



HAL
open science

Dynamique quantique de systèmes atomiques et moléculaires dans des agrégats de gaz rares

Wesley Unn-Toc

► **To cite this version:**

Wesley Unn-Toc. Dynamique quantique de systèmes atomiques et moléculaires dans des agrégats de gaz rares. Agrégats Moléculaires et Atomiques [physics.atm-clus]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2012. Français. NNT: . tel-00739638

HAL Id: tel-00739638

<https://theses.hal.science/tel-00739638>

Submitted on 8 Oct 2012

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

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



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III – Paul Sabatier

Discipline ou spécialité : *Physique de la matière*

Présentée et soutenue par Wesley UNN-TOC

Le 23 Juillet 2012

Titre : *Dynamique quantique de systèmes atomiques et moléculaires dans des agrégats de gaz rares*

JURY

M ^{me}	Nadine HALBERSTADT	LCAR, Toulouse	Co-Directrice de thèse
M.	Marius LEWERENZ	LMSME, Marne-la-Vallée	Examinateur
M.	Christoph MEIER	LCAR, Toulouse	Directeur de thèse
M.	Massimo MELLA	Dip. di Scienza ed Alta Tec., Côme	Examinateur
M.	Maurice MONNERVILLE	PhLAM, Villeneuve d'Ascq	Rapporteur
M.	Octavio RONCERO	CSIC, Madrid	Rapporteur
M.	Eric SURAUD	LPT, Toulouse	Président du jury
M.	Graham WORTH	School of Chemistry, Birmingham	Examinateur

École doctorale : *Sciences de la matière*

Unité de recherche : *Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité*

Directeurs de thèse : Christoph MEIER et Nadine HALBERSTADT

à mon grand-père

Remerciements

Je tiens à exprimer en premier lieu, toute ma gratitude à mes directeurs de thèse Chris et Nadine avec qui j'ai beaucoup appris. Je les remercie pour leur patience, leur pédagogie et leur disponibilité, mais aussi pour m'avoir toujours fait confiance même dans les moments difficiles.

Je remercie le professeur Massimo Mella et ma collègue Llinersy pour notre fructueuse collaboration, de même que les rapporteurs et les membres du jury pour le temps concédé à mes travaux et leurs remarques pertinentes et constructives.

Je remercie également le Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité de m'avoir accueilli pendant ces quatre années en particulier l'équipe Théorie dans laquelle règne une excellente ambiance de travail et surtout très conviviale.

Je voudrais souligner aussi la disponibilité et l'efficacité des secrétaires du laboratoire, des équipes informatiques et de Nicolas à la bibliothèque. Merci à l'équipe de Calmip dont la réactivité et le dévouement sont exemplaires.

Je salue mes collègues doctorants, docteurs et post-docs du LCAR, LCPQ et LPT pour leur aide et leur amitié.

Je remercie enfin ma famille et mes amis de leur soutien toutes ces années.

Sommaire

Sommaire	7
1 Introduction	9
2 Méthodologie	15
3 Nucléation des agrégats de néon	41
4 Réponse d'une matrice de néon à la photo-excitation d'une molécule NO	57
5 Conclusion et perspectives	71
A Réduction des équations G-TDH	75
B Calcul des éléments de matrice en G-TDH	79
C Réduction des équations G-MCTDH	83
D Paramètres de l'ajustement des potentiels de paires	85
E Calcul de la densité radiale	87
F Liste des différentes méthodes programmées	89
G Liste des publications	91
Bibliographie	93
Table des figures	105
Liste des tableaux	107
Table des matières	109
Résumé	113

Chapitre 1

Introduction

Cette thèse présente le développement de méthodes pour la simulation de la dynamique quantique dans l'étude de systèmes atomiques et moléculaires dans des agrégats de gaz rares, pour lesquels les effets quantiques sont importants. Les processus physiques en jeu lors de l'excitation ou de la relaxation de systèmes complexes tels que les molécules ou agrégats couvrent diverses échelles de temps : nanoseconde ($1 \text{ ns}=10^{-9} \text{ s}$, émission spontanée d'un photon), picoseconde ($1 \text{ ps}=10^{-12} \text{ s}$, rotation moléculaire), femtoseconde ($1 \text{ fs}=10^{-15} \text{ s}$, mouvement vibrationnel), attoseconde ($1 \text{ as}=10^{-18} \text{ s}$, dynamique électronique).

Dans les années 1980, l'avènement de lasers pulsés de l'ordre de la femtoseconde a rendu accessible expérimentalement la dynamique des noyaux. Il a été dès lors possible de suivre en temps réel des réactions chimiques comme la dissociation de molécules ou la fragmentation d'agrégats[1].

Dans cette introduction sont décrits les agrégats et les matrices, puis les méthodes de dynamique quantiques existantes et enfin l'objectif de ce travail.

1.1 Les agrégats

On définit généralement les agrégats comme un ensemble fini d'atomes ou de molécules liés X_n dont le nombre n peut aller de quelques unités à plusieurs milliers voire millions. Ce sont des objets physiques à part entière qui se distinguent des molécules isolées, pour les plus petits, et des solides, pour les plus grands, de par leurs propriétés physiques et leur structure. Ils sont une étape intermédiaire entre les atomes ou molécules isolés et la phase condensée. Ils existent sous toutes les formes de la matière : solide, liquide, gaz et plasma [2].

On peut classer les agrégats en fonction de la nature de la force inter-atomique qui les lie [3] :

- métalliques : les électrons de valence sont délocalisés sur tout l'agrégat (Na_n , Ag_n , ...)
- ioniques : la différence d'électronégativité entre atomes est suffisamment grande pour considérer que les charges sont localisées sur les atomes, l'interaction est de nature électrostatique (Na_nCl_m)
- covalents : les électrons de valence sont localisés sur la liaison inter-atomique (Si_n)
- van der Waals : les atomes composant l'agrégat sont des gaz rares qui présentent une structure électronique à couche fermée, l'interaction est faible et de type van der Waals (Ar_n , Xe_n , ...), certains de ces agrégats présentent un fort caractère quantique (He_n)
- liaison hydrogène : ce sont des agrégats composés de molécules interagissant via des liaisons hydrogènes ($(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{NH}_3)_n$, ...)

Certaines propriétés des agrégats telles que la température de transition de phases, la supraconductivité, la superfluidité [4] ou la structure dépendent de leur taille et de leur nature. Par exemple, des agrégats métalliques ou de type van der Waals, pour un même nombre n d'atomes, présentent une géométrie d'équilibre différente à cause de la nature différente des interactions inter-atomiques [3, 5]. En effet, pour les agrégats van der Waals, les structures d'équilibre les plus stables correspondent aux plus denses icosaèdres, tandis que dans le cas d'agrégats métalliques, celles-ci sont obtenues pour les agrégats dont les électrons de valence délocalisés forment des couches fermées[6]. Il existe donc des nombres n d'atomes appelés *nombres magiques* pour lesquels les agrégats sont particulièrement stables. Par ailleurs, pour un même nombre d'atomes n , on peut avoir plusieurs isomères proches énergétiquement [7] et dont le nombre croît rapidement avec n . Il n'est donc pas évident de trouver la configuration la plus stable pour un n donné [8].

Expérimentalement, les agrégats sont obtenus avec différentes techniques (condensation par expansion de jet supersonique, vaporisation par laser, collisions sur une cible, ...), une revue de ces techniques est faite dans la référence [9].

Les agrégats sont un objet d'étude pour de nombreux domaines comme la physique, mais également la chimie (ex : catalyse de réactions chimiques [10]), l'astrophysique (ex : formation d'agrégats de PAH dans le milieu interstellaire [11]) ou la biologie (ex : traitement du cancer [12]).

1.2 Les matrices

Contrairement aux agrégats, les matrices sont des solides cristallins ou amorphes [13] considérés comme infinis. Elles sont utilisées pour isoler des espèces atomiques ou moléculaires afin d'étudier des réactions chimiques ou d'effectuer des expériences (ex : spec-

troscopie) qui seraient difficilement réalisables en phase gazeuse. La nature des atomes ou molécules constituant la matrice est choisie de manière à ce qu'elle soit inerte pour les espèces piégées et transparente au rayonnement laser dans les expériences de spectroscopie. Une méthode pour les fabriquer, développée dans les années 50, consiste à diluer l'espèce à isoler dans un gaz constitué par l'espèce hôte dans une cellule sous vide, dont une face est refroidie de manière à condenser ce mélange sous forme solide [14].

L'excitation de l'espèce piégée entraîne une réponse complexe de la matrice dont l'interprétation n'est pas toujours évidente. En particulier, pour les systèmes quantiques, les effets de la mécanique quantique sont difficiles à décrire. Les simulations numériques de ces expériences permettent alors de mieux appréhender les phénomènes physiques en jeu.

1.3 Méthodes de dynamique quantique

Si la dynamique de certains agrégats peut être très bien modélisée par la mécanique classique, ceux pour lesquels les effets quantiques ne sont pas négligeables nécessitent une description quantique. Du point de vue théorique, le traitement quantique de la modélisation d'un problème à haute dimensionalité, c'est à dire à grand nombre de degrés de liberté, et dépendant du temps est très difficile à réaliser. En effet, malgré les progrès des moyens de calculs informatiques, il n'est en général pas possible de décrire la dynamique des systèmes quantiques comprenant plus de quelques atomes, ce qui est largement insuffisant pour décrire des systèmes complexes. La complexité dans ce type de système réside non seulement dans le nombre d'atomes impliqués, mais aussi dans la diversité des interactions mises en jeu et la spécificité de la réponse du système à une excitation externe. Des approximations sont donc nécessaires pour traiter ces problèmes.

Dans cette section, nous allons donner un bref aperçu de quelques méthodes de dynamique quantique.

1.3.1 Méthodes de propagation exacte du paquet d'onde

L'état d'un système à un instant t est donné par la fonction d'onde $\Psi(t)$ la décrivant. Cette fonction d'onde est déterminée pour chaque instant, en résolvant l'équation de Schrödinger [15] dépendant du temps. Elle est obtenue à partir de la fonction d'onde initiale $\Psi(t = 0)$ en appliquant l'opérateur d'évolution temporelle e^{-iHt} à $\Psi(t = 0)$ avec H l'Hamiltonien du système et en prenant $\hbar = 1$. Le but est donc d'évaluer le propagateur quantique e^{-iHt} . Pour ce faire, on peut diagonaliser l'Hamiltonien indépendant du temps ce qui est en général difficile ; ou procéder par itération, c'est à dire découper le temps t en plusieurs intervalles Δt . Dans ce cas, il faut que l'opérateur approché soit uni-

taire ($U^\dagger U = 1, U = e^{-iH\Delta t}$) pour assurer la stabilité numérique et la conservation de la norme de $\Psi(t)$.

Il existe plusieurs manières de procéder [16]; on peut citer la méthode différentielle au second ordre (SOD) [17] ou le *split operator* ou opérateur fractionné [18]. Une comparaison entre différentes méthodes est développée dans l'article de *Leforestier et al.* [19].

L'inconvénient de ce type de méthode vient de la nécessité de développer la fonction d'onde du système, qui est explicitement dépendante de tous les degrés de liberté du système ($\Psi(r_1, \dots, r_n)$), sur une grille de points. Cela est extrêmement coûteux en terme de mémoire et de temps de calcul. En effet si l'on considère un système à N particules donc $3N - 6$ degrés de liberté internes, et en prenant 10 points par degré de liberté alors pour $N = 3$ il faut environ 8 Mo pour stocker la fonction d'onde à un instant t et 8 Go si $N = 4$. De même, le temps de calcul nécessaire de l'ordre de la seconde pour $N = 3$ devient de l'ordre de la semaine pour $N = 4$. L'espace mémoire et le temps de calcul croissent de façon exponentielle avec le nombre de particules. En pratique, les simulations complètement quantiques se limitent à des systèmes à 4 particules. Au-delà, les besoins informatiques sont prohibitifs, il faut alors réduire la dimensionalité du système ou faire une dynamique approchée.

1.3.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité dépendante du temps (TD-DFT)

L'idée de départ la DFT, dans le cadre de la physique atomique et moléculaire, est de résoudre complètement le problème électronique, puis d'utiliser la solution électronique pour traiter les ions.

En 1964, *Hohenberg et Kohn* énonce le théorème suivant [20] : la densité de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un champ externe détermine ce champ de manière unique. Cela a pour conséquence que l'on peut écrire l'équation de Schrödinger comme une équation variationnelle de l'énergie qui est fonctionnelle de la densité. L'énergie fondamentale est l'énergie qui minimise cette fonctionnelle, et est associée à la densité de l'état fondamental. La densité est une quantité fondamentale permettant de calculer toutes les observables du système. Ce théorème est un théorème d'existence et ne dit pas comment trouver cette fonctionnelle.

Dans un deuxième temps, *Kohn et Sham* [21] reformulent ce théorème sous une forme similaire aux équations de Hartree dans lesquelles chaque électron, décrit par une orbitale dite de *Kohn-Sham*, évolue dans un champ effectif composé d'un potentiel coulombien créé par les autres électrons, d'un potentiel externe et d'un potentiel d'échange-corrélation. Cependant, si les deux premiers sont connus, le potentiel d'échange-corrélation

n'est déterminé que de façon imparfaite et est à l'origine d'approximations à effectuer. Cette formulation a pour conséquence de réduire l'équation de Schrödinger d'une fonction d'onde à N particules en interaction, à un système de N équations à une particule dans un potentiel d'interaction effectif, ce qui est beaucoup plus simple à résoudre.

Le principal avantage de cette méthode est de pouvoir traiter un grand nombre de particules ($\gg 10$). Néanmoins, la fonctionnelle d'échange-corrélation étant mal connue, en conséquence du théorème de *Hohenberg et Kohn*, la densité l'est également. Il en découle que des approximations doivent être faites sur la densité qui entraînent le problème majeur de l'auto-interaction.

Dans la version dépendante du temps de cette théorie, le potentiel effectif et la densité dépendent également du temps.

Pour plus de détails, notamment sur les méthodes de correction de l'auto-interaction, on peut se référer au livre de *Gross et Dreizler* [22].

Si à l'origine la TD-DFT a été formulée pour un gaz d'électrons, elle a été appliquée également dans le cadre de l'étude de la dynamique d'agrégats notamment pour l'hélium où les électrons sont remplacés par les atomes d'hélium. [23, 24, 25, 26].

1.3.3 Zero Point Average Dynamics (ZPAD)

Cette méthode, introduite par *Slaviček et al.* [27] et similaire à celle proposée par *Sterling et al.* [28], a pour but incorporer les effets de point zéro dans la dynamique, tout en gardant l'avantage d'une mise à l'échelle linéaire du temps de calcul avec le nombre de particules, de la dynamique classique. Elle consiste à associer à chaque particule une densité de probabilité $\phi(r)^2$ supposée identique pour toutes les particules, mimant leur délocalisation, et centrée sur une position déterminée par la dynamique classique. Cela équivaut à effectuer la dynamique classique de chaque particule avec une surface d'énergie potentielle effective globale u_{eff} . Celle-ci est obtenue par un processus itératif auto-cohérent qui consiste à construire une fonction de corrélation de paires à partir des positions données par la dynamique classique du système à une température T donnée. Cette fonction de corrélation convoluée avec la fonction d'onde $\phi(r)$ permet de déterminer un potentiel supposé à symétrie sphérique créé par les particules environnantes. La résolution de l'équation de Schrödinger radiale avec ce nouveau potentiel donne une nouvelle fonction d'onde $\phi(r)$.

En répétant ce processus, on converge rapidement vers une fonction d'onde $\phi(r)$ associée à une surface d'énergie potentielle effective moyennée sur l'ensemble des particules (voir Fig.3.3). La fonction d'onde et le potentiel obtenus sont gardés identiques tout au long de la dynamique, ce qui est valable si l'énergie du système ne change pas beaucoup au

cours de la dynamique. En pratique, le potentiel effectif est moins profond que le potentiel original ce qui traduit le fait qu'une partie de l'énergie interne est bloquée dans l'énergie de point zéro, et la distance d'équilibre est plus grande.

Cette méthode a été utilisée avec succès pour la simulation de la photodissociation de la molécule HBr dans des agrégats de néon [27], ou encore la fragmentation d'agrégats de néon ionisés dans des nano-gouttes d'hélium [29].

1.4 Objectif

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux agrégats de gaz rares, en particulier au néon qui présente la particularité d'avoir un caractère plus quantique que l'argon mais moins que l'hélium. On peut s'attendre alors à ce que des méthodes de dynamiques quantiques même approchées soient suffisamment précises pour décrire correctement ces systèmes, dans l'optique d'étudier le cas plus délicat des agrégats d'hélium. Cette thèse a pour but de modéliser la dynamique quantique d'atomes ou molécules dans des agrégats de gaz rares au niveau microscopique et résolue en temps à l'échelle femtoseconde.

Le manuscrit est organisé de la façon suivante. Au chapitre 2, je présenterai les méthodes que j'ai employées pour les simulations numériques, basées sur une autre méthode (MCTDH) que celles présentées dans la section précédente. En particulier, je développerai les équations d'évolution temporelle des particules que j'ai implémentées dans les programmes que j'ai par la suite parallélisés. Bien qu'un code MCTDH soit disponible [30], nous avons fait le choix de développer des codes à partir de zéro d'une part pour traiter le cas de bases non orthogonales en coordonnées cartésiennes et d'autre part, afin d'y inclure les symétries d'échanges des bosons et fermions (Annexe F).

Aux chapitres 3 et 4, sont présentés les systèmes que nous avons étudiés. En premier lieu, au chapitre 3, nous avons comparé la dynamique quantique à la dynamique classique dans le processus de nucléation d'agrégats de néon. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Massimo Mella de l'*Università dell'Insubria* à Côme. En particulier, nous nous sommes intéressés aux effets quantiques dans la dissociation et la section efficace de collage des agrégats. Ensuite, au chapitre 4, nous analysons la réponse d'une matrice de néon à l'excitation électronique d'une molécule de monoxyde d'azote (NO) et nous comparons les résultats à ceux obtenus par Llinersy Uranga-Piña de l'Université de La Havane avec une autre modélisation de ce système, pour la simulation d'une expérience réalisée dans le groupe de Majed Chergui à l'Ecole Polytechnique de Lausanne.

Enfin, dans le chapitre 5 nous résumons les résultats que nous avons obtenus puis nous exposons les futurs développements prévus dans la continuité de cette thèse. Les détails de certains calculs sont donnés en annexe.

Chapitre 2

Méthodologie

L'objectif de ce travail est d'étudier la dynamique quantique d'atomes et de molécules dans des agrégats de gaz rares du point de vue microscopique. Il s'agit donc de simuler la dynamique quantique de systèmes de haute dimensionalité résolue en temps. Dans ce chapitre on détaillera les méthodes utilisées moyennant les approximations nécessaires dont on indiquera les limites. Dans un premier temps, je présenterai une méthode de dynamique quantique sans corrélation appelé *Time Dependent Hartree* (TDH), puis une méthode tenant compte des corrélations (MCTDH pour *Multi-Configuration Time Dependent Hartree*) et enfin je développerai une méthode introduisant la symétrie d'échange des bosons (MCTDH-B).

Pour chaque méthode, l'utilisation de fonctions orthogonales et non orthogonales, en particulier dans le cas de paquets d'ondes gaussiens, sera détaillée.

Enfin, je discuterai des différents principes variationnels sur lesquels se basent de nombreuses méthodes [31, 32, 33] dont la nôtre.

2.1 Time Dependent Hartree (TDH)

2.1.1 Principe

Afin de s'affranchir de la croissance exponentielle du temps de calcul et de mémoire des méthodes de propagation exactes avec le nombre de degrés de liberté du système, l'approximation la plus simple consiste à les séparer en écrivant la fonction d'onde sous la forme de produit de Hartree, c'est-à-dire un produit de fonctions mono-particule [34, 35]. L'effort numérique devient linéaire avec la taille du système mais on perd les corrélations entre degrés de liberté. Dans ce qui suit, on se placera dans le système d'unités atomiques où $\hbar = 1$. Pour alléger la présentation, on se restreint ici à deux degrés de liberté et une

dimension spatiale :

$$|\Psi(x, y, t)\rangle = a(t)|\chi(x, t)\rangle|\phi(y, t)\rangle \quad (2.1)$$

où a est un nombre complexe dépendant du temps, χ et ϕ des fonctions mono-particule. Ces fonctions n'étant pas définies de manière unique, on peut imposer des contraintes sur la normalisation :

$$\langle\chi|\chi\rangle = \langle\phi|\phi\rangle = 1 \quad (2.2)$$

et la phase

$$\langle\chi|\dot{\chi}\rangle = \langle\phi|\dot{\phi}\rangle = 0 \quad (2.3)$$

qui garantissent que les fonctions restent normalisées au cours de la propagation et fixent les phases. Les termes $\dot{\chi}$, $\dot{\phi}$ désignent les dérivées temporelles de χ et ϕ .

Les équations du mouvement pour $a(t)$, $\chi(x, t)$ et $\phi(y, t)$ sont dérivées du principe variationnel de Dirac-Frenkel[34, 36] :

$$\langle\delta\Psi|i\hat{\partial}_t - \hat{H}|\Psi\rangle = 0 \quad (2.4)$$

où $\hat{\partial}_t = \frac{\partial}{\partial t}$ est l'opérateur dérivée par rapport au temps et \hat{H} l'Hamiltonien du système. Ce qui donne

$$\langle\delta a\chi\phi + a\delta\chi\phi + a\chi\delta\phi|i\dot{a}\chi\phi + ia\dot{\chi}\phi + ia\chi\dot{\phi} - \hat{H}a\chi\phi\rangle = 0 \quad (2.5)$$

En effectuant la variation par rapport à a , on obtient une équation du premier ordre

$$i\dot{a} = \langle\hat{H}\rangle a \quad (2.6)$$

où $\langle\hat{H}\rangle = \langle\chi\phi|\hat{H}|\chi\phi\rangle$.

De même, la variation par rapport à χ et ϕ donne, en utilisant l'équation (2.6)

$$i\dot{\chi} = \left(\langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle - \langle\hat{H}\rangle\right)\chi \quad (2.7)$$

et

$$i\dot{\phi} = \left(\langle\chi|\hat{H}|\chi\rangle - \langle\hat{H}\rangle\right)\phi \quad (2.8)$$

La méthode TDH est une méthode de champ moyen où chaque fonction d'onde χ ou ϕ évolue avec un hamiltonien effectif moyenné sur les autres fonctions d'onde. Les erreurs introduites par cette méthode viennent du couplage par le potentiel des différents degrés de liberté entre eux. Ces erreurs disparaissent si l'Hamiltonien est séparable.

La différence avec la méthode ZPAD décrite à la section 1.3.3 est que ici, chaque particule

est décrite par une fonction d'onde qui s'adapte au potentiel local créé par les autres particules au cours de la dynamique.

2.1.2 TDH en base non orthogonale

On peut utiliser comme fonctions d'onde mono-particule des fonctions paramétrées et ne dépendant pas explicitement du temps mais uniquement via leurs paramètres. Il suffit donc de propager les paramètres $\lambda_j^{(\mu)}$ pour avoir l'évolution temporelle de la fonction d'onde du système. Dans le cas de fonctions non orthogonales comme les gaussiennes, les équations feront apparaître des termes supplémentaires liés au recouvrement des fonctions. L'utilisation de fonctions paramétrées présente l'avantage de ne pas avoir à développer les fonctions mono-particule sur une grille, permettant de gagner en temps de calcul et en espace mémoire ; par contre la précision obtenue dépend du paramétrage choisi. Soit la fonction d'onde multi-dimensionnelle

$$\Psi(\Lambda_1, \dots, \Lambda_N, t) = a(t) \prod_{j=1}^N \phi_j(\Lambda_j(t)) \quad (2.9)$$

Les fonctions ϕ_j étant normalisées, la normalisation de Ψ impose $a^*(t)a(t) = 1$. En appliquant le principe variationnel (2.4), on obtient un jeu d'équations couplées entre $a(t)$ et les n_λ paramètres $\lambda_j^{(\mu)}$ de ϕ_j regroupés dans le vecteur Λ_j .

En minimisant la variation par rapport à a , on a

$$\left\langle \frac{\delta \Psi}{\delta a} \left| i\hat{\partial}_t - \hat{H} \right| \Psi \right\rangle = 0 \quad (2.10)$$

En utilisant 2.9, on arrive à :

$$\dot{a} = -ia \left\{ H - i \left(\sum_{j=1}^N \sum_{\mu=1}^{n_\lambda} S_{jj}^{(0, \lambda_j^{(\mu)})} \dot{\lambda}_j^{(\mu)} \right) \right\} \quad (2.11)$$

avec $H = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ l'énergie totale du système et $S_{jj}^{(0, \lambda_j^{(\mu)})} = \left\langle \phi_j \left| \frac{\partial \phi_j}{\partial \lambda_j^{(\mu)}} \right\rangle$

Les équations du mouvement des paramètres $\lambda_j^{(\mu)}$ s'obtiennent également en minimisant la variation par rapport aux $\lambda_j^{(\mu)}$:

$$\left\langle \frac{\delta \Psi}{\delta \lambda_j^{(\mu)}} \left| i\hat{\partial}_t - \hat{H} \right| \Psi \right\rangle = 0 \quad (2.12)$$

ce qui, avec l'expression 2.9, donne :

$$i \sum_{\mu'}^{n_{\lambda_j}} \left(S_{jj}^{(\lambda_j^{(\mu)}, \lambda_j^{(\mu')})} - S_{jj}^{(\lambda_j^{(\mu)}, 0)} S_{jj}^{(0, \lambda_j^{(\mu')})} \right) \dot{\lambda}_j^{(\mu')} = H_j^{(\lambda_j^{(\mu)}, 0)} - S_{jj}^{(\lambda_j^{(\mu)}, 0)} H \quad (2.13)$$

où

$$S_{jj}^{(\lambda_j^{(\mu)}, \lambda_j^{(\mu')})} = \left\langle \frac{\partial \phi_j}{\partial \lambda_j^{(\mu)}} \left| \frac{\partial \phi_j}{\partial \lambda_j^{(\mu')}} \right. \right\rangle \quad S_{jj}^{(\lambda_j^{(\mu)}, 0)} = \left\langle \frac{\partial \phi_j}{\partial \lambda_j^{(\mu)}} \left| \phi_j \right. \right\rangle$$

$$H_j^{(\lambda_j^{(\mu)}, 0)} = \left\langle a \frac{\partial \phi_j}{\partial \lambda_j^{(\mu)}} \prod_{i \neq j} \phi_i \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle \quad (2.14)$$

On peut ré-écrire (2.13) sous forme condensée :

$$\boxed{i C_{jj} \dot{\Lambda}_j = Y_j} \quad (2.15)$$

où C_{jj} est une matrice ($n_{\lambda} \times n_{\lambda}$), $\dot{\Lambda}_j$ et Y_j des vecteurs de taille n_{λ} , n_{λ} étant le nombre de paramètres de ϕ_j .

$$C_{jj} = \begin{pmatrix} C_{jj}^{\lambda_j^{(1)} \lambda_j^{(1)}} & \dots & C_{jj}^{\lambda_j^{(1)} \lambda_j^{(n_{\lambda})}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{jj}^{\lambda_j^{(n_{\lambda})} \lambda_j^{(1)}} & \dots & C_{jj}^{\lambda_j^{(n_{\lambda})} \lambda_j^{(n_{\lambda})}} \end{pmatrix} \quad \dot{\Lambda}_j = \begin{pmatrix} \dot{\lambda}_j^{(1)} \\ \vdots \\ \dot{\lambda}_j^{(n_{\lambda})} \end{pmatrix} \quad Y_j = \begin{pmatrix} Y_j^{\lambda_j^{(1)}} \\ \vdots \\ Y_j^{\lambda_j^{(n_{\lambda})}} \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

avec les éléments de la matrice C_{jj} et du vecteur Y_j :

$$C_{jj}^{\lambda_j^{(\mu)}, \lambda_j^{(\mu')}} = S_{jj}^{(\lambda_j^{(\mu)}, \lambda_j^{(\mu')})} - S_{jj}^{(\lambda_j^{(\mu)}, 0)} S_{jj}^{(0, \lambda_j^{(\mu')})} \quad (2.17)$$

$$Y_j^{\lambda_j^{(\mu)}} = H_j^{(\lambda_j^{(\mu)}, 0)} - S_{jj}^{(\lambda_j^{(\mu)}, 0)} H \quad (2.18)$$

On peut remarquer que les matrices de recouvrement intervenant dans la matrice C_{jj} n'appartiennent qu'au sous-espace de la particule j . L'action des autres particules se fait uniquement via le potentiel.

2.1.3 TDH en base de paquets d'onde gaussiens (G–TDH)

Dans ce travail, nous avons utilisé comme fonctions d'onde mono-particule des paquets d'onde gaussiens sphériques paramétrés en coordonnées cartésiennes et normalisés, aussi appelé *états cohérents* [37, 38, 39] introduits par *Heller et al.* et utilisé notamment pour l'étude de la photodissociation de CH₃I [40] ou de la collision He+H₂ [41], de la forme :

$$\phi_j(\Lambda_j(t)) = \left(\frac{2\alpha_j(t)}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\gamma_j(t)(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{0j}(t))^2 + i\mathbf{p}_{0j}(t)(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{0j}(t))} \quad (2.19)$$

où $\gamma = \alpha + i\beta$ est un paramètre complexe, dont la partie réelle α est inversement proportionnel au carré de la largeur caractéristique de la gaussienne, β la partie imaginaire de γ , \mathbf{r}_0 la position moyenne et \mathbf{p}_0 la quantité de mouvement moyenne du paquet d'onde gaussien, $a(t)$ un nombre complexe dans (2.9). Ce choix présente l'avantage que les intégrales à calculer par la suite sont analytiques.

Dans ce cas :

$$C = \begin{pmatrix} C_{jj}^{\alpha\alpha} & C_{jj}^{\alpha\beta} & C_{jj}^{\alpha\mathbf{r}_{0j}} & C_{jj}^{\alpha\mathbf{p}_{0j}} \\ C_{jj}^{\beta\alpha} & C_{jj}^{\beta\beta} & C_{jj}^{\beta\mathbf{r}_{0j}} & C_{jj}^{\beta\mathbf{p}_{0j}} \\ C_{jj}^{\mathbf{r}_{0j}\alpha} & C_{jj}^{\mathbf{r}_{0j}\beta} & C_{jj}^{\mathbf{r}_{0j}\mathbf{r}_{0j}} & C_{jj}^{\mathbf{r}_{0j}\mathbf{p}_{0j}} \\ C_{jj}^{\mathbf{p}_{0j}\alpha} & C_{jj}^{\mathbf{p}_{0j}\beta} & C_{jj}^{\mathbf{p}_{0j}\mathbf{r}_{0j}} & C_{jj}^{\mathbf{p}_{0j}\mathbf{p}_{0j}} \end{pmatrix} \quad \dot{\Lambda} = \begin{pmatrix} \dot{\alpha}_j \\ \dot{\beta}_j \\ \dot{\mathbf{r}}_{0j} \\ \dot{\mathbf{p}}_{0j} \end{pmatrix} \quad Y = \begin{pmatrix} Y_j^\alpha \\ Y_j^\beta \\ Y_j^{\mathbf{r}_{0j}} \\ Y_j^{\mathbf{p}_{0j}} \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

On montre (voir Annexe A) qu'on peut réduire ce système à :

$$i \begin{pmatrix} C_{jj}^{\alpha\alpha} & C_{jj}^{\alpha\mathbf{r}_{0j}} \\ C_{jj}^{\mathbf{r}_{0j}\alpha} & C_{jj}^{\mathbf{r}_{0j}\mathbf{r}_{0j}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\alpha}_j + i\dot{\beta}_j \\ \dot{\mathbf{r}}_{0j} + \frac{i}{2(\alpha_j + i\beta_j)} \dot{\mathbf{p}}_{0j} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Y_j^\alpha \\ Y_j^{\mathbf{r}_{0j}} \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

Cela n'entraîne aucune perte d'information puisque l'on se retrouve avec deux équations complexes à deux inconnues. L'identification des parties réelles et imaginaires des solutions complexes de celles-ci nous donnera l'expression des paramètres $\dot{\alpha}_j$, $\dot{\beta}_j$, $\dot{\mathbf{r}}_{0j}$, $\dot{\mathbf{p}}_{0j}$.

