



HAL
open science

Élaboration d'un propagateur global pour l'équation de Schrödinger & Application à la photodynamique

Arnaud Leclerc

► **To cite this version:**

Arnaud Leclerc. Élaboration d'un propagateur global pour l'équation de Schrödinger & Application à la photodynamique. Physique Quantique [quant-ph]. Université de Franche-Comté, 2012. Français. NNT : 2012BESA2002 . tel-00806956

HAL Id: tel-00806956

<https://theses.hal.science/tel-00806956>

Submitted on 2 Apr 2013

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 FRANCHE-COMTÉ
ÉCOLE DOCTORALE CARNOT-PASTEUR

THÈSE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'Université de Franche-Comté
Spécialité : **PHYSIQUE**

Présentée par
Arnaud LECLERC

Élaboration d'un propagateur global pour l'équation de Schrödinger & Application à la photodynamique

Thèse dirigée par Georges JOLICARD
préparée à l'institut UTINAM, UMR CNRS/UFC 6213
soutenue le 14 novembre 2012

Jury :

<i>Président :</i>	Michèle DESOUTER-LECOMTE	P ^r , Université de Paris Sud
<i>Rapporteurs :</i>	Osman ATABEK	Dir. de recherches, Université de Paris Sud
	Christoph MEIER	P ^r , Université Paul Sabatier, Toulouse
<i>Directeur :</i>	Georges JOLICARD	P ^r , Université de Franche-Comté
<i>Examineurs :</i>	Stéphane GUÉRIN	P ^r , Université de Bourgogne
	Claude LEFORESTIER	P ^r , Université de Montpellier II
	David VIENNOT	M ^e de conf., Université de Franche-Comté

Table des matières

Introduction	11
I Méthodes pour l'intégration de l'équation de Schrödinger	17
1 Hamiltonien pour la photodynamique moléculaire : exemple de H_2^+	19
2 Méthodes de propagation de paquets d'ondes	27
2.1 Schéma général	28
2.2 Revue des méthodes	31
2.3 Quelques remarques	38
3 Formalisme de Floquet	41
3.1 Appliqué à l'équation de Schrödinger	41
3.2 Généralisations	47
3.3 Développement sur la base propre	52
4 Potentiels absorbants complexes (CAP) indépendants du temps	55
4.1 Principe général	55
4.2 Exemples basiques	57
4.3 Construction et optimisation	59
4.4 Applications	62
4.5 Changement de point de vue sur le temps	67
II La méthode de la trajectoire adiabatique contrainte (CATM)	69
5 La méthode de la trajectoire adiabatique contrainte	71
5.1 État initial simple	72
5.2 État initial quelconque pour deux niveaux	73
5.3 Isolement d'une valeur propre	76
5.4 Limitations numériques	80
6 Investigations numériques sur des systèmes modèles à 2 et 3 niveaux	83
6.1 Résultats connus	83
6.2 Construction du hamiltonien de Floquet	85
6.3 Comparaison avec une intégration directe	86
6.4 L'éclatement du spectre	93
6.5 Influence de la taille de la base	95

7	Comparaison entre la méthode CATM, le schéma du second ordre SOD et la technique des opérateurs fractionnés	97
7.1	Paramètres du modèle	97
7.2	Schémas d'intégration comparatifs	100
7.3	Résultats	102
8	Influence comparée du potentiel absorbant et d'une procédure de sous-espaces de Krylov sur la convergence de CATM	105
8.1	Détermination de l'opérateur d'onde	106
8.2	Étude de la convergence	109
9	Développement d'une forme générale de potentiel absorbant dépendant du temps pour CATM	115
9.1	Définition heuristique	116
9.2	Définition rigoureuse	120
9.3	Tests numériques	122
10	Représentation intermédiaire du Hamiltonien avant d'appliquer CATM	131
10.1	Le phénomène de Gibbs et CATM	131
10.2	Par rapport à la diagonale	132
10.3	Par rapport à des multiples de ω_0	137
11	Périodisation d'un hamiltonien non nul aux frontières du domaine	141
11.1	Algorithme	141
11.2	Vérification numérique	143
12	Exemple de calculs en série sur H_2^+	147
III	Étude de dynamiques adiabatiques avec des hamiltoniens non hermitiens	155
13	Sur le suivi des populations adiabatiques pour les systèmes quantiques non hermitiens	157
13.1	Théorème adiabatique	157
13.2	Rôle des phases géométriques	159
13.3	Exemple illustratif	163
13.4	Parcours autour d'un point exceptionnel	168
13.5	Remarques de conclusion	175
14	Cohérence des phases géométriques adiabatique et non adiabatique pour des hamiltoniens non auto-adjoints	179
14.1	Deux expressions de la phase géométrique	180
14.2	Cohérence entre les deux phases géométriques adiabatiques	183
14.3	Exemple numérique	185
14.4	Remarques de conclusion	187

15 Tests de la validité de l'hypothèse adiabatique pour des dynamiques autour de points exceptionnels du hamiltonien de Floquet instantané	189
15.1 Contexte	189
15.2 Points exceptionnels et échanges de populations, cas de H_2^+	191
15.3 Exemple de Na_2	200
Conclusion	213
Annexes	217
A Opérateur d'onde de Bloch	219
B Représentation sur des bases DVR-FBR	223
C Transformées de Fourier rapides	233
D Propriétés de propagateurs dissipatifs	235
E Unités atomiques et conversions	237
Références bibliographiques	239

Remerciements

Pour tout, un grand merci à

Georges Jolicard

Pour leur collaboration ou leur participation à l'écriture de ce manuscrit, merci à

**David Viennot
John P. Killingbeck
Hans Rudolf Jauslin
Stéphane Guérin**

Pour avoir accepté d'être membre du jury, merci à

**David Viennot
Christoph Meier
Claude Leforestier**

**Stéphane Guérin
Michèle Desouter-Lecomte
Osman Atabek**

Pour m'avoir donné l'opportunité d'enseigner, merci à

**Yannick Poujet
José Lagès
Pierre-Ambroise Lacourt
Jean-Emmanuel Groetz**

Pour leur aide, merci à

**Eliane Soudagne
François Reichard
Martine Pidancier
Sylvain Picaud
Emilie Liboz
Rachel Langlet
Kevin Van Keulen
Pierre Joubert**

**Carole Héritier
Françoise Gazelle
Maryse Freyburger
Mironel Enescu
Sékou Diakité
Bernard Debray
Edith Burgey**

Et pour m'avoir accepté dans leur bureau, merci à

**Eric Meyer
Nicolas Gautherot**

Résumé

Élaboration d'un propagateur global pour l'équation de Schrödinger & Application à la photodynamique

La Méthode de la Trajectoire Adiabatique Contrainte est développée dans le but de résoudre globalement l'équation de Schrödinger. Cette méthode utilise le formalisme de Floquet et une décomposition de Fourier pour décrire les dépendances temporelles. Elle transforme ainsi un problème dynamique en un problème aux valeurs propres partiel dans un espace de Hilbert étendu au temps. Cette manipulation requiert l'application de contraintes sur les conditions initiales de l'état propre de Floquet recherché. Les contraintes sont appliquées par l'intermédiaire d'un opérateur absorbant artificiel. Cet algorithme est adapté à la description de systèmes dirigés par des hamiltoniens dépendant explicitement du temps. Il ne souffre pas de l'accumulation d'erreurs au cours du temps puisqu'il fournit une solution globale ; les erreurs éventuelles proviennent de la non-complétude des bases finies utilisées pour la description moléculaire ou temporelle et de l'imperfection du potentiel absorbant dépendant du temps nécessaire pour fixer les conditions initiales. Une forme générale de potentiel absorbant a été développée pour être en mesure d'intégrer un problème avec une condition initiale quelconque. Des arguments relatifs au suivi adiabatique dans le cas de Hamiltoniens non-hermitiens sont également présentés. Nous insistons sur le rôle des facteurs de phase géométrique. Les méthodes développées sont appliquées à des systèmes atomiques ou moléculaires soumis à des impulsions laser intenses, en relation avec la problématique du contrôle moléculaire. Nous considérons plusieurs exemples : modèles d'atomes à deux ou trois niveaux, ion moléculaire hydrogène et molécules froides de sodium.

