [98] V. Engel. *Comput. Phys. Comm.*, **63** :228, (1991).
- [99] C. Meier, V. Engel, dans *Femtosecond Chemistry*. Edité par J. Manz et L. Wöste, Wiley-VCH, Weinheim, 1995.
- [100] F. T. Smith. *Phys. Rev.*, **179** :111, (1969).
- [101] R. Kosloff, H. Tal-Ezer. *Chem. Phys. Lett.*, **127** :223, (1986).
- [102] P.A.M. Dirac. *Prog. Cambridge Philos. Soc.*, **26** :376, (1930).
- [103] J. Linderberg, Y. Ohrn. *Propagators in Quantum Chemistry*. Academic Press, New York, 1972.
- [104] E.J. Heller. *J. Chem. Phys.*, **64** :63, (1976).
- [105] E. Gindensperger, C. Meier, J.A. Beswick. *J. Chem. Phys.*, **113** :9369, (2000).
- [106] E. Gindensperger, C. Meier, J.A. Beswick. *J. Chem. Phys.*, **116** :8, (2002).
- [107] E. Gindensperger, C. Meier, J.A. Beswick, M.-C. Heitz. *J. Chem. Phys.*, **116** :10051, (2002).
- [108] D. Kohen, F.H. Stillinger, J.C. Tully. *J. Chem. Phys.*, **109** :4713, (1998).
- [109] D.S. Sholl, J.C. Tully. *J. Chem. Phys.*, **109** :7702, (1998).
- [110] J. Strömquist, S. Gao. *J. Chem. Phys.*, **106** :5751, (1997).
- [111] A. Bastida, J. Zuñiga, A. Requena, N. Halberstadt, J.A. Beswick. *Phys. Chem. Commun.*, **2000** :7.
- [112] R.B. Gerber, L.H. Beard, D.J. Kouri. *J. Chem. Phys.*, **74** :4709, (1981).
- [113] H.F. Bowen, D.J. Kouri, R.C. Mowrey, A.T. Yinnon, R.B. Gerber. *J. Chem. Phys.*, **99** :704, (1993).
- [114] D. Lemoine. *J. Chem. Phys.*, **101** :10526, (1994).
- [115] M.-C. Heitz, H.-D. Meyer. *J. Chem. Phys.*, **114** :1382, (2001).
- [116] M. Ehara, H.-D. Meyer, L.S. Cederbaum. *J. Chem. Phys.*, **105** :8865, (1996).
- [117] H.-D. Meyer, U. Manthe, L. S. Cederbaum. *Chem. Phys. Lett.*, **165** :73, (1990).
- [118] H.-D. Meyer, U. Manthe, L. S. Cederbaum. *J. Chem. Phys.*, **97** :3199, (1992).
- [119] M.H. Beck, A. Jäckle, G.A. Worth, H.-D. Meyer. *Phys. Rep.*, **324** :1, (2000).
- [120] M.H. Beck, H.-D. Meyer. *Z. Phys.D : At., Mol. Clusters*, **42** :113, (1997).

- [121] H.-D. Meyer, dans. *The Encyclopedia of Computational Chemistry*, volume **5**. Edité par P. v. R. Schleyer *et al.*; Wiley, Chichester, (1998).
- [122] G.A. Worth, H.-D. Meyer, L.S. Cederbaum. *J. Chem. Phys.*, **109** :3518, (1998).
- [123] R. Milot, A.P.J. Jansen. *J. Chem. Phys.*, **109** :1966, (1998).
- [124] R. Milot, A.P.J. Jansen. *Phys. Rev. B*, **61** :15657, (2000).
- [125] R. Milot, A.P.J. Jansen. *Surf. Sci.*, **452** :179, (2000).
- [126] G.A. Worth, M.H. Beck, A. Jäckle, H.-D. Meyer. *The MCTDH package, Version 8.2*. University of Heidelberg, Heidelberg, Germany, 2000.
- [127] S. Adhikari, G.D. Billing. *J. Chem. Phys.*, **112** :3884, (2000).

## Résumé

La thématique générale de cette thèse essentiellement méthodologique est l'utilisation des *trajectoires quantiques*, définies par de Broglie et Bohm, dans l'étude de processus dynamiques moléculaires.

Deux types d'études seront présentés. Dans la première, nous avons utilisé les *trajectoires quantiques* pour résoudre la forme hydrodynamique de l'équation de Schrödinger. Une méthode numérique qui combine l'utilisation d'une grille fixe et de grilles mobiles dans le temps a été développée et appliquée à la photodissociation de la molécule  $H_2$ . Cette méthode peut permettre un gain de temps de calcul et d'espace mémoire, surtout dans des processus comme la dissociation directe.

Deuxièmement, nous avons utilisé les *trajectoires quantiques* pour établir une nouvelle méthode mixte classique / quantique. Ce type de méthode s'avère utile pour traiter la dynamique de systèmes trop grands pour avoir accès à des résultats quantiques exacts, et dans lesquels certains degrés de liberté nécessitent néanmoins un traitement quantique. Dans notre méthode, les positions des *trajectoires quantiques* interviennent dans les équations des variables classiques du système dans la force que ces dernières ressent. Les résultats obtenus par cette méthode lors de l'étude de trois systèmes suffisamment simples pour avoir accès aux résultats exacts, ont été comparés à ceux obtenus par d'autres méthodes mixtes déjà largement utilisées.

---

## Abstract

The subject of this mainly methodological thesis is the use of *quantum trajectories*, defined by de Broglie and Bohm, in studying molecular dynamical processes.

Two kind of studies are presented. On the first hand, we use the *quantum trajectories* to solve the hydrodynamical form of the Schrödinger equation. A numerical method which combine the use of a fixed grid and moving grids was developed and applied to the photodissociation of the  $H_2$  molecule. This method is numerically efficient, especially for process like direct dissociation.

On the second hand, we use *quantum trajectories* to establish a new hybrid quantum / classical propagation scheme. Methods of this kind are useful to treat the dynamics of systems too large to be treated by quantum mechanics, but where however at least some degrees of freedom require a quantum treatment. In our method, the positions associated with the *quantum trajectories* are used in the equation for the classical degrees of freedom to calculate their reaction to the quantum part. The results obtained on three systems, simple enough to have access to the exact results, are compared to those obtained by other hybrid schemes already widely used.