La même procédure peut être utilisée pour déterminer l'état fondamental d'un système, en utilisant la propagation en temps imaginaire [42]. Cela revient à remplacer la variable de temps t dans (2.4) par une variable imaginaire $-i\tau$.

L'équation (2.4) devient alors :

$$\langle \delta\Psi | -\hat{\partial}_\tau - \hat{H} | \Psi \rangle = 0 \quad (2.22)$$

et les équations équivalentes à (2.11) et (2.15) s'écrivent respectivement :

$$\dot{a} = -a \left\{ H + \left(\sum_{j=1}^N \sum_{\mu=1}^{n_\lambda} S^{(0, \lambda_j^{(\mu)})} \dot{\lambda}_j^{(\mu)} \right) \right\} \quad (2.23)$$

$$-C_{jj} \dot{\Lambda}_j = Y_j \quad (2.24)$$

Les expressions analytiques des éléments de matrice données en Annexe B permettent de calculer explicitement C et Y .

$$C_{jj}^{\alpha\alpha} = \frac{3}{8\alpha_j^2} \quad C_{jj}^{\alpha\mathbf{r}0} = C_{jj}^{\mathbf{r}0\alpha} = 0 \quad C_{jj}^{\mathbf{r}0\mathbf{r}0} = \frac{|\gamma_j|^2}{\alpha_j} \quad (2.25)$$

Les équations (2.25) montrent qu'il y a découplage entre les paramètres liés à la largeur $\dot{\gamma}_j$ et à ceux liés à la position $\dot{\mathbf{r}}_{0j}$, et la quantité de mouvement $\dot{\mathbf{p}}_{0j}$.

L'expression de Y dépend de l'hamiltonien \hat{H} considéré. Pour traiter les systèmes étudiés nous avons choisi de travailler en coordonnées cartésiennes dans le référentiel fixe, ce qui présente l'avantage de pouvoir changer facilement le nombre d'atomes dans les agrégats, contrairement à d'autres systèmes de coordonnées internes (Jacobi, hypersphériques, ...). L'énergie du centre de masse du système est alors distribuée à tous les atomes et on ne peut pas séparer sa contribution aux différents degrés de liberté. Pour s'assurer que l'énergie interne du système H soit constante, on soustrait à l'énergie totale du système H' l'énergie cinétique du centre de masse T_{CM} .

On définit \mathbf{P} , $\hat{\mathbf{P}}$, respectivement la quantité de mouvement du centre de masse et l'opérateur correspondant, \hat{T} l'opérateur énergie cinétique, \hat{V} l'opérateur énergie potentielle, M la masse totale du système étudié, m_j la masse de la particule j , \hat{P}_j son opérateur quantité de mouvement et \hat{T}_j son opérateur énergie cinétique.

\hat{H} est donné par :

$$\hat{H} = \hat{H}' - \hat{T}_{CM} \quad (2.26)$$

avec

$$\hat{H}' = \sum_j \hat{T}_j + \sum_{j < j'} \hat{V}_{jj'} \quad (2.27)$$

$$\hat{T}_j = \frac{\hat{P}_j^2}{2m_j} \quad (2.28)$$

$$\hat{T}_{CM} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} = \frac{1}{2M} \left[\sum_j \hat{P}_j^2 + 2 \sum_{j < j'} \hat{P}_j \hat{P}_{j'} \right] \quad (2.29)$$

et les éléments du vecteur Y_j :

$$Y_j^\alpha = 3 \left(\frac{\gamma_j}{2\alpha_j} \right)^2 \left[\frac{1}{m_j} - \frac{1}{M} \right] + \sum_{j' \neq j}^N V_{jj'}^{(\alpha,0)} \quad (2.30)$$

$$Y_j^{\mathbf{ro}} = \frac{i|\gamma_j|^2}{\alpha_j} \left[\frac{\mathbf{p}_{0j}}{m_j} - \frac{\mathbf{P}}{M} \right] + \sum_{j' \neq j}^N V_{jj'}^{(\mathbf{ro},0)} - S^{(\mathbf{ro},0)} \sum_{j' \neq j}^N V_{jj'} \quad (2.31)$$

avec

$$V_{jj'}^{(\alpha,0)} = \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_j} \middle| \hat{V} \middle| \Psi \right\rangle = -\frac{1}{16\alpha_j^2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_{0j}^2} \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \quad (2.32)$$

On en déduit :

$$(C^{\alpha\alpha})_{jj}^{-1} Y_j^\alpha = 2\gamma_j^2 \left[\frac{1}{m_j} - \frac{1}{M} \right] + \frac{8\alpha_j^2}{3} \sum_{j' \neq j}^N V_{jj'}^{(\alpha,0)} \quad (2.33)$$

$$(C^{\mathbf{ro}\mathbf{ro}})_{jj}^{-1} Y_j^{\mathbf{ro}} = i \left[\frac{\mathbf{p}_{0j}}{m_j} - \frac{\mathbf{P}}{M} \right] - \frac{\gamma_j^*}{2|\gamma_j|^2} \nabla_{\mathbf{r}_{0j}} \sum_{j' \neq j}^N V_{jj'} \quad (2.34)$$

Equations en temps réel

En inversant (2.15), on a :

$$\dot{\Lambda}_j = -i C_{jj}^{-1} Y_j \quad (2.35)$$

On obtient les équations des paramètres en identifiant les parties réelle et imaginaire de (2.35).

$$\dot{\alpha}_j = \text{Re}[-i(C^{\alpha\alpha})_{jj}^{-1} Y_j^\alpha] \quad (2.36)$$

$$\dot{\beta}_j = \text{Im}[-i(C^{\alpha\alpha})_{jj}^{-1} Y_j^\alpha] \quad (2.37)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_{0j} = \text{Re}[-i(C^{\mathbf{ro}\mathbf{ro}})_{jj}^{-1} Y_j^{\mathbf{ro}}] - \frac{\beta_j}{2|\gamma_j|^2} \dot{\mathbf{p}}_{0j} \quad (2.38)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_{0j} = \frac{2|\gamma_j|^2}{\alpha_j} \text{Im}[-i(C^{\mathbf{ro}\mathbf{ro}})_{jj}^{-1} Y_j^{\mathbf{ro}}] \quad (2.39)$$

En utilisant les expressions (2.33) et (2.34), finalement :

$$\dot{\alpha}_j = 4\alpha_j\beta_j \left[\frac{1}{m_j} - \frac{1}{M} \right] \quad (2.40)$$

$$\dot{\beta}_j = -2(\alpha_j^2 - \beta_j^2) \left[\frac{1}{m_j} - \frac{1}{M} \right] - \frac{8\alpha_j^2}{3} \sum_{j' \neq j}^N V_{jj'}^{(\alpha,0)} \quad (2.41)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_{0j} = \frac{\mathbf{p}_{0j}}{m_j} - \frac{\mathbf{P}}{M} \quad (2.42)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_{0j} = -\nabla_{\mathbf{r}_{0j}} \sum_{j' \neq j}^N V_{jj'} \quad (2.43)$$

L'équation pour \dot{a} s'obtient à partir de (2.11) :

$$\begin{aligned} \dot{a} = -ia \left\{ \sum_{j < j'}^N V_{jj'} + \sum_j^N \frac{1}{2m_j} \left(\frac{3|\gamma_j|^2}{\alpha_j} + \mathbf{p}_{0j}^2 \right) - \frac{3\dot{\beta}_j}{4\alpha_j} - \mathbf{p}_{0j} \dot{\mathbf{r}}_{0j} \right. \\ \left. - \frac{1}{2M} \left[\left(\frac{3|\gamma_j|^2}{\alpha_j} + \mathbf{p}_{0j}^2 \right) + 2 \sum_{j < j'}^N \mathbf{p}_{0j} \mathbf{p}_{0j'} \right] \right\} \quad (2.44) \end{aligned}$$

Equations en temps imaginaire

On procède de la même façon qu'en temps réel, à partir de l'équation (2.24), on obtient :

$$\dot{\alpha}_j = \text{Re}[-(C^{\alpha\alpha})_{jj}^{-1} Y_j^\alpha] \quad (2.45)$$

$$\dot{\beta}_j = \text{Im}[-(C^{\alpha\alpha})_{jj}^{-1} Y_j^\alpha] \quad (2.46)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_{0j} = \text{Re}[-(C^{\mathbf{r}_0\mathbf{r}_0})_{jj}^{-1} Y_j^{\mathbf{r}_0}] - \frac{\beta_j}{2|\gamma_j|^2} \dot{\mathbf{p}}_0 \quad (2.47)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_{0j} = \frac{2|\gamma_j|^2}{\alpha_j} \text{Im}[-(C^{\mathbf{r}_0\mathbf{r}_0})_{jj}^{-1} Y_j^{\mathbf{r}_0}] \quad (2.48)$$

En remplaçant les éléments de la matrice C_{jj} et du vecteur Y_j par leur expression (2.25),(2.30),(2.31), on trouve :

$$\dot{\alpha}_j = -2(\alpha_j^2 - \beta_j^2) \left[\frac{1}{m_j} - \frac{1}{M} \right] - \frac{8\alpha_j^2}{3} \sum_{j' \neq j}^N V_{jj'}^{(\alpha,0)} \quad (2.49)$$

$$\dot{\beta}_j = -4\alpha_j\beta_j \left[\frac{1}{m_j} - \frac{1}{M} \right] \quad (2.50)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_{0j} = \frac{\beta_j}{\alpha_j} \left[\frac{\mathbf{p}_{0j}}{m_j} - \frac{\mathbf{P}}{M} \right] - \frac{1}{2\alpha_j} \nabla_{\mathbf{r}_{0j}} \sum_{j' \neq j}^N V_{jj'} \quad (2.51)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_{0j} = -\frac{2|\gamma_j|^2}{\alpha_j} \left[\left(\frac{\mathbf{p}_{0j}}{m_j} - \frac{\mathbf{P}}{M} \right) + \frac{\beta_j}{2|\gamma_j|^2} \nabla_{\mathbf{r}_{0j}} \sum_{j' \neq j}^N V_{jj'} \right] \quad (2.52)$$

Pour \dot{a} , on utilise l'équation (2.11) :

$$\begin{aligned} \dot{a} = -a \left\{ \sum_{j < j'}^N V_{jj'} + \sum_j^N \frac{1}{2m_j} \left(\frac{3|\gamma_j|^2}{\alpha_j} + \mathbf{p}_{0j}^2 \right) - i \left(\frac{3\dot{\beta}_j}{4\alpha_j} + \mathbf{p}_{0j} \dot{\mathbf{r}}_{0j} \right) \right. \\ \left. - \frac{1}{2M} \left[\left(\frac{3|\gamma_j|^2}{\alpha_j} + \mathbf{p}_{0j}^2 \right) + 2 \sum_{j < j'}^N \mathbf{p}_{0j} \mathbf{p}_{0j'} \right] \right\} \quad (2.53) \end{aligned}$$

Remarque : à partir de (2.50), on voit que β_j tend vers 0 quelque soit la valeur initiale prise, α_j étant toujours positif. On peut donc choisir $\beta_j = 0$ lors de la relaxation vers l'état fondamental. Par ailleurs, si on choisit les \mathbf{p}_{0j} tels que $\mathbf{P} = 0$, avec (2.52) on constate que \mathbf{p}_{0j} tend aussi vers 0. On trouve bien que l'état fondamental est une fonction gaussienne réelle.

2.2 Multi-Configuration Time Dependent Hartree (MCTDH)

2.2.1 Principe

On a vu dans la précédente section qu'en écrivant la fonction d'onde du système à N particules comme un produit de Hartree, on perd *de facto* la corrélation entre les différents degrés de liberté. C'est-à-dire que l'on considère la dynamique de chaque coordonnée du système étudié ne dépendant que de façon moyennée des autres. Elle est gouvernée par un Hamiltonien à une dimension moyenné sur les autres coordonnées. Cela n'introduit pas d'erreurs importantes si les éléments considérés ou atomes sont suffisamment localisés et que les effets collectifs sont négligeables.

Pour introduire la corrélation, on décrit la fonction d'onde du système non plus comme un simple produit de Hartree mais comme une combinaison linéaire de produits de Hartree.

Autrement dit, on utilise les fonctions de Hartree comme base pour développer la fonction d'onde du système. Celle-ci est alors représentée par une somme pondérée de configurations différentes du système.

Cette méthode formalisée par *Meyer et al.* [43, 44, 45], découle des travaux précurseurs de *Makri & Miller* [46] et *Hammerich et al.* [47].

Soit la fonction d'onde du système :

$$\Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N, t) = \sum_{j_1=1}^{n_1} \cdots \sum_{j_N=1}^{n_N} A_{j_1, \dots, j_N}(t) \prod_{k=1}^N \phi_{j_k}(\mathbf{R}_k, t) \quad (2.54)$$

Ici k est l'indice de la particule, j_k celui de la fonction d'onde $\phi_{j_k}(\mathbf{R}_k, t)$ de la particule k , $A_{j_1, \dots, j_N}(t)$ est le tenseur de corrélation qui donne le poids de chaque configuration dans la fonction d'onde du système. Le produit $\prod_{k=1}^N \phi_{j_k}(\mathbf{R}_k, t)$ représente une configuration du système.

Plus le nombre de configurations augmente plus on converge vers la solution exacte (voir Fig 2.1) ; le nombre de fonctions n_k pour chaque particule pouvant être différent. On note par ailleurs que si l'on prend le cas limite $n_1 = \dots = n_N = 1$, on retrouve la fonction d'onde TDH. On peut donc choisir la précision que l'on veut sur chaque degré de liberté qui augmente de façon monotone avec n_k , par contre l'effort de calcul augmente rapidement avec n_k mais dans une moindre mesure que dans le cas de méthodes de propagation exacte. En pratique on est limité à pouvoir traiter complètement un nombre de l'ordre de la dizaine de degrés de liberté pour un temps de calcul raisonnable.

Nous allons maintenant introduire de nouvelles notations afin de faciliter l'écriture et la compréhension du formalisme MCTDH standard.

Soit A_J le tenseur de corrélation et Φ_J le produit de Hartree des fonctions mono-particule :

$$A_J = A_{j_1, \dots, j_N} \quad \Phi_J = \prod_{k=1}^N \phi_{j_k} \quad (2.55)$$

On définit le projecteur sur le sous-espace de la k ième particule

$$P^{(k)} = \sum_{j_k=1}^{n_k} |\phi_{j_k}\rangle \langle \phi_{j_k}| \quad (2.56)$$

la fonction d'onde définie comme combinaison linéaire de $N - 1$ produits de Hartree ne comprenant pas la k ième particule

$$\Psi_{l_k}^{(k)} = \sum_{j_1} \cdots \sum_{j_{k-1}} \sum_{j_{k+1}} \cdots \sum_{j_N} A_{j_1, \dots, j_{k-1}, l_k, j_{k+1}, \dots, j_N} \phi_{j_1} \cdots \phi_{j_{k-1}} \phi_{j_{k+1}} \cdots \phi_{j_N} \quad (2.57)$$

Le champ moyen vu par la particule k

$$\langle H \rangle_{jl}^{(k)} = \langle \Psi_{j_k}^{(k)} | H | \Psi_{l_k}^{(k)} \rangle \quad (2.58)$$

et enfin les matrices densités

$$\rho_{jl}^{(k)} = \langle \Psi_{j_k}^{(k)} | \Psi_{l_k}^{(k)} \rangle \quad (2.59)$$

En utilisant ces notations, on peut exprimer $\Psi, \dot{\Psi}$ et $\delta\Psi$

$$\Psi = \sum_J A_J \Phi_J = \sum_{j_k=1}^{n_k} \phi_{j_k} \Psi_{j_k}^{(k)} \quad (2.60)$$

$$\dot{\Psi} = \sum_{k=1}^N \sum_{j_k=1}^{n_k} \dot{\phi}_{j_k} \Psi_{j_k}^{(k)} + \sum_J \dot{A}_J \Phi_J \quad (2.61)$$

$$\frac{\delta\Psi}{\delta A_J} = \Phi_J \quad (2.62)$$

$$\frac{\delta\Psi}{\delta \phi_{j_k}} = \Psi_{j_k}^{(k)} \quad (2.63)$$

En appliquant le principe de Dirac-Frenkel (2.4) et en effectuant la variation par rapport aux coefficients A_J on a :

$$i\langle \Phi_J | \dot{\Psi} \rangle - \langle \Phi_J | H | \Psi \rangle = 0 \quad (2.64)$$

On peut imposer les contraintes suivantes d'orthogonalité

$$\langle \phi_{j_k} | \phi_{l_k} \rangle = \delta_{j_k l_k} \quad (2.65)$$

et de phase

$$\langle \phi_{j_k} | \dot{\phi}_{l_k} \rangle = -i\langle \phi_{j_k} | g^{(k)} | \phi_{l_k} \rangle \quad (2.66)$$

On prendra $g^{(k)} = 0$ pour simplification en MCTDH standard.

Avec ces contraintes, l'équation (2.64) devient :

$$i\dot{A}_J = \langle \Phi_J | H | \Psi \rangle = \sum_L \langle \Phi_J | H | \Phi_L \rangle A_L \quad (2.67)$$

D'autre part, en faisant la variation par rapport à ϕ_{j_k} :

$$i \left\langle \Psi_{j_k}^{(k)} \left| \sum_{k'=1}^N \sum_{j_{k'}=1}^{n_{k'}} \dot{\phi}_{j_{k'}} \Psi_{j_{k'}}^{(k')} \right. \right\rangle + i \sum_J \langle \Psi_{j_k}^{(k)} | \Phi_J \rangle \dot{A}_J = \langle \Psi_{j_k}^{(k)} | H | \Psi \rangle \quad (2.68)$$

avec les contraintes (2.65) et (2.66) et avec l'équation (2.67), on obtient :

$$i \sum_{l=1}^{n_k} \rho_{jl}^{(k)} \dot{\phi}_{l_k} = \langle \Psi_{j_k}^{(k)} | H | \Psi \rangle - \sum_J \langle \Psi_{j_k}^{(k)} | \Phi_J \rangle \langle \Phi_J | H | \Psi \rangle \quad (2.69)$$

que l'on peut simplifier avec les définitions (2.56) et (2.58) :

$$i \dot{\phi}_{j_k} = (1 - P^{(k)}) \sum_{p,l}^{n_k} (\rho^{(k)-1})_{jp} \langle H \rangle_{pl}^{(k)} \phi_{l_k} \quad (2.70)$$

On remarque que si la base est complète, le terme $(1 - P^{(k)})$ est nul, donc les fonctions ϕ_{j_k} sont indépendantes du temps, ce sont alors les analogues aux fonctions propres de l'hamiltonien dans le cas d'une propagation exacte. L'équation (2.67) correspond alors à l'équation du mouvement exact du système.

2.2.2 MCTDH en base non orthogonale

Les équations obtenues précédemment sont valables si on a une base de fonctions orthogonales. Nous allons développer maintenant le formalisme MCTDH dans une base de fonctions non orthogonales paramétrées [48, 49, 33].

La fonction d'onde du système s'écrit en fonction de paramètres Λ à partir de (2.54) :

$$\Psi(\Lambda_1, \dots, \Lambda_N, t) = \sum_{j_1=1}^{n_1} \cdots \sum_{j_N=1}^{n_N} A_{j_1, \dots, j_N}(t) \prod_{k=1}^N \phi_{j_k}(\Lambda_k(t)) \quad (2.71)$$

Exprimons $\delta\Psi$ et $\dot{\Psi}$ en fonction des paramètres $\lambda_{j_k}^{(\mu)}$ du vecteur Λ_k en utilisant les notations introduites à (2.55) et (2.57) :

$$\delta\Psi = \sum_J \delta A_J \Phi_J + \sum_{k=1}^N \sum_{j_k=1}^{n_k} \sum_{\mu=1}^{n_{\lambda_{j_k}}} \delta \lambda_{j_k}^{(\mu)} \frac{\partial \phi_{j_k}}{\partial \lambda_{j_k}^{(\mu)}} \Psi_{j_k}^{(k)} \quad (2.72)$$

$$\dot{\Psi} = \sum_J \dot{A}_J \Phi_J + \sum_{k=1}^N \sum_{j_k=1}^{n_k} \sum_{\mu=1}^{n_{\lambda_{j_k}}} \dot{\lambda}_{j_k}^{(\mu)} \frac{\partial \phi_{j_k}}{\partial \lambda_{j_k}^{(\mu)}} \Psi_{j_k}^{(k)} \quad (2.73)$$

N désigne le nombre de particules, n_k et $n_{\lambda_{j_k}}$ respectivement le nombre de fonctions et le

nombre de paramètres pour chaque particule.

On attribue dans la suite les indices J', j'_k aux bras et J, j_k aux kets, avec $J = j_1, \dots, j_N$.

L'équation du mouvement pour les coefficients A_J est obtenue en faisant la variation par rapport à $\delta A_{J'}$ (2.10) :

$$i \left\langle \Phi_{J'} \left| \sum_J \dot{A}_J \Phi_J + \sum_{k=1}^N \sum_{j_k=1}^{n_k} \sum_{\mu=1}^{n_{\lambda j_k}} \dot{\lambda}_{j_k}^{(\mu)} \frac{\partial \phi_{j_k}}{\partial \lambda_{j_k}^{(\mu)}} \Psi_{j_k}^{(k)} \right. \right\rangle = \left\langle \Phi_{J'} \left| \hat{H} \left| \sum_J A_J \Phi_J \right. \right. \right\rangle \quad (2.74)$$

qui devient :

$$i \sum_J \left[\dot{A}_J \mathbf{S}_{J'J} + \sum_{k=1}^N \sum_{j_k=1}^{n_k} \sum_{\mu=1}^{n_{\lambda j_k}} A_J S_{j'_k j_k}^{(0, \lambda_{j_k}^{(\mu)})} \dot{\lambda}_{j_k}^{(\mu)} \mathbf{S}_{J'J}^{(k)} \right] = \sum_J A_J \langle H \rangle_{J'J} \quad (2.75)$$

avec les éléments de matrices

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{J'J} &= \prod_{k=1}^N S_{j'_k j_k} = \prod_{k=1}^N \langle \phi_{j'_k} | \phi_{j_k} \rangle \\ \mathbf{S}_{J'J}^{(k)} &= \prod_{l \neq k}^N S_{j'_l j_l} \\ S_{j'_k j_k}^{(0, \lambda_{j_k}^{(\mu)})} &= \left\langle \phi_{j'_k} \left| \frac{\partial \phi_{j_k}}{\partial \lambda_{j_k}^{(\mu)}} \right. \right\rangle \quad \mathbf{H} \equiv \langle H \rangle_{J'J} = \langle \Phi_{J'} | H | \Phi_J \rangle \end{aligned} \quad (2.76)$$

L'équation (2.75) s'écrit sous forme tensorielle :

$$\boxed{i \dot{\mathbf{A}} = \mathbf{S}^{-1} \left[\mathbf{H} - i \sum_k \sum_{\mu} S^{(0, \lambda^{(\mu)})} \otimes \mathbf{S}^{(k)} \dot{\mathbf{\Lambda}} \right] \mathbf{A}} \quad (2.77)$$

ici :

- \mathbf{A} est le vecteur des coefficients de corrélation
- $\mathbf{S}^{-1} = (S_1 \otimes \dots \otimes S_N)^{-1}$ est l'inverse du produit tensoriel des matrices de recouvrement S de taille $(n_{j_k} \times n_{j_k})$
- \mathbf{H} le tenseur de l'Hamiltonien dont les éléments sont $\langle \Phi_{J'} | H | \Phi_J \rangle$
- $\mathbf{S}^{(k)} = (S_1 \otimes \dots \otimes S_{k-1} \otimes S_{k+1} \otimes \dots \otimes S_N)$ est le produit tensoriel des matrices de recouvrement excepté celle de la particule k
- $\dot{\mathbf{\Lambda}}$ est le vecteur contenant les dérivées temporelles des paramètres

On procède de la même manière en effectuant la variation par rapport aux paramètres $\lambda_{j_k}^{(\mu')}$ (2.12) :

$$i \left\langle \frac{\partial \phi_{j'_k}^{(\mu')}}{\partial \lambda_{j'_k}^{(\mu')}} \Psi_{j'_k}^{(k)} \left| \sum_J \dot{A}_J \Phi_J + \sum_{k=1}^N \sum_{j_k=1}^{n_k} \sum_{\mu=1}^{n_{\lambda_{j_k}}} \dot{\lambda}_{j_k}^{(\mu)} \frac{\partial \phi_{j_k}^{(\mu)}}{\partial \lambda_{j_k}^{(\mu)}} \Psi_{j_k}^{(k)} \right. \right\rangle = \left\langle \frac{\partial \phi_{j'_k}^{(\mu')}}{\partial \lambda_{j'_k}^{(\mu')}} \Psi_{j'_k}^{(k)} \left| \hat{H} \left| \sum_J A_J \Phi_J \right. \right. \right\rangle \quad (2.78)$$

qui donne :

$$i \sum_{J' \neq j'_k} \sum_J \left[A_{J'}^* \dot{A}_J S_{j'_k j_k}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} \mathbf{S}_{J'J}^{(k)} + \sum_{k=1}^N \sum_{j_k=1}^{n_k} \sum_{\mu=1}^{n_{\lambda_{j_k}}} A_J S_{j'_k j_k}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, \lambda_{j_k}^{(\mu)})} \mathbf{S}_{J'J}^{(k)} \dot{\lambda}_{j_k}^{(\mu)} \right] = \sum_{J' \neq j'_k} \sum_J A_{J'}^* A_J \mathbf{H}_{J'J}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} \quad (2.79)$$

en remplaçant \dot{A}_J par son expression à partir de (2.75), on arrive à :

$$i \sum_{J' \neq j'_k} \sum_J A_{J'}^* A_J \mathbf{S}_{J'J}^{(k)} \sum_{\mu=1}^{n_{\lambda_{j_k}}} \left[S^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, \lambda_{j_k}^{(\mu)})} - S^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} S^{-1} S^{(0, \lambda_{j_k}^{(\mu)})} \right]_{j'_k j_k} \dot{\lambda}_{j_k}^{(\mu)} = \sum_{J' \neq j'_k} \sum_J A_{J'}^* A_J \left[\mathbf{H}_{J'J}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} - S^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} S^{-1} \mathbf{H} \right]_{J'J} \quad (2.80)$$

On redéfinit les matrices densités à partir de (2.59) dans le cas de fonctions non-orthogonales :

$$\rho_{jl}^{(k)} = \langle \Psi_{j_k}^{(k)} | \Psi_{l_k}^{(k)} \rangle = \sum_J \sum_L A_J^* A_L \mathbf{S}_{JL}^{(k)} \quad (2.81)$$

Finalement on a :

$$i \sum_J \rho_{j'j}^{(k)} \sum_{\mu=1}^{n_{\lambda_{j_k}}} \left[S^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, \lambda_{j_k}^{(\mu)})} - S^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} S^{-1} S^{(0, \lambda_{j_k}^{(\mu)})} \right]_{j'_k j_k} \dot{\lambda}_{j_k}^{(\mu)} = \sum_{J' \neq j'_k} \sum_J A_{J'}^* A_J \left[\mathbf{H}_{J'J}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} - S^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} S^{-1} \mathbf{H} \right]_{J'J} \quad (2.82)$$

que l'on peut écrire sous la forme :

$$\boxed{i\mathbf{C}\dot{\mathbf{A}} = \mathbf{Y}} \quad (2.83)$$

avec les éléments de C

$$C_{j'_k j_k}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, \lambda_{j_k}^{(\mu)})} = \rho_{j'j}^{(k)} \left[S^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, \lambda_{j_k}^{(\mu)})} - S^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} S^{-1} S^{(0, \lambda_{j_k}^{(\mu)})} \right]_{j'_k j_k} \quad (2.84)$$

et de Y

$$Y_{j'_k} = \sum_{J' \neq j'_k} \sum_J A_{J'}^* A_J \left[\mathbf{H}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} - S^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} S^{-1} \mathbf{H} \right]_{J'J} \quad (2.85)$$

Les matrices $\rho^{(k)}$, $C_{j'_k j_k}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, \lambda_{j_k}^{(\mu)})}$ et S sont de taille $(n_k n_{\lambda_{j_k}} \times n_k n_{\lambda_{j_k}})$ et le vecteur Y de taille $n_k n_{\lambda_{j_k}}$.

Pour obtenir l'état fondamental du système, l'application de (2.22) conduit à modifier les équations (2.77) et (2.83) respectivement comme :

$$\boxed{-\dot{\mathbf{A}} = \mathbf{S}^{-1} \left[\mathbf{H} + \sum_k \sum_{\mu} S^{(0, \lambda^{(\mu)})} \mathbf{S}^{(k)} \dot{\mathbf{A}} \right] \mathbf{A}} \quad (2.86)$$

et

$$\boxed{-\mathbf{C} \dot{\mathbf{A}} = \mathbf{Y}} \quad (2.87)$$

Remarque : en cas de sur-complétude de la base, les matrices S deviennent singulières, c'est-à-dire que le calcul de S^{-1} est indéterminé. Il faut alors réduire le nombre de fonctions ou utiliser des méthodes de régularisation.

2.2.3 MCTDH en base de paquets d'onde gaussiens (G-MCTDH)

Les fonctions d'onde mono-particule que nous avons utilisées sont de la forme :

$$\phi_{j_k}(\lambda_{j_k}(t)) = \left(\frac{2\alpha_{j_k}}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_{j_k} (\mathbf{r}_{j_k} - \mathbf{r}_{0j_k}(t))^2 + i\mathbf{p}_{0j_k}(t) \cdot (\mathbf{r}_{j_k} - \mathbf{r}_{0j_k}(t))} \quad (2.88)$$

où α_{j_k} indépendant du temps, inversement proportionnel au carré de la largeur caractéristique de la gaussienne, \mathbf{r}_{0j_k} la position moyenne et \mathbf{p}_{0j_k} la quantité de mouvement moyenne du paquet d'onde gaussien.

Nous avons fait le choix d'utiliser des paquets d'ondes gaussiens "gelés", c'est-à-dire dont la largeur ne dépend pas du temps, afin d'améliorer la stabilité numérique. Les fonctions de base seront moins flexibles mais cela pourra être compensé en augmentant le nombre de fonctions de base. Il faudra alors trouver un compromis entre la largeur et le nombre

de fonctions nécessaire pour converger suffisamment. En effet, plus la largeur des paquets d'onde gaussiens sera petite, (*i.e.* α_{j_k} grand), plus on gagnera en “résolution” spatiale, mais plus il faudra de fonctions pour couvrir les configurations possibles.

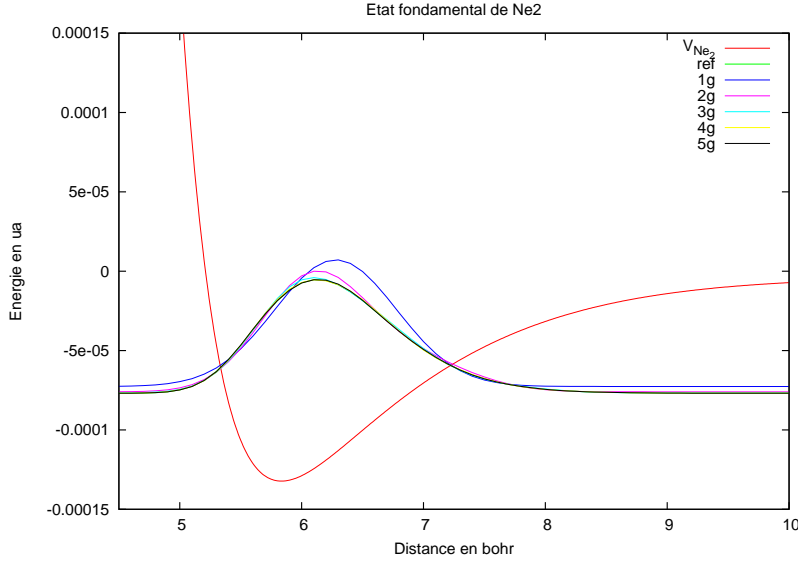


FIGURE 2.1 – Convergence vers l'état fondamental de Ne_2 avec le nombre de gaussiennes après propagation en temps imaginaire.