Abstract

Development of a global propagator for the Schrödinger equation & Application to photodynamics

The Constrained Adiabatic Trajectory Method (CATM) allows us to compute global solutions of the time-dependent Schrödinger equation using the Floquet formalism and Fourier decomposition. The dynamical problem is thus transformed into a "static" problem, in the sense that the time will be included in an extended Hilbert space. This approach requires that suitable constraints are applied to the initial conditions for the relevant Floquet eigenstate. The CATM is well suited to the description of systems driven by Hamiltonians with explicit and complicated time variations. This method does not have cumulative errors and the only error sources are the non-completeness of the finite molecular and temporal basis sets used, and the imperfection of the time-dependent absorbing potential which is essential to impose the correct initial conditions. A general form is derived for the absorbing potential, which can reproduce any dispersed boundary conditions. Arguments on adiabatic tracking in the case of non-hermitian Hamiltonians are also presented. We insist on the role of geometric phase factors. The methods are applied to atomic and molecular systems illuminated by intense laser pulses, in connection with molecular control problems. We study several examples : two or three-level atomic models, hydrogen molecular ion, cold sodium molecules.

Publications

Ce travail a donné lieu aux publications suivantes :

- (1) **Quantum dynamics by the constrained adiabatic trajectory method.** A. Leclerc, S. Guérin, G. Jolicard and J.P. Killingbeck. *Physical Review A*, **83**, 032113, 2011.
- (2) **Development of a general time-dependent absorbing potential for the constrained adiabatic trajectory method.** A. Leclerc, G. Jolicard and J.P. Killingbeck. *Journal of Chemical Physics*, **134**, 194111, 2011.
- (3) **Constrained adiabatic trajectory method : A global integrator for explicitly time-dependent Hamiltonians.** A. Leclerc, G. Jolicard, D. Viennot and J.P. Killingbeck. *Journal of Chemical Physics*, **136**, 014106, 2012.
- (4) **Consistency between adiabatic and nonadiabatic geometric phases for nonselfadjoint hamiltonians.** D. Viennot, A. Leclerc, G. Jolicard and J.P. Killingbeck. *Journal of Physics A : Mathematical and Theoretical*, **45**, 335301, 2012.
- (5) **The role of the geometric phases in adiabatic populations tracking for quantum dissipative systems.** A. Leclerc, D. Viennot and G. Jolicard. *Journal of Physics A : Mathematical and Theoretical*, **45**, 415201, 2012.
- (6) **Méthode de la trajectoire adiabatique contrainte (CATM) pour résoudre l'équation de Schrödinger en physique quantique.** A. Leclerc. Dans *Prix A'Doc de la jeune recherche en Franche-Comté 2012*, Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, 2012.

Les publications (1), (2) et (3) sont associées à la deuxième partie. Les publications (4) et (5) sont associées à la troisième partie.

Introduction

L'équation d'évolution des états dynamiques d'un système quantique a été formulée en 1926 par Erwin Schrödinger (1887-1961). Le physicien autrichien a publié cette année-là un article en quatre parties [163, 164] dont la dernière contient l'équation dépendante du temps qui a pris son nom. Cette équation s'est ensuite imposée comme un postulat fondamental de la mécanique quantique non relativiste [120]. L'état du système est décrit par une fonction d'onde Ψ qui peut être représentée par un vecteur de l'espace des états. Le vecteur d'état pourra représenter un *paquet d'ondes*, un groupe d'ondes plus ou moins localisé. L'espace des états est un espace de Hilbert construit sur le corps des nombres complexes. Si le système n'est soumis à aucune observation pendant l'intervalle de temps considéré, alors l'évolution du vecteur d'état dans le temps est régie par l'équation dite « de Schrödinger » :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(q, t)}{\partial t} = H(q, \frac{\partial}{\partial q}, t) \Psi(q, t). \quad (1)$$

Hormis le vecteur d'état, dans cette équation figurent le temps t , les coordonnées quantiques q , différents opérateurs de dérivation partielle, la constante de Planck réduite $\hbar = h/(2\pi) \simeq 1.055 \times 10^{-34} \text{ m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-1}$, le nombre imaginaire i tel que $i^2 = -1$ et l'opérateur hamiltonien H associé à l'énergie du système. L'écriture de ce dernier dépend du système et sera d'autant plus compliquée que le nombre de degrés de liberté est grand. Mathématiquement, l'équation ci-dessus rentre dans la classe des équations aux dérivées partielles linéaires, du second ordre et de type parabolique. Une condition initiale lui est associée, c'est-à-dire une valeur pour le vecteur d'état en un instant déterminé $\Psi(q, t = t_0)$. Le nombre de variables est le nombre de degrés de liberté du système augmenté de un (le temps).

Il est intéressant de se pencher un instant sur l'article original de E. Schrödinger (fig. 1 page suivante) pour ressentir à la fois une proximité (l'équation présentée alors est presque identique à celle ayant toujours sa place dans les postulats) et une distance historique (les implications de cette équation ayant participé à une foule d'applications depuis 1926).

Remarquons l'identité formelle de l'éq. 1 dans le cas d'une particule libre de masse m (à une dimension : $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$) avec l'équation classique de diffusion de la chaleur, $D \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t) = \frac{\partial}{\partial t} u(x, t)$, qui décrit l'évolution spatio-temporelle de la température u dans un solide. Cette analogie n'est que formelle, l'origine physique des deux équations étant très différente. Les différences sont aussi d'ordre mathématique et permettent de mettre en lumière les particularités des deux équations : notons la présence du facteur i dans l'équivalent du « coefficient de diffusion » pour l'équation de Schrödinger, le caractère complexe des solutions obtenues. En revanche, de part leur structure parabolique, ces deux équations s'intègrent toutes deux à partir d'un instant initial t_0 en ne précisant que la valeur à cet instant de la fonction inconnue, $\Psi(q, t_0)$ ou $u(q, t_0)$. Cela les distingue de l'équation de propagation d'onde classique $\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E = \frac{\partial^2}{\partial x^2} E$ qui elle requiert de connaître la valeur initiale de la fonction et de sa dérivée par rapport au temps.

L'équation de diffusion est fondamentalement irréversible. Au contraire, l'équation d'onde

Man muß die Ordnung der Wellengleichung nicht auf vier hinaufdrücken, um den Energieparameter aus ihr zu entfernen. Die für die Gültigkeit von (1') erforderliche Zeitabhängigkeit von ψ läßt sich statt durch (3) auch durch

$$(3') \quad \frac{\partial \psi}{\partial t} = \pm \frac{2\pi i}{h} E \psi$$

ausdrücken. Man kommt dann zu einer der beiden Gleichungen

$$(4'') \quad \Delta \psi - \frac{8\pi^2}{h^2} V \psi \mp \frac{4\pi i}{h} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 .$$

Wir werden verlangen, daß die komplexe Wellenfunktion ψ einer dieser beiden Gleichungen genüge. Da alsdann die konjugiert komplexe Funktion $\bar{\psi}$ der anderen Gleichung genügt, wird man als reelle Wellenfunktion (wenn man sie benötigt) den Realteil von ψ ansehen dürfen. — Im Fall eines konservativen Systems

FIGURE 1 – Extrait de l'article original de Schrödinger [164]. Traduction française : « Il n'est pas nécessaire d'élever l'ordre de l'équation d'onde jusqu'à quatre pour parvenir à éliminer le paramètre énergétique. En effet, pour que l'équation (1) soit vérifiée, la dépendance en temps requise pour ψ mène à l'équation (3') $\frac{\partial \psi}{\partial t} = \pm \frac{2\pi i}{h} E \psi$ aussi bien qu'à l'équation (3). Nous obtenons ainsi l'une des deux équations (4'') $\Delta \psi - \frac{8\pi^2}{h^2} V \psi \mp \frac{4\pi i}{h} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0$. Nous demandons que la fonction d'onde complexe ψ vérifie l'une de ces deux équations. Comme la fonction conjuguée vérifie l'autre, nous sommes en mesure (si besoin) d'obtenir la partie réelle d'une fonction d'onde. [...]

classique est parfaitement réversible, car cette dernière fait intervenir une dérivée seconde par rapport au temps. Dans le cas d'un hamiltonien réel et indépendant du temps l'éq. 1 possède, elle, une propriété intéressante relative au renversement du temps : si $\Psi(q, t)$ est une solution alors $\overline{\Psi}(q, -t)$ est aussi une solution (la barre désigne l'opération de conjugaison complexe). En effet, à une dimension $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \Psi(x, t)$ (avec $V(x) \in \mathbb{R}$) implique que $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \overline{\Psi}(x, -t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \overline{\Psi}(x, -t)$.