La courbe verte (ref), solution exacte, est obtenue par propagation en temps imaginaire de paquets d'ondes avec l'opérateur fractionné. La courbe rouge est la courbe de potentiel Ne-Ne.

Les matrices et vecteurs de (2.83) sont de la forme :

$$C = \begin{pmatrix} C^{\mathbf{r}_{0j_k} \mathbf{r}_{0j_k}} & C^{\mathbf{r}_{0j_k} \mathbf{p}_{0j_k}} \\ C^{\mathbf{p}_{0j_k} \mathbf{r}_{0j_k}} & C^{\mathbf{p}_{0j_k} \mathbf{p}_{0j_k}} \end{pmatrix} \quad \dot{\Lambda} = \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{r}}_{0j_k} \\ \dot{\mathbf{p}}_{0j_k} \end{pmatrix} \quad Y = \begin{pmatrix} Y_j^{\mathbf{r}_{0j_k}} \\ Y_j^{\mathbf{p}_{0j_k}} \end{pmatrix} \quad (2.89)$$

On peut montrer (voir Annexe C) que (2.83) peut se réduire à :

$$i C^{\mathbf{r}_{0j_k} \mathbf{r}_{0j_k}} \left(\dot{\mathbf{r}}_{0j_k} + i \frac{\dot{\mathbf{p}}_{0j_k}}{2\alpha_{j_k}} \right) = Y^{\mathbf{r}_{0j_k}} \quad (2.90)$$

de même (2.87) devient :

$$- C^{\mathbf{r}_{0j_k} \mathbf{r}_{0j_k}} \left(\dot{\mathbf{r}}_{0j_k} + i \frac{\dot{\mathbf{p}}_{0j_k}}{2\alpha_{j_k}} \right) = Y^{\mathbf{r}_{0j_k}} \quad (2.91)$$

L'expression des paramètres $\dot{\mathbf{r}}_{0j_k}$ et $\dot{\mathbf{p}}_{0j_k}$ s'obtient en identifiant les parties réelle et imaginaire des équations respectivement en temps réel :

$$\left(\dot{\mathbf{r}}_{0j_k} + i \frac{\dot{\mathbf{p}}_{0j_k}}{2\alpha_{j_k}} \right) = -i (C^{\mathbf{r}_{0j_k} \mathbf{r}_{0j_k}})^{-1} Y^{\mathbf{r}_{0j_k}} \quad (2.92)$$

et imaginaire

$$\left(\dot{\mathbf{r}}_{0j_k} + i \frac{\dot{\mathbf{p}}_{0j_k}}{2\alpha_{j_k}} \right) = -(C^{\mathbf{r}_{0j_k}' \mathbf{r}_{0j_k}})^{-1} Y^{\mathbf{r}_{0j_k}} \quad (2.93)$$

Equations en temps réel

De (2.92) on obtient :

$$\dot{\mathbf{r}}_{0j_k} = \text{Re}[-i(C^{\mathbf{r}_{0j_k}' \mathbf{r}_{0j_k}})^{-1} Y^{\mathbf{r}_{0j_k}}] \quad (2.94)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_{0j_k} = 2\alpha_{j_k} \text{Im}[-i(C^{\mathbf{r}_{0j_k}' \mathbf{r}_{0j_k}})^{-1} Y^{\mathbf{r}_{0j_k}}] \quad (2.95)$$

Equations en temps imaginaire

De même, à partir de (2.93) on obtient :

$$\dot{\mathbf{r}}_{0j_k} = \text{Re}[-(C^{\mathbf{r}_{0j_k}' \mathbf{r}_{0j_k}})^{-1} Y^{\mathbf{r}_{0j_k}}] \quad (2.96)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_{0j_k} = 2\alpha_{j_k} \text{Im}[-(C^{\mathbf{r}_{0j_k}' \mathbf{r}_{0j_k}})^{-1} Y^{\mathbf{r}_{0j_k}}] \quad (2.97)$$

2.3 Multi-Configuration Time Dependent Hartree pour les bosons (MCTDH-B)

2.3.1 Principe

Jusqu'à maintenant nous n'avons pas tenu compte de la symétrie d'échange dans les méthodes précédentes. Nous allons maintenant développer un formalisme MCTDH avec symétrie d'échange pour les bosons. Le principe est le même que MCTDH à ceci près que les configurations ne sont plus représentées par des produits de Hartree mais par des "permanents", qui sont les équivalents des déterminants de Slater avec la symétrie d'échange des bosons. C'est-à-dire que la fonction d'onde totale est symétrique par rapport à l'échange de 2 particules.

Considérons la fonction d'onde du système telle que :

$$\Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N, t) = \sum_{j_1=1}^n \dots \sum_{j_N=1}^n A_{j_1, \dots, j_N}(t) \Phi_{j_1 \dots j_N}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N, t) \quad (2.98)$$

avec le permanent défini comme la somme sur toutes les permutations σ d'un produit de Hartree, \mathcal{P} étant l'ensemble des permutations :

$$\Phi_J = \Phi_{j_1 \dots j_N}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N, t) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma \in \mathcal{P}} \prod_{k=1}^N \phi_{j_k}(\mathbf{R}_k, t) \quad (2.99)$$

En reprenant les notations introduites à la section 2.2.1, à l'exception de la définition (2.57) en tenant compte de (2.99), qui devient :

$$\Psi_l^{(k)} = \sum_{j_1} \dots \sum_{j_{k-1}} \sum_{j_{k+1}} \dots \sum_{j_N} A_{j_1, \dots, j_{k-1}, l, j_{k+1}, \dots, j_N} \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma \in \mathcal{P}} \phi_{j_1} \dots \phi_{j_{k-1}} \phi_{j_{k+1}} \dots \phi_{j_N} \quad (2.100)$$

On retrouve les équations d'évolution temporelle des coefficients de corrélations et des fonctions mono-particule via l'application du principe variationnel de Dirac-Frenkel (2.4), avec les contraintes d'orthogonalité (2.65) et sur les phases (2.66) :

$$i\dot{A}_J = \langle \Phi_J | H | \Psi \rangle = \sum_L \langle \Phi_J | H | \Phi_L \rangle A_L \quad (2.101)$$

$$i\dot{\phi}_{j_k} = (1 - P^{(k)}) \sum_{p,l}^{n_k} (\rho^{(k)-1})_{jp} \langle H \rangle_{pl}^{(k)} \phi_{l_k} \quad (2.102)$$

Les équations sont de la même forme que celles obtenues à la section 2.2.1.

Remarque : nous avons choisi de prendre en compte explicitement la symétrie d'échange via les permanents. Une autre façon de procéder est de l'introduire dans le tenseur de corrélations [50] [51].

$$\Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N, t) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{j_1=1}^{n'} \dots \sum_{j_N=1}^{n'} A_{j_1, \dots, j_N}(t) \phi_{j_1}(\mathbf{R}_1, t) \dots \phi_{j_N}(\mathbf{R}_N, t) \quad (2.103)$$

avec $n' = n \times N$ et A_{j_1, \dots, j_N} symétrique par rapport aux indices ce qui laisse $\binom{n'}{N}$ coefficients indépendants. Les deux approches sont équivalentes dans la mesure où l'Hamiltonien conserve la symétrie du tenseur de corrélations au cours de la propagation. Une autre approche consiste à utiliser le formalisme de la seconde quantification ; pour plus de détails, on pourra consulter les références suivantes [52, 53, 54].

2.3.2 MCTDH-B en base non orthogonale

En base non orthogonale, on redéfinit la fonction d'onde normalisée et paramétrée :

$$\Psi(\Lambda_1, \dots, \Lambda_N, t) = \sum_J^n B_J \Phi_J(\Lambda_1(t), \dots, \Lambda_N(t)) \quad (2.104)$$

avec

$$B_J = \frac{A_J(t)}{\sqrt{\langle \Phi_J | \Phi_J \rangle}} \quad (2.105)$$

où $J = j_1 \dots j_N$ et Φ_J défini à l'équation (2.99).

L'application du principe variationnel de Dirac-Frenkel à la variation selon δB_J donne :

$$i \sum_J \left[\dot{B}_J \mathbf{S}_{J'J} + B_J \sum_{k=1}^N \sum_{j_k=1}^{n_k} \sum_{\mu=1}^{n_{\lambda_{j_k}}} \mathbf{S}_{J'J}^{(0, \lambda_{j_k}^{(\mu)})} \dot{\lambda}_{j_k}^{(\mu)} \right] = \sum_J B_J \langle H \rangle_{J'J} \quad (2.106)$$

d'où

$$i \sum_J \dot{B}_J \mathbf{S}_{J'J} = \sum_J B_J \left[\langle H \rangle_{J'J} - i \sum_{k=1}^N \sum_{j_k=1}^{n_k} \sum_{\mu=1}^{n_{\lambda_{j_k}}} \mathbf{S}_{J'J}^{(0, \lambda_{j_k}^{(\mu)})} \dot{\lambda}_{j_k}^{(\mu)} \right] \quad (2.107)$$

avec

$$\mathbf{S}_{J'J}^{(0, \lambda_{j_k}^{(\mu)})} = \left\langle \Phi_{J'} \left| \frac{\partial \Phi_J}{\partial \lambda_{j_k}^{(\mu)}} \right. \right\rangle$$

On peut écrire l'équation (2.107) s'écrit sous forme tensorielle :

$$\boxed{\dot{\mathbf{B}} = -i \mathbf{S}^{-1} \left[\mathbf{H} - i \sum_k \sum_{\mu} \mathbf{S}^{(0, \lambda^{(\mu)})} \dot{\Lambda} \right] \mathbf{B}} \quad (2.108)$$

De même, en faisant la variation par rapport à $\delta \lambda_{j'_k}^{(\mu')}$, on a :

$$i \left\langle \sum_{J' \neq j'_k} B_{J'} \frac{\partial \Phi_{J'}}{\partial \lambda_{j'_k}^{(\mu')}} \left| \sum_J \dot{B}_J \Phi_J + \sum_{k=1}^N \sum_{j_k=1}^{n_k} \sum_{\mu=1}^{n_{\lambda_{j_k}}} \dot{\lambda}_{j_k}^{(\mu)} \frac{\partial \Phi_J}{\partial \lambda_{j_k}^{(\mu)}} \right. \right\rangle = \left\langle \sum_{J' \neq j'_k} B_{J'} \frac{\partial \Phi_{J'}}{\partial \lambda_{j'_k}^{(\mu')}} \left| \hat{H} \right| \sum_J B_J \Phi_J \right\rangle \quad (2.109)$$

ce qui donne

$$i \sum_{J' \neq j'_k} \sum_J \left[B_{J'}^* \dot{B}_J \mathbf{S}_{J'J}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} + \sum_{k=1}^N \sum_{j_k=1}^{n_k} \sum_{\mu=1}^{n_{\lambda_{j_k}}} B_J \mathbf{S}_{J'J}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, \lambda_{j_k}^{(\mu)})} \dot{\lambda}_{j_k}^{(\mu)} \right] = \sum_{J' \neq j'_k} \sum_J B_{J'}^* B_J \mathbf{H}_{J'J}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} \quad (2.110)$$

En remplaçant \dot{B}_J par son expression (2.107) dans l'équation précédente, on obtient :

$$i \sum_{J' \neq j'_k} \sum_J B_{J'}^* B_J \sum_{\mu=1}^{n_{\lambda_{j_k}}} \left[\mathbf{S}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, \lambda_{j_k}^{(\mu)})} - \mathbf{S}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} \mathbf{S}^{-1} \mathbf{S}^{(0, \lambda_{j_k}^{(\mu)})} \right]_{J'J} \dot{\lambda}_{j_k}^{(\mu)} =$$

$$\sum_{J' \neq j'_k} \sum_J B_{J'}^* B_J \left[\mathbf{H}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} - \mathbf{S}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} \mathbf{S}^{-1} \mathbf{H} \right]_{J'J} \quad (2.111)$$

Cette dernière équation peut s'écrire sous la forme :

$$\boxed{i\mathbf{C}\dot{\mathbf{A}} = \mathbf{Y}} \quad (2.112)$$

avec

$$\mathbf{C}^{(\lambda^{(\mu')}, \lambda^{(\mu)})} = \mathbf{S}^{(\lambda^{(\mu')}, \lambda^{(\mu)})} - \mathbf{S}^{(\lambda^{(\mu')}, 0)} \mathbf{S}^{-1} \mathbf{S}^{(0, \lambda^{(\mu)})} \quad (2.113)$$

et

$$\mathbf{Y}^{(\lambda^{(\mu')}, 0)} = \mathbf{H}^{(\lambda^{(\mu')}, 0)} - \mathbf{S}^{(\lambda^{(\mu')}, 0)} \mathbf{S}^{-1} \mathbf{H} \quad (2.114)$$

Les équations que l'on obtient finalement sont de la même forme que celles de la méthode MCTDH, seulement les éléments de matrices de \mathbf{C} et \mathbf{Y} sont plus complexes. Nous allons détailler maintenant la composition des éléments de matrices intervenant dans les équations (2.113) et (2.114).

Éléments de matrices de recouvrement

$$\mathbf{S}_{J'J} = \sum_{\sigma', \sigma \in \mathcal{P}} S_{j'_{\sigma'(1)} j_{\sigma(1)}} \otimes \cdots \otimes S_{j'_{\sigma'(N)} j_{\sigma(N)}} \quad \text{avec} \quad S_{j'_k j_k} = \langle \phi_{j'_k} | \phi_{j_k} \rangle \quad (2.115)$$

$$\mathbf{S}_{J'J}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} = \sum_{\sigma', \sigma \in \mathcal{P}} S_{j'_{\sigma'(1)} j_{\sigma(1)}} \otimes \cdots \otimes S_{j'_{\sigma'(l)=k} j_{\sigma(l)}}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} \otimes \cdots \otimes S_{j'_{\sigma'(N)} j_{\sigma(N)}} \quad (2.116)$$

$$\mathbf{S}_{J'J}^{(0, \lambda_{j_k}^{(\mu)})} = \sum_{\sigma', \sigma \in \mathcal{P}} S_{j'_{\sigma'(1)} j_{\sigma(1)}} \otimes \cdots \otimes S_{j'_{\sigma'(l)} j_{\sigma(l)=k}}^{(0, \lambda_{j_k}^{(\mu)})} \otimes \cdots \otimes S_{j'_{\sigma'(N)} j_{\sigma(N)}} \quad (2.117)$$

$$\mathbf{S}_{J'J}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, \lambda_{j_k}^{(\mu)})} = \sum_{\sigma', \sigma \in \mathcal{P}} S_{j'_{\sigma'(1)} j_{\sigma(1)}} \otimes \cdots \otimes S_{j'_{\sigma'(l)=k} j_{\sigma(l)=k}}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, \lambda_{j_k}^{(\mu)})} \otimes \cdots \otimes S_{j'_{\sigma'(N)} j_{\sigma(N)}}$$

$$+ \sum_{\sigma', \sigma \in \mathcal{P}} S_{j'_{\sigma'(1)} j_{\sigma(1)}} \otimes \cdots \otimes S_{j'_{\sigma'(l')=k} j_{\sigma(l')}}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} \otimes \cdots \otimes S_{j'_{\sigma'(l)} j_{\sigma(l)=k}}^{(0, \lambda_{j'_k}^{(\mu)})} \otimes \cdots \otimes S_{j'_{\sigma'(N)} j_{\sigma(N)}} \quad (2.118)$$

Eléments de matrices des opérateurs à 1 particule

Prenons comme exemple l'opérateur énergie cinétique \hat{T} .

$$\mathbf{T}_{J'J} = \langle \Phi_{J'} | \hat{T} | \Phi_J \rangle = \sum_k^N \sum_{\sigma', \sigma \in \mathcal{P}} T_{j'_{\sigma'(k)} j_{\sigma(k)}} \otimes \mathbf{S}_{J' - j'_{\sigma'(k)}, J - j_{\sigma(k)}} \quad (2.119)$$

où $T_{j'_{\sigma'(k)} j_{\sigma(k)}} = \langle \phi_{j'_{\sigma'(k)}} | \hat{T} | \phi_{j_{\sigma(k)}} \rangle$, l'indice k désigne le degré de liberté considéré et l'indice $J - j_{\sigma(k)} = j_1, \dots, j_{\sigma(k)-1}, j_{\sigma(k)+1}, \dots, j_N$.

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_{J'J}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} &= \left\langle \frac{\partial \Phi_{J'}}{\partial \lambda_{j'_k}^{(\mu')}} \middle| \hat{T} \middle| \Phi_J \right\rangle \\ &= \sum_k^N \sum_{\sigma', \sigma \in \mathcal{P}} T_{j'_{\sigma'(k)} j_{\sigma(k)}} \otimes \mathbf{S}_{J' - j'_{\sigma'(k)}, J - j_{\sigma(k)}}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} + \sum_k^N \sum_{\sigma', \sigma \in \mathcal{P}} T_{j'_{\sigma'(k)=k} j_{\sigma(k)}}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} \otimes \mathbf{S}_{J' - j'_k, J - j_{\sigma(k)}} \end{aligned} \quad (2.120)$$

Eléments de matrices des opérateurs à 2 particules

$$\mathbf{V}_{J'J} = \langle \Phi_{J'} | \hat{V} | \Phi_J \rangle = \sum_k^N \sum_l^N \sum_{\sigma', \sigma \in \mathcal{P}} V_{j'_{\sigma'(k)} j'_{\sigma'(l)}, j_{\sigma(k)} j_{\sigma(l)}} \otimes \mathbf{S}_{J' - j'_{\sigma'(k)} - j'_{\sigma'(l)}, J - j_{\sigma(k)} - j_{\sigma(l)}} \quad (2.121)$$

avec $V_{j'_{\sigma'(k)} j'_{\sigma'(l)}, j_{\sigma(k)} j_{\sigma(l)}} = \langle \phi_{j'_{\sigma'(k)}} \phi_{j'_{\sigma'(l)}} | \hat{V} | \phi_{j_{\sigma(k)}} \phi_{j_{\sigma(l)}} \rangle$ et $J - j_{\sigma(k)} - j_{\sigma(l)}$ l'ensemble des indices $j_1 \cdots j_N$ où on a supprimé les indices $j_{\sigma(k)}$ et $j_{\sigma(l)}$.

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_{J'J}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} &= \left\langle \frac{\partial \Phi_{J'}}{\partial \lambda_{j'_k}^{(\mu')}} \middle| \hat{V} \middle| \Phi_J \right\rangle \\ &= \sum_k^N \sum_l^N \sum_{\sigma', \sigma \in \mathcal{P}} V_{j'_{\sigma'(k)} j'_{\sigma'(l)} \neq k, j_{\sigma(k)} j_{\sigma(l)}}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} \otimes \mathbf{S}_{J' - j'_{\sigma'(k)} - j'_{\sigma'(l)}, J - j_{\sigma(k)} - j_{\sigma(l)}}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} \\ &\quad + \sum_k^N \sum_l^N \sum_{\sigma', \sigma \in \mathcal{P}} V_{j'_{\sigma'(k)=k} j'_{\sigma'(l)} \neq k, j_{\sigma(k)} j_{\sigma(l)}}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} \otimes \mathbf{S}_{J' - j'_k - j'_{\sigma'(l)}, J - j_{\sigma(k)} - j_{\sigma(l)}} \\ &\quad + \sum_k^N \sum_l^N \sum_{\sigma', \sigma \in \mathcal{P}} V_{j'_{\sigma'(k)} j'_{\sigma'(l)=k}, j_{\sigma(k)} j_{\sigma(l)}}^{(\lambda_{j'_k}^{(\mu')}, 0)} \otimes \mathbf{S}_{J' - j'_{\sigma'(k)} - j'_k, J - j_{\sigma(k)} - j_{\sigma(l)}} \end{aligned} \quad (2.122)$$

Les effets de la symétrie d'échange se manifeste ici par des termes supplémentaires dans les éléments de matrices par rapport à MCTDH. L'importance de ces effets dépend du recouvrement des fonctions mono-particule, c'est-à-dire que ces effets sont d'autant plus importants que les particules sont délocalisées.

2.3.3 MCTDH-B en base de paquets d'onde gaussiens (G-MCTDH-B)

Reprenons comme fonction mono-particule, un paquet d'onde gaussien gelé (2.88) :

$$\phi_{j_k}(\lambda_{j_k}(t)) = \left(\frac{2\alpha_{j_k}}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha_{j_k}(\mathbf{r}_{j_k} - \mathbf{r}_{0j_k}(t))^2 + i\mathbf{p}_{0j_k}(t)(\mathbf{r}_{j_k} - \mathbf{r}_{0j_k}(t))}$$

L'équation (2.112) s'écrit sous la forme :

$$i \begin{pmatrix} \mathbf{C}^{\mathbf{r}_0\mathbf{r}_0} & \mathbf{C}^{\mathbf{r}_0\mathbf{p}_0} \\ \mathbf{C}^{\mathbf{p}_0\mathbf{r}_0} & \mathbf{C}^{\mathbf{p}_0\mathbf{p}_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{r}}_0 \\ \dot{\mathbf{p}}_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{Y}^{\mathbf{r}_0} \\ \mathbf{Y}^{\mathbf{p}_0} \end{pmatrix} \quad (2.123)$$

En utilisant les relations établies à l'annexe C dans les définitions (2.115) à (2.122), on montre que :

$$\mathbf{C}_{n'n}^{\mathbf{r}_0\mathbf{r}_0} = 4\alpha_{n'}\alpha_n \mathbf{C}_{n'n}^{\mathbf{p}_0\mathbf{p}_0} \quad (2.124)$$

$$\mathbf{C}_{n'n}^{\mathbf{r}_0\mathbf{p}_0} = 2i\alpha_{n'} \mathbf{C}_{n'n}^{\mathbf{p}_0\mathbf{p}_0} = (\mathbf{C}_{n'n}^{\mathbf{p}_0\mathbf{r}_0})^* \quad (2.125)$$

$$\mathbf{Y}_{n'}^{\mathbf{r}_0} = 2i\alpha_{n'} \mathbf{Y}_{n'}^{\mathbf{p}_0} \quad (2.126)$$

et le système (2.123) se réduit alors à :

$$i\mathbf{C}^{\mathbf{r}_0\mathbf{r}_0} \left(\dot{\mathbf{r}}_0 + i\frac{\dot{\mathbf{p}}_0}{2\alpha} \right) = \mathbf{Y}^{\mathbf{r}_0} \quad (2.127)$$

On retrouve ainsi une expression de la même forme qu'en MCTDH pour l'équation d'évolution temporelle des paramètres en temps réel

$$\dot{\mathbf{r}}_0 = \text{Re}[-i(\mathbf{C}^{\mathbf{r}_0\mathbf{r}_0})^{-1}\mathbf{Y}^{\mathbf{r}_0}] \quad (2.128)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_0 = 2\alpha \text{Im}[-i(\mathbf{C}^{\mathbf{r}_0\mathbf{r}_0})^{-1}\mathbf{Y}^{\mathbf{r}_0}] \quad (2.129)$$

et en temps imaginaire

$$\dot{\mathbf{r}}_0 = \text{Re}[-(\mathbf{C}^{\mathbf{r}_0\mathbf{r}_0})^{-1}\mathbf{Y}^{\mathbf{r}_0}] \quad (2.130)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_0 = 2\alpha \text{Im}[-(\mathbf{C}^{\mathbf{r}_0\mathbf{r}_0})^{-1}\mathbf{Y}^{\mathbf{r}_0}] \quad (2.131)$$

2.4 Principes variationnels

La résolution directe de l'équation de Schrödinger suppose que l'on connaisse la fonction d'onde exacte du système, ce qui n'est généralement pas le cas pour des systèmes aussi complexes que ceux que l'on veut étudier. On peut surmonter ce problème par le biais des principes variationnels, utilisés dans les problèmes d'optimisation lorsque la solution exacte est inconnue, mais on peut l'approcher en optimisant des paramètres dont elle dépend. Les principes variationnels nous donnent la meilleure solution pour la forme paramétrée choisie de la fonction d'onde.

Nous avons dérivé les équations d'évolution temporelle de la fonction d'onde du système en nous basant sur le principe variationnel de Dirac-Frenkel. Cependant il existe dans la littérature plusieurs principes variationnels, le principe variationnel de McLachlan [35], dépendant du temps (TDVP) [55] et de Dirac-Frenkel [34, 36]. *Broeckhove et al.* [56] ont montré dans quelles conditions ces principes sont équivalents. On considère l'opérateur $[i\hat{\partial}_t - \hat{H}]$ hermitien pour les éléments de matrices $\langle \Phi | [i\hat{\partial}_t - \hat{H}] \Phi \rangle$ si Φ est normalisée ce que l'on supposera dans la suite, avec Φ dépendant d'un ensemble de paramètres M .

2.4.1 Principe variationnel de McLachlan

Le principe variationnel défini par *McLachlan* [35] qui consiste à minimiser l'erreur sur la variation de la fonction d'onde Φ par rapport au temps $\Theta = \frac{\partial \Phi}{\partial t}$ en comparaison à la solution exacte donnée par l'équation de Schrödinger dépendant du temps $i\Theta = i\frac{\hat{\partial}}{\partial t}\Phi = i\hat{\partial}_t\Phi = \hat{H}\Phi$. C'est-à-dire qu'à chaque instant t de la propagation on optimise la fonction d'onde locale. Cela revient à écrire :

$$\delta \|i\Theta - \hat{H}\Phi\|^2 = 0 \quad (2.132)$$

où on effectue la variation sur Θ avec Φ fixe, c'est-à-dire que les variations possibles sont tangentes à l'espace des paramètres M au point Φ . On arrive à

$$\delta \|i\Theta - \hat{H}\Phi\|^2 = 2 \text{Im} \left\langle \delta\Theta \left| [i\Theta - \hat{H}] \Phi \right. \right\rangle = 0 \quad (2.133)$$

d'où

$$\delta \|i\hat{\partial}_t \Phi - \hat{H}\Phi\|^2 = \text{Im} \left\langle \delta\Phi \left| \left[i\hat{\partial}_t - \hat{H} \right] \Phi \right\rangle = 0 \quad (2.134)$$

Soit la fonction d'onde paramétrée et normalisée :

$$\Phi = \Phi(\lambda_1, \dots, \lambda_n) \quad (2.135)$$

Le principe variationnel de McLachlan (2.134), en utilisant l'expression précédente et en faisant la variation par rapport à un paramètre $\delta\lambda_i$, donne :

$$\text{Im} \left[i \left\langle \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_i} \left| \dot{\Phi} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_i} \left| \hat{H}\Phi \right\rangle \right] \quad (2.136)$$

en prenant la partie imaginaire, on trouve :

$$\left\langle \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_i} \left| \dot{\Phi} \right\rangle + \left\langle \dot{\Phi} \left| \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_i} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_i} \left| \hat{H}\Phi \right\rangle - \left\langle \hat{H}\Phi \left| \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_i} \right\rangle \quad (2.137)$$

avec

$$\dot{\Phi} = \sum_j^n \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_j} \dot{\lambda}_j \quad (2.138)$$

finalement on obtient :

$$\sum_j^n \left[\left\langle \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_i} \left| \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_j} \right\rangle + \left\langle \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_j} \left| \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_i} \right\rangle \right] \dot{\lambda}_j = \left\langle \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_i} \left| \hat{H}\Phi \right\rangle - \left\langle \hat{H}\Phi \left| \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_i} \right\rangle \quad (2.139)$$

2.4.2 Principe variationnel dépendant du temps

Le principe variationnel dépendant du temps [55] stipule que la variation de l'action $\delta\mathcal{S}$ entre l'instant final t_2 et initial t_1 soit nul. Autrement dit, on optimise la fonction d'onde sur l'intervalle de temps $t_2 - t_1$.

$$\delta\mathcal{S} = \delta \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}(\Phi, \Phi^*) dt = 0 \quad (2.140)$$

où le lagrangien est défini comme :

$$\mathcal{L}(\Phi, \Phi^*) = \left\langle \Phi \left| \left[i\hat{\partial}_t - \hat{H} \right] \Phi \right\rangle \quad (2.141)$$

L'équation (2.140) devient :

$$\delta\mathcal{S} = \int_{t_1}^{t_2} \left[\left\langle \left[i\hat{\partial}_t - \hat{H} \right] \Phi \middle| \delta\Phi \right\rangle + \left\langle \delta\Phi \middle| \left[i\hat{\partial}_t - \hat{H} \right] \Phi \right\rangle \right] dt = 0 \quad (2.142)$$

Cela implique qu'à tout temps :

$$\text{Re} \left\langle \delta\Phi \middle| \left[i\hat{\partial}_t - \hat{H} \right] \Phi \right\rangle = 0 \quad (2.143)$$

Si on exprime de Φ en fonction d'un paramètre λ_i , on a :

$$\text{Re} \left[i \left\langle \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_i} \middle| \dot{\Phi} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_i} \middle| \hat{H}\Phi \right\rangle \right] \quad (2.144)$$

Cette équation devient, en utilisant l'expression de $\dot{\Phi}$ (2.138) :

$$\sum_j^n \left[\left\langle \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_i} \middle| \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_j} \right\rangle - \left\langle \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_j} \middle| \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_i} \right\rangle \right] \dot{\lambda}_j = \left\langle \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_i} \middle| \hat{H}\Phi \right\rangle + \left\langle \hat{H}\Phi \middle| \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_i} \right\rangle \quad (2.145)$$

2.4.3 Principe variationnel de Dirac-Frenkel

Le principe variationnel de Dirac-Frenkel postule que :

$$\left\langle \delta\Phi \middle| \left[i\hat{\partial}_t - \hat{H} \right] \Phi \right\rangle = 0 \quad (2.146)$$

On voit ici que les principes variationnels de McLachlan et TDVP découlent respectivement de la partie imaginaire et réelle du principe variationnel de Dirac-Frenkel. Ce dernier implique que les deux premiers principes variationnels soient satisfaits. Ces principes sont équivalents s'il existe la relation de complémentarité suivante entre deux paramètres λ_i et λ_j [56] :

$$i \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_i} = \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_j} \quad (2.147)$$

Ces relations existent typiquement pour des variables conjuguées. Par exemple prenons une gaussienne de la forme :

$$\Phi(\mathbf{r}) = e^{\nu+i\mu} e^{-(\alpha+i\beta)\mathbf{r}^2+\xi\mathbf{r}+i\pi\mathbf{r}} \quad (2.148)$$

On a bien :

$$i \frac{\partial \Phi}{\partial \nu} = \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \quad (2.149)$$

$$i \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} = \frac{\partial \Phi}{\partial \beta} \quad (2.150)$$

$$i \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} = \frac{\partial \Phi}{\partial \pi} \quad (2.151)$$

avec les variables conjuguées norme et phase (ν, μ) , largeur et étalement (α, β) , position et quantité de mouvement (ξ, π) . Il suffit qu'il existe des paires de paramètres complémentaires décrivant l'ensemble M pour les principes variationnels soient équivalents. La condition d'équivalence ne dépend que de l'ensemble M et non du choix des paramètres de fonctions.

On peut vérifier que cela est vrai dans notre cas en prenant $\xi = 2(\alpha + i\beta)\mathbf{r}_0$ et $\pi = \mathbf{p}_0$. L'équation (2.148) devient :

$$\Phi(\mathbf{r}) = e^{-(\alpha+i\beta)(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)^2+i\mathbf{p}_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)} e^{(\alpha+i\beta)\mathbf{r}_0^2+i\mathbf{p}_0\mathbf{r}_0} \quad (2.152)$$

alors

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} = -(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2 + \mathbf{r}_0^2 \quad (2.153)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \beta} = -i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2 + i\mathbf{r}_0^2 \quad (2.154)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_0} = 2(\alpha + i\beta)\mathbf{r} \quad (2.155)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{p}_0} = i\mathbf{r} \quad (2.156)$$

d'où

$$i \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} = \frac{\partial \Phi}{\partial \beta} \quad (2.157)$$

$$\frac{i}{2(\alpha + i\beta)} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_0} = \frac{\partial \Phi}{\mathbf{p}_0} \quad (2.158)$$

Chapitre 3

Nucléation des agrégats de néon

Ce travail, réalisé en collaboration avec Massimo Mella de l'*Università dell'Insubria* à Côme, a pour but d'estimer l'importance des effets quantiques dans la nucléation d'agrégats de néon. En effet, s'il a été montré que la dynamique classique pourrait suffire à décrire la dynamique d'agrégats d'argon [57], celle-ci n'est pas adaptée dans le cas de l'aluminium présente une énergie de point zéro importante [58]. Le néon étant plus léger que l'argon, il est intéressant d'étudier les différences entre un traitement classique et quantique.

La nucléation fait intervenir des processus clés tels que la dissociation, la capture et le transfert d'énergie collisionnelle. Nous avons donc étudié les effets quantiques sur la dissociation et la capture d'atomes par des agrégats de néon dans l'ensemble microcanonique. Dans ce chapitre nous présentons les résultats du calcul de l'énergie fondamentale de différents agrégats afin d'évaluer la précision des méthodes utilisées, puis nous détaillons les protocoles des simulations et analysons les résultats obtenus pour la dissociation d'une part, et pour la probabilité de capture d'autre part. Les résultats présentés dans la suite obtenus pour Ne_8 restent valables pour d'autres tailles d'agrégats de néon.

3.1 Énergies fondamentales et énergies de point zéro

Afin de calculer l'énergie fondamentale et de point zéro de différents agrégats dont les structures sont données à la figure 3.2, nous avons utilisé la méthode Monte-Carlo quantique de diffusion (DMC) [59] comme référence. Ces données sont utiles pour estimer les énergies de dissociation et de capture, ainsi que pour déterminer l'énergie interne minimale des agrégats.

Nous avons également calculé ces énergies avec la méthode G-TDH exposée à la section 2.1.3 afin d'évaluer la précision de cette méthode. Les énergies obtenues par DMC, G-TDH et l'approximation harmonique sont comparées au tableau 3.1.

Pour faciliter la discussion dans la suite, la définition des différentes énergies est donnée à la figure 3.1.

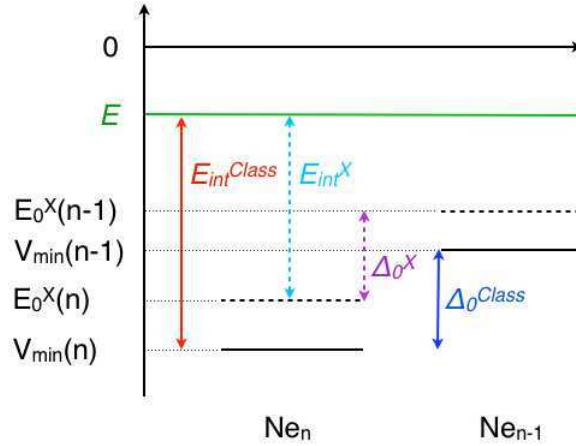


FIGURE 3.1 – Définition des différentes énergies.

Le zéro d'énergie est défini pour des atomes au repos et séparés d'une distance infinie. X désigne la méthode (classique, ZPAD, G-TDH). $V_{min}(n)$ est le minimum de l'énergie potentielle de Ne_n , et $E_0^X(n)$ est l'énergie fondamentale de Ne_n obtenue avec la méthode X . A noter que $E_0^{Class}(n) = V_{min}(n)$. Δ_0^X est définie comme l'énergie de liaison du n^{ieme} atome par la méthode X , *i.e.* $\Delta_0^X = E_0^X(n-1) - E_0^X(n)$. E est l'énergie totale du système dans le référentiel du centre de masse, et E_{int}^X désigne l'énergie interne correspondante pour la méthode X , *i.e.* $E_{int}^X = E - E_0^X(n)$

Le potentiel Ne-Ne utilisé est un potentiel de paires isotrope calculé pour l'état fondamental par *Aziz and Slaman* [60]. Ce potentiel est ajusté par une somme de gaussiennes centrées en 0 (voir Annexe D), comme proposé par *Frantsuzov et Mandelshtam* [61], afin de faciliter le calcul analytique de l'interaction.

A partir de ce tableau 3.1, on peut voir que les énergies fondamentales données par G-TDH diffèrent de celles obtenues avec DMC de l'ordre de 10%. Par ailleurs, les énergies $\Delta_0(n)$ nécessaires pour dissocier un atome sont similaires avec ces deux méthodes. Cela montre que la méthode G-TDH est raisonnablement précise pour décrire les agrégats de néon. On note néanmoins que les énergies données avec l'approximation harmonique sont légèrement plus basses que celles obtenues avec G-TDH. Cela peut s'expliquer par le fait que l'on a utilisée de gaussiennes sphériques dont la largeur est la même dans toutes les directions, or il se peut que le potentiel effectif soit suffisamment anisotrope pour la largeur des paquets d'onde gaussiens soit différentes dans chaque direction. Avec des paquets d'onde gaussiens sphériques on moyenne cette largeur sur toutes les directions. Les différences d'énergies entre ces trois méthodes montrent également que les effets d'anharmonicité ne jouent pas un rôle majeur pour ces agrégats.

n	V_{min}	$E_0^{\text{DMC}}(n)$	Δ_0^{DMC}	DMC ZPE	$E_0^{\text{HA}}(n)$	Δ_0^{HA}	$E_0^{\text{G-TDH}}(n)$	$\Delta_0^{\text{G-TDH}}$
5	-263.809	-156.771(4)		106.533(4)	-140.903		-126.637	
7	-474.504	-288.17(4)		186.334(4)	-262.053		-250.201	
8	-569.317	-346.77(8)	58.60(9)	221.65(8)	-316.043	65.842	-305.070	54.8687
12	-1078.5	-682.7(1)		402.5(1)	-638.671		-625.503	
13	-1258.25	-801.5(2)	118.7(2)	456.1(2)	-754.993	129.49	-746.214	120.711
14	-1356.57	-866.3(2)	64.8(3)	489.7(2)	-814.251	59.2582	-803.277	57.0634
18	-1870.58	-1208.2(3)		662.2(3)	-1145.44		-1132.490	
19	-2048.14	-1329.6(2)	118.5(3)	721.6(2)	-1266.37	120.711	-1248.810	116.322

TABLE 3.1 – Minimum global du potentiel (V_{min}), énergie fondamentale obtenue avec DMC ($E_0^{\text{DMC}}(n)$), l’approximation harmonique (HA) ($E_0^{\text{HA}}(n)$), et G–TDH ($E_0^{\text{G-TDH}}(n)$) pour différents agrégats Ne_n , en cm^{-1} . La différence d’énergie $\Delta_0(n)$ pour la dissociation $\text{Ne}_n \rightarrow \text{Ne}_{n-1} + \text{Ne}$ obtenue avec DMC, HA et G–TDH.

Par contre, les énergies de point zéro ne sont pas négligeables et représentent à peu près 30 % de l’énergie de liaison des agrégats. En conséquence, on peut s’attendre à ce que l’énergie de point zéro ait des effets importants dans la dissociation. Par exemple, il faut environ 50 % d’énergie supplémentaire pour dissocier un atome avec des méthodes classiques que quantiques. A titre indicatif, il faut 65 cm^{-1} avec la DMC contre 98 cm^{-1} classiquement pour dissocier un atome pour Ne_{14} .

La structure d’énergie minimale des agrégats étudiés reste identique en utilisant des méthodes classiques ou quantiques, bien que dans les cas de l’approximation harmonique et G–TDH, les distances inter-atomiques soient légèrement plus grandes.

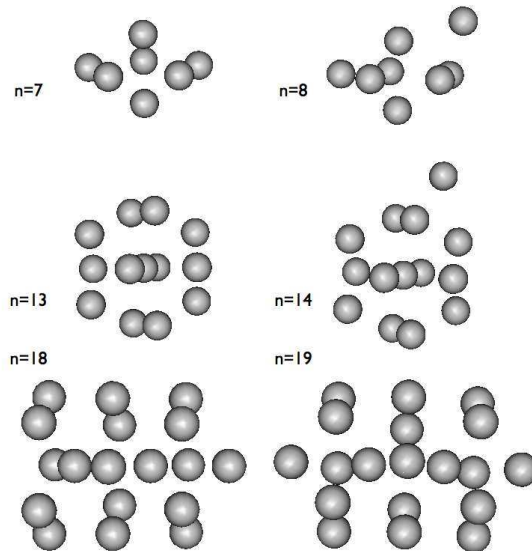


FIGURE 3.2 – Structure correspondant à l’état d’énergie minimum classique des différents agrégats.

3.2 Dissociation

3.2.1 Modélisation

Simulations classiques

Pour initier les trajectoires classiques, des configurations statistiquement indépendantes sont générées par un algorithme Metropolis Monte Carlo (MMC) dans l'ensemble micro-canonique à une énergie E donnée [62]. Afin d'éviter toute évaporation durant cette phase, les atomes sont contraints de rester à une distance du centre de masse inférieure à 20 bohr. Un minimum de 2000 trajectoires sont simulées et sont propagées par un algorithme de Verlet avec un pas de temps de 200 unités atomiques (soit 5 fs), jusqu'à 120 ps au maximum.

Les vitesses initiales de chaque atome sont choisies suivant la procédure stochastique décrite dans [63].

ZPAD

La méthode ZPAD ayant été développée initialement à température constante (voir section 1.3.3), quelques adaptations ont été faites pour travailler dans l'ensemble micro-canonique. En particulier, la construction des distributions radiales de paires a été faite par des simulations classiques à énergie constante (au lieu de température constante).

De plus, les fonctions $\phi(\mathbf{r})$ utilisées sont des gaussiennes sphériques de la forme :

$N_\alpha e^{-\alpha(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\text{classique}})^2}$, dont le paramètre de largeur α est obtenu itérativement. Pour éviter de démarrer la dynamique avec une énergie potentielle plus grande que l'énergie interne choisie de l'agrégat, les conditions initiales correspondent à celles de la structure d'énergie minimale pour chaque $\phi(\mathbf{r})$ et potentiel effectif associé, avec la même procédure MMC que les simulations classiques. Les paramètres de la dynamique sont les mêmes que ceux utilisés pour les trajectoires classiques.

La figure 3.3 montre le potentiel d'interaction de paires pour Ne_8 pour différentes énergies totales. Comme mentionné à la section 1.3.3, le potentiel effectif est moins profond que le potentiel classique. Cela implique de plus grandes fluctuations de la structure des agrégats et donc un ensemble d'états accessibles plus grand. On note néanmoins que la profondeur du puit dépend faiblement de l'énergie totale. En effet, celui-ci diminue d'environ 15% pour une augmentation de l'énergie totale de 50%. De même, la distance d'équilibre n'augmente que de 6%.

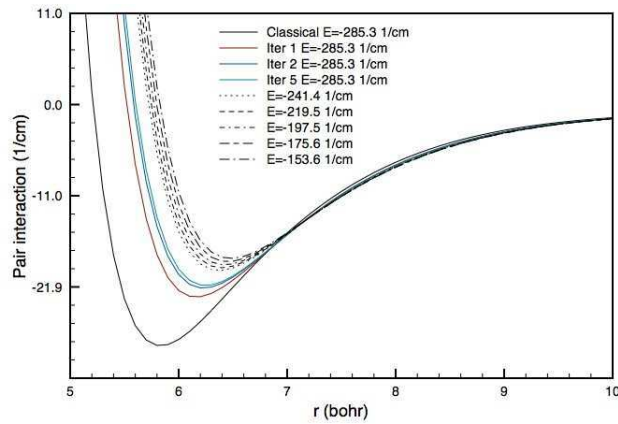


FIGURE 3.3 – Surface d'énergie potentielle effective de paires de Ne_8 pour différentes énergies.

Pour $E = -285.3 \text{ cm}^{-1}$ différentes itérations sont présentées pour montrer la convergence.

G–TDH

Pour la méthode G–TDH, les positions initiales sont déterminées en faisant une propagation en temps imaginaire à partir des positions données par Cambridge Cluster Database [64], les paramètres α de départ pour la convergence en temps imaginaire correspondent à celui trouvé pour Ne_2 . Les vitesses initiales sont choisies aléatoirement suivant une distribution normale de façon à obtenir l'énergie totale désirée de l'agrégat. Les équations dynamiques sont intégrées avec un algorithme Runge-Kutta d'ordre 4 avec un pas de 10 unités atomiques (soit $\sim 0.24 \text{ fs}$).

La constante de dissociation k est calculée en ajustant $\ln \left(\frac{N_0 - N_\tau}{N_0} \right)$ par une droite $-k\tau$, avec N_0 le nombre total de trajectoires et N_τ le nombre de trajectoires ayant dissociées un atome au temps τ . On considère qu'il y a dissociation dès qu'un atome se trouve à plus de 20 bohr du centre de masse de l'agrégat.

On suppose que la décroissance de $\frac{N_0 - N_\tau}{N_0}$ est décrite par une seule exponentielle au cours du temps. Dans le cas contraire, l'ajustement aux temps courts donne la limite inférieure de k [58] ; cependant ce cas de figure est rarement rencontré.

Remarque : Nous n'exprimons pas explicitement l'Hamiltonien en fonction du moment angulaire J de l'agrégat, justifié par de précédents travaux [65] ayant montré l'influence négligeable de J pour la capture ou la dissociation. Néanmoins aucune restriction n'est faite sur la dynamique (rotation).

E (cm ⁻¹)	k_{diss}^{Class} (ps ⁻¹)	k_{diss}^{ZPAD} (ps ⁻¹)	k_{diss}^{G-TDH} (ps ⁻¹)	Δ_0^{ZPAD} (cm ⁻¹)
-374.424	0.0000559765			
-329.212	0.000924297			
-285.317	0.00496395	0.00001		65.6229
-241.422	0.0173174	0.000173469		64.0866
-219.475	0.024344	0.000819547		62.9892
-197.527	0.0374608	0.00304012		61.8918
-175.58		0.00593788	0.00012	60.7945
-153.632		0.0112638	0.00074	60.3555
-131.685		0.0257542	0.0046	59.9166
-109.737			0.010	
-87.7899			0.015	
-65.8424			0.056	

TABLE 3.2 – Taux de dissociation k_{diss} pour Ne₈ en fonction de l'énergie totale E de l'agrégat, calculée avec les simulations classique, ZPAD et G–TDH.

On reporte également les énergies de dissociation Δ_0^{ZPAD} pour le processus Ne _{n} → Ne _{$n-1$} +Ne en fonction de E quand Ne₈ et Ne₇ sont décrits par le potentiel effectif $u_{eff}(r_{jk})$ optimisé spécifiquement pour Ne₈ à l'énergie E voulue. Pour les simulations classiques, $\Delta_0 = 93.71$ cm⁻¹.

3.2.2 Taux de dissociation de Ne₈

Dans le tableau 3.2 sont reportés les taux de dissociation pour plusieurs valeurs de l'énergie totale de Ne₈, pour les trois méthodes utilisées. Ils sont aussi représentés sur la figure 3.4. On constate que pour une énergie E fixée, les méthodes ZPAD et G–TDH donnent des valeurs inférieures du taux de dissociation d'environ 2 ordres de grandeur, par rapport à la dynamique classique (Fig. 3.4).

Cela est la conséquence directe des effets quantiques. Pour ZPAD ils se manifestent par la réduction de la profondeur du puits de potentiel et pour G–TDH, une grande partie de l'énergie interne classique est gelée dans l'énergie de point zéro. Autrement dit, pour une même énergie totale E , il y a moins d'énergie vibrationnelle à distribuer dans les degrés de libertés. Il est donc moins probable qu'un atome ait suffisamment d'énergie cinétique pour se dissocier de l'agrégat, bien que le seuil de dissociation soit moindre comme discuté à la section 3.1.

Un autre critère de comparaison des trois méthodes est de regarder la taux de dissociation en fonction de l'énergie interne E_{int}^X dont la valeur diffère selon les méthodes (voir Fig. 3.1). La figure 3.5, représentant le taux de dissociation en fonction de l'énergie interne, montre que dans ce cas la méthode de dynamique classique sous-estime le taux de dissociation d'environ 2 ordres de grandeur par rapport aux méthodes quantiques, qui elles donnent des résultats assez proches.

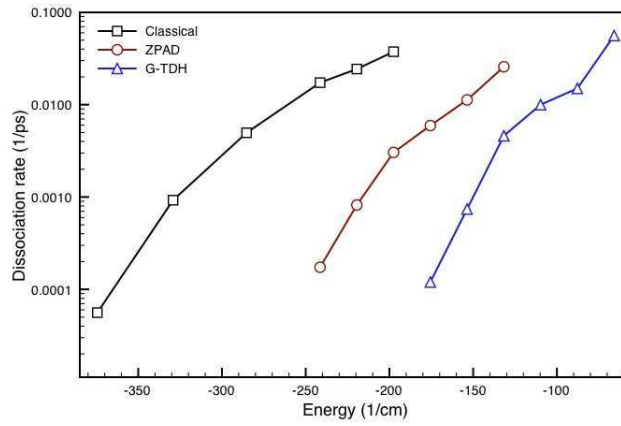


FIGURE 3.4 – Taux de dissociation en fonction de l'énergie totale E en échelle logarithmique.

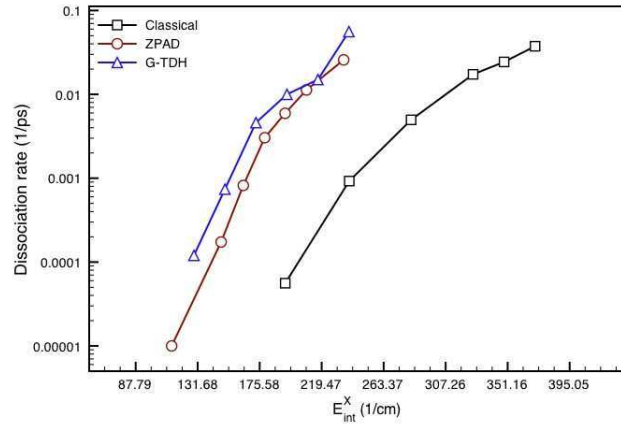


FIGURE 3.5 – Taux de dissociation en fonction de l'énergie interne E_{int}^X en échelle logarithmique.

3.2.3 Analyse des taux de dissociation de Ne_8 dans le cadre de la théorie Rice-Ramsberger-Kassel (RRK)

La figure 3.6 présente $\log_{10}(k_{diss})$ en fonction de $\log_{10}\left[\frac{E_{int}^{Class} - \Delta_0^{Class}}{E_{int}^{Class}}\right]$, avec $E_{int}^{Class} - \Delta_0^{Class}$ l'énergie interne maximale classiquement disponible pour l'espèce fille Ne_7 . On peut voir, comme des travaux antérieurs [66] l'ont montré, que le taux de dissociation classique suit un comportement de type RRK [67], c'est à dire :

$$k_{diss} \propto \left(\frac{E_{int}^{Class} - \Delta_0^{Class}}{E_{int}^{Class}} \right)^{s-1} \quad (3.1)$$

où s représente le nombre de coordonnées actives. Cela semble être également le cas pour ZAPD et G-TDH avec une pente plus élevée.

On remarque par ailleurs, un changement de pente de la courbe G–TDH de même que les méthodes classique et ZPAD bien qu’il soit moins marqué. Cela est interprété comme un changement d’état de l’agrégat de solide à liquide [66]. Ce phénomène est responsable de la réduction d’énergie cinétique disponible dans la transition vers une structure moins compacte lorsque l’énergie totale augmente.

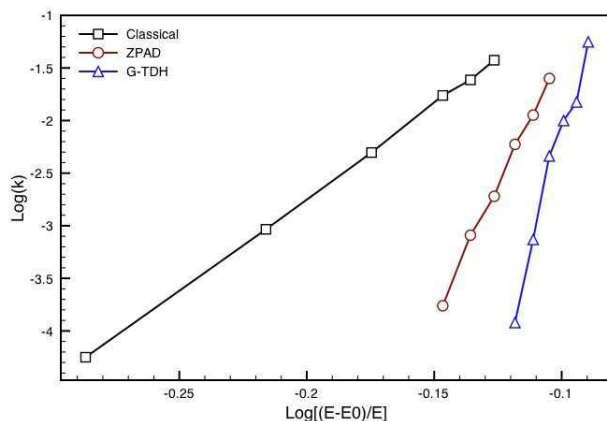


FIGURE 3.6 – $\log_{10}[k_{diss}]$ en fonction de $\log_{10}[\frac{E_{int}-E_0}{E_{kin}}]=\log_{10}[\frac{E_{int}^{Class}-\Delta_0^{Class}}{E_{int}^{Class}}]$ pour Ne_8 , avec $E_{int}^{Class} - \Delta_0^{Class}$ étant l’énergie interne maximale disponible pour Ne_7 . k_{diss} en ps^{-1} , énergies en cm^{-1} .

On a pu constater précédemment que la définition de l’énergie de dissociation employée est déterminante dans la comparaison des différentes méthodes. Sur la figure 3.7 est représentée k_{diss} en fonction de $\log_{10}[\frac{E_{int}^X-\Delta_0^X}{E_{int}^X}]$ avec $E_{int}^X - \Delta_0^X$ l’énergie interne maximale disponible pour l’espèce fille Ne_7 selon chaque méthode (voir Fig. 3.1).

Les courbes correspondant aux méthodes quantiques ont maintenant une pente similaire au cas classique à cause de la diminution de E_{int}^X et Δ_0^X par rapport à E_{int}^{Class} et Δ_0^{Class} de 30% à 50%.

Les différences entre les méthodes classique et quantiques peuvent être dues aussi aux effets anharmoniques dans le sens où le potentiel quantique est moins harmonique que le cas classique, la structure est moins compacte et le volume exploré dans l’espace des phases par le système est plus grand. Si l’on ajuste k_{diss} par la formule RRK (3.1) en fonction de s , on trouve $s_{ZPAD} = 19.4$ ce qui est plus élevé la valeur théorique $s = 3n - 6 = 18$. Cela peut être attribué à une plus grande augmentation du nombre d’états de transition par rapport à la densité d’état du réactif que dans le cas classique, dans le cadre de la théorie de l’état de transition [68].

Globalement, les calculs classiques surestiment d’au moins un ordre de grandeur les taux de dissociation.

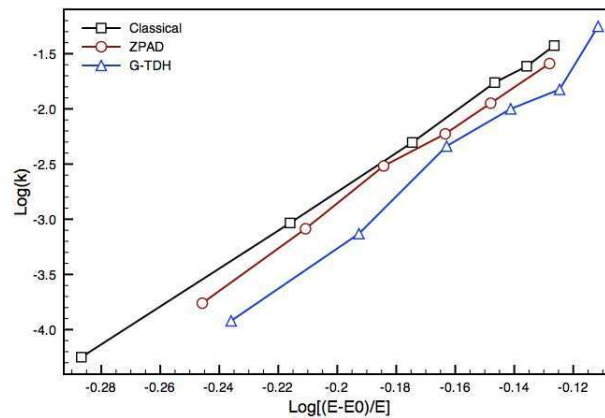


FIGURE 3.7 – $\log_{10}[k_{diss}]$ en fonction de $\log_{10}\left[\frac{E_{int}^X - \Delta_0^X}{E_{int}^X}\right]$ pour Ne_8 , avec $E_{int}^X - \Delta_0^X$ étant l'énergie interne maximale disponible pour Ne_7 . $X =$ méthode classique (carrés noirs), ZPAD (cercles rouges), or G–TDH (triangles bleus). k_{diss} en ps^{-1} , énergies en cm^{-1} .

3.3 Capture

Nous avons vu à la section précédente 3.2, que la quantité d'énergie interne disponible joue un rôle majeur dans la dynamique des agrégats. Pour une même énergie totale, on peut considérer les agrégats comme plus “froids” pour les dynamiques ZPAD et G–TDH que lors des simulations classiques. On peut donc s'attendre à ce que ces différences aient des effets importants lors de la collision avec un monomère, en particulier dans le processus de collage. Dans les cas ZPAD et G–TDH, deux effets entrent en compétition : le fait que l'agrégat puisse absorber plus d'énergie sans dissocier d'une part et d'autre part que l'interaction soit plus faible d'où un transfert d'énergie de collision entre le projectile et l'agrégat plus faible.

3.3.1 Modélisation

Le modèle pour le calcul de la probabilité de capture $P_s(b, E, v_p)$ d'un atome de néon par un agrégat Ne_n consiste à envoyer un atome-projectile avec une vitesse v_p vers l'agrégat d'énergie E avec un paramètre d'impact b . Concernant l'agrégat-cible, nous avons utilisé le même protocole pour la détermination des conditions initiales que pour l'étude de la dissociation selon les trois méthodes utilisées : classique, ZPAD et G–TDH. Le projectile est placé initialement à une distance d'au moins 40 bohr du centre de masse (80 bohr pour G–TDH) de l'agrégat-cible de façon à assurer qu'il n'y ait pas d'interaction avec l'agrégat et que l'énergie interne soit statistiquement redistribuée dans les degrés de liberté avant que la collision n'ait effectivement lieu. On considère qu'il y a capture lorsque la projection de la vitesse relative v_p sur la direction projectile-centre de masse de

l'agrégat change de signe 5 fois. C'est à dire que le projectile est considéré comme capturé s'il rebondit au moins 5 fois sur l'agrégat. A noter qu'aucune indication n'est donnée concernant le moment angulaire de l'agrégat J car d'après une étude précédente [65], la dépendance de la probabilité de capture en fonction de J est négligeable. La probabilité de capture est donnée par le rapport $\frac{N_s}{N_0}$ où N_s est le nombre de trajectoires pour lesquelles il y a eu capture et N_0 le nombre total de trajectoires. Pour les 3 méthodes, 2000 trajectoires ont été calculées pour chaque point des courbes $P_s(b, E_{int}, v_p)$.

3.3.2 Résultats

Les probabilités de capture pour un agrégat Ne_8 avec les méthodes de dynamique classique et ZPAD sont présentées sur la figure 3.8, pour 2 énergies $E = -285.3$ et -241.4 cm^{-1} soit -11.88 et -10.06 cm^{-1} par degré de liberté. Pour ces 2 énergies le temps moyen avant dissociation est beaucoup plus grand que le temps nécessaire à la capture d'un atome (~ 1 ps)(voir tableau 3.2), cela évite qu'il y ait évaporation avant que la collision n'ait lieu. Nous avons aussi étudié l'impact de la vitesse du projectile sur la probabilité de capture en prenant 2 vitesses $v_p = 4.17$ et 8.34 bohr.ps^{-1} . La première est proche du maximum d'une distribution de Maxwell-Boltzmann à une température de 70 K et la seconde appartient à la partie "grandes vitesses" de la même distribution. Elles correspondent à des énergies cinétiques respectivement de 39.98 cm^{-1} et 159.93 cm^{-1} . Les énergies cinétiques des projectiles ne sont donc pas négligeables devant l'énergie interne par degré de liberté, soit environ 15.9 – 18.4 cm^{-1} dans le cas classique.

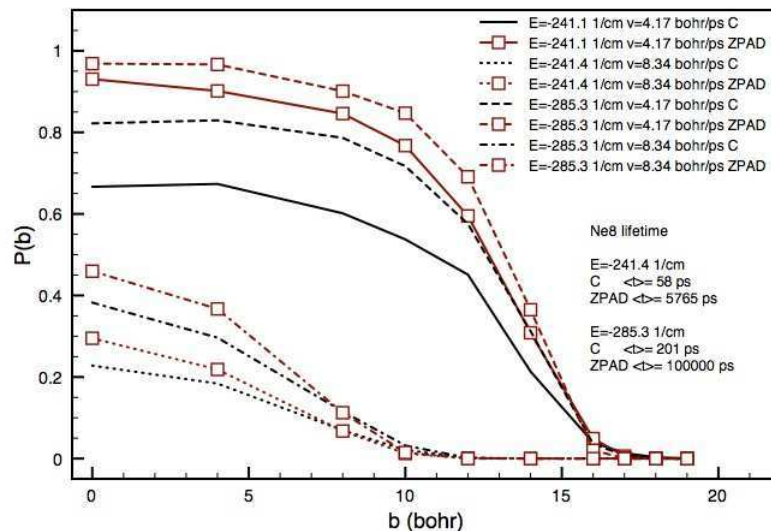


FIGURE 3.8 – Probabilité de capture de Ne_8 en fonction du paramètre d'impact b pour 2 vitesses et énergie totale E avec les simulations classique (C) et ZPAD.

La probabilité de capture diminue lorsqu'on augmente la vitesse du projectile quelque soit la méthode. De même, l'augmentation de l'énergie interne de l'agrégat abaisse la probabilité de capture mais de façon plus importante dans le cas classique que ZPAD. En général, la méthode ZPAD prédit des probabilités de capture plus grandes que les simulations classiques, donc la capacité d'absorber l'énergie cinétique du projectile l'emporte sur la plus faible interaction projectile-agrégat.

On peut aussi noter que les probabilités sont semblables aux grands paramètres d'impact ($b \geq 15$ bohr pour $v_p = 4.17$ bohr.ps⁻¹), ce qui peut s'expliquer par le fait que le potentiel effectif vu par le projectile dans cette région (~ 8 bohr) est similaire au potentiel classique (voir Fig.3.3), sachant que les atomes les plus externes de l'agrégat sont à environ 7 bohr du centre de masse.

Nous allons analyser dans ce paragraphe, les résultats obtenus avec la méthode G-TDH, dans un premier temps en gelant la largeur du projectile (*i.e* $\beta_p = 0$ dans l'équation (2.41)). L'interaction projectile-agrégat étant dépendante du paramètre α , nous avons calculé les probabilités de capture pour plusieurs valeurs de α_p afin de comparer avec la méthode ZPAD pour laquelle $\alpha = 1.66$ pour tous les atomes. Il est à noter que les paramètres α des atomes de la cible sont déterminés par les conditions initiales. Seul celui du projectile est a priori arbitraire.

Nous présentons à la figure 3.9 les calculs pour Ne₈ avec 3 valeurs de α_p : 0.375, 1.5 et 3 bohr⁻² correspondant à des largeurs respectivement 1.63, 0.82 et 0.58 bohr ; à remarquer que plus α_p est grand plus on tend vers la limite classique (largeur nulle) pour le projectile. $E = -285.3$ cm⁻¹ et $v_p = 4.14$ bohr.ps⁻¹.

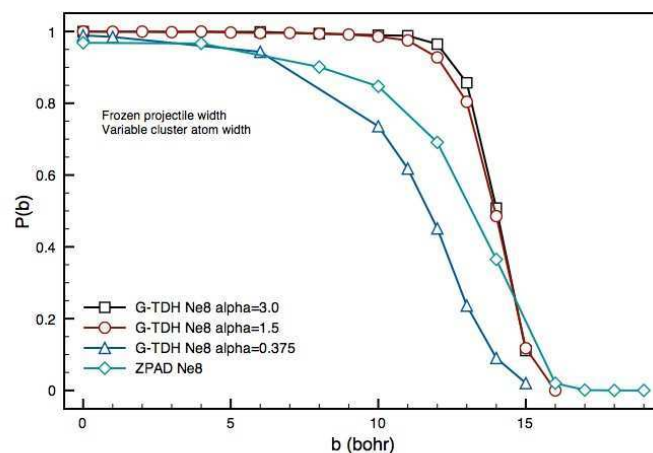


FIGURE 3.9 – Probabilité de capture de Ne₈ en fonction du paramètre d'impact b avec la méthode G-TDH où la largeur du projectile est gelée. $E = -285.3$ cm⁻¹ et $v_p = 4.14$ bohr.ps⁻¹.

Les probabilités de capture obtenues avec G-TDH sont plus grandes qu'avec ZPAD pour des largeurs équivalentes ou plus petites ($\alpha_p \geq \alpha_{ZPAD}$), ce qui est cohérent avec les résultats trouvés pour la dissociation, les agrégats décrits avec G-TDH étant plus "froids" qu'avec ZPAD.

Si l'on choisit une gaussienne plus large ($\alpha_p = 0.375$) pour le projectile, la probabilité est plus faible qu'avec ZPAD, car le projectile rencontre le mur répulsif du potentiel projectile-agrégat à une plus grande distance et donc l'interaction résultante est plus faible.