Cependant une part d'irréversibilité est apportée dans certains cas où l'orientation de la « flèche » du temps se fait fortement ressentir. Alors même qu'il s'agit d'un système réversible, le cas d'école d'un paquet d'onde gaussien initialement minimum en l'absence de potentiel conduit à une solution qui semble orientée dans le temps, à travers l'étalement inévitable du paquet d'onde. Il est possible de reconnaître l'instant courant $t > 0$ simplement en observant la largeur du paquet d'onde. Un autre exemple plus marqué est la présence d'états de résonance qui mènent à une dissociation moléculaire. D'une façon générale, la propriété de réversibilité dans le temps est irrémédiablement perdue quand l'opérateur hamiltonien comporte un potentiel qui n'est pas invariant par renversement du temps ou par conjugaison complexe. Nous utiliserons d'ailleurs souvent des hamiltoniens non hermitiens, ce qui annule en général toute réversibilité.

Ces propriétés permettent d'attribuer à l'équation de Schrödinger un statut intermédiaire entre l'équation de diffusion, irréversible, et l'équation d'onde classique, réversible.

Pour faire suite à ces arguments contextuels, rappelons que le nombre de problèmes solubles rigoureusement est faible en mécanique quantique. De nombreuses méthodes d'approximation sont heureusement disponibles pour étendre le champ des solutions : méthodes variationnelles, de perturbation, approximations adiabatiques, etc. À défaut, l'approche numérique peut fournir des solutions à des problèmes insolubles analytiquement ou par ces seules méthodes d'approximation.

Dans l'étude des collisions inélastiques et réactives, les techniques « close coupling » (couplage fort) restent compatibles avec l'utilisation d'intervalles semi-infinis pour la variable radiale grâce au fait de travailler à énergie totale fixée et d'utiliser des fonctions qui vérifient des conditions asymptotiques cohérentes avec les solutions recherchées. Concernant la coordonnée temporelle, des opérateurs d'onde peuvent aussi être utilisés pour connecter les fonctions asymptotiques en $t \rightarrow \pm\infty$ à la fonction d'onde dans la zone d'interaction (opérateurs d'onde de Möller). Au contraire, les techniques numériques résolues en temps peuvent exiger de travailler sur un domaine fini de l'espace afin de manipuler des quantités exclusivement discrètes (accessibles à l'ordinateur). De même pour le temps, l'intégration porte habituellement sur une période finie $[0, T]$, T pouvant être arbitrairement grand mais dans certaines situations, la périodicité de l'interaction permet d'utiliser le théorème de Floquet (analogue du théorème de Bloch en physique du solide) et de travailler sur une période unique. Dans ces différents cas, on aboutit à un domaine d'étude fini pour l'ensemble des variables temps-espace. Cela peut toutefois requérir l'introduction de traitements spécifiques aux frontières afin de préserver les conditions des solutions sur ces frontières, rendant transparent pour la solution le fait que le domaine d'intégration soit artificiellement limité. En pratique ces frontières absorbantes sont matérialisées par des potentiels imaginaires, ou par une prolongation dans le plan complexe de coordonnées réelles (« complex scaling »).

Numériquement, les dépendances temporelles seront décrites sur des bases grilles (représentations à variables discrètes, DVR) ou sur des bases finies (FBR) grâce à des correspondances analytiques, comme par exemple des transformations de Fourier. Paradoxalement, le concept d'échantillonnage sur des grilles de points a été à la fois beaucoup et peu utilisé pour intégrer des problèmes de mécanique quantique. Beaucoup, parce que de nombreux calculs font appel à

des grilles discrètes jusqu'à une sophistication poussée de l'optimisation de telles bases. Et en même temps plutôt peu lorsque l'on considère la variable temporelle t . Ceci provient sans doute de son statut particulier en mécanique quantique non relativiste, où elle est regardée comme un paramètre extérieur. En fait t dans l'équation de Schrodinger est à la fois un paramètre extérieur et une variable quantique qui répond au principe d'incertitude d'Heisenberg. C'est cette dualité, utilisée dans la théorie (t, t') qui constituera un fil conducteur de nos développements.

C'est dans ce contexte que se situent tous les éléments présentés dans cette thèse. Nous nous poserons la question de savoir dans quelle mesure il est possible d'obtenir des solutions numériques à l'équation de Schrödinger dans le cas où le hamiltonien, éventuellement non hermitien, dépend explicitement du temps. Cette question, loin d'être intégralement résolue, est reliée à de motivations très modernes. Les développements de l'étude de systèmes atomiques ou moléculaires soumis à une interaction avec un champ laser¹ intense fournit des cas d'étude très intéressants pour le théoricien. Une question encore plus intéressante est la problématique du contrôle par laser de l'état dynamique d'un système quantique. Connaissant l'état initial d'un système moléculaire, on cherche à déterminer quelle forme il faut donner à l'impulsion laser appliquée à la molécule, pour atteindre un état cible final bien déterminé. Il s'agit d'un problème inverse. Nous ne nous attaquerons pas directement à cette question mais il est indéniable qu'elle ne peut être résolue efficacement sans disposer d'algorithmes d'intégration performants pour l'équation de Schrödinger. Ce type d'exemple stimulera donc les recherches présentées dans ce travail de thèse, et même si les exemples choisis sont souvent abordés comme des modèles *ad hoc* pour tester numériquement les arguments méthodologiques, ils n'en restent pas moins proches des réalités expérimentales. Précisons au passage qu'aucune comparaison avec des résultats expérimentaux n'est fournie dans le présent travail.

Cette thèse est structurée en trois parties. La première partie s'attache à composer une revue de différents concepts et méthodes utilisés dans la littérature pour étudier la dynamique de paquets d'ondes. Un exemple est tout d'abord présenté, celui de l'ion moléculaire H_2^+ couplé avec un champ intense. Celui-ci nous servira de fil rouge en étant l'objet de calculs tout au long du manuscrit. Ce système est modélisé par un hamiltonien dipolaire semi-classique dont nous expliquons l'origine et les justifications. Un modèle très proche sera par ailleurs utilisé lors des calculs concernant la molécule diatomique Na_2 . Nous décrivons ensuite succinctement les particularités des diverses méthodes numériques utilisées dans la littérature pour intégrer l'équation de Schrödinger. Nous introduisons également le formalisme de Floquet et ses extensions les plus courantes. À l'origine, ce formalisme s'applique lorsque le hamiltonien est strictement périodique en temps mais des généralisations sont possibles. Pour terminer la première partie, nous proposons quelques explications sur les potentiels absorbants complexes qui permettent de maîtriser les conditions aux frontières dans un problème de propagation sur un domaine fini.