Ce cas reste peu probable dans la mesure où les paramètres α des atomes constituant l'agrégat métastable Ne_9^* formé pendant la collision couvrent une plage $1.7 < \alpha < 2.5$, si l'on suppose que celui-ci reste stable suffisamment longtemps pour redistribuer l'excès d'énergie.

On remarque par ailleurs que pour les faibles valeurs du paramètre d'impact, la probabilité de capture est peu sensible à la largeur du projectile. En effet la collision dans ces conditions est de type "sphères dures" et l'échange d'énergie est plus efficace que dans le cas d'une collision plus tangentielle où le caractère attractif de l'interaction à longue distance joue un rôle prépondérant.

On note également dans la zone $10 \geq b \geq 15$ bohr que les probabilités décroissent pour les 3 méthodes utilisées, cette zone constitue une zone de transition entre 2 régimes de collisions : de type "sphères dures" ($b \lesssim$ rayon de l'agrégat) et la zone ($b \gtrsim$ rayon de l'agrégat) où la probabilité dépend fortement de l'attractivité de l'interaction et donc de α_p .

Nous allons maintenant étudier les différences induites par le fait de permettre à la largeur de la gaussienne décrivant le projectile de s'adapter dynamiquement au potentiel local. Cependant cela pose la difficulté que le paquet d'onde du projectile n'étant pas initialement soumis à un potentiel attractif, celui-ci va s'étaler. En conséquence, lors de la collision celui-ci aura une largeur non pertinente et la probabilité de capture tend vers 0. Pour pallier à ce problème, nous avons choisi de maintenir le paquet d'onde du projectile gelé jusqu'à ce que le terme de dispersion soit plus petit que le terme provenant du potentiel dans l'équation (2.41) régissant la dynamique de la largeur du paquet d'onde gaussien :

$$\left| 2(\alpha^2 - \beta^2) \left[\frac{1}{m} - \frac{1}{M} \right] \right| < q \left| \frac{8}{3} \alpha^2 V^{(\alpha,0)} \right| \quad (3.2)$$

avec q choisi de façon à ce que moins de 10 % des trajectoires n'atteignent pas ce seuil.

Nous avons trouvé que les probabilités de capture sont similaires (Fig. 3.10) pour différentes valeurs initiales de α_p ($0.375 \leq \alpha_p \leq 1.5$). Dans la suite nous avons pris $\alpha_p = 1.5$. A noter que dans le cas d'une approche quantique exacte, l'étalement du paquet d'onde ne pose pas de problème puisqu'il résulte de la superposition de plusieurs paquets d'onde libres d'énergies différentes, le résultat de la collision pouvant être analysé en fonction de l'énergie [69]. Cependant dans notre cas, l'énergie et le paramètre d'impact de la collision étant définis, il ne serait pas pertinent de faire l'analyse énergétique du paquet d'onde émergent puisque le paquet d'onde est contraint de rester gaussien pour toute la dynamique.

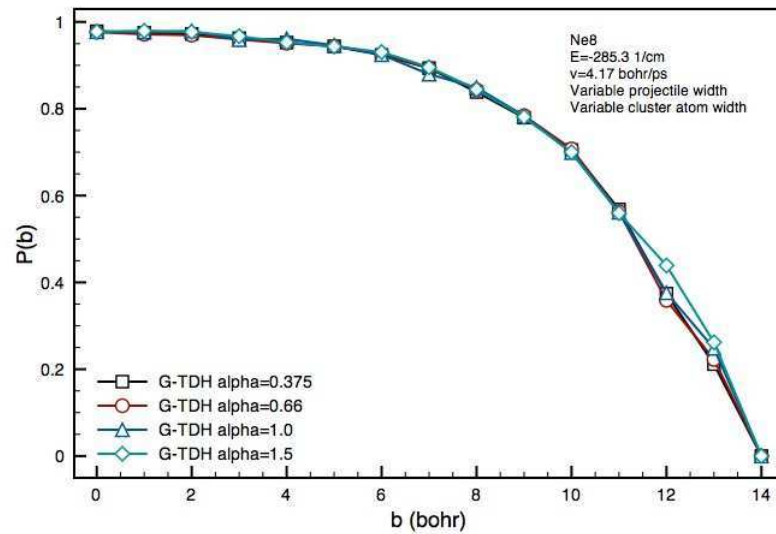


FIGURE 3.10 – Probabilité de capture de Ne_8 en fonction du paramètre d'impact b avec la méthode G–TDH telle que pour au moins 90% des trajectoires la largeur du projectile est dynamique pour différentes valeurs initiales du paramètre de largeur du projectile α_p . $E = -285.3 \text{ cm}^{-1}$ et $v_p = 4.14 \text{ bohr.ps}^{-1}$.

La méthode G–TDH comme ZPAD, donne des probabilités de capture plus élevées que la dynamique classique pour la partie à courte portée ($b < 10 \text{ bohr}$), pour les 2 énergies totales $E = -285.3$ et -241.4 cm^{-1} à cause de la plus grande capacité à absorber l'énergie de collision (Fig. 3.11 et 3.12).

Par contre, pour les grands paramètres d'impact, contrairement à ZPAD, les probabilités de capture sont plus faibles que celles obtenues avec la dynamique classique. Ce désaccord vient du fait que dans cette région, le paquet d'onde a tendance à s'étaler et l'interaction est plus faible qu'avec ZPAD où le paquet d'onde est gelé. Cet effet devient plus important que la capacité de l'agrégat à absorber l'énergie de collision.

Par ailleurs, la vitesse du projectile est le facteur dominant dans la détermination de la probabilité de capture lorsqu'elle dépasse un certain seuil, notamment aux grands paramètres

d'impact où le temps d'interaction du projectile avec l'agrégat étant trop court pour que l'échange d'énergie soit suffisant pour la capture, quelque soit la méthode utilisée.

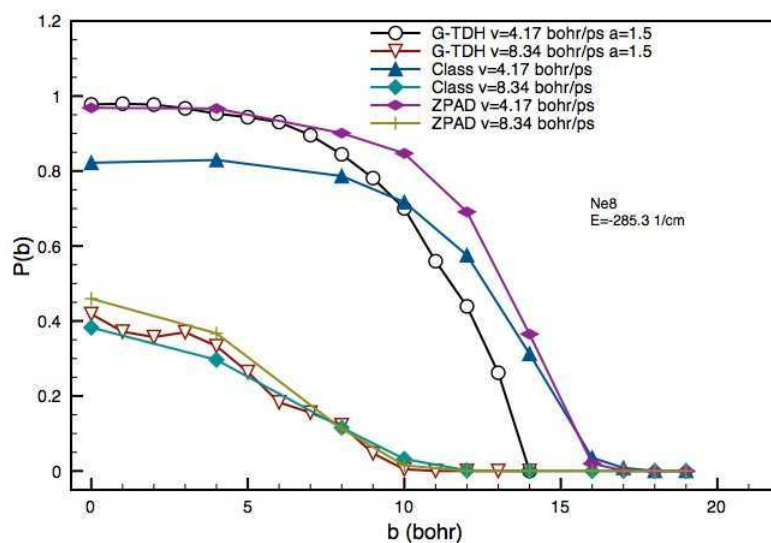


FIGURE 3.11 – Probabilité de capture de Ne_8 en fonction du paramètre d'impact b avec les méthodes classique, ZPAD et G-TDH avec largeur dynamique du projectile. Initialement $\alpha = 1.5 \text{ bohr}^{-2}$. $E = -285.3 \text{ cm}^{-1}$ pour toutes les méthodes avec 2 vitesses initiales de collisions $v_p = 4.17$ et $8.34 \text{ bohr.ps}^{-1}$.

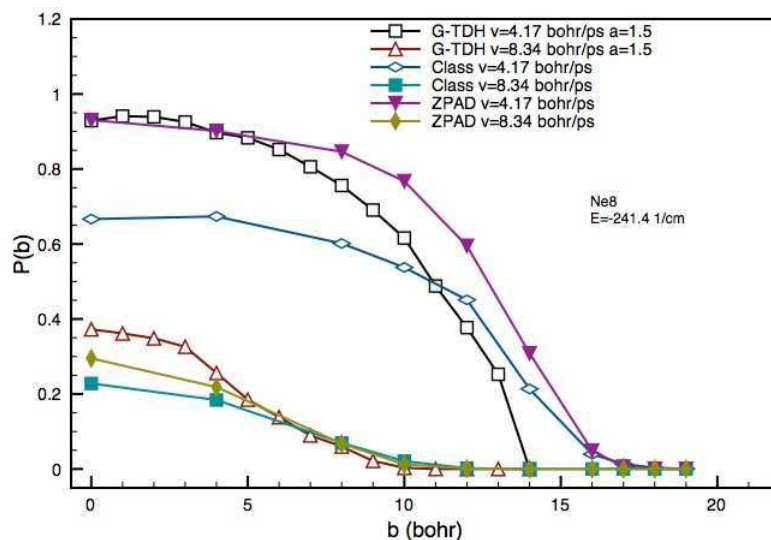


FIGURE 3.12 – Probabilité de capture de Ne_8 en fonction du paramètre d'impact b avec les méthodes classique, ZPAD et G-TDH avec largeur dynamique du projectile. Initialement $\alpha = 1.5 \text{ bohr}^{-2}$. $E = -241.4 \text{ cm}^{-1}$ pour toutes les méthodes avec 2 vitesses initiales de collisions $v_p = 4.17$ et $8.34 \text{ bohr.ps}^{-1}$.

3.3.3 Sections efficaces de capture

Pour comparer de manière quantitative les méthodes utilisées, nous avons calculé les sections efficaces de collage à partir des probabilités de capture reportées à la figure 3.11 et 3.12. Ces calculs ont été effectués numériquement avec la méthode d'intégration des trapèzes en intégrant les probabilités selon la formule suivante [65] :

$$\sigma(E, v_p) = 2\pi v_p \int_0^\infty P_s(b, E, v_p) b db \quad (3.3)$$

Ces résultats sont reportés dans le tableau 3.3.

E	v_p	$\sigma(E, v_p)$		
		Classique	ZPAD	G-TDH
-285.3	4.17	436.3	506.5	388
-241.4	4.17	336.3	462.6	351.5
-285.3	8.34	51.0	55.2	53.3
-241.4	8.34	31.6	33.5	38.6

TABLE 3.3 – Section efficace de capture $\sigma(E_{int}, v_p)$ (en bohr²) de Ne₈ en fonction de l'énergie de l'agrégat E (en cm⁻¹) et de la vitesse du projectile v_p (en bohr.ps⁻¹) pour Ne₈ avec les méthodes classique, ZPAD, et G-TDH.

Pour la plus faible vitesse du projectile ($v_p = 4.17$ bohr.ps⁻¹), les différences entre les sections efficaces obtenues avec la dynamique classique et ZPAD, comme pour les probabilités de capture, sont plus importantes quand l'énergie de l'agrégat augmente ($\sim 15\%$ pour E=-285.3 cm⁻¹ et $\sim 30\%$ pour E=-241.4 cm⁻¹). La section efficace donnée par la méthode G-TDH est 12% inférieure à celle donnée par la dynamique classique pour E=-285.3 cm⁻¹, et 4% supérieure pour E=-241.4 cm⁻¹). Cela s'explique par la plus faible diminution de la section efficace lorsque l'énergie de l'agrégat augmente avec les méthodes quantiques ($\sim 10\%$) que classique ($\sim 30\%$).

Pour $v_p = 8.34$ bohr.ps⁻¹, quelque soit l'énergie E, les 3 méthodes prédisent à peu près les mêmes sections efficaces à cause de 2 facteurs :

- la vitesse du projectile est prépondérante dans la probabilité de capture, l'énergie cinétique du projectile étant très grande devant l'énergie par degré de liberté de l'agrégat
- le poids des probabilités dans le calcul de la section efficace est d'autant plus important que le paramètre d'impact correspondant est grand, or aux grands paramètres d'impact b la probabilité de capture est indépendante de la méthode utilisée.

3.3.4 Résumé

Nous avons étudié dans ce chapitre, les processus de dissociation et de capture pour des agrégats Ne_8 par des simulations classique et approchées de dynamique quantique qui permettent d'avoir une description qualitativement correcte des agrégats de néon. Les résultats obtenus par un traitement classique et quantique diffèrent sensiblement principalement à cause de l'énergie de point zéro qui réduit significativement l'énergie interne disponible par degré de liberté. En conséquence, la section efficace de capture augmente par rapport à la dynamique classique selon la méthode utilisée (ZPAD ou G-TDH projectile gelé), et lorsque la vitesse du projectile correspond à la vitesse moyenne d'un atome dans un gaz de néon à 70 K. Néanmoins, lorsque que la largeur du projectile s'adapte dynamiquement, l'interaction projectile-agrégat est moins attractive dans le cas de collisions tangentielles. En outre, nous avons mis en évidence le fait que la section efficace de capture est moins sensible à l'augmentation de l'énergie interne de l'agrégat dans le cas quantique que dans le cas classique. Les différences sont plus marquées dans l'étude de la dissociation, où la constante de dissociation classique est surestimée d'un facteur 20 à 200 par rapport aux résultats des méthodes ZPAD et G-TDH bien que l'énergie de dissociation soit plus faible pour celles-ci.

Ces résultats indiquent que le processus de nucléation s'effectuerait plus rapidement pour les agrégats décrits par des méthodes quantiques que classiques. En effet, dans le cas de simulations classiques, l'énergie de point zéro normalement gelée dans les différents degrés de liberté peut librement circuler entre ceux-ci, permettant au système d'accéder à des régions de l'espace des phases quantiquement interdites. Il devient possible de dissocier un atome plus facilement lorsque suffisamment d'énergie est localisée dans un degré de liberté.

Chapitre 4

Réponse d'une matrice de néon à la photo-excitation d'une molécule NO piégée

Les matrices de gaz rares dopées ont été intensément étudiées tant expérimentalement [70, 71, 72, 73, 74, 75] que théoriquement [76, 77, 78, 79, 80]. Ces études ont mis en évidence des divers effets tels que le déplacement cohérent [81] des atomes de gaz rares et leur déphasage [82] après la photo-excitation du dopant. Diverses expériences de type pompe-sonde de la molécule NO dans différentes matrices de gaz rares [73, 83, 84] et notamment dans les matrices de néon [85, 86] ont été menées dans le groupe de M.Chergui. L'énergie de point zéro du néon étant non négligeable, il est nécessaire de tenir compte des effets quantiques. Du point de vue théorique, des simulations classiques incorporant les effets quantiques par le biais d'une température effective [87] ont été faites pour modéliser ce système. D'autre part, des calculs TDH [88] et MCTDH [89] à dimensionnalité réduite utilisant un modèle radial ont été effectués par Ll. Uranga-Piña. Nous proposons d'étudier ce système avec la méthode G-TDH en dimensionnalité complète et de comparer nos résultats avec ceux obtenus avec le modèle MCTDH radial, dans la perspective d'étudier des systèmes similaires pour lesquels la réduction de dimensionnalité est trop complexe (ex : pH_2 [90, 91, 92, 93, 94, 95]).

Dans un premier temps nous présentons dans ce chapitre, les modèles utilisés avec les différentes méthodes, puis nous discutons des résultats, en particulier la déformation statique induite par la présence du dopant NO, ainsi que l'évolution temporelle de diverses observables.

4.1 Modélisation

La matrice de néon fabriquée dans les expériences forme un réseau solide infini de type cubique face centrée. Le dopant, ici la molécule NO, est substitué à un atome de néon et est pris comme origine du référentiel. Les expériences [85, 86] consistent à exciter la molécule NO sur le premier état de Rydberg (A) avec un laser pompe, puis après un certain délai un laser sonde excite NO vers les états de Rydberg (C) et/ou (D) dont la fluorescence constitue le signal mesuré. On considèrera la molécule NO comme sphérique, ces expériences ayant montrées une faible anisotropie de l'état A , cela constitue une bonne approximation. L'excitation vers l'état A conduit à la formation d'une "bulle" dont l'expansion est suivie en temps réel pour une durée d'environ 2 ps. Afin de suivre la dynamique du système pour cette durée, nous avons considéré une matrice composée de plus de 4000 atomes pour simuler un solide infini.

4.1.1 G-TDH

Dans les simulations G-TDH, l'Hamiltonien pour un état κ de la molécule NO est composé de la somme des énergies cinétiques et la somme des interactions de paires :

$$H_{\kappa} = - \sum_{i=1}^{N_a} \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_{\mathbf{r}_i}^2 + U_{\kappa}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_a}) \quad (4.1)$$

$$U_{\kappa}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_a}) = \sum_{i=1}^{N_a} \left(V_{\kappa}^d(|\mathbf{r}_i|) + \sum_{j=1}^{i-1} V_{Ne}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right) \quad (4.2)$$

On définit V_{κ}^d le potentiel d'interaction NO-Ne avec $\kappa = X(^2\Pi), A(^2\Sigma^+), C(^2\Pi)$, l'état électronique de NO. Pour l'état fondamental ($\kappa = X$), nous avons utilisé le même potentiel Lennard-Jones [96] que dans le modèle MCTDH radial, de la forme :

$$V_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4.3)$$

Les états excités sont modélisés par des exponentielles :

$$V_{Exp} = A e^{-\beta(r-r_0)} \quad (4.4)$$

Les paramètres de ces potentiels sont reportés dans le tableau 4.1. Le potentiel Ne-Ne (V_{Ne}) [60] est le même qu'utilisé pour l'étude de la nucléation d'agrégats de néon. Tous ces potentiels ont été décomposés en une somme de gaussiennes selon la même procédure vue au chapitre 3.1 sauf les états de Rydberg C et D . Les paramètres de ces ajustements sont donnés à l'annexe D.

	A (u.a.)	β (u.a. ⁻¹)	r_0 (u.a.)	ϵ (u.a.)	σ (u.a.)
V_X^d	–	–	–	$2.3 \cdot 10^{-4}$	5.877
V_A^d	0.128	1.580	3.764	–	–
V_C^d	0.144	1.777	3.764	–	–
V_D^d	0.165	1.824	3.764	–	–
V	–	–	–	$1.13 \cdot 10^{-4}$	5.257

TABLE 4.1 – Paramètres pour le potentiel Lennard-Jones (éq.(4.3)) [96, 97] et exponentiel (éq.(4.4)) utilisés dans ce travail obtenus par l'ajustement de spectres d'absorption expérimentaux (en unités atomiques (u.a.), Ref. [88]).

Pour la propagation en temps réel, les équations dynamiques sont intégrées avec un algorithme Runge-Kutta d'ordre 4 avec un pas de 10 unités atomiques (soit ~ 0.24 fs). La contribution de l'atome j à densité radiale, une des observables que nous allons étudier et utiliser par la suite est définie de la manière suivante :

$$\rho_j(r) = \int r_j^2 \sin \theta_j d\theta_j \int d\phi_j \int d^3(N_a-1) d\mathbf{r} |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_a})|^2 \quad (4.5)$$

avec θ_j, ϕ_j les coordonnées sphériques de l'atome j , en définissant l'axe z le long du vecteur position \mathbf{r}_{0j} . On montre (voir Annexe E), que dans notre cas où $r_0 \gg \frac{1}{\sqrt{\alpha}}$, la densité radiale s'exprime :

$$\rho(r) = \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \frac{r}{r_0} e^{-2\alpha(r-r_0)^2} \quad (4.6)$$

avec $r_{0j} = |\mathbf{r}_{0j}| = \langle r \rangle_j$ la distance à la molécule NO.

4.1.2 MCTDH radial

La réduction de dimensionalité en MCTDH est faite en contraignant les atomes à se déplacer radialement. Pour cela, ils sont regroupés dans des couches, repérées par l'indice s , dans lesquelles les atomes sont à la même distance R_s de l'origine (*i.e* NO). On verra par la suite, qu'il est nécessaire de subdiviser certaines couches, car les atomes n'ont pas tous le même comportement. On réécrit l'Hamiltonien dans la forme suivante :

$$H_\kappa = \sum_{s=1}^N \sum_{i_s=1}^{n_s} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_{\mathbf{r}_{i_s}}^2 + V_\kappa^d(|\mathbf{r}_{i_s}|) + \sum_{j_s=1}^{i_s-1} V_{Ne}(|\mathbf{r}_{i_s} - \mathbf{r}_{j_s}|) + \sum_{s'=1}^{s-1} \sum_{j_{s'}=1}^{n_{s'}} V_{Ne}(|\mathbf{r}_{i_s} - \mathbf{r}_{j_{s'}}|) \right) \quad (4.7)$$

où n_s est le nombre d'atomes dans une couche s , N est le nombre totale de couches considérées. Les atomes contraints à se déplacer collectivement dans la direction radiale,

leur position ne dépend que de la distance R_s , ($\mathbf{r}_{i_s} \equiv \mathbf{r}_{i_s}(R_s)$) avec $R_s = |\mathbf{r}_{i_s}|$.

L'Hamiltonien peut alors se mettre sous la forme réduite :

$$H_\kappa = \sum_{s=1}^N -\frac{\hbar^2}{2M_s} \frac{\partial^2}{\partial R_s^2} + W_\kappa(\mathbf{R}) \quad (4.8)$$

avec $\mathbf{R} = (R_1, \dots, R_N)$ le vecteur contenant le rayon des couches et $M_s = n_s \times m$ la masse totale des atomes d'une couche s . Ici, Les 4213 atomes sont regroupés en 80 couches. La dynamique de ce système est calculée avec le programme MCTDH de Heidelberg [30].

Ce modèle radial est présenté de manière plus détaillée dans la référence [89].

La densité radiale est définie pour ce modèle comme :

$$\rho_s(R_s, t) = \int |\Psi(\mathbf{R}', t)|^2 d^{N-1}R'_s \quad (4.9)$$

où $d^{N-1}R'_s$ signifie l'intégration sur tous les degrés de liberté excepté R_s .

La densité radiale est une donnée importante pour déterminer les positions moyennes des couches et pour analyser la réponse de la matrice à la photo-excitation de la molécule NO.

Pour ces 2 modèles, la propagation en temps imaginaire pour trouver l'état fondamental est initialisée à partir des positions classiques [85].

4.2 Déformation statique due à l'impureté

Nous analysons d'abord les propriétés statiques de la matrice de néon au voisinage de l'impureté NO. Pour cela, nous avons effectué une propagation en temps imaginaire avec les 2 méthodes G-TDH à dimensionalité complète et MCTDH radial avec les Hamiltoniens définis précédemment pour l'état fondamental (X) et excité (A) de la molécule NO. Nous regroupons les rayons des couches par rapport au NO pour ces 2 états ainsi que pour la matrice de néon pure obtenus avec les 2 modèles dans le tableau 4.2. Une cellule de la matrice après relaxation dans l'état fondamental est représentée à la figure 4.1.

Globalement, on trouve un bon accord entre les 2 modèles dans la prédiction des rayons des couches pour les 3 cas étudiés (matrice pure, états NO(X) et NO(A)) avec des différences inférieures à 3%. Ce très bon accord s'explique par le fait que l'état fondamental est très bien reproduit avec une fonction de Hartree [89] et on a vu précédemment (section 3.1) que la méthode G-TDH décrit assez bien l'état fondamental.

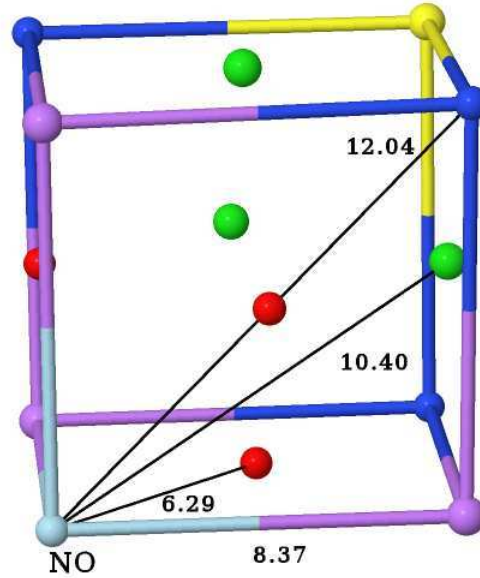


FIGURE 4.1 – Structure cubique face centrée de la matrice de néon avec substitution par la molécule NO sur un site après propagation en temps imaginaire. La molécule de NO(X) en cyan, les atomes de la 1^{re} couche en rouge, ceux de la 2^e couche en violet, ceux de la 3^e couche en vert et ceux de la 4^e couche en bleu. Les distances sont données en bohr.

s	n_s	$\langle R_s \rangle_p$	$\langle r_{0i_s} \rangle_p$	$\langle R_s \rangle_X$	$\langle r_{0i_s} \rangle_X$	$\langle R_s \rangle_A$	$\langle r_{0i_s} \rangle_A$
1	12	5.83	5.94	6.16	6.29	7.21	7.28
2	6	8.15	8.41	8.10	8.37	8.30	8.46
3	24	10.02	10.30	10.11	10.40	10.47	10.77
4	12	11.59	11.90	11.72	12.04	12.38	12.71
5	24	12.91	13.30	12.92	13.30	13.03	13.36
6	8	14.17	14.57	14.21	14.64	14.39	14.94
7	48	15.30	15.74	15.34	15.79	15.56	16.05
8	6	16.35	16.82	16.37	16.81	16.46	16.80
9a	24	17.34	17.84	17.35	17.84	17.44	17.89
9b	12	17.36	17.84	17.42	17.91	17.76	18.30
10	24	18.28	18.81	18.29	18.82	18.38	18.90

TABLE 4.2 – Structure en couche du système NO@Ne obtenue par propagation en temps imaginaire avec les 2 méthodes G-TDH à dimensionalité complète et MCTDH radial. 1ère colonne : numéro de la couche. 2ème colonne : nombre d'atomes dans la couche s . Colonnes 3 à 8 : rayon des couches $\langle R_s \rangle$ et $\langle r_{0j} \rangle$ obtenus respectivement par le modèle MCTDH radial et G-TDH à dimensionalité complète, pour une matrice de néon pure (3-4), la matrice de néon avec NO(X) dans l'état fondamental (5-6), NO(A) dans l'état excité (7-8). Tous les rayons sont exprimés en unités atomiques.

Les différences viennent essentiellement des effets anharmoniques du potentiel. En effet la restriction à la forme gaussienne de la fonction d'onde en G-TDH ne lui permet pas d'être asymétrique comme la fonction d'onde exacte (Fig.2.1), d'où une surestimation de l'énergie de liaison du niveau fondamental et de la distance d'équilibre.

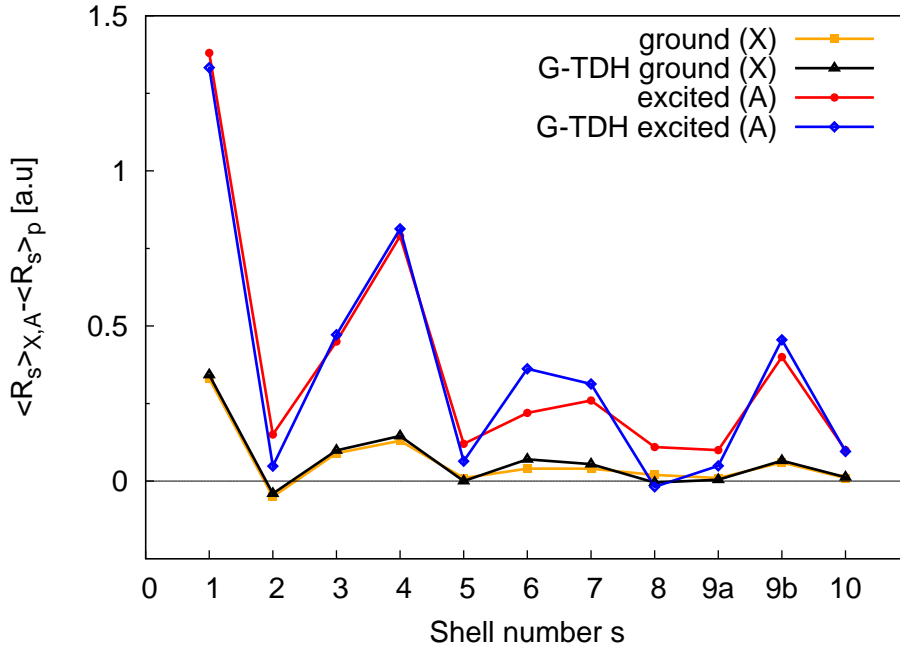


FIGURE 4.2 – Déplacements des couches par rapport au solide pur due à la substitution d'un site par la molécule NO après propagation en temps imaginaire. Déplacements respectivement avec les méthodes MCTDH radial et G-TDH, dans l'état fondamental (carrés oranges et triangles noirs), dans l'état de Rydberg A (points rouges et losanges bleus).

On représente le déplacement induit sur les couches par la molécule NO après la substitution d'un atome de néon sur un site de la matrice pour les modèles MCTDH ($\langle R_s \rangle_\kappa - \langle R_s \rangle_p$) et G-TDH ($\langle r_{0j} \rangle_\kappa - \langle r_{0j} \rangle_p$) sur la figure 4.2 pour différents états de NO. Ces résultats montrent que le déplacement radial des couches n'est pas simplement fonction de la distance à l'impureté, mais que les perturbations affectent plus particulièrement certaines couches ($s = 1, 4, 9b, \dots$). On peut expliquer ce phénomène de la manière suivante : la première couche présente le plus important déplacement (~ 0.35 unités atomiques) à cause de l'interaction NO-Ne fortement répulsive à cette distance. L'interaction NO-Ne est plus faible pour la deuxième couche mais elle est attractive, d'où la faible contraction observée. Pour les couches suivantes, l'interaction NO-Ne est négligeable. Le déplacement est dû au mouvement des autres atomes de néon. Cela est particulièrement important pour la quatrième couche dans laquelle les atomes sont les plus proches de ceux de la première couche, et sont donc repoussés par ceux-ci. De ce fait, chaque atome de la

première couche défini un axe par rapport à la molécule NO, sur lequel se propage préférentiellement la perturbation.

Un examen attentif montre que pour certaines couches de la matrice pure, une partie des atomes ont la particularité de résider sur les axes privilégiés. Il est donc nécessaire de les regrouper dans des sous-couches différentes, puisque leur dynamique sera très différente en présence du dopant NO. L'importance de cet effet structurel est illustré à la figure 4.2 où les couches $s = 9a$ et $s = 9b$ bien que situées à la même distance dans la matrice pure, leur déplacement dû au dopant est différent. Les atomes appartenant à la couche $s = 9b$ subissent un déplacement de 0.05 bohr avec NO dans l'état X , alors que ceux de la couche $s = 9a$ ne sont pas affectés par l'impureté car ils ne sont pas sur les axes privilégiés. Ce phénomène a été observé dans de précédents calculs de dynamique classique [85].

Les résultats obtenus avec les 2 modèles sont également en bon accord, les déplacements des atomes sur les axes privilégiés sont reproduits quantitativement.

4.3 Dynamique de la matrice suite à l'excitation du chromophore

4.3.1 Dynamique des couches

L'excitation femtoseconde initiant la dynamique est traitée dans la limite impulsionnelle [98] qui consiste à promouvoir la fonction d'onde de l'état fondamental sur la surface électronique excitée A instantanément. C'est à dire à $t = 0$, la fonction d'onde du système est celle de l'état fondamental obtenu par propagation en temps imaginaire à partir des positions classiques du cristal cubique face centrée de néon dans lequel un atome de néon est remplacé par un pseudo-atome représentant la molécule NO. L'Hamiltonien utilisé pour la propagation est celui de l'état excité A .

Dans le modèle G-TDH, les atomes ne sont pas contraints de se déplacer dans une direction privilégiée. Nous avons pu vérifier dans la limite de la précision numérique, que les atomes suivent un mouvement purement radial. Cela est due à la nature isotrope de l'interaction entre la molécule NO et les atomes de néon et à la symétrie de la matrice de type cubique face centrée qui compense les contributions non radiales des interactions entre plus proches voisins.

Nous avons représenté sur la figure 4.3 la densité des 2 premières couches sur les axes principaux ($s = 1$ et $s = 4$) au cours du temps, définie pour la méthode G-TDH (éq.(4.5)) et le modèle radial (éq.(4.9)).

La principale différence entre les 2 modèles est que la largeur des densités radiales est

plus grande avec le modèle G-TDH qu'avec le modèle radial. Cela est dû à l'utilisation de gaussiennes sphériques pour lesquelles un seul paramètre γ (éq.(2.19)) est utilisé pour une gaussienne à 3 dimensions. Bien que la largeur s'adapte au potentiel local, le paquet d'onde ne peut pas subir de déformation asymétrique. Dans notre cas, les atomes de la première couche subissent une forte répulsion dans la direction de NO, alors que dans les directions orthogonales, ils ne voient qu'une faible interaction van der Waals. Or, plus l'interaction est faible, plus le paquet d'onde a tendance à s'étaler et réciproquement, une interaction plus grande réduit la délocalisation du paquet d'onde. La dynamique de la largeur étant déterminée par un potentiel moyenné sur les 3 directions spatiales (éq.(2.41) et (2.32)), la largeur est surestimée dans la direction du dopant NO. Une solution pour résoudre cette pathologie serait de prendre γ comme une matrice au lieu d'un scalaire, afin de permettre au paquet d'onde de se déformer différemment dans toutes les directions. Au-delà de ces différences, les 2 modèles prédisent une dynamique similaire. D'abord, il y a une rapide expansion des atomes de la première couche en 200 fs à cause de la forte répulsion de l'interaction NO-Ne (A) dans la géométrie de l'état fondamental. Ce processus a été observé tant sur le plan expérimental qu'avec des simulations en dynamique classique [86].

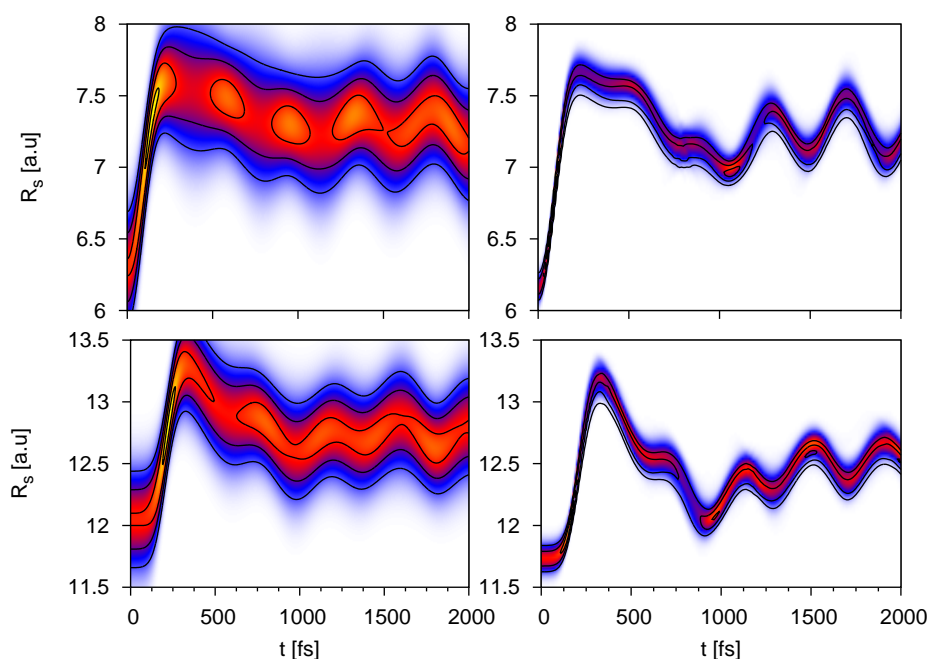


FIGURE 4.3 – Evolution temporelle de la densité radiale des couches $s=1$ (en haut) et $s=4$ (en bas), pour les modèles G-TDH (à gauche) et MCTDH (à droite).

A environ $t \simeq 200$ fs, les atomes de la première couche entre en collision avec ceux de la quatrième couche. Il s'en suit une dynamique vibrationnelle complexe impliquant

un grand nombre d'atomes. Les atomes se stabilisent après environ 1 ps, vers leur nouvelles distances d'équilibre. Cette dynamique a été observée expérimentalement avec des techniques pompe-sonde [85, 86].

Sur la figure 4.4, est tracé le déplacement radial par rapport à la géométrie initiale pour l'état fondamental de NO, de différentes couches jusqu'à une distance d'environ 36 bohr de NO. Sur le panneau de gauche, sont représentés le déplacement des couches dont les atomes sont sur les axes privilégiés ($s = 1, 4, 9b, 15, 24b, 34b$). On voit clairement la propagation de l'onde de choc le long de ces axes avec une vitesse d'environ 2400 m.s^{-1} . Sur le panneau de droite est représenté le déplacement radial d'autres couches. La couche $s = 2$ est peu impactée par la dynamique car elle est assez loin de NO donc la répulsion NO-Ne (A) est faible et les atomes de cette couche ne sont pas les premiers voisins des atomes sur les axes. Les autres couches sont celles pour lesquelles, les atomes sont les premiers voisins de ceux situés sur les axes, et qui déclenchent leur dynamique.

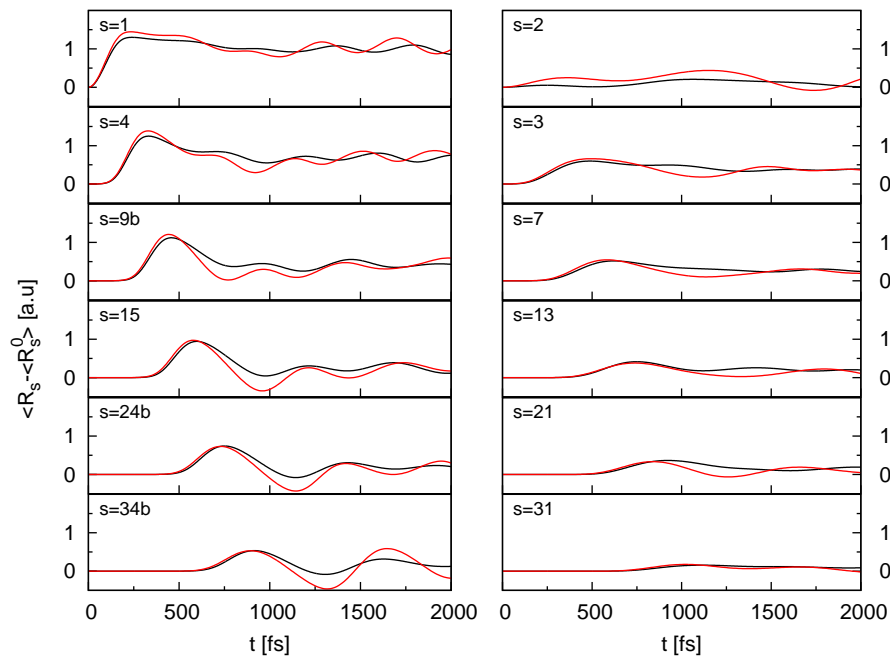


FIGURE 4.4 – Evolution temporelle du déplacement du rayon des couches par rapport à la géométrie initiale pour l'état $\text{NO}(X)$.

En noir : les résultats obtenus avec la méthode G-TDH ; en rouge : ceux obtenus avec le modèle MCTDH radial. A gauche : les couches sur les axes privilégiés. A droite : les couches les plus proches de celles-ci.

La comparaison des 2 modèles montre un bon accord. L'expansion de la première couche au-delà de 1 unité atomique après les premières 200 fs est reproduite quantitativement par les 2 modèles. La dynamique des autres couches est également en accord pour les modèles comparés. La seule différence est dans l'amplitude des oscillations qui

apparaissent après la première expansion des couches. Pour le modèle G–TDH les oscillations sont plus amorties. Cela peut se comprendre en se rappelant que les distances inter-atomiques prévues par ce modèle sont légèrement plus grandes que celles du modèle radial. De ce fait, la répulsion de l'interaction NO-Ne (A) est moins forte, d'où une accélération initiale plus faible. Néanmoins ces différences sont mineures, ce qui valide la description de la dynamique par ces 2 modèles.

4.3.2 Transfert d'énergie des axes principaux aux autres atomes

Comme nous venons de voir, la photo-excitation de la molécule de NO dans l'état de Rydberg A entraîne une forte interaction répulsive qui repousse les atomes vers l'extérieur. Cela déclenche un onde de choc qui se propage de proche en proche par les atomes placés sur des axes cristallographiques privilégiés par rapport à la molécule NO prise comme origine de la matrice. Par ailleurs, ces atomes initient la dynamique de leurs premiers voisins. On peut donc considérer les atomes hors axes comme formant un "bain" dans lequel l'énergie est dissipée.

Pour estimer comment se fait cet échange d'énergie, nous avons calculé l'énergie totale des atomes sur les axes (Fig. 4.5) définie comme :

$$\hat{H}_{axes} = \sum_{s \in S_a} \left(\hat{T}_s + \hat{W}_\kappa^d(R_s) + \frac{1}{2} \sum_{s' \in S_a} \hat{W}(R_s, R_{s'}) \right) \quad (4.10)$$

où $S_a = \{1, 4, 9b, 15, 24b, 34b, 46b, 58\}$ est l'ensemble des couches appartenant aux axes, T_s l'énergie cinétique des couches, $W_\kappa^d(R_s)$ l'interaction NO-Ne et $W(R_s, R_{s'})$ l'interaction inter-couche Ne-Ne.

Du point de vue qualitatif, les 2 méthodes montrent un transfert rapide d'énergie jusqu'à 500 fs, puis une décroissance plus faible de l'énergie totale des atomes sur les axes à plus long terme. La première décroissance représente environ 45% de l'énergie totale qui est dissipée dans les modes du "bain". Cela s'effectue selon le schéma suivant : les atomes des axes principaux transfèrent de l'énergie à leurs plus proches voisins qui vont transférer à leur tour de l'énergie de manière moins importante à leurs plus proches voisins qui définissent des axes secondaires. Plus on s'éloigne, de la molécule de NO, plus il y a de ramifications.

En résumé, il y a un transfert d'énergie de l'onde de choc qui se propagent jusqu'à environ 35 bohr avant que son énergie soit complètement dissipée par les atomes environnants. La quantité d'énergie totale dissipée en 2 ps représente environ 0.55 eV, ce qui correspond aux résultats expérimentaux (~ 0.54 eV) [86].

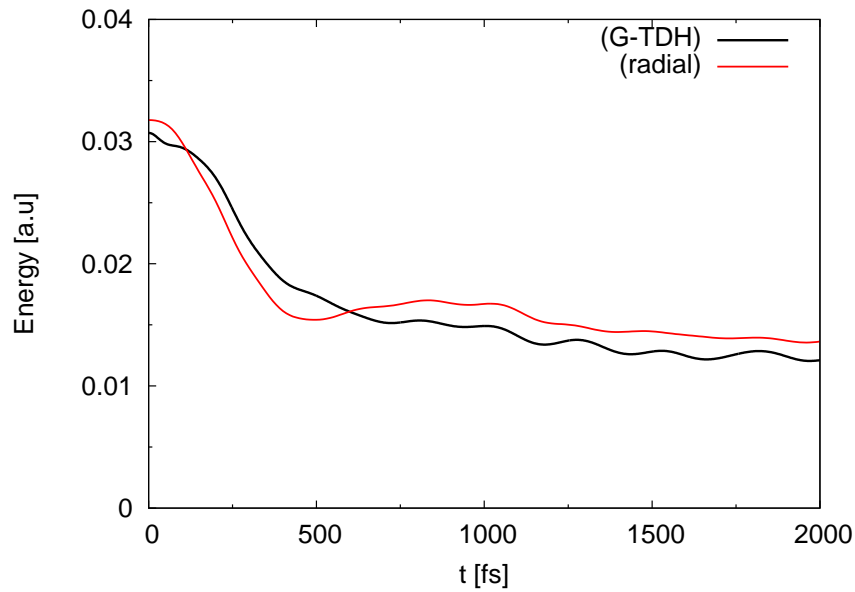


FIGURE 4.5 – Energie totale de tous les atomes résidant sur les axes principaux obtenue avec les modèles G-TDH et MCTDH radial.

4.3.3 Spectre pompe-sonde

Le système que nous avons considéré dans ce travail a été étudié dans des expériences pompe-sonde [85, 86]. Dans ces expériences, une première impulsion laser ultracourte (pompe) excite la molécule NO au sein de la matrice de néon, ce qui démarre la dynamique des atomes de néon. Puis la dynamique est détectée par une deuxième impulsion laser (sonde) après un certain délai, qui transfère la molécule NO dans les états C et D (voir Fig. 4.6). Le signal mesuré est la fluorescence des états C et D en fonction du délai entre les 2 impulsions.

Si la durée des impulsions est courte par rapport à la dynamique du système, le signal mesuré peut être décrit, dans la limite impulsionnelle [99, 100] par :

$$P(T) = \int dR_1 e^{-\frac{\tau^2}{2}(D(R_1) - \hbar\omega)^2} \rho_1(R_1, T) \quad (4.11)$$

avec $D(R_1) = W_C(R_1) - W_A(R_1)$, W_κ [89] le potentiel du modèle réduit dans l'état électronique κ , $\tau = 150 fs$ la durée de l'impulsion sonde et $\rho_1(R_1, T)$ la densité radiale de la première couche. Nous n'allons étudier que l'état C , bien que les contributions de l'état D existent. Le signal pompe-sonde dépend principalement de la densité radiale de la première couche car le terme $D(\mathbf{R})$ étant la différence des Hamiltoniens des états C et A , les interactions Ne-Ne disparaissent dans la différence. Il reste alors l'interaction NO-Ne qui n'est significative que pour la première couche, la 2^e couche étant suffisamment loin de NO (~ 8.3 bohr) pour négliger cette interaction.

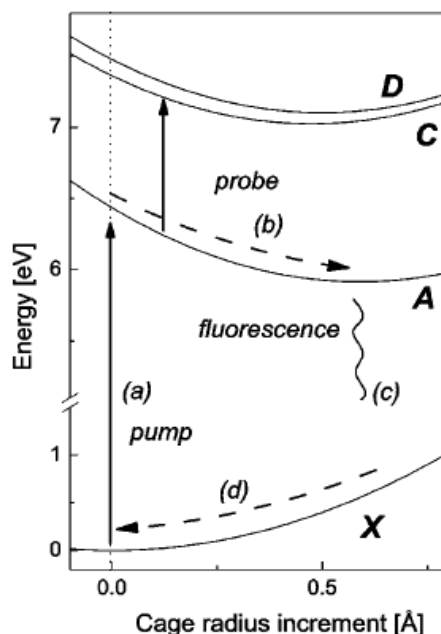


FIGURE 4.6 – Expérience pompe-sonde de Vigliotti et al. Le laser pompe excite la molécule NO sur l'état de Rydberg A. Après un certain délai, le laser sonde excite NO de l'état A vers l'état C et/ou D. On peut sonder la dynamique de la cage en modifiant la longueur d'onde du laser sonde. D'après Vigliotti et al. [86].

L'équation (4.11) s'interprète physiquement comme suit : le terme $e^{-\frac{\tau^2}{2}(D(R_1)-\hbar\omega)^2}$ est fortement "piqué" pour une configuration R_1^* vérifiant la condition de résonance $D(R_1^*) = \hbar\omega$. Ce point est appelé point Frank-Condon transitoire [99, 100]. Ainsi, pour un délai donné T entre les 2 impulsions, on s'attend à avoir un signal important tant que l'amplitude de la densité radiale $\rho_1(R_1, T)$ est grande au point Frank-Condon transitoire.

La figure 4.7 montre le signal pompe-sonde en fonction du délai T et de la longueur d'onde de la sonde λ .

Si l'on compare la figure 4.7 avec la figure 4.3 constate une forte corrélation entre la densité et le signal pompe-sonde. Le signal simulé par la méthode G-TDH est plus large en λ et les oscillations sont moins marquées par rapport au signal donné par le modèle radial. Ces deux différences sont les mêmes que pour la densité mentionnée à la section 4.3.1 et ont les mêmes origines : une surestimation des distances d'équilibre et l'utilisation de paquets d'onde gaussiens sphériques. Les 2 modèles s'accordent néanmoins qualitativement sur le signal pompe-sonde simulé. Il y a un rapide décalage du signal transitoire au début de la dynamique, vers les grandes longueur d'onde, correspondant à l'expansion de la première couche (formation de la bulle) suivi d'oscillations autour de la nouvelle position d'équilibre.

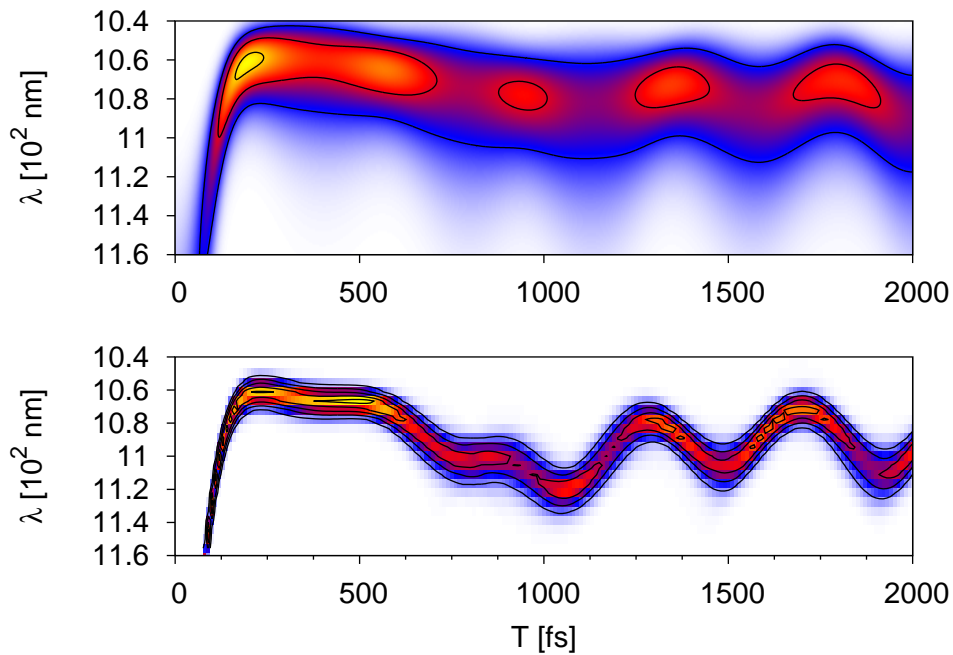


FIGURE 4.7 – Spectre pompe-sonde en fonction du délai T et de la longueur d'onde de la sonde λ , simulé avec la méthode G-TDH à dimensionalité complète (en haut) et le modèle MCTDH radial (en bas).

4.4 Résumé

Dans ce chapitre, nous avons étudié la dynamique ultra-rapide d'une matrice de néon après la photo-excitation d'une molécule de monoxyde d'azote NO, avec la méthode G-TDH en coordonnées cartésiennes et nous avons comparé les résultats avec ceux d'un modèle radial basé sur une méthode MCTDH à dimensionalité réduite. Les principales différences entre les 2 modèles se trouvent dans le calcul de la densité et le signal pompe-sonde pour lesquels la méthode G-TDH prévoit une largeur plus grande à cause du choix de paquets d'onde gaussiens sphériques contraints de se déformer de façon isotrope. L'autre différence notable mais moins marquée est l'atténuation des oscillations des atomes due à la surestimation des distances d'équilibre inter-atomiques par la méthode G-TDH. Néanmoins, cette méthode s'est révélée capable de reproduire les résultats obtenus avec le modèle radial du point de vue qualitatif : formation d'une bulle en 200 fs puis stabilisation des rayons moyens des couches autour des nouvelles positions d'équilibre. Les observables (déplacement des couches, densités radiales, dissipation d'énergie, signal pompe-sonde) sont bien reproduites. D'un point de vue quantitatif, ces 2 modèles sont en très bon accord sur les déformations statiques de la matrice dues au dopant NO, sur l'amplitude des déplacements des couches suite à la photo-excitation, sur la vitesse de propagation de l'onde de choc et sur la quantité d'énergie dissipée par les axes principaux avec les autres atomes.

Chapitre 5

Conclusion et perspectives

J'ai présenté dans cette thèse des méthodes de dynamique quantique basées sur la méthode MCTDH pour la description de la dynamique quantique d'agrégats de gaz rares avec ou sans espèce piégée. En particulier, j'ai détaillé ces méthodes dans le cas d'une base de paquets d'onde gaussiens en coordonnées cartésiennes et dérivé la méthode avec la prise en compte de la symétrie d'échange pour les bosons. Les coordonnées cartésiennes permettent d'ajouter ou soustraire facilement le nombre de particules du système considéré. De plus, l'utilisation de paquets d'onde gaussiens paramétrés réduit le temps de calcul et les ressources informatiques nécessaires aux calculs pour d'aussi grands systèmes puisqu'il n'est besoin de propager que les paramètres des fonctions de base pour reconstruire la fonction d'onde totale. Aussi les intégrales à évaluer étant analytiques, se calculent plus rapidement. Par ailleurs, les différentes méthodes développées offrent la possibilité d'estimer séparément les effets de corrélations (G-MCTDH) et de symétrie d'échange (G-MCTDH-B) pour les bosons et les fermions pour lesquels il suffit de remplacer les permanents par des déterminants.

La méthode G-TDH a été appliquée aux agrégats de néon pour l'étude de l'importance des effets quantiques dans la nucléation de ces agrégats. Nous nous sommes intéressés en particulier aux processus de dissociation et de capture d'un monomère, dans l'ensemble microcanonique dans le cas de Ne_8 . Nous avons comparé les résultats de cette méthode avec ceux de simulations basées sur la dynamique classique et avec ceux d'une autre méthode tenant compte des effets quantiques (ZPAD). Les désaccords entre les méthodes quantiques et classique viennent des effets d'énergie de point zéro qui réduisent l'énergie interne disponible. En général, l'énergie de point zéro n'est pas introduite dans les conditions initiales pour les simulations classiques, car le système pourrait alors explorer des régions de l'espace des phases interdites par la mécanique quantique. En effet, cette énergie de point zéro peut librement circuler entre les degrés de liberté alors que dans le

cas quantique, cette énergie est gelée [101].

La probabilité de capture est essentiellement déterminée par la vitesse de l'atome-projectile lors son énergie cinétique est très grande devant l'énergie disponible par degré de liberté des agrégats. Autrement, on peut distinguer deux régions en fonction du paramètre d'impact du projectile. Lorsque le paramètre d'impact est inférieur au rayon géométrique de l'agrégat, la collision est de type sphères dures et l'énergie cinétique est échangée efficacement avec l'agrégat. Dans le cas contraire, c'est l'attractivité de l'interaction projectile-agrégat qui est déterminante dans la probabilité de capture. En pratique nous avons trouvé que la section efficace de capture est environ 15-30% supérieure pour un agrégat décrit quantiquement par rapport à une description classique lorsque la vitesse moyenne du projectile correspond à celle des atomes dans un gaz de néon à 70 K. L'énergie de point zéro conduit à deux effets opposés : une plus grande capacité d'absorber l'énergie cinétique de collision sans dissocier et une interaction plus faible à grande distance donc moins d'échange d'énergie. En outre, nous avons mis en évidence une moindre sensibilité de la section efficace de capture à l'augmentation de l'énergie interne de l'agrégat.

Pour la dissociation, les écarts entre les deux descriptions sont plus grands, en effet la dynamique classique surestime de 1 à 2 ordres de grandeur la constante de dissociation pour une énergie totale donnée. Cette différence se réduit quand on augmente l'énergie totale de l'agrégat, l'énergie de point zéro étant relativement moins importante [102]. Les simulations classiques prévoient une dissociation plus rapide bien que l'énergie nécessaire pour dissocier un atome dans une description quantique soit plus faible.

Ces résultats suggèrent que la nucléation des agrégats décrit de façon quantique est plus rapide que dans le cas classique.

Nous avons étudié séparément la capture et la dissociation des agrégats, cependant pour avoir une vue complète du problème, il faudrait effectuer une simulation complète du processus de nucléation dans lequel ces deux phénomènes sont interdépendants [103]. Il serait également intéressant de poursuivre l'étude de la dissociation et la capture d'agrégats moléculaires pour lesquels les effets de point zéro joue un rôle important comme $(\text{NH}_3)_n$ [104], et dont les modes intramoléculaires de translation et de rotation dépendent aussi de la composition isotopique des molécules [105].

Par ailleurs, nous avons étudié la dynamique induite d'une matrice de néon par la photo-excitation d'une molécule de monoxyde d'azote (NO). Nous avons comparé un modèle à dimensionalité réduite radial, basé sur la méthode MCTDH, avec un modèle à dimensionalité complète basé sur G-TDH. La matrice a été modélisée par 4213 atomes, un nombre suffisant pour simuler la dynamique de ce système pendant 2 ps, sans avoir d'effets de taille finie.

La substitution d'un atome de néon par la molécule NO conduit à un réarrangement des atomes de la matrice tout en conservant la symétrie cubique face centrée (fcc). Nous avons décrit la dynamique en temps réel de ce système lors de l'excitation de la molécule de NO, qui suit le schéma suivant :

Les perturbations engendrés n'affectent pas les atomes de la même manière. Les atomes subissant les plus importants déplacements par rapport à la géométrie de la matrice pure, définissent des axes cristallographiques le long desquels, la propagation de l'onde de choc créé par l'excitation du chromophore NO est privilégiée. Les autres atomes constituent un "bain" qui dissipe l'énergie de la "bulle" en expansion.

Nous avons trouvé un très bon accord du point de vue quantitatif entre les 2 modèles. Les géométries d'équilibre pour une matrice de néon pure ou avec une molécule NO dans les états fondamental ou excité diffèrent de moins de 3%. Ces modèles prédisent la formation d'une bulle après l'excitation de NO en 200 fs puis des oscillations autour de la nouvelle géométrie d'équilibre après 1 ps. L'onde de choc se propage à environ 2400 m.s^{-1} , 45% de l'énergie initiale des axes principaux est dissipée dans le "bain" en 500 fs et l'énergie totale dissipée en 2 ps d'environ 0.55 eV est en accord avec les résultats expérimentaux.

Par contre, les oscillations dans le modèle G-TDH sont moins prononcées à cause d'une légère surestimation des distances d'équilibre inter-atomiques. En outre, les deux modèles présentent des différences pour la densité radiale et également pour le signal pompe-sonde simulé, vu la forte corrélation entre ces deux observables. Le modèle G-TDH surestime la largeur de la densité radiale ce qui se traduit dans le signal pompe-sonde par un élargissement dans la coordonnée de la longueur d'onde du laser sonde. Cette différence vient du choix de paquets d'onde gaussiens sphériques pour lesquels un seul paramètre définit la largeur dans les 3 dimensions spatiales. Le paquet d'onde est donc contraint à des déformations isotropes. Si pour un agrégat homogène cela ne devrait pas engendrer de problème important, dans le cas de la matrice dopée, le potentiel d'interaction vu par les atomes de la première couche est fortement anisotrope. Ceux-ci devraient pouvoir subir une contraction dans la direction radiale par rapport à la molécule NO et une dispersion dans les directions orthogonales. Or ici, la largeur est déterminée par le potentiel moyenné sur toutes les directions.

Pour remédier à ce problème, on peut définir le paramètre de largeur comme une matrice symétrique. Le nombre de paramètres par particule passe alors de 8 à 18, et l'effort numérique double mais reste tout de même à portée pour traiter d'aussi grands systèmes tels que NO dans une matrice de para-dihydrogène ($\text{NO}@p\text{-H}_2$). Ce système serait un bon candidat dans la mesure où de nombreuses expériences ont été menées [90, 91, 92, 93, 94, 95] et présente un fort caractère quantique. De plus, les matrices $(p\text{-H}_2)_n$ ont une structure hexagonale compacte (hcp) pour laquelle la réduction de dimensionalité est extrêmement

complexe. En effet, l'élaboration d'un modèle radial est particulièrement difficile car la symétrie de ce système ne permet pas de compenser les contributions angulaires des interactions comme pour la symétrie cubique face centrée de la matrice de néon. D'autre part, une dynamique MCTDH du système complet semble hors de portée aujourd'hui.

Nous avons commencé avec Alberto Hernando, un projet visant à simuler de la dynamique quantique de la formation de complexes ou d'exciplexes lors de l'ionisation d'alcalins à la surface d'une nanogoutte d'hélium (^4He).

Les nanogouttes d'hélium (^4He) sont constituées de plusieurs centaines à plusieurs milliers d'atomes, et sont formées à une température d'environ 0.4 K. Elles présentent la particularité d'être superfluide [4] et interagissent très peu avec les atomes ou molécules solvatés. Ainsi, elles ont été l'objet de nombreuses expériences [106, 107, 108, 109] et études théoriques [25, 29, 110].

La plupart des alcalins dans l'état fondamental ont la particularité de rester à la surface des nano-gouttes. Suite à une excitation, ils peuvent former un complexe excité avec quelques atomes d'hélium qui est généralement éjecté de la nano-goutte [111]. Dans le cas d'une ionisation, le cation ayant un caractère très attractif, s'enfonce vers le centre de la nano-goutte en formant ce que l'on appelle une "boule de neige" [112].

Notre objectif est de reproduire la formation du complexe Cs^+He_n décrit expérimentalement dans le groupe de W.Ernst [113].

Les méthodes basées sur la DFT de l'hélium se sont révélées particulièrement efficace pour traiter les nano-gouttes mais ont du mal à décrire la formation d'exciplexes. D'un autre côté, les approches MCTDH ne peuvent traiter complètement seulement quelques dizaines d'atomes. L'idée est donc de développer une méthode hybride MCTDH-B/DFT, dans laquelle la partie MCTDH-B permettra une meilleure description du complexe et la partie DFT nous permettra de modéliser la nano-goutte.