Les différents concepts présentés dans la première partie sont combinés pour construire un algorithme d'intégration global dans la deuxième partie. De nombreuses méthodes existent déjà pour propager des paquets d'ondes ; nous tenterons l'exploitation d'un schéma original proposé dans la référence [81] et intitulé « méthode de la trajectoire adiabatique contrainte » (en anglais : « constrained adiabatic trajectory method » qui forme l'acronyme CATM). La trajectoire dont il est question est celle suivie par la fonction d'onde dans l'espace des états. L'adjectif adiabatique indique que la fonction d'onde est entièrement déterminée par un état propre du hamiltonien de Floquet global, que nous définirons plus loin. Nous verrons ainsi qu'il est possible de remplacer

1. LASER : light amplification by stimulated emission of radiation (amplification de la lumière par émission stimulée de rayonnement)

l'intégration dynamique sur un intervalle de temps fini par la recherche d'un état propre appartenant à un espace de Hilbert qui inclut la dimension temporelle. Il s'agit d'un type un peu spécial d'adiabaticité, puisque le vecteur en question n'évolue pas dans l'espace de Hilbert standard mais permet d'obtenir à lui seul toute l'information sur l'évolution de la fonction d'onde dans cet espace. L'acronyme CATM qualifie enfin la trajectoire de « contrainte » car il est nécessaire d'apporter une contrainte sur les conditions aux frontières du domaine temporel pour que la dynamique soit effectivement adiabatique au sens que nous venons de définir. La contrainte sera apportée par un opérateur du type « potentiel absorbant complexe ». Le principal problème numérique étant la détermination d'un unique vecteur propre d'une grande matrice, nous faisons alors appel à la théorie des opérateurs d'onde de Bloch pour assurer ce travail. Afin de détailler ces arguments, la deuxième partie est structurée en chapitres courts qui explorent les facettes de la méthode en essayant de distinguer ses mérites et ses limites. Après une présentation générale de l'algorithme dans le cas simple où l'état initial est un état propre de la molécule libre, des tests sont menés sur des systèmes modèles à deux ou trois niveaux. Nous proposons alors des éléments de comparaison avec deux des techniques évoquées en première partie. Nous tentons d'améliorer la convergence par une procédure de type « sous-espaces de Krylov » et nous développons une généralisation de l'opérateur absorbant inhérent à l'algorithme pour le rendre efficace dans le cas d'une condition initiale quelconque. La compatibilité avec une représentation intermédiaire est testée ainsi que la possibilité de traiter un hamiltonien non nul aux frontières de l'intervalle de temps considéré. Enfin quelques calculs en série sur la photodissociation de l'ion moléculaire hydrogène par une impulsion laser achèvent cette partie.

Nous souhaitons également nous intéresser à des dynamiques comportant un fort caractère adiabatique au sens habituel, c'est-à-dire à des dynamiques qui sont principalement décrites par un seul état propre qui lui-même évolue au cours du temps. La perte de la propriété d'hermiticité (c'est le cas en présence de potentiels absorbants complexes) engendre à ce sujet d'importantes différences avec le cas hermitien. Nous pointerons quelques-unes de ces différences et proposerons quelques éléments de réflexion dans la troisième et dernière partie de cette thèse. En premier lieu, nous posons la question de l'interprétation de l'évolution des multiplicateurs adiabatiques qui sont les coefficients de la décomposition du vecteur d'état sur la base adiabatique biorthogonale. Le rôle des facteurs géométriques est étudié. Nous évoquons alors des inversions dynamiques d'états propres rendues possibles par la présence d'un point exceptionnel dans l'espace des paramètres du champ. Il s'agit d'une dégénérescence des valeurs propres complexes, associée à une coalescence des vecteurs propres, qui est à l'origine d'une structure spéciale pour les sous-espaces propres et qui permet d'envisager des schémas de contrôle originaux. Les phases géométriques seront le sujet d'un chapitre : deux expressions différentes apparaissent selon le type de projecteur utilisé pour les révéler. Nous étudierons leur compatibilité. Enfin nous revenons à des calculs numériques avec un dernier chapitre consacré à des tests de la validité de l'hypothèse adiabatique relative aux états propres de Floquet instantanés dans des systèmes diatomiques. Cette hypothèse adiabatique est utilisée dans la construction de schémas de contrôle de l'inversion de populations vibrationnelles. Ces schémas sont basés sur les points exceptionnels du hamiltonien de Floquet associé à la période optique du champ. Nous regardons l'influence des couplages non-adiabatiques sur de telles dynamiques.

Première partie

Méthodes pour l'intégration de
l'équation de Schrödinger

Chapitre 1

Hamiltonien pour la photodynamique moléculaire : exemple de H_2^+

La dynamique de molécules en interaction avec un champ électromagnétique constitue un problème intéressant. Pour cette application fondamentale de la physique quantique, la théorie des perturbations suffit lorsque le champ est considéré comme faible. En revanche lorsque l'intensité devient telle que les molécules initiales sont détruites par photo-fragmentation, une théorie perturbative n'est plus pertinente. Aujourd'hui les lasers sont de plus en plus utilisés en tant qu'outils capables d'agir sur les molécules avec de très fortes concentrations d'énergie. Comme le relate Posthumus dans la réf. [147], cette concentration d'énergie est réalisée à la fois dans l'espace par focalisation et dans le temps avec la construction d'impulsions très courtes. La question de savoir si un champ est intense ou non dépend du problème et du contexte. En pratique, pour la photodynamique moléculaire, un champ de l'ordre de $10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$ ou plus est qualifié d'intense. Il permet des interactions importantes entre états liés assez espacés dans le spectre. Une limite supérieure correspond à des champs l'emportant largement sur les champs internes aux molécules ; à partir de $10^{18} \text{ W.cm}^{-2}$, on parle de champs super-intenses. Expérimentalement, certains lasers peuvent produire des impulsions de durée de l'ordre de 5 – 20 fs et de très forte intensité. De plus les fréquences sont accordables en particulier grâce au développement de cristaux non linéaires. La mesure de la phase absolue devient également possible, phase qui prend d'autant plus d'importance que l'impulsion est courte.

La réf. [147] prend l'exemple d'un laser rouge/infrarouge de type titane-saphire ($\text{Ti :Al}_2\text{O}_3$) qui produit une impulsion de durée 100 fs et de 1 mJ d'énergie. La puissance correspondante vaut 10^{10} W . Une optique convergente avec une distance focale de l'ordre du mètre concentre le faisceau vers une région de surface approximative 10^{-4} cm^2 et cela induit une intensité locale d'environ $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$. De telles impulsions sont focalisées sur des jets de gaz moléculaire ou ionique dans le but d'étudier leur photodissociation ou leur photoionisation. Il est par ailleurs possible de mesurer le temps de vol des produits chargés entre l'impulsion et la détection et d'en déduire leur spectre d'énergie cinétique.

Du point de vue théorique, la modélisation de tels systèmes implique l'utilisation d'une théorie non-perturbative de l'interaction molécule-champ. Les fortes intensités autorisent une approximation classique pour la description du champ. Le nombre de photons présents est supposé très grand et peu affecté par l'interaction avec les molécules. Il est pertinent de traiter ce problème en résolvant l'équation de Schrödinger pour un hamiltonien semi-classique dont une forme simple est le hamiltonien dipolaire électrique.