Annexe A

Réduction des équations G–TDH

Dans cette annexe, on montrera (2.21) en établissant des relations entre les éléments de la matrice C et du vecteur Y . Afin d'alléger la notation, on n'écrira pas l'indice j correspondant au j ème degré de liberté.

$$\phi = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-(\alpha+i\beta)(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)^2+i\mathbf{p}_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)} \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{\partial\phi}{\partial\beta} = -i(r - \mathbf{r}_0)^2\phi \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{\partial\phi}{\partial\alpha} = \left[\frac{3}{4\alpha} - (r - \mathbf{r}_0)^2\right]\phi = \frac{3}{4\alpha}\phi - i\frac{\partial\phi}{\partial\beta} \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{\partial\phi}{\partial\mathbf{p}_0} = i(r - \mathbf{r}_0)\phi \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\partial\phi}{\partial\mathbf{r}_0} = [2(\alpha + i\beta)(r - \mathbf{r}_0) - i\mathbf{p}_0]\phi^* = -2i(\alpha + i\beta)\frac{\partial\phi}{\partial\mathbf{p}_0} - i\mathbf{p}_0\phi \quad (\text{A.5})$$

On rappelle que $S^{(\lambda',\lambda)} = \left\langle \frac{\partial\phi}{\partial\lambda'} \middle| \frac{\partial\phi}{\partial\lambda} \right\rangle$ et $S^{(0,\lambda)} = \left\langle \phi \middle| \frac{\partial\phi}{\partial\lambda} \right\rangle$, où $\lambda', \lambda = \alpha, \beta, \mathbf{r}_0, \mathbf{p}_0$.

$$S = \langle \phi | \phi \rangle = 1 = S^{-1} \quad (\text{A.6})$$

$$S^{(0,\alpha)} = \frac{3}{4\alpha} - iS^{(0,\beta)} = (S^{(\alpha,0)})^* \quad (\text{A.7})$$

$$S^{(0,\mathbf{r}_0)} = -i[2(\alpha + i\beta)S^{(0,\mathbf{p}_0)} + \mathbf{p}_0] = (S^{(\mathbf{r}_0,0)})^* \quad (\text{A.8})$$

$$S^{(\alpha,\alpha)} = \frac{9}{16\alpha^2} + S^{(\beta,\beta)} + i\frac{3}{4\alpha}(S^{(\beta,0)} - S^{(0,\beta)}) \quad (\text{A.9})$$

$$S^{(\mathbf{r}_0,\mathbf{r}_0)} = 4(\alpha+i\beta)(\alpha-i\beta)S^{(\mathbf{p}_0,\mathbf{p}_0)} + \mathbf{p}_0^2 + 2(\alpha-i\beta)p_0S^{(\mathbf{p}_0,0)} + 2(\alpha+i\beta)p_0S^{(0,\mathbf{p}_0)} \quad (\text{A.10})$$

$$S^{(\alpha,\beta)} = \frac{3}{4\alpha}S^{(0,\beta)} + iS^{(\beta,\beta)} = (S^{(\beta,\alpha)})^* \quad (\text{A.11})$$

$$S^{(\alpha, \mathbf{r}_0)} = -3i \frac{\alpha + i\beta}{2\alpha} S^{(0, \mathbf{p}_0)} - 3i \frac{\mathbf{p}_0}{4\alpha} + 2(\alpha + i\beta) S^{(\beta, \mathbf{p}_0)} + \mathbf{p}_0 S^{(\beta, 0)} \quad (\text{A.12})$$

$$S^{(\mathbf{r}_0, \alpha)} = 3i \frac{\alpha - i\beta}{2\alpha} S^{(\mathbf{p}_0, 0)} + 3i \frac{\mathbf{p}_0}{4\alpha} + 2(\alpha - i\beta) S^{(\mathbf{p}_0, \beta)} + \mathbf{p}_0 S^{(0, \beta)} \quad (\text{A.13})$$

$$S^{(\alpha, \mathbf{p}_0)} = \frac{3}{4\alpha} S^{(0, \mathbf{p}_0)} + i S^{(\beta, \mathbf{p}_0)} = (S^{(\mathbf{p}_0, \alpha)})^* \quad (\text{A.14})$$

$$S^{(\mathbf{r}_0, \beta)} = i[2(\alpha - i\beta) S^{(\mathbf{p}_0, \beta)} + \mathbf{p}_0 S^{(0, \beta)}] = (S^{(\beta, \mathbf{r}_0)})^* \quad (\text{A.15})$$

$$S^{(\mathbf{r}_0, \mathbf{p}_0)} = i[2(\alpha - i\beta) S^{(\mathbf{p}_0, \mathbf{p}_0)} + \mathbf{p}_0 S^{(0, \mathbf{p}_0)}] = (S^{(\mathbf{p}_0, \mathbf{r}_0)})^* \quad (\text{A.16})$$

On procède de la même manière pour les éléments de Y de (2.20).

$$T^{(\alpha, 0)} = \frac{3}{4\alpha} T + iT^{(\beta, 0)} \quad (\text{A.17})$$

$$T^{(\mathbf{r}_0, 0)} = i[2(\alpha - i\beta) T^{(\mathbf{p}_0, 0)} + \mathbf{p}_0 T] \quad (\text{A.18})$$

$$V^{(\alpha, 0)} = \frac{3}{4\alpha} V + iV^{(\beta, 0)} \quad (\text{A.19})$$

$$V^{(\mathbf{r}_0, 0)} = i[2(\alpha - i\beta) V^{(\mathbf{p}_0, 0)} + \mathbf{p}_0 V] \quad (\text{A.20})$$

En exprimant $C^{x'x}$ (avec $x', x = \alpha, \mathbf{r}_0$) en fonction de $C^{y'y}$ (avec $y', y = \beta, \mathbf{p}_0$), et Y^x en fonction de Y^y , on trouve les relations suivantes :

$$C^{\alpha\alpha} = C^{\beta\beta} \quad (\text{A.21})$$

$$C^{\mathbf{r}_0\mathbf{r}_0} = 4(\alpha + i\beta)(\alpha - i\beta) C^{\mathbf{p}_0\mathbf{p}_0} \quad (\text{A.22})$$

$$C^{\alpha\beta} = -iC^{\beta\beta} = (C^{\beta\alpha})^* \quad (\text{A.23})$$

$$C^{\alpha\mathbf{r}_0} = 2(\alpha + i\beta) C^{\beta\mathbf{p}_0} = (C^{\mathbf{r}_0\alpha})^* \quad (\text{A.24})$$

$$C^{\beta\mathbf{r}_0} = -2i(\alpha + i\beta) C^{\beta\mathbf{p}_0} = (C^{\mathbf{r}_0\beta})^* \quad (\text{A.25})$$

$$C^{\alpha\mathbf{p}_0} = iC^{\beta\mathbf{p}_0} = (C^{\mathbf{p}_0\alpha})^* \quad (\text{A.26})$$

$$C^{\mathbf{r}_0\mathbf{p}_0} = 2i(\alpha - i\beta) C^{\mathbf{p}_0\mathbf{p}_0} = (C^{\mathbf{p}_0\mathbf{r}_0})^* \quad (\text{A.27})$$

$$Y^\alpha = iY^\beta \quad (\text{A.28})$$

$$Y^{\mathbf{r}_0} = 2i(\alpha - i\beta) Y^{\mathbf{p}_0} \quad (\text{A.29})$$

On peut écrire (2.20) comme :

$$\begin{pmatrix} C^{\alpha\alpha} & iC^{\alpha\alpha} & C^{\alpha r_0} & \frac{iC^{\alpha r_0}}{2(\alpha+i\beta)} \\ -iC^{\alpha\alpha} & C^{\alpha\alpha} & -iC^{\alpha r_0} & \frac{C^{\alpha r_0}}{2(\alpha+i\beta)} \\ C^{r_0\alpha} & iC^{r_0\alpha} & C^{r_0 r_0} & \frac{iC^{r_0 r_0}}{2(\alpha+i\beta)} \\ \frac{iC^{r_0\alpha}}{2(\alpha+i\beta)} & \frac{C^{r_0\alpha}}{2(\alpha+i\beta)} & \frac{iC^{r_0 r_0}}{2(\alpha-i\beta)} & \frac{C^{r_0 r_0}}{4(\alpha+i\beta)(\alpha-i\beta)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\alpha} \\ \dot{\beta} \\ \dot{\mathbf{r}}_0 \\ \dot{\mathbf{p}}_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Y^\alpha \\ -iY^\alpha \\ Y^{r_0} \\ \frac{iY^{r_0}}{2(\alpha-i\beta)} \end{pmatrix} \quad (\text{A.30})$$

Les équations scalaires résultantes donnent :

$$\begin{aligned}
C^{\alpha\alpha}\dot{\alpha} + iC^{\alpha\alpha}\dot{\beta} + C^{\alpha r_0}\dot{\mathbf{r}}_0 + \frac{iC^{\alpha r_0}}{2(\alpha+i\beta)}\dot{\mathbf{p}}_0 &= Y^\alpha \\
-iC^{\alpha\alpha}\dot{\alpha} + C^{\alpha\alpha}\dot{\beta} - iC^{\alpha r_0}\dot{\mathbf{r}}_0 + \frac{C^{\alpha r_0}}{2(\alpha+i\beta)}\dot{\mathbf{p}}_0 &= -iY^\alpha \\
C^{r_0\alpha}\dot{\alpha} + iC^{r_0\alpha}\dot{\beta} + C^{r_0 r_0}\dot{\mathbf{r}}_0 + \frac{iC^{r_0 r_0}}{2(\alpha+i\beta)}\dot{\mathbf{p}}_0 &= Y^{r_0} \\
-\frac{iC^{r_0\alpha}}{2(\alpha+i\beta)}\dot{\alpha} + \frac{C^{r_0\alpha}}{2(\alpha+i\beta)}\dot{\beta} - \frac{iC^{r_0 r_0}}{2(\alpha-i\beta)}\dot{\mathbf{r}}_0 + \frac{C^{r_0 r_0}}{4(\alpha+i\beta)(\alpha-i\beta)}\dot{\mathbf{p}}_0 &= -\frac{iY^{r_0}}{2(\alpha-i\beta)}
\end{aligned}$$

Les 2 premières équations sont équivalentes à :

$$C^{\alpha\alpha} \left(\dot{\alpha} + i\dot{\beta} \right) + C^{\alpha r_0} \left(\dot{\mathbf{r}}_0 + \frac{i}{2(\alpha+i\beta)} \dot{\mathbf{p}}_0 \right) = Y^\alpha \quad (\text{A.31})$$

et les 2 dernières à :

$$C^{r_0\alpha} \left(\dot{\alpha} + i\dot{\beta} \right) + C^{r_0 r_0} \left(\dot{\mathbf{r}}_0 + \frac{i}{2(\alpha+i\beta)} \dot{\mathbf{p}}_0 \right) = Y^{r_0} \quad (\text{A.32})$$

On peut réduire (C.10) à :

$$\begin{pmatrix} C^{\alpha\alpha} & C^{\alpha r_0} \\ C^{r_0\alpha} & C^{r_0 r_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\alpha}_j + i\dot{\beta}_j \\ \dot{\mathbf{r}}_{0j} + \frac{i}{2(\alpha_j+i\beta_j)} \dot{\mathbf{p}}_{0j} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Y^\alpha \\ Y^{r_0} \end{pmatrix} \quad (\text{A.33})$$

Annexe B

Calcul des éléments de matrice en G-TDH

Calcul des éléments de matrice de recouvrement S 1D

$$S^{(0,\alpha)} = \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{4\alpha} - (x - x_0)^2 \right] e^{-2\alpha(x-x_0)^2} dx \iff S^{(0,\alpha)} = 0 \quad (\text{B.1})$$

$$S^{(\alpha,0)} = \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{4\alpha} - (x - x_0)^2 \right] e^{-2\alpha(x-x_0)^2} dx \iff S^{(\alpha,0)} = 0 \quad (\text{B.2})$$

$$S^{(\alpha,\alpha)} = \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{4\alpha} - (x - x_0)^2 \right]^2 e^{-2\alpha(x-x_0)^2} dx \iff S^{(\alpha,\alpha)} = \frac{1}{8\alpha^2} \quad (\text{B.3})$$

$$S^{(0,\beta)} = \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} [-i(x - x_0)^2] e^{-2\alpha(x-x_0)^2} dx \iff S^{(0,\beta)} = \frac{i}{4\alpha} \quad (\text{B.4})$$

$$S^{(0,x_0)} = \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} [2(\alpha - i\beta)(x - x_0) - ip_0] e^{-2\alpha(x-x_0)^2} dx \iff S^{(0,x_0)} = -ip_0 \quad (\text{B.5})$$

$$S^{(x_0,0)} = \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} [2(\alpha + i\beta)(x - x_0) + ip_0] e^{-2\alpha(x-x_0)^2} dx \iff S^{(x_0,0)} = ip_0 \quad (\text{B.6})$$

$$S^{(0,p_0)} = \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} i(x - x_0) e^{-2\alpha(x-x_0)^2} dx \iff S^{(0,p_0)} = 0 \quad (\text{B.7})$$

$$S^{(x_0,x_0)} = \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} [4(\alpha^2 + \beta^2)(x-x_0)^2 - p_0^2] e^{-2\alpha(x-x_0)^2} dx \iff S^{(x_0,x_0)} = \frac{|\gamma|^2}{\alpha} + p_0^2 \quad (\text{B.8})$$

Calcul des éléments de matrice de l'énergie cinétique 1D

$$T = -\frac{1}{2m} \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} [-2\gamma + (-2\gamma(x-x_0) + ip_0)^2] e^{-2\alpha(x-x_0)^2} dx \quad \Longleftrightarrow \quad T = \frac{1}{2m} \left[\frac{|\gamma|^2}{\alpha} + p_0^2 \right] \quad (\text{B.9})$$

$$T^{(\alpha,0)} = -\frac{1}{2m} \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{4\alpha} - (x-x_0)^2 \right] [-2\gamma + (-2\gamma(x-x_0) + ip_0)^2] e^{-2\gamma(x-x_0)^2} dx$$

$$T^{(\alpha,0)} = \frac{1}{2m} \frac{\gamma^2}{2\alpha^2} \quad (\text{B.10})$$

$$T^{(x_0,0)} = -\frac{1}{2m} \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} [2(\alpha + i\beta)(x-x_0) + ip_0] [-2\gamma + (-2\gamma(x-x_0) + ip_0)^2] e^{-2\gamma(x-x_0)^2} dx$$

$$T^{(x_0,0)} = \frac{i}{2m} p_0 \left[3 \frac{|\gamma|^2}{\alpha} + p_0^2 \right] \quad (\text{B.11})$$

$$P = \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} [-2\gamma(x-x_0) + ip_0] e^{-2\alpha(x-x_0)^2} dx \quad \Longleftrightarrow \quad P = p_0 \quad (\text{B.12})$$

$$P^{(\alpha,0)} = \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{4\alpha} - (x-x_0)^2 \right] [-2\gamma(x-x_0) + ip_0] e^{-2\alpha(x-x_0)^2} dx \quad \Longleftrightarrow \quad P^{(\alpha,0)} = 0 \quad (\text{B.13})$$

$$P^{(x_0,0)} = \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} [2(\alpha + i\beta)(x-x_0) + ip_0] [-2\gamma(x-x_0) + ip_0] e^{-2\alpha(x-x_0)^2} dx$$

$$P^{(x_0,0)} = i \left[\frac{|\gamma|^2}{\alpha} + p_0^2 \right] \quad (\text{B.14})$$

Calcul des éléments de matrice du potentiel entre 2 particules

$$|\phi_1\rangle = \left(\frac{2\alpha_1}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\gamma_1(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{01})^2 + i\mathbf{p}_1(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{01})}$$

$$|\phi_2\rangle = \left(\frac{2\alpha_2}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\gamma_2(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{02})^2 + i\mathbf{p}_2(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{02})}$$

avec $\gamma_j = \alpha_j - i\beta_j$ et $\bar{\gamma}_j = \alpha_j + i\beta_j$

$$|\Psi\rangle = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} (\alpha_1\alpha_2)^{\frac{3}{4}} e^{-\gamma_1(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_{01})^2+i\mathbf{p}_1(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_{01})} e^{-\gamma_2(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{02})^2+i\mathbf{p}_2(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{02})}$$

Or le potentiel dépend de la différence des positions, d'où les changements de variables suivants :

$$\begin{aligned} s &= \frac{\gamma_1\mathbf{r}_1 + \gamma_2\mathbf{r}_2}{\gamma_1 + \gamma_2} & \mathbf{r}' &= \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \\ s_0 &= \frac{\gamma_1\mathbf{r}_{01} + \gamma_2\mathbf{r}_{02}}{\gamma_1 + \gamma_2} & \mathbf{r}'_0 &= \mathbf{r}_{01} - \mathbf{r}_{02} \end{aligned}$$

d'où

$$|\Psi\rangle = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} (\alpha_1\alpha_2)^{\frac{3}{4}} e^{-i(\gamma_1+\gamma_2)(s-s_0)^2+i(\mathbf{p}_{01}+\mathbf{p}_{02})(s-s_0)} e^{-\frac{\gamma_1\gamma_2}{\gamma_1+\gamma_2}(\mathbf{r}'-\mathbf{r}'_0)^2+i\left(\frac{\gamma_2\mathbf{p}_{01}-\gamma_1\mathbf{p}_{02}}{\gamma_1+\gamma_2}\right)(\mathbf{r}'-\mathbf{r}'_0)}$$

et le déterminant du jacobien

$$|J| = \begin{vmatrix} \frac{\partial \mathbf{r}_1}{\partial \mathbf{s}} & \frac{\partial \mathbf{r}_1}{\partial \mathbf{r}'} \\ \frac{\partial \mathbf{r}_2}{\partial \mathbf{s}} & \frac{\partial \mathbf{r}_2}{\partial \mathbf{r}'} \end{vmatrix} \implies |J| = \begin{vmatrix} 1 & \frac{\gamma_2}{\gamma_1+\gamma_2} \\ 1 & -\frac{\gamma_1}{\gamma_1+\gamma_2} \end{vmatrix} = 1$$

de là on obtient les expressions des éléments de matrices suivantes :

$$V \equiv \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \langle V \rangle = \sum_j g_j \left(\frac{2\alpha_1\alpha_2}{2\alpha_1\alpha_2 + b_j(\alpha_1 + \alpha_2)} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{2\alpha_1\alpha_2 b_j (\mathbf{r}_{01} - \mathbf{r}_{02})^2}{2\alpha_1\alpha_2 + b_j(\alpha_1 + \alpha_2)}} \quad (\text{B.15})$$

$$V^{(\alpha_1,0)} = \left\langle \frac{\partial \phi_1}{\partial \alpha_1} \phi_2 | \hat{V} | \phi_1 \phi_2 \right\rangle = \sum_j \frac{\alpha_2 b_j}{2\alpha_1\alpha_2 + b_j(\alpha_1 + \alpha_2)} \left[\frac{3}{4\alpha_1} - \frac{\alpha_2 b_j (\mathbf{r}_{01} - \mathbf{r}_{02})^2}{2\alpha_1\alpha_2 + b_j(\alpha_1 + \alpha_2)} \right] \langle V \rangle \quad (\text{B.16})$$

$$V^{(\mathbf{r}_{01},0)} = \left\langle \frac{\partial \phi_1}{\partial \mathbf{r}_{01}} \phi_2 | \hat{V} | \phi_1 \phi_2 \right\rangle = \sum_j \left[i\mathbf{p}_0 - \frac{2\gamma_1^* \alpha_2 b_j (\mathbf{r}_{01} - \mathbf{r}_{02})}{2\alpha_1\alpha_2 + b_j(\alpha_1 + \alpha_2)} \right] \langle V \rangle \quad (\text{B.17})$$

Annexe C

Réduction des équations G–MCTDH

Nous allons montrer dans cette annexe, la relation (2.90) en suivant la même procédure qu'à l'annexe A. Dans ce qui suit l'indice n' est attribué au bra et l'indice n au ket.

$$\phi_n = \left(\frac{2\alpha_n}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_n(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{0n})^2 + i\mathbf{p}_{0n}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{0n})} \quad (\text{C.1})$$

$$S_{n'n}^{(0,\mathbf{r}_{0n})} = -i \left(2\alpha_n S_{n'n}^{(0,\mathbf{p}_{0n})} + \mathbf{p}_{0n} S_{n'n} \right) = (S_{n'n}^{(\mathbf{r}_{0n'},0)})^* \quad (\text{C.2})$$

$$S_{n'n}^{(\mathbf{r}_{0n'},\mathbf{r}_{0n})} = 4\alpha_{n'}\alpha_n S_{n'n}^{(\mathbf{p}_{0n'},\mathbf{p}_{0n})} + \mathbf{p}_{0n'}\mathbf{p}_{0n} S_{n'n} + 2\alpha_{n'}p_{0n} S_{n'n}^{(\mathbf{p}_{0n'},0)} + 2\alpha_n p_{0n'} S_{n'n}^{(0,\mathbf{p}_{0n})} \quad (\text{C.3})$$

$$S_{n'n}^{(\mathbf{r}_{0n'},\mathbf{p}_{0n})} = i \left(2\alpha_{n'} S_{n'n}^{(\mathbf{p}_{0n'},\mathbf{p}_{0n})} + \mathbf{p}_{0n'} S_{n'n}^{(0,\mathbf{p}_{0n})} \right) = (S_{n'n}^{(\mathbf{p}_{0n'},\mathbf{r}_{0n})})^* \quad (\text{C.4})$$

$$T_{n'n}^{(\mathbf{r}_{0n'},0)} = i \left(2\alpha_{n'} T_{n'n}^{(\mathbf{p}_{0n'},0)} + \mathbf{p}_{0n'} T_{n'n} \right) \quad (\text{C.5})$$

$$V_{n'n}^{(\mathbf{r}_{0n'},0)} = i \left(2\alpha_{n'} V_{n'n}^{(\mathbf{p}_{0n'},0)} + \mathbf{p}_{0n'} V_{n'n} \right) \quad (\text{C.6})$$

En exprimant $C^{\mathbf{r}_{0n'}\mathbf{r}_{0n}}$ en fonction de $C^{\mathbf{p}_{0n'}\mathbf{p}_{0n}}$, et $Y^{\mathbf{r}_{0n'}}$ en fonction de $Y^{\mathbf{p}_{0n'}}$, on trouve les relations suivantes :

$$C_{n'n}^{\mathbf{r}_{0n'}\mathbf{r}_{0n}} = 4\alpha_{n'}\alpha_n C_{n'n}^{\mathbf{p}_{0n'}\mathbf{p}_{0n}} \quad (\text{C.7})$$

$$C_{n'n}^{\mathbf{r}_{0n'}\mathbf{p}_{0n}} = 2i\alpha_{n'} C_{n'n}^{\mathbf{p}_{0n'}\mathbf{p}_{0n}} = (C_{n'n}^{\mathbf{p}_{0n'}\mathbf{r}_{0n}})^* \quad (\text{C.8})$$

$$Y_{n'n}^{\mathbf{r}_{0n'}} = 2i\alpha_{n'} Y_{n'n}^{\mathbf{p}_{0n'}} \quad (\text{C.9})$$

On peut écrire (2.89) comme :

$$\begin{pmatrix} C^{\mathbf{r}_{0n'}\mathbf{r}_{0n}} & \frac{iC^{\mathbf{r}_{0n'}\mathbf{r}_{0n}}}{2\alpha_{n'}} \\ -\frac{iC^{\mathbf{r}_{0n'}\mathbf{r}_{0n}}}{2\alpha_{n'}} & \frac{C^{\mathbf{r}_{0n'}\mathbf{p}_{0n}}}{4\alpha_{n'}\alpha_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{r}}_{0n} \\ \dot{\mathbf{p}}_{0n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Y^{\mathbf{r}_{0n'}} \\ -\frac{iY^{\mathbf{r}_{0n'}}}{2\alpha_{n'}} \end{pmatrix} \quad (\text{C.10})$$

En développant ces équations on a :

$$\begin{aligned} C^{\mathbf{r}_{0n'}\mathbf{r}_{0n}} \dot{\mathbf{r}}_{0n} + \frac{iC^{\mathbf{r}_{0n'}\mathbf{r}_{0n}}}{2\alpha_{n'}} \dot{\mathbf{p}}_{0n} &= Y^{\mathbf{r}_{0n'}} \\ -\frac{iC^{\mathbf{r}_{0n'}\mathbf{r}_{0n}}}{2\alpha_{n'}} \dot{\mathbf{r}}_{0n} + \frac{C^{\mathbf{r}_{0n'}\mathbf{p}_{0n}}}{4\alpha_{n'}\alpha_n} \dot{\mathbf{p}}_{0n} &= -\frac{iY^{\mathbf{r}_{0n'}}}{2\alpha_{n'}} \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

Ces 2 équations sont équivalentes à :

$$C^{\mathbf{r}_{0n'}\mathbf{r}_{0n}} \left(\dot{\mathbf{r}}_{0n} + \frac{i}{2\alpha_{n'}} \dot{\mathbf{p}}_{0n} \right) = Y^{\mathbf{r}_{0n'}} \quad (\text{C.12})$$

Annexe D

Paramètres de l'ajustement des potentiels de paires

Les potentiels sont ajustés par une somme de gaussienne centrées en 0 de la forme :

$$V(r) = \sum_j g_j e^{-b_j r^2} \quad (\text{D.1})$$

j	V_{Ne-Ne}		$V_{NO-Ne}(X)$		$V_{NO-Ne}(A)$	
	g	b	g	b	g	b
1	0.8210295	0.3005987	0.41923660	0.1925321	1.17921	1986.54
2	2.2504164E-3	3.6212560E-2	-3.3721205E-4	2.2872237E-2	-1.48622	0.147335
3	1.0460037E-2	0.2949812	-5.2860267E-3	7.5275717E-2	4.80688	0.33725
4	-3.1970240E-3	4.3485794E-2			2.34457	262.186
5	-1.3692154E-3	1.3303483			4.03556	55.4339
6	0.8978422	0.6887519			10.0506	1.9112
7	1.1342406E-2	1.0951756			6.2028	15.5605
8	8.6515699E-4	3.3869355E-2			8.12781	0.807217
9	-5.4343133E-4	2.8597253E-2			8.57919	5.24468
10	-4.1833861E-4	2.8506874E-2			1.6317	0.680452
11					0.845114	2.7303
12					2.20441	0.147885

TABLE D.1 – Paramètres de l'ajustement des potentiels

Annexe E

Calcul de la densité radiale

Nous calculons la densité radiale ρ_j pour une particule j . Pour alléger la notation on n'écrira pas l'indice j qui est implicite. Soit une particule repéré par ses coordonnées : r_0 , θ_0 , ϕ_0 , sur l'axe z dans la direction \mathbf{r}_0 .

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} r \cos \varphi \sin \theta \\ r \sin \varphi \sin \theta \\ r \cos \theta \end{pmatrix} \quad \mathbf{r}_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ r_0 \end{pmatrix} \quad (\text{E.1})$$

$$\phi(\mathbf{r}) = \left(\frac{2\alpha(t)}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\gamma(t)(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0(t))^2 + i\mathbf{p}_0(t)(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0(t))} \quad (\text{E.2})$$

$$\rho(r) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \phi^*(r) \phi(r) r^2 \sin \theta d\theta d\varphi \quad (\text{E.3})$$

$$\rho(r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} r^2 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{-2\alpha[r^2 \cos^2 \varphi \sin^2 \theta + r^2 \sin^2 \varphi \sin^2 \theta + (r \cos \theta - r_0)^2]} d\theta d\varphi \quad (\text{E.4})$$

$$\rho(r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} r^2 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{-2\alpha[r^2 \sin^2 \theta + r^2 \sin^2 \theta + r_0^2 - 2rr_0 \cos \theta]} d\theta d\varphi \quad (\text{E.5})$$

$$\rho(r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} 2\pi r^2 e^{-2\alpha(r^2 + r_0^2)} \int_0^\pi e^{4\alpha r r_0 \cos \theta} d\theta \quad (\text{E.6})$$

$$\rho(r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \frac{2\pi r^2}{4\alpha r r_0} e^{-2\alpha(r^2 + r_0^2)} \left(e^{-2\alpha(r-r_0)^2} - e^{-2\alpha(r+r_0)^2} \right) \quad (\text{E.7})$$

$$\rho(r) = \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \frac{r}{r_0} \left(e^{-2\alpha(r-r_0)^2} - e^{-2\alpha(r+r_0)^2} \right) \quad (\text{E.8})$$

On vérifie que

$$\int_0^{\infty} \rho(r) dr = \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \frac{r}{r_0} \left(e^{-2\alpha(r-r_0)^2} - e^{-2\alpha(r+r_0)^2} \right) dr = 1 \quad (\text{E.9})$$

Remarque :

Dans notre cas où $r_0 \gg \frac{1}{\sqrt{\alpha}}$, le second terme de l'équation (E.8) est négligeable, et cette expression devient, pour des gaussiennes bien localisées :

$$\rho(r) = \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \frac{r}{r_0} e^{-2\alpha(r-r_0)^2} \quad (\text{E.10})$$

Annexe F

Liste des différentes méthodes programmées

- G-TDH : Time Dependent Hartree avec gaussiennes sphériques à largeur dynamique
- G-TDH(a) : Time Dependent Hartree avec gaussiennes anisotropes à largeur dynamique
- G-MCTDH : Multi-Configuration Time Dependent Hartree avec gaussiennes sphériques
- G-MCTDH-B : Multi-Configuration Time Dependent Hartree avec gaussiennes sphériques et symétrie des bosons

Tous ces programmes ont été écrits en Fortran 90 et parallélisés avec OpenMP.

Annexe G

Liste des publications

- [1] Wesley Unn-Toc, Nadine Halberstadt, Christoph Meier and Massimo Mella. Exploring the importance of quantum effects in nucleation : The archetypical Ne_n case. *The Journal of Chemical Physics*, 137(1) :014304, 2012. doi :10.1063/1.4730033.
- [2] W. Unn-Toc, Ll. Uranga-Pina, C. Meier, N. Halberstadt and J. Rubayo-Soneira. Quantum dynamics of solid Ne upon photo-excitation of a NO impurity : A Gaussian wave packet approach. *The Journal of Chemical Physics*, 137(5) :054112, 2012. doi : 10.1063/1.4739754.

Bibliographie

- [1] Ahmed. H Zewail. Femtochemistry : atomic-scale dynamics of the chemical bond. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(24) :5660–5694, 2000. arXiv:<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp001460h>, doi:10.1021/jp001460h.
- [2] B.M.Smirnov. *Clusters and small particles in gases and plasmas*. Springer, 1999.
- [3] H.Haberland. *Clusters of atoms and molecules, theory, experiment and clusters of atoms*. Springer series in chemical physics. Springer, 1994.
- [4] Slava Grebenev, J. Peter Toennies, and Andrei F. Vilesov. Superfluidity Within a Small Helium-4 Cluster : The Microscopic Andronikashvili Experiment. *Science*, 279(5359) :2083–2086, 1998. arXiv:<http://www.sciencemag.org/cgi/reprint/279/5359/2083.pdf>, doi:10.1126/science.279.5359.2083.
- [5] Walt A. de Heer. The physics of simple metal clusters : experimental aspects and simple models. *Rev. Mod. Phys.*, 65 :611–676, Jul 1993. doi:10.1103/RevModPhys.65.611.
- [6] Walter Greiner and Andrey Solov'yov. Atomic cluster physics : new challenges for theory and experiment. *Chaos, Solitons and Fractals*, 25(4) :835 – 843, 2005. TRANSFINITE PHYSICS Treading the Path of Cantor and Einstein A collection of papers in honour of the Egyptian Engineering Scientist. doi:10.1016/j.chaos.2004.11.077.
- [7] M.R. Hoare and P. Pal. Physical cluster mechanics : Statics and energy surfaces for monatomic systems. *Advances in Physics*, 20(84) :161–196, 1971. arXiv:<http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/00018737100101231> doi:10.1080/00018737100101231.
- [8] Ilia A. Solov'yov, Andrey V. Solov'yov, Walter Greiner, Andrey Koshchev, and Andrey Shutovich. Cluster growing process and a sequence of magic numbers. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :053401, Feb 2003. doi:10.1103/PhysRevLett.90.053401.