Hamiltonien dipolaire électrique

Soit $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ la fonction d'onde d'un système moléculaire. L'évolution dynamique du système est régie par l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi. \quad (1.1)$$

\mathbf{R} représente l'ensemble des coordonnées des noyaux $\{\mathbf{R}_k\}$, $k = 1 \dots N_{\text{noy}}$. La masse du noyau k est M_k . \mathbf{r} représente l'ensemble des coordonnées des électrons $\{\mathbf{r}_i\}$, $i = 1 \dots N_{\text{él}}$. Chacun a pour masse m . Dans le système de charges, suivant par exemple la réf. [37], nous supposons que les particules sont suffisamment proches les unes des autres pour que l'interaction de Coulomb soit une bonne approximation des interactions réelles. Le champ est considéré comme un paramètre extérieur classique qui n'est pas influencé par la molécule. Le couplage radiatif entre particules et champ extérieur est exprimé suivant Göppert-Mayer dans la jauge dite "jauge longueur" [60] et dans l'approximation dipolaire. Ainsi seul le champ électrique intervient. Cette représentation a l'avantage d'être simple et le hamiltonien moléculaire représente bien la somme de l'énergie cinétique et potentielle des particules. L'approximation dipolaire (approximation des grandes longueurs d'onde) suppose que l'extension spatiale du système est petite devant la longueur caractéristique des variations spatiales du champ extérieur, ce qui permet d'effectuer un développement limité au premier ordre en distance pour les potentiels extérieurs autour de la position de la molécule. L'interaction dipolaire magnétique et l'interaction quadripolaire sont d'ordre 2 en distance et ne sont pas prises en compte ici. Dans le cadre de ces hypothèses, le hamiltonien semi-classique pour une molécule neutre couplée avec un champ s'écrit [37, 13] :

$$H = T_N + T_e + V_{NN}(\mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \vec{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot \vec{E}(t). \quad (1.2)$$

Les sommes s'étendant de 1 au nombre de particules, les différents termes de l'équation ci-dessus sont :

- l'énergie cinétique des noyaux,

$$T_N = \sum_k -\frac{\hbar^2}{2M_k} \nabla_{\mathbf{R}_k}^2 ; \quad (1.3)$$

- l'énergie cinétique des électrons,

$$T_e = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 ; \quad (1.4)$$

- l'énergie potentielle de répulsion coulombienne entre les noyaux, Z_k étant le nombre de charges élémentaires $+e$ du noyau k ,

$$V_{NN} = \sum_k \sum_{l < k} \frac{Z_k Z_l e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} ; \quad (1.5)$$

- la répulsion coulombienne entre les électrons

$$V_{ee} = \sum_i \sum_{j < i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} ; \quad (1.6)$$

– l’attraction coulombienne entre les électrons et les protons

$$V_{eN} = \sum_i \sum_k -\frac{Z_k e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|}; \quad (1.7)$$

– l’interaction entre molécule et champ électrique $E(t)$ par l’intermédiaire du moment dipolaire

$$\vec{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\sum_i e \mathbf{r}_i + \sum_k Z_k e \mathbf{R}_k. \quad (1.8)$$

Dans le cas d’un ion, des termes supplémentaires sont ajoutés à l’hamiltonien de l’éq. (1.2). Ceux-ci correspondent à l’interaction d’une particule fictive de masse $M_{\text{tot}} = N_{\text{él}}m + \sum_k^{N_{\text{noyaux}}} M_k$ et de charge $Q_{\text{tot}} = e(N_{\text{noy}} - N_{\text{él}})$, située au centre de masse de la molécule $\mathbf{R}_{\text{tot}} = 1/M_{\text{tot}}(m \sum_i \mathbf{r}_i + \sum_k M_k \mathbf{R}_k)$ (moment $\mathbf{P}_{\text{tot}} = \sum_i -i\hbar \nabla_{\mathbf{r}_i} + \sum_k -i\hbar \nabla_{\mathbf{R}_k}$) avec le potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{R}_{\text{tot}}, t)$:

$$H_{\text{ion}} = H - \frac{Q_{\text{tot}}}{M_{\text{tot}}} \mathbf{P}_{\text{tot}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{R}_{\text{tot}}, t) + \frac{Q_{\text{tot}}^2}{2M_{\text{tot}}} \mathbf{A}^2(\mathbf{R}_{\text{tot}}, t). \quad (1.9)$$

Nous ne prendrons pas en compte cette interaction d’ensemble en négligeant les deux termes supplémentaires. Cela revient à considérer le centre de masse de l’ion comme fixe [37].

Approximation adiabatique électrons-noyaux

Nous nous intéressons au mouvement nucléaire interne. Pour cela, considérons la base complète des états propres électroniques définis par

$$[T_e + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \xi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \epsilon_i(\mathbf{R}) \xi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.10)$$

Si l’on développe la fonction d’onde du système moléculaire sur cette base selon l’équation

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_i \chi_i(\mathbf{R}, t) \xi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (1.11)$$

alors l’équation de Schrödinger (1.1), une fois projetée sur l’un des états électroniques ξ_j , prend la forme d’un système d’équations couplées :

$$\begin{aligned} [T_N + V_{NN} + \epsilon_j(\mathbf{R})] \chi_j(\mathbf{R}, t) &- \sum_i \vec{\mu}_{ji}(\mathbf{R}) \cdot \vec{E}(t) \chi_i(\mathbf{R}, t) \\ &+ \sum_i (A_{ji}(\mathbf{R}) + B_{ji}(\mathbf{R})) \chi_i(\mathbf{R}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_j(\mathbf{R}, t) \end{aligned} \quad (1.12)$$

avec

$$\vec{\mu}_{ji}(\mathbf{R}) = \langle \xi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \vec{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \xi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} \quad (1.13)$$

$$A_{ji}(\mathbf{R}) = \sum_k -\frac{\hbar^2}{2M_k} \langle \xi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}_k} | \xi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{R}_k} \quad (1.14)$$

$$B_{ji}(\mathbf{R}) = \sum_k -\frac{\hbar^2}{2M_k} \langle \xi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}_k}^2 | \xi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}}. \quad (1.15)$$

Ici une possibilité de simplification réside dans l’approximation adiabatique pour la séparation du noyau et des électrons, dite approximation de Born-Oppenheimer en l’absence de champ.

Celle-ci consiste à séparer mouvement nucléaire et mouvement électronique (de deux ordre de grandeur plus rapide en raison de la différence de masse) en négligeant les termes de couplage entre différentes fonctions nucléaires χ_i :

$$A_{ji} \simeq 0 \text{ et } B_{ji} \simeq 0. \quad (1.16)$$

Dans le cas présent, nous appliquerons la même approximation pour des raisons différentes. En effet nous sommes en présence d'un champ qui couple très fortement les fonctions d'onde nucléaires entre elles *via* les termes dominants $\vec{\mu}_{ji}(\mathbf{R}) \cdot \vec{E}(t)$.

Cas de l'ion H_2^+

Nous traiterons à plusieurs reprises un cas d'étude pour tester les principes de la méthode développée dans ce travail de thèse. Celui-ci est choisi pour sa simplicité : l'ion moléculaire H_2^+ . Il est étudié depuis longtemps par les théoriciens comme système modèle pour la photodissociation [45, 33]. H_2^+ est la molécule la plus simple, composée de deux protons et d'un électron. D'autres systèmes coulombiens à trois corps tels l'atome d'hélium ou l'ion H^- ne manifestent pas la même complexité : en effet dans le cas de H_2^+ , deux échelles de temps cohabitent, la femtoseconde (10^{-15} s) pour la vibration des noyaux et l'attoseconde (10^{-18} s) pour le mouvement rapide des électrons. Expérimentalement, l'ion H_2^+ est aujourd'hui produit par la photoionisation de jets de molécules H_2 [54] ou directement par une source ionique utilisant la résonance cyclotron de l'électron [24]. L'ionisation de H_2 en champ intense peuple principalement les niveaux les vibrationnels les plus bas de H_2^+ tandis que les ions produits directement sont caractérisés par des distributions d'états plus larges. Dans le milieu interstellaire, une voie importante de formation de H_2^+ est l'ionisation de H_2 dans les nuages moléculaires en interaction avec les rayons cosmiques. L'ion intervient alors dans de nombreuses réactions [137].

En présence d'un champ laser intense polarisé linéairement, on distingue deux possibilités de fragmentations, la dissociation :



et l'explosion coulombienne



Divers phénomènes physiques associés sont identifiables. Les revues de Giusti-Suzor *et al* et de Posthumus [59, 147] en expliquent plusieurs en détail. Le phénomène de "ionisation améliorée par résonance de charge" (*charge resonance enhanced ionization*) correspond à une augmentation significative de l'ionisation pour une distance internucléaire plus grande que la distance d'équilibre (entre 5 et 10 u.a.) [190]. La "dissociation au-dessus du seuil" (*above threshold dissociation*) correspond au cas où le paquet d'ondes absorbe plus de photons que le minimum nécessaire pour atteindre le seuil énergétique de dissociation [57, 76]. Un "abaissement de liaison" (*bond softening*) peut être ressenti par le paquet d'ondes nucléaire en raison du champ [32]. Le "piégeage vibrationnel" (*vibrational trapping*) désigne un ralentissement de la dissociation qui apparaît dans certaines fenêtres de paramètres du champ [58]. Une partie du paquet d'ondes se trouve piégée temporairement dans la zone d'interaction. Ce phénomène de stabilisation est aussi qualifié de "renforcement de liaison" (*bond hardening*). Dans le domaine infrarouge, une "extinction dynamique de la dissociation" (*dynamical dissociation quenching*) est possible : en raisonnant avec les courbes de potentiel instantanées déformées par le champ au rythme des oscillations électriques, dans certaines configurations une synchronisation entre le mouvement du paquet d'ondes et les variations du potentiel limite la dissociation [36]. Ces phénomènes liés à la dissociation font intervenir principalement les ions dont l'axe internucléaire est aligné avec

l'axe de polarisation du laser. En effet le moment dipolaire de transition entre les deux premiers états électroniques est parallèle à l'axe internucléaire. Les produits de dissociation seront donc globalement alignés selon l'axe de polarisation du laser. L'accord quantitatif entre expérience et théorie est rarement atteint mais les phénomènes d'abaissement de liaison, de piégeage vibrationnel et l'alignement induit par laser sont tous confirmés expérimentalement [147]. La photodynamique de H_2^+ constitue également un terrain d'essai pour l'élaboration de nouvelles stratégies de contrôle. Par exemple l'ion manifeste en champ intense des résonances de durée de vie finie issues des niveaux vibrationnels qui peuvent se rejoindre dans le plan complexe pour certaines valeurs de longueur d'onde et d'intensité et coalescer en un "point exceptionnel" (λ_{EP}, I_{EP}) [100]. Une impulsion dont l'intensité et la longueur d'onde parcourent dans l'espace des paramètres (λ, I) un chemin entourant le point exceptionnel peut donner lieu à une inversion de population contrôlée entre niveaux vibrationnels de la molécule libre.

Dans tous nos calculs concernant H_2^+ , nous supposons que l'axe internucléaire est aligné avec l'axe de polarisation du laser. La lente rotation des noyaux est négligée, approximation raisonnable sur une échelle de temps de l'ordre de la femtoseconde. La distance internucléaire entre les deux protons désignée par R est la coordonnée quantique qui permet de rendre compte du phénomène de photodissociation. La faible dimensionnalité du modèle permettra des calculs numériques très rapides, argument de taille dans le cadre de recherches méthodologiques nécessitant de nombreux essais et tests. Écrivons donc maintenant le hamiltonien pour H_2^+ en champ intense dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Nous nous limiterons aux deux premiers états électroniques : avec les fréquences que nous choisirons, l'état liant étiqueté ${}^2\Sigma_g^+$ est fortement couplé avec le premier état excité anti-liant ${}^2\Sigma_u^+$, beaucoup moins avec les autres états.¹ Les courbes de potentiel correspondantes $\epsilon_g(R)$ et $\epsilon_u(R)$ sont représentées sur la fig. 1.1. Nous utilisons la réf. [33] qui définit des fonctions ajustées à partir des données numériques issues des travaux de Bates [21, 20] :

$$\epsilon_g(R) = D_0 \left(e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)} \right) \quad (1.19a)$$

$$\epsilon_u(R) = D_0 \left(e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2t_1 e^{-\alpha(R-R_0)} \right) \quad (1.19b)$$

avec $D_0 = 2.79$ eV = 0.1025 u.a., $R_0 = 2$ u.a., $\alpha = 0.72$ u.a., $t_1 = -1.11$. La fonction d'onde prend la forme

$$\Psi(r, R, t) = \chi_g(R, t) {}^2\Sigma_g^+(r, R) + \chi_u(R, t) {}^2\Sigma_u^+(r, R) \quad (1.20)$$

où les termes spectroscopiques ${}^2\Sigma_{g/u}^+$ désignent symboliquement les fonctions d'onde électroniques. Le moment dipolaire de transition qui se comporte comme $R/2$ pour les grandes distances internucléaires est ajusté sur le domaine [0 ua, 12 ua] par la fonction

$$\mu(R) = \mu_0 + \frac{\mu'_0}{\alpha x} (1 - e^{-\alpha x (R-R_0)}) \quad (1.21)$$

avec $\mu_0 = 1.07$ u.a., $\mu'_0 = 0.396$ u.a., $x = -0.055$. Cette fonction est représentée sur la fig. 1.2. D'autres données plus précises sont disponibles dans la littérature mais ne sont pas nécessaires ici. En effet dans le présent travail nous ne chercherons pas à comparer nos résultats très fragmentaires à l'expérience puisque l'objectif principal consiste à tester les propriétés de méthodes de calcul.

1. Traduction des termes spectroscopiques des états retenus ${}^2\Sigma_{g/u}^+$: Σ car le nombre quantique associé à la projection sur l'axe internucléaire du moment cinétique orbital vaut 0; le 2 représente la multiplicité de spin $(2S+1)$; le + signifie que l'état est symétrique par rapport à un plan contenant l'axe internucléaire; le g (gerade) indique une symétrie par échange des noyaux (le u pour ungerade correspond à l'antisymétrie).

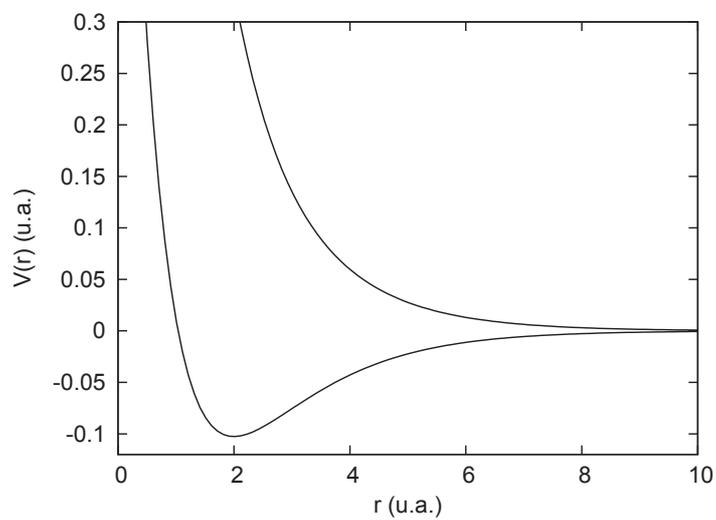


FIGURE 1.1 – Courbes de potentiel de Born-Oppenheimer pour les deux premiers états électroniques de H_2^+ , d'après [33, 21].

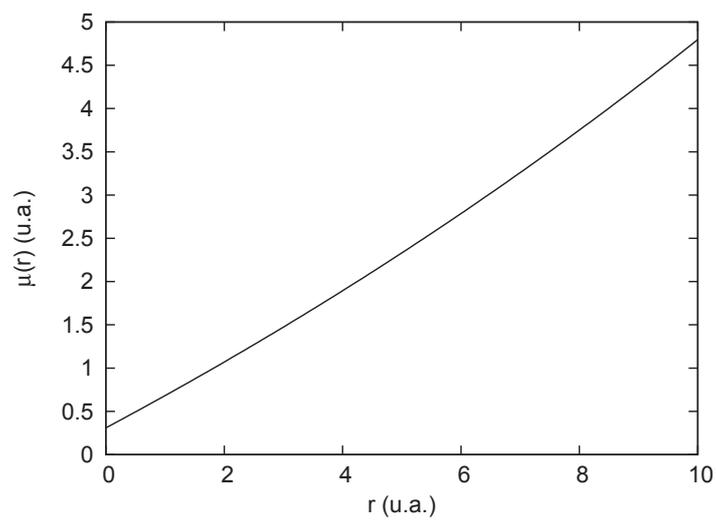


FIGURE 1.2 – Moment dipolaire couplant les deux premiers niveaux électroniques de H_2^+ , d'après [33, 20].