- [9] R.L. Johnston. *Atomic and Molecular Clusters*. Taylor and Francis, 2002.
- [10] A. Zanchet, A. Dorta-Urra, O. Roncero, F. Flores, C. Tablero, M. Paniagua, and A. Aguado. Mechanism of molecular hydrogen dissociation on gold chains and clusters as model prototypes of nanostructures. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:10122–10131, 2009. doi:10.1039/B910200K.
- [11] M. Rapacioli, F. Calvo, C. Joblin, P. Parneix, D. Toubanc, and F. Spiegelman. Formation and destruction of polycyclic aromatic hydrocarbon clusters in the interstellar medium. *A&A*, 460(2):519–531, 2006. doi:10.1051/0004-6361:20065412.
- [12] L. R. Hirsch, R. J. Stafford, J. A. Bankson, S. R. Sershen, B. Rivera, R. E. Price, J. D. Hazle, N. J. Halas, and J. L. West. Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100(23):13549–13554, 2003. arXiv: <http://www.pnas.org/content/100/23/13549.full.pdf+html>, doi:10.1073/pnas.2232479100.
- [13] Gilbert N. Lewis, David Lipkin, and Theodore T. Magel. Reversible photochemical processes in rigid media. a study of the phosphorescent state. *Journal of the American Chemical Society*, 63(11):3005–3018, 1941. arXiv: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01856a043>, doi:10.1021/ja01856a043.
- [14] Eric Whittle, David A. Dows, and George C. Pimentel. Matrix isolation method for the experimental study of unstable species. *The Journal of Chemical Physics*, 22(11):1943–1943, 1954. doi:10.1063/1.1739957.
- [15] E. Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys. Rev.*, 28:1049–1070, Dec 1926. doi:10.1103/PhysRev.28.1049.
- [16] C. Cerjan. *Numerical Grid Methods and Their Application to Schrödinger's Equation*. NATO ASI Series. Kluwer, 1993.
- [17] Ronnie Kosloff. Time-dependent quantum-mechanical methods for molecular dynamics. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(8):2087–2100, 1988. arXiv: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100319a003>, doi:10.1021/j100319a003.
- [18] M.D. Feit, J.A. Fleck Jr., and A. Steiger. Solution of the Schrödinger equation by a spectral method. *Journal of Computational Physics*, 47(3):412–433, 1982. doi:10.1016/0021-9991(82)90091-2.
- [19] C. Leforestier, R.H. Bisseling, C. Cerjan, M.D. Feit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.-D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero, and

- R. Kosloff. A comparison of different propagation schemes for the time dependent Schrödinger equation. *Journal of Computational Physics*, 94(1) :59 – 80, 1991. doi:10.1016/0021-9991(91)90137-A.
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, Nov 1964. doi:10.1103/PhysRev.136.B864.
- [21] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138, Nov 1965. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [22] E.K.U. Gross and R.M. Dreizler. *Density Functional Theory*. NATO ASI Series. Kluwer, 1995.
- [23] S. Stringari and J. Treiner. Systematics of liquid helium clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 87(8) :5021–5027, 1987. doi:10.1063/1.452818.
- [24] Alberto Hernando, Manuel Barranco, Ricardo Mayol, Martí Pi, and Marek Krośnicki. Absorption spectrum of Ca atoms attached to ^4He nanodroplets. *Phys. Rev. B*, 77 :024513, Jan 2008. doi:10.1103/PhysRevB.77.024513.
- [25] Alberto Hernando, Ricardo Mayol, Martí Pi, Manuel Barranco, Francesco Ancilotto, Oliver Bünermann, and Frank Stienkemeier. The structure and energetics of ^3He and ^4He nanodroplets doped with alkaline earth atoms†. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(31) :7303–7308, 2007. PMID : 17417828. arXiv:http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp0701385, doi:10.1021/jp0701385.
- [26] Luigi Giacomazzi, Flavio Toigo, and Francesco Ancilotto. Dynamics of liquid ^4He in confined geometries from time-dependent density functional calculations. *Phys. Rev. B*, 67 :104501, Mar 2003. doi:10.1103/PhysRevB.67.104501.
- [27] P. Slaviček, P. Jungwirth, M. Lewerenz, N.H. Nahler, M. Fárnik, and U. Buck. Pickup and photodissociation of hydrogen halides in floppy neon clusters. *Journal of Physical Chemistry A*, 107(39) :7743–7754, 2003.
- [28] M. Sterling, Z. Li, and V. A. Apkarian. Simulations of quantum crystals by classical dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 103(13) :5679–5683, 1995. doi:10.1063/1.470550.
- [29] D. Bonhommeau, M. Lewerenz, and N. Halberstadt. Fragmentation of ionized doped helium nanodroplets : Theoretical evidence for a dopant ejection mechanism. *The Journal of Chemical Physics*, 128(5) :054302, 2008. doi:10.1063/1.2823101.

- [30] G. A. Worth, M. H. Beck, A. Jäckle, and H.-D. Meyer. The MCTDH Package, Version 8.2, (2000). H.-D. Meyer, Version 8.3 (2002), Version 8.4 (2007). See <http://mctdh.uni-hd.de>.
- [31] D. Klakow, C. Toepffer, and P.-G. Reinhard. Semiclassical molecular dynamics for strongly coupled coulomb systems. *The Journal of Chemical Physics*, 101(12):10766–10774, 1994. doi:10.1063/1.467889.
- [32] Andrian Lenglet and Gilles Maynard. Wave packet molecular dynamics to study atom electrons in strong fields. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 577(1–2):343–348, 2007. Proceedings of the 16th International Symposium on Heavy Ion Inertial Fusion. doi:10.1016/j.nima.2007.02.027.
- [33] Dmitrii V. Shalashilin and Irene Burghardt. Gaussian-based techniques for quantum propagation from the time-dependent variational principle : Formulation in terms of trajectories of coupled classical and quantum variables. *The Journal of Chemical Physics*, 129(8):084104, 2008. doi:10.1063/1.2969101.
- [34] P.A.M. Dirac. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. *Proc. Cambridge Philos.Soc.*, 26(376), 1930.
- [35] A.D. McLachlan. A variational solution of the time-dependent Schrödinger equation. *Molecular Physics*, 8(1):39–44, 1964. arXiv:<http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/00268976400100041>, doi:10.1080/00268976400100041.
- [36] J. Frenkel. Wave mechanics. *Oxford University Press*, 1934.
- [37] Michael J. Davis and Eric J. Heller. Semiclassical gaussian basis set method for molecular vibrational wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 71(8):3383–3395, 1979. doi:10.1063/1.438727.
- [38] Eric J. Heller. Frozen gaussians : A very simple semiclassical approximation. *The Journal of Chemical Physics*, 75(6):2923–2931, 1981. doi:10.1063/1.442382.
- [39] Eric J. Heller. Classical S-matrix limit of wave packet dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 65(11):4979–4989, 1976. doi:10.1063/1.432974.
- [40] Soo-Y. Lee and Eric J. Heller. Exact time-dependent wave packet propagation : Application to the photodissociation of methyl iodide. *The Journal of Chemical Physics*, 76(6):3035–3044, 1982. doi:10.1063/1.443342.
- [41] Eric J. Heller. Time-dependent approach to semiclassical dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 62(4):1544–1555, 1975. doi:10.1063/1.430620.

- [42] R. Kosloff and H. Tal-Ezer. A direct relaxation method for calculating eigenfunctions and eigenvalues of the Schrödinger equation on a grid. *Chemical Physics Letters*, 127(3) :223 – 230, 1986. doi:10.1016/0009-2614(86)80262-7.
- [43] H.-D. Meyer, U. Manthe, and L.S. Cederbaum. The multi-configurational time-dependent Hartree approach. *Chemical Physics Letters*, 165(1) :73 – 78, 1990. doi:10.1016/0009-2614(90)87014-I.
- [44] M.-H. Beck, J. Jäkle, G.A. Worth, and H.-D. Meyer. The multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) method : a highly efficient algorithm for propagating wavepackets. *Physics Reports*, 324(1) :1–105, 2000. doi:doi:10.1016/S0370-1573(99)00047-2.
- [45] U. Manthe, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Wave-packet dynamics within the multiconfiguration hartree framework : General aspects and application to NOCl. *The Journal of Chemical Physics*, 97(5) :3199–3213, 1992. doi:10.1063/1.463007.
- [46] Nancy Makri and William H. Miller. Time-dependent self-consistent field (TDSCF) approximation for a reaction coordinate coupled to a harmonic bath : Single and multiple configuration treatments. *The Journal of Chemical Physics*, 87(10) :5781–5787, 1987. doi:10.1063/1.453501.
- [47] Audrey Dell Hammerich, Ronnie Kosloff, and Mark A. Ratner. Quantum mechanical reactive scattering by a multiconfigurational time-dependent self-consistent field (MCTDSCF) approach. *Chemical Physics Letters*, 71(1–2) :97 – 108, 1990. doi:10.1016/0009-2614(90)80057-K.
- [48] I. Burghardt, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Approaches to the approximate treatment of complex molecular systems by the multiconfiguration time-dependent Hartree method. *The Journal of Chemical Physics*, 111(7) :2927–2939, 1999. doi:10.1063/1.479574.
- [49] G. A. Worth, M. A. Robb, and I. Burghardt. A novel algorithm for non-adiabatic direct dynamics using variational gaussian wavepackets. *Faraday Discuss.*, 127 :307–323, 2004. doi:10.1039/B314253A.
- [50] J. Caillat, J. Zanghellini, M. Kitzler, O. Koch, W. Kreuzer, and A. Scrinzi. Correlated multielectron systems in strong laser fields : A multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock approach. *Phys. Rev. A*, 71 :012712, Jan 2005. doi:10.1103/PhysRevA.71.012712.
- [51] Jürgen Zanghellini, Markus Kitzler, Thomas Brabec, and Armin Scrinzi. Testing the multi-configuration time-dependent Hartree–Fock method. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 37(4) :763, 2004.

- [52] Ofir E. Alon, Alexej I. Streltsov, and Lorenz S. Cederbaum. Multiconfigurational time-dependent Hartree method for bosons : Many-body dynamics of bosonic systems. *Phys. Rev. A*, 77 :033613, Mar 2008. doi:10.1103/PhysRevA.77.033613.
- [53] Alexej I. Streltsov, Ofir E. Alon, and Lorenz S. Cederbaum. Role of excited states in the splitting of a trapped interacting Bose-Einstein condensate by a time-dependent barrier. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :030402, Jul 2007. doi:10.1103/PhysRevLett.99.030402.
- [54] Ofir E. Alon, Alexej I. Streltsov, and Lorenz S. Cederbaum. Unified view on multiconfigurational time propagation for systems consisting of identical particles. *The Journal of Chemical Physics*, 127(15) :154103, 2007. doi:10.1063/1.2771159.
- [55] Peter Kramer and Marcos Saraceno. The time-dependent variational principle (TDVP). In *Geometry of the Time-Dependent Variational Principle in Quantum Mechanics*, volume 140 of *Lecture Notes in Physics*, pages 3–14. Springer Berlin / Heidelberg, 1981. 10.1007/3-540-10579-4-20.
- [56] J. Broeckhove, L. Lathouwers, E. Kesteloot, and P. Van Leuven. On the equivalence of time-dependent variational principles. *Chemical Physics Letters*, 149(5–6) :547 – 550, 1988. doi:10.1016/0009-2614(88)80380-4.
- [57] Samantha Weerasinghe and Francois G. Amar. Absolute classical densities of states for very anharmonic systems and applications to the evaporation of rare gas clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 98(6) :4967–4983, 1993. doi:10.1063/1.464952.
- [58] Gilles H. Peslherbe and William L. Hase. Statistical anharmonic unimolecular rate constants for the dissociation of fluxional molecules : Application to aluminum clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 105(17) :7432–7447, 1996. doi:10.1063/1.472571.
- [59] B.L. Hammond, W.A. Lester, Jr., and P.J. Reynolds. *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*. World Scientific. 1994.
- [60] Ronald A. Aziz and M.J. Slaman. The ne-ne interatomic potential revisited. *Chemical Physics*, 130(1–3) :187 – 194, 1989. Available from : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030101048987048X>, doi:10.1016/0301-0104(89)87048-X.
- [61] Pavel A. Frantsuzov and Vladimir A. Mandelshtam. Quantum statistical mechanics with gaussians : Equilibrium properties of van der Waals clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 121(19) :9247–9256, 2004. doi:10.1063/1.1804495.

- [62] Harold W. Schranz, Lionel M. Raff, and Donald L. Thompson. Statistical and nonstatistical effects in bond fission reactions of SiH_2 and Si_2H_6 . *The Journal of Chemical Physics*, 94(6) :4219–4229, 1991. doi:10.1063/1.460630.
- [63] E.S. Severin, B.C. Freasier, N.D. Hamer, D.L. Jolly, and Sture Nordholm. An efficient microcanonical sampling method. *Chemical Physics Letters*, 57(1) :117 – 120, 1978. doi:10.1016/0009-2614(78)80363-7.
- [64] D. J. Wales, J. P. K. Doye, A. Dullweber, M. P. Hodges, F. Y. Naumkin, F. Calvo, J. Hernández-Rojas, and T. F. Middleton.
- [65] Massimo Mella. Effect of the cluster angular momentum J and the projectile orbital momentum l on capture probability and postcollision dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 131(12) :124309, 2009. doi:10.1063/1.3239476.
- [66] Massimo Mella. On possible simplifications in the theoretical description of gas phase atomic cluster dissociation. *The Journal of Chemical Physics*, 130(8) :084108, 2009. doi:10.1063/1.3078449.
- [67] L. S. Kassel. Studies in homogeneous gas reactions. i. *The Journal of Physical Chemistry*, 32(2) :225–242, 1927. arXiv:<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j150284a007>, doi:10.1021/j150284a007.
- [68] Kihyung Song and William L. Hase. Fitting classical microcanonical unimolecular rate constants to a modified rrk expression : Anharmonic and variational effects. *The Journal of Chemical Physics*, 110(13) :6198–6207, 1999. doi:10.1063/1.478525.
- [69] David J. Tannor. *Introduction to quantum mechanics : a time-dependent perspective*. University Science Book, 2007.
- [70] V. A. Apkarian and N. Schwentner. Molecular photodynamics in rare gas solids. *Chemical Reviews*, 99(6) :1481–1514, 1999. arXiv:<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr9404609>, doi:10.1021/cr9404609.
- [71] M. Bargheer, A. Cohen, R. B. Gerber, M. Gühr, M. V. Korolkov, J. Manz, M. Y. Niv, M. Schröder, and N. Schwentner. Dynamics of electronic states and spin flip for photodissociation of dihalogens in matrices : Experiment and semiclassical surface hopping and quantum model simulations for F_2 and ClF in solid Ar. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(38) :9573–9585, 2007. arXiv:<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp071771t>, doi:10.1021/jp071771t.

- [72] M. Chergui, N. Schwentner, and V. Chandrasekharan. Rydberg fluorescence of NO trapped in rare gas matrices. *The Journal of Chemical Physics*, 89(3) :1277–1284, 1988. doi:10.1063/1.455180.
- [73] Catherine Jeannin, Marcia T. Portella-Oberli, Sonia Jimenez, Franco Vigliotti, Bernhard Lang, and Majed Chergui. Femtosecond dynamics of electronic ‘bubbles’ in solid argon : viewing the inertial response and the bath coherences. *Chemical Physics Letters*, 316(1–2) :51 – 59, 2000. doi:10.1016/S0009-2614(99)01276-2.
- [74] F Vigliotti and M Chergui. Lineshape analysis of impurity Rydberg transitions in van der Waals solids : derivation of intermolecular potentials. *Chemical Physics Letters*, 296(3–4) :316 – 322, 1998. doi:10.1016/S0009-2614(98)01038-0.
- [75] F Vigliotti and M Chergui. Erratum to “lineshape analysis of impurity Rydberg transitions in van der Waals solids : Derivation of intermolecular potentials” : [Chem. Phys. Lett. 296 (1998) 316–322]. *Chemical Physics Letters*, 305(1–2) :187 – 188, 1999. doi:10.1016/S0009-2614(99)00386-3.
- [76] Pavel Jungwirth and R. Benny Gerber. Quantum molecular dynamics of ultrafast processes in large polyatomic systems. *Chemical Reviews*, 99(6) :1583–1606, 1999. arXiv:<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr9800210>, doi:10.1021/cr9800210.
- [77] A. Accardi, A. Borowski, and O. Kühn. Nonadiabatic quantum dynamics and laser control of Br₂ in solid argon. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(26) :7491–7498, 2009. arXiv:<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp900551n>, doi:10.1021/jp900551n.
- [78] H. Eshet, M.A. Ratner, and R.B. Gerber. Selective energy and phase transfer in the photodissociation of I₂ in argon clusters : Quantum dynamics simulations. *Chemical Physics Letters*, 431(1–3) :199 – 203, 2006. doi:10.1016/j.cplett.2006.09.063.
- [79] M. Y. Niv, M. Bargheer, and R. B. Gerber. Photodissociation and recombination of F₂ molecule in Ar₅₄ cluster : Nonadiabatic molecular dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 113(16) :6660–6672, 2000. doi:10.1063/1.1310598.
- [80] R.Benny Gerber, Mikhail V. Korolkov, Jörn Manz, Masha Y. Niv, and Burkhard Schmidt. A reflection principle for the control of molecular photodissociation in

- solids : model simulation for F_2 in Ar. *Chemical Physics Letters*, 327(1–2) :76 – 84, 2000. doi:10.1016/S0009-2614(00)00799-5.
- [81] M. Fushitani, N. Schwentner, M. Schroder, and O. Kuhn. Cage motions induced by electronic and vibrational excitations : Cl_2 in Ar. *The Journal of Chemical Physics*, 124(2) :024505, 2006. doi:10.1063/1.2147241.
- [82] M Fushitani, M Bargheer, M Gühr, H Ibrahim, and N Schwentner. Control of chromophore-to-bath coupling by interferometry : Cl_2 vibrational wave packets in solid Ar. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 41(7) :074013, 2008.
- [83] Sonia Jimenez, Alfredo Pasquarello, Roberto Car, and Majed Chergui. Dynamics of structural relaxation upon Rydberg excitation of an impurity in an Ar crystal. *Chemical Physics*, 233(2–3) :343 – 352, 1998. doi:10.1016/S0301-0104(98)00154-2.
- [84] S. Jimenez, M. Chergui, G. Rojas-Lorenzo, and J. Rubayo-Soneira. The medium response to an impulsive redistribution of charge in solid argon : Molecular dynamics simulations and normal mode analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 114(12) :5264–5272, 2001. doi:10.1063/1.1352077.
- [85] F. Vigliotti, L. Bonacina, M. Chergui, G. Rojas-Lorenzo, and J. Rubayo-Soneira. Ultrafast expansion and vibrational coherences of electronic ‘bubbles’ in solid neon. *Chemical Physics Letters*, 362(1–2) :31 – 38, 2002. doi:10.1016/S0009-2614(02)01022-9.
- [86] Franco Vigliotti, Luigi Bonacina, and Majed Chergui. Ultrafast structural dynamics in electronically excited solid neon. I. Real-time probing of the electronic bubble formation. *Phys. Rev. B*, 67 :115118, Mar 2003. doi:10.1103/PhysRevB.67.115118.
- [87] Ll. Uranga-Piña, A. Martínez-Mesa, J. Rubayo-Soneira, and G. Rojas-Lorenzo. An effective temperature approach for molecular dynamics simulations of quantum solids. *Chemical Physics Letters*, 429(4–6) :450 – 456, 2006. doi:10.1016/j.cplett.2006.06.013.
- [88] Ll. Uranga-Pina, C. Meier, and J. Rubayo-Soneira. Response of solid Ne upon photoexcitation of a NO impurity : A quantum dynamics study. *The Journal of Chemical Physics*, 135(16) :164504, 2011. doi:10.1063/1.3646507.
- [89] L. Uranga-Piña, C. Meier, and J. Rubayo-Soneira. Ultrafast, correlated multidimensional shell dynamics of neon matrices after photoexcitation of an no impurity : An mctdh approach. *Chemical Physics Letters*, 543(0) :12 – 18, 2012. Available from :

- <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261412006240>,
doi:10.1016/j.cplett.2012.05.032.
- [90] Catherine Jeannin, Marcia T. Portella-Oberli, Franco Vigliotti, and Majed Chergui. Femtosecond transition state spectroscopy of solids : electronic ‘bubble’ formation in solid hydrogen. *Chemical Physics Letters*, 279(1–2) :65 – 72, 1997. doi:10.1016/S0009-2614(97)01105-6.
- [91] F. Vigliotti, A. Cavina, Ch. Bressler, B. Lang, and M. Chergui. Structural dynamics in quantum solids. I. Steady-state spectroscopy of the electronic bubble in solid hydrogens. *The Journal of Chemical Physics*, 116(11) :4542–4552, 2002. doi:10.1063/1.1449945.
- [92] Franco Vigliotti, Luigi Bonacina, and Majed Chergui. Structural dynamics in quantum solids. II. Real-time probing of the electronic bubble formation in solid hydrogens. *The Journal of Chemical Physics*, 116(11) :4553–4562, 2002. doi:10.1063/1.1449946.
- [93] L. Bonacina, P. Larregaray, F. van Mourik, and M. Chergui. The ultrafast structural response of solid parahydrogen : A complementary experimental/simulation investigation. *The Journal of Chemical Physics*, 125(5) :054507, 2006. doi:10.1063/1.2217736.
- [94] F. Vigliotti, E. Sarraf, M. Chergui, and R. Scholz. Dynamics of electronic “bubble” formation in solid hydrogen : A classical model calculation based on fluid dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :2355–2358, Sep 1999. doi:10.1103/PhysRevLett.83.2355.
- [95] S. A. Egorov and P. Larregaray. Absorption and emission lineshapes and ultrafast solvation dynamics of NO in parahydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 128(24) :244502, 2008. doi:10.1063/1.2943316.
- [96] H. Thuis, S. Stolte, and J. Reuss. Investigation of the angle dependent part of the intermolecular potential of NO—inert gas systems using crossed molecular beams. *Chemical Physics*, 43(3) :351 – 364, 1979. doi:10.1016/0301-0104(79)85203-9.
- [97] Rafael Ramírez and Carlos P. Herrero. Anharmonic phonon energies in rare-gas solids derived by path-integral simulations. *Phys. Rev. B*, 72 :024303, Jul 2005. doi:10.1103/PhysRevB.72.024303.
- [98] R. Schinke. *Photodissociation Dynamics*. Cambridge University Press, 1993.
- [99] L.W. Ungar and J.A. Cina. *Advances in Chemical Physics*. John Wiley and Sons, 1997.

- [100] Christoph Meier and Volker Engel. Time-resolved photoelectron spectroscopy of molecular dissociation : Classical trajectory versus quantum wavepacket calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 :5014–5019, 2002. doi:10.1039/B205417E.
- [101] William L. Hase, Cynthia L. Darling, and Ling Zhu. Dynamics of ion–molecule recombination. V. A study of energy transfer pathways. *The Journal of Chemical Physics*, 96(11):8295–8306, 1992. doi:10.1063/1.462333.
- [102] William L. Hase and Daniel G. Buckowski. Dynamics of ethyl radical decomposition. II. Applicability of classical mechanics to large-molecule unimolecular reaction dynamics. *Journal of Computational Chemistry*, 3(3):335–343, 1982. doi:10.1002/jcc.540030308.
- [103] Jonathan C. Barrett. Energy dependent decay rates of Lennard-Jones clusters for use in nucleation theory. *The Journal of Chemical Physics*, 126(7):074312, 2007. doi:10.1063/1.2698424.
- [104] C. Lubombo, E. Curotto, Paula E. Janeiro Barral, and Massimo Mella. Thermodynamic properties of ammonia clusters $(\text{NH}_3)_n$ $n = 2–11$: Comparing classical and quantum simulation results for hydrogen bonded species. *The Journal of Chemical Physics*, 131(3):034312, 2009. doi:10.1063/1.3159398.
- [105] E. Curotto and Massimo Mella. Quantum monte carlo simulations of selected ammonia clusters ($n = 2–5$) : Isotope effects on the ground state of typical hydrogen bonded systems. *The Journal of Chemical Physics*, 133(21):214301, 2010. doi:10.1063/1.3506027.
- [106] Evgeni Lugovoj, J. Peter Toennies, and Andrey Vilesov. Manipulating and enhancing chemical reactions in helium droplets. *The Journal of Chemical Physics*, 112(19):8217–8220, 2000. doi:10.1063/1.481426.
- [107] V. S. Babichenko and Yu Kagan. The rotational structure of molecules in the quantum ^4He and ^3He liquids, 1999.
- [108] Andreas Braun and Marcel Drabbels. Imaging the translational dynamics of CF_3 in liquid helium droplets. *Phys. Rev. Lett.*, 93(25):253401, Dec 2004. doi:10.1103/PhysRevLett.93.253401.
- [109] W.K. Lewis, B.E. Applegate, J. Sztaray, B. Sztaray, T. Baer, R.J. Bemish, and R.E. Miller. Electron impact ionization in helium nanodroplets : Controlling fragmentation by active cooling of molecular ions. *Journal of the American Chemical Society*, 126(36):11283–11292, 2004.

- [110] Yongkyung Kwon, Patrick Huang, Mehul V. Patel, Dörte Blume, and K. Birgitta Whaley. Quantum solvation and molecular rotations in superfluid helium clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 113(16) :6469–6501, 2000. doi:10.1063/1.1310608.
- [111] M. Mudrich, F. Stienkemeier, G. Droppelmann, P. Claas, and C. P. Schulz. Quantum interference spectroscopy of rubidium-helium exciplexes formed on helium nanodroplets. *Physical Review Letters*, 100(2) :023401, 2008. doi:10.1103/PhysRevLett.100.023401.
- [112] K. R. Atkins. Ions in liquid helium. *Phys. Rev.*, 116 :1339–1343, Dec 1959. doi:10.1103/PhysRev.116.1339.
- [113] Moritz Theisen, Florian Lackner, and Wolfgang E. Ernst. Cs atoms on helium nanodroplets and the immersion of Cs⁺ into the nanodroplet. *The Journal of Chemical Physics*, 135(7) :074306, 2011. doi:10.1063/1.3624840.

Table des figures

2.1	Convergence vers l'état fondamental de Ne ₂	30
3.1	Définition des différentes énergies	42
3.2	Structures correspondant à l'état d'énergie minimum classique	43
3.3	Surface d'énergie potentielle effective de paires de Ne ₈	45
3.4	Taux de dissociation en fonction de l'énergie totale E en échelle log . . .	47
3.5	Taux de dissociation en fonction de l'énergie interne E_{int}^X en échelle log .	47
3.6	$\log_{10}(k_{diss})$ en fonction de $\log_{10}\left(\frac{E_{int}^{Class}-\Delta_0^{Class}}{E_{int}^{Class}}\right)$	48
3.7	$\log_{10}(k_{diss})$ en fonction de $\log_{10}\left(\frac{E_{int}^X-\Delta_0^X}{E_{int}^X}\right)$	49
3.8	Probabilité de capture de Ne ₈ avec les simulations classiques et ZPAD . .	50
3.9	Probabilité de capture de Ne ₈ avec G-TDH α_p gelé	51
3.10	Probabilité de capture de Ne ₈ avec G-TDH α_p dynamique	53
3.11	Probabilité de capture de Ne ₈ pour $E=-285.3 \text{ cm}^{-1}$	54
3.12	Probabilité de capture de Ne ₈ pour $E=-241.4 \text{ cm}^{-1}$	54
4.1	Structure de la matrice de Ne après substitution par NO	61
4.2	Déplacements des couches par rapport au solide pur	62
4.3	Evolution temporelle densité radiale des couches $s=1$ et $s=4$	64
4.4	Evolution temporelle du déplacement du rayon des couches	65
4.5	Energie totale de tous les atomes des axes principaux	67
4.6	Description de l'expérience pompe-sonde de Vigliotti et al.	68
4.7	Spectre pompe-sonde	69

Liste des tableaux

3.1	Energies fondamentales et de point zéro	43
3.2	Taux de dissociation k_{diss} pour Ne_8 en fonction de l'énergie totale E . . .	46
3.3	Section efficace de capture	55
4.1	Paramètres des potentiels	59
4.2	Structure en couche du système $NO@Ne$	61
D.1	Paramètres de l'ajustement des potentiels	85

Table des matières

Sommaire	7
1 Introduction	9
1.1 Les agrégats	9
1.2 Les matrices	10
1.3 Méthodes de dynamique quantique	11
1.3.1 Méthodes de propagation exacte du paquet d'onde	11
1.3.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité dépendante du temps . .	12
1.3.3 Zero Point Average Dynamics (ZPAD)	13
1.4 Objectif	14
2 Méthodologie	15
2.1 Time Dependent Hartree (TDH)	15
2.1.1 Principe	15
2.1.2 TDH en base non orthogonale	17
2.1.3 TDH en base de paquets d'onde gaussiens (G-TDH)	19
Equations en temps réel	21
Equations en temps imaginaire	22
2.2 Multi-Configuration Time Dependent Hartree (MCTDH)	23
2.2.1 Principe	23
2.2.2 MCTDH en base non orthogonale	26
2.2.3 MCTDH en base de paquets d'onde gaussiens (G-MCTDH) . . .	29
Equations en temps réel	31
Equations en temps imaginaire	31
2.3 Multi-Configuration Time Dependent Hartree pour les bosons (MCTDH-B)	31
2.3.1 Principe	31
2.3.2 MCTDH-B en base non orthogonale	32
Éléments de matrices de recouvrement	34
Éléments de matrices des opérateurs à 1 particule	35

	Eléments de matrices des opérateurs à 2 particules	35
2.3.3	MCTDH-B en base de paquets d'onde gaussiens (G-MCTDH-B)	36
2.4	Principes variationnels	37
2.4.1	Principe variationnel de McLachlan	37
2.4.2	Principe variationnel dépendant du temps	38
2.4.3	Principe variationnel de Dirac-Frenkel	39
3	Nucléation des agrégats de néon	41
3.1	Energies fondamentales et énergies de point zéro	41
3.2	Dissociation	44
3.2.1	Modélisation	44
	Simulations classiques	44
	ZPAD	44
	G-TDH	45
3.2.2	Taux de dissociation de Ne ₈	46
3.2.3	Analyse des taux de dissociation dans le cadre de la théorie RRK	47
3.3	Capture	49
3.3.1	Modélisation	49
3.3.2	Résultats	50
3.3.3	Sections efficaces de capture	55
3.3.4	Résumé	56
4	Réponse d'une matrice de néon à la photo-excitation d'une molécule NO	57
4.1	Modélisation	58
4.1.1	G-TDH	58
4.1.2	MCTDH radial	59
4.2	Déformation statique due à l'impureté	60
4.3	Dynamique de la matrice suite à l'excitation du chromophore	63
4.3.1	Dynamique des couches	63
4.3.2	Transfert d'énergie des axes principaux aux autres atomes	66
4.3.3	Spectre pompe-sonde	67
4.4	Résumé	69
5	Conclusion et perspectives	71
A	Réduction des équations G-TDH	75
B	Calcul des éléments de matrice en G-TDH	79

C Réduction des équations G–MCTDH	83
D Paramètres de l’ajustement des potentiels de paires	85
E Calcul de la densité radiale	87
F Liste des différentes méthodes programmées	89
G Liste des publications	91
Bibliographie	93
Table des figures	105
Liste des tableaux	107
Table des matières	109
Résumé	113

TITLE : Quantum dynamics of atoms and molecules in rare gas clusters

ABSTRACT :

This thesis presents some methods of numerical simulations based on *Multi-Configuration Time Dependent Hartree* (MCTDH) method, designed for the description of quantum dynamics of atomic and molecular species embedded in rare gas clusters. We studied, in particular the quantum effects on dissociation and capture cross section of neon clusters. We found out that, in case of dissociation, lifetimes are about 1-2 order of magnitude larger when quantum dynamics is used instead of classical one. Moreover, the capture cross section is found to be higher and less sensitive to an increase of the internal energy of the clusters in quantum simulations. Besides, we also studied the quantum dynamics of solid neon upon the photo-excitation of embedded nitrogen monoxide with a reduced dimensionality MCTDH method and a full dimensional mean field method (G-TDH). Several observables are systematically compared in order to check the validity of the latter method in the perspective of future applications for which reduction of dimensionality is questionable and MCTDH calculations are out of reach.

KEYWORDS : MCTDH, Quantum Dynamics, Gaussian Wavepackets, Clusters, Nucleation

AUTEUR : Wesley UNN-TOC

TITRE : Dynamique quantique de systèmes atomiques et moléculaires dans des agrégats de gaz rares

DIRECTEUR DE THÈSE : Christoph MEIER

CO-DIRECTRICE DE THÈSE : Nadine HALBERSTADT

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : Université Toulouse III, le 23 Juillet 2012

RESUMÉ :

Cette thèse présente le développement de méthodes de simulations numériques basées sur la méthode *Multi-Configuration Time Dependent Hartree* (MCTDH), pour la modélisation de la dynamique quantique d'espèces atomiques et moléculaires dans des agrégats de gaz rares. Nous avons étudié en particulier les effets quantiques dans la dissociation et la section efficace de capture d'agrégats de néon. Nous avons montré que le temps de vie avant dissociation est 1 à 2 ordres de grandeur plus élevé que dans le cas d'une dynamique classique. De plus, la section efficace de capture est légèrement supérieure et moins sensible à l'augmentation de l'énergie interne de l'agrégat dans le cadre de simulations quantiques que classiques. Par ailleurs, nous avons étudié la réponse d'une matrice de néon à la photo-excitation électronique d'une molécule de monoxyde d'azote avec une méthode MCTDH à dimensionalité réduite et une méthode de champ moyen à dimensionalité complète (G-TDH). Ces 2 méthodes sont systématiquement comparées par le biais de différentes observables pour évaluer la validité de la dernière méthode en vue de l'étendre aux cas où une réduction de dimensionalité s'avère difficile et des calculs MCTDH sont hors de portée.

MOTS CLÉS : MCTDH, Dynamique quantique, Paquets d'onde gaussiens, Agrégats, Nucléation

SPECIALITÉ : Physique de la matière

UNITÉ DE RECHERCHE :

Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité(UMR 5589)

IRSAMC - Université Paul Sabatier - Bât. 3R1b4

118 route de Narbonne

31062 TOULOUSE CEDEX 09, FRANCE