L'équation de Schrödinger s'écrit

$$\left(T_N + \epsilon_g(R) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \chi_g(R, t) = \vec{\mu}_{gu}(R) \cdot \vec{E}(t) \chi_u(R, t) \quad (1.22a)$$

$$\left(T_N + \epsilon_u(R) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \chi_u(R, t) = \vec{\mu}_{ug}(R) \cdot \vec{E}(t) \chi_g(R, t) \quad (1.22b)$$

Les deux fonctions d'onde nucléaires χ_g et χ_u sont réunies dans un vecteur dont le premier indice s repère la courbe de potentiel électronique associée g ou u

$$\Psi(s, R, t) \rightarrow \begin{pmatrix} \chi_g(R, t) \\ \chi_u(R, t) \end{pmatrix} \quad (1.23)$$

Dans les calculs illustratifs, lorsqu'il sera question de ce modèle pour H_2^+ , la fonction d'onde appelée Ψ sera celle-ci. Matriciellement,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(s, R, t) = \left[T_N + \begin{pmatrix} \epsilon_g & -\vec{\mu}_{gu} \cdot \vec{E}(t) \\ -\vec{\mu}_{ug} \cdot \vec{E}(t) & \epsilon_u \end{pmatrix} \right] \Psi(s, R, t) \quad (1.24)$$

Notons qu'en travaillant en champ sinusoïdal continu et avec un autre choix de jauge ("radiation field jauge") le terme principal de couplage prend la forme

$$\vec{\mu}_{gu}(R) \cdot \vec{A}(t) \left(\frac{\epsilon_g(R) - \epsilon_u(R)}{\hbar\omega} \right) \quad (1.25)$$

où ω est la fréquence angulaire et \vec{A} le potentiel vecteur. Cette écriture a l'avantage que le couplage tende vers zéro pour les grandes distances internucléaires. Le détail de la transformation et de la correspondance est expliqué dans les réf. [3, 114]

La simplicité de ce modèle ne permet pas de rendre compte de l'ionisation ou de l'explosion coulombienne qui surviennent en champ intense ($\gtrsim 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$). Signalons que d'autres modélisations plus sophistiquées sont souvent utilisées, qui vont au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer. Citons par exemple un modèle effectif à deux fois une dimension qui rend compte à la fois de la dissociation et de l'ionisation [52]. Citons également un modèle à trois dimensions qui utilise en plus de la distance internucléaire R deux coordonnées cylindriques pour l'électron, ce qui est suffisant en raison de la symétrie cylindrique du problème. Celui-ci est en excellent accord avec l'expérience à travers l'étude des spectres de photoionisation et de photodissociation, cf. réf. [67].

Chapitre 2

Méthodes de propagation de paquets d'ondes

Dans ce chapitre, les techniques d'intégration de l'équation de Schrödinger sont passées en revue. Cela relève quasiment de l'histoire du calcul numérique appliqué et établir un classement en catégories des diverses méthodes n'est pas facile. Nous avons simplement résumé ici les approches numériques ayant été utilisées pour des applications de dynamique quantique (propagation d'une fonction d'onde) sans détailler les importants résultats physiques qu'elles ont toutes contribué à apporter. Évidemment une telle déconnexion entre méthode et applications ne reflète pas le fait que, bien souvent, c'est le problème physique qui stimule l'optimisation de telle ou telle technique de propagation.

La propagation de paquets d'ondes peut faire appel à des méthodes de résolution standard développées pour la résolution numérique d'équations différentielles et qui n'ont pas été spécifiquement écrites pour résoudre l'équation de Schrödinger. Pour chaque technique exposée dans le paragraphe 2.2, l'une des premières références indiquées explique la méthode et les autres illustrent une application de celle-ci à la dynamique quantique, avec éventuellement la transcription d'un argument donné par les auteurs qui indique les avantages ou inconvénients attachés à la méthode. Les techniques destinées dès le départ à résoudre l'équation de Schrödinger sont plutôt rares et trouvent la plupart du temps leur origine dans un travail mathématique antérieur. Le travail des physiciens a donc bien souvent consisté à prendre l'initiative d'appliquer des techniques préexistantes à leur problème de mécanique quantique. Bien que n'étant pas spécifiquement adaptées à l'équation de Schrödinger, de nombreuses méthodes se révèlent efficaces et la combinaison de plusieurs arguments techniques permet d'avancer, de rendre possibles des calculs auparavant inaccessibles. De nombreuses optimisations ont tout de même été proposées dans le but précis de rendre plus efficace l'intégration de l'équation de Schrödinger. Enfin il est à souhaiter que les méthodes développées pour la mécanique quantique reflètent les caractéristiques fondamentales de cette théorie, en particulier la non-localité, les relations de commutations entre opérateurs conjugués. Ces propriétés sont présentes intrinsèquement dans les méthodes pseudo-spectrales via la représentation approchée des fonctions d'onde sur une base de fonctions des coordonnées, en correspondance directe avec une base réciproque de fonctions des moments conjugués.

Les éléments de ce chapitre sont présentés plus en détail dans de nombreux articles de revue qui traitent des méthodes de propagation de paquets d'ondes, dont certains datent de quelques années. Citons par exemple les articles de Kosloff [88] et de Balakrishnan *et al* [17]. Ces travaux doivent bien sûr être actualisés et complétés de travaux plus récents, en particulier il faut y ajouter tout ce qui concerne la performante méthode "multiconfiguration time-dependent Har-

tree" (MCTDH) [22, 184, 122]. Plusieurs auteurs ont proposé des comparaisons entre différentes méthodes sur un exemple donné, ce qui permet parfois d'extraire quelques recommandations [104, 85, 172].

2.1 Schéma général de propagation

Nous cherchons à résoudre numériquement l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = H(x, t) \Psi(x, t) \quad (2.1)$$

avec une condition initiale $\Psi(x, t_0)$ (ici nous n'écrivons qu'une dimension x pour simplifier l'exposé). La solution formelle s'écrit sous la forme

$$\Psi(t) = U(t, t_0) \Psi(t_0) \quad (2.2)$$

ou $U(t, t_0)$ est l'opérateur d'évolution de t_0 à t . De façon générale, la fonction d'onde est représentée numériquement par un vecteur de dimension N dont chaque composante dépend du temps,

$$\Psi \rightarrow \begin{bmatrix} \psi_1(t) \\ \psi_2(t) \\ \vdots \\ \psi_i(t) \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

tandis que l'opérateur hamiltonien est représenté par une matrice de dimension $N \times N$

$$H \rightarrow \begin{bmatrix} H_{11}(t) & H_{12}(t) & \dots \\ H_{21}(t) & H_{22}(t) & \\ \vdots & & \ddots \end{bmatrix}. \quad (2.4)$$

La dimension globale de la base dépend du nombre de degrés de liberté et du choix des fonctions de base. Le choix crucial des coordonnées, de la base et de la discrétisation participe grandement à l'amélioration des performances. Une possibilité est l'utilisation d'une base grille DVR (*discrete variable representation*) de fonctions orthogonales $g_n(x_i)$ telle que

$$\Psi(x_j) = \sum_{n=1}^N \psi_n g_n(x_j) \quad (2.5)$$

pour une série de points discrets x_j attachés à une quadrature de Gauss ou une quadrature périodique. Ceci est qualifié de représentation pseudo-spectrale. La résolution du problème de la représentation de la fonction d'onde Ψ et celui du calcul de $H\Psi$ dans la base retenue constitue un préliminaire à la propagation : l'appendice B fournit quelques explications sur les bases grille DVR et la correspondance avec les bases FBR (*finite basis representation*) par l'intermédiaire de règles de quadrature. Cette appendice explique notamment le cas particulier du schéma de Fourier (*Fourier grid hamiltonian method*) pour le calcul de l'action de l'opérateur cinétique qui permet la diagonalisation de l'opérateur hamiltonien ou la propagation de paquets d'ondes [116, 49, 50, 86]. En résumé, des passages astucieux de l'espace des coordonnées à l'espace des moments conjugués rendent l'opération de multiplication $H\Psi$ plus aisée car les potentiels ont une

représentation locale (quasi-diagonale) dans les bases DVR, tandis que les opérateurs cinétiques possèdent des représentations locales dans les bases FBR :

$$\begin{aligned}\Psi(k, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, t) e^{-ikx} dx = TF_x[\Psi(x, t)], \\ \Psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(k, t) e^{ikx} dk = TF_x^{-1}[\Psi(k, t)], \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(k, t) (ik)^2 e^{ikx} dk = TF_x^{-1}[-k^2 \Psi(k, t)].\end{aligned}\quad (2.6)$$

Un tel schéma est transposable numériquement en utilisant un algorithme de transformée de Fourier rapide (FFT) pour passer d'un espace à l'autre (cf. annexe C). Il est utilisé sur les coordonnées d'espace en général, dans le cadre de nos travaux nous l'utiliserons par la suite sur la coordonnée temporelle.

Dans le cas où le hamiltonien est indépendant du temps, $H(t) = H$, l'opérateur d'évolution qui assure le passage de la fonction d'onde d'un instant discret $\Psi^n = \Psi(t_n)$ à un instant ultérieur $\Psi^{n+1} = \Psi(t_{n+1}) = \Psi(t_n + \Delta t)$ s'exprime comme une exponentielle du hamiltonien :

$$U(t_{n+1}, t_n) = e^{-iH\Delta t/\hbar}.\quad (2.7)$$

Le travail consistera donc à calculer cette exponentielle ou une approximation de son action sur la fonction d'onde. Dans le cas où le hamiltonien dépend explicitement du temps, $H(t)$, l'opérateur d'évolution ne s'écrit plus rigoureusement sous cette forme. Il admet un développement en puissances de H dit de Dyson :

$$U(t_{n+1}, t_n) = 1 + \sum_{m=1}^{\infty} U^{(m)}(t_{n+1}, t_n)\quad (2.8)$$

avec

$$U^{(m)}(t_{n+1}, t_n) = \frac{1}{(i\hbar)^m} \int_{t_n}^{t_{n+1}} d\tau_1 \int_{t_n}^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_{t_n}^{\tau_{m-1}} d\tau_m H(\tau_1) H(\tau_2) \dots H(\tau_m).\quad (2.9)$$

Il est aussi possible cependant d'utiliser un développement de Magnus qui fournit une expression exponentielle pour l'opérateur d'évolution [111, 28], et c'est alors l'argument de l'exponentielle qui est exprimée en série :

$$U(t_{n+1}, t_n) = \exp\left(\sum_{k=1}^{\infty} A_k(t_{n+1}, t_n)\right)\quad (2.10)$$

où les matrices A_k impliquent des intégrales des commutateurs à des instants différents de $H(t)$. Les premiers termes sont

$$\begin{aligned}A_1(t_{n+1}, t_n) &= -\frac{i}{\hbar} \int_{t_n}^{t_{n+1}} H(\tau_1) d\tau_1, \\ A_2(t_{n+1}, t_n) &= -\frac{1}{2} \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_n}^{t_{n+1}} \int_{t_n}^{\tau_1} [H(\tau_1), H(\tau_2)] d\tau_1 d\tau_2, \\ A_3(t_{n+1}, t_n) &= -\frac{1}{6} \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_{t_n}^{t_{n+1}} \int_{t_n}^{\tau_1} \int_{t_n}^{\tau_2} \{ [H(\tau_1), [H(\tau_2), H(\tau_3)]] \\ &\quad + [H(\tau_3), [H(\tau_2), H(\tau_1)]] \} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3.\end{aligned}$$

Si H peut être décomposé en série de Taylor autour du point milieu de l'intervalle $[t_n, t_{n+1}]$, alors la troncature de la série de Magnus à un ordre $(2s - 2)$ ou $(2s - 1)$ approxime la série avec une erreur de l'ordre de $(\Delta t)^{2s+1}$, ce qui peut servir de base à un intégrateur numérique [28].

Dans la pratique, la très grande majorité des propagateurs se contentent d'utiliser un développement au premier ordre avec des intervalles de largeur Δt très petite, ce qui revient à supposer que le hamiltonien est constant par morceaux sur chacun de ces intervalles :

$$U(t_{n+1}, t_n) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}H\left(t_n + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t\right) + O(\Delta t^3). \quad (2.11)$$

Le paragraphe 2.2 s'attache à lister les différentes techniques permettant d'intégrer cette équation numériquement. Dans certains cas, un développement de Magnus plus avancé est utilisé pour raffiner l'intégration et permettre le choix d'un pas de temps plus grand, cependant un tel schéma n'est praticable que si les couplages possèdent des dépendances en temps et aux coordonnées séparées [85].

Approximation des ondes tournantes

Ouvrons ici une petite parenthèse pour parler de l'approximation des ondes tournantes. Dans le cas d'un problème avec interactions molécule-champ, cette approximation (*Rotating Wave Approximation*) [169] est une piste souvent suivie pour simplifier la dépendance temporelle. On utilise un changement de représentation associé à une approximation consistant à négliger des termes oscillant rapidement. De cette façon, la dépendance temporelle à traiter n'est plus que celle de l'enveloppe du champ, les oscillations rapides de la porteuse sont simplifiées par une représentation astucieuse et il devient possible de choisir un pas de temps plus large pour l'intégration numérique. À titre d'exemple, considérons un système à deux niveaux couplés par un champ oscillant rapidement à la pulsation ω avec une enveloppe variant lentement $f(t)$,

$$H(t) = \begin{pmatrix} h_{11}(t) & f(t) \cos(\omega t + \phi) \\ f(t) \cos(\omega t + \phi) & h_{22}(t) \end{pmatrix}. \quad (2.12)$$

Nous faisons subir à la fonction d'onde la transformation

$$\tilde{\Psi} = W^{-1}\Psi \quad (2.13)$$

où

$$W = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-i\omega t} \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

Cela donne l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial t} = \begin{pmatrix} h_{11}(t) & f(t) \cos(\omega t + \phi) e^{-i\omega t} \\ f(t) \cos(\omega t + \phi) e^{i\omega t} & h_{22}(t) - \hbar\omega \end{pmatrix} \tilde{\Psi}. \quad (2.15)$$

Les termes hors diagonale sont ensuite écrits $\cos(\omega t + \phi) e^{\pm i\omega t} = \frac{1}{2}(e^{\mp i\phi} + e^{\pm i2\omega t \pm i\phi})$ et l'approximation RWA consiste à négliger les termes oscillant aux fréquences doubles $e^{\pm i2\omega t \pm i\phi}$ pour obtenir le hamiltonien suivant qui régit l'évolution de la fonction d'onde $\tilde{\Psi}(t)$,

$$H_{RWA}(t) = \begin{pmatrix} h_{11}(t) & \frac{1}{2}f(t)e^{i\phi} \\ \frac{1}{2}f(t)e^{-i\phi} & h_{22}(t) - \hbar\omega \end{pmatrix}. \quad (2.16)$$

En déplaçant le zéro de l'énergie $h_{11} \rightarrow 0$ et en posant $\hbar\Delta = h_{22} - h_{11} - \hbar\omega$ (Δ est le "detuning" : désaccord) et $\hbar\Omega = \frac{1}{2}f(t)e^{i\phi}$ (Ω est la fréquence de Rabi), on écrit l'équation de Schrödinger sous la forme

$$i\frac{\partial\tilde{\Psi}}{\partial t} = \begin{pmatrix} 0 & \Omega \\ \bar{\Omega} & \Delta \end{pmatrix} \tilde{\Psi}. \quad (2.17)$$

Dans le hamiltonien de départ, si les termes $h_{ii}(t)$ et $f(t)\cos(\omega t)$ sont matriciels, alors la transformation doit s'entendre avec une matrice $W = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & e^{-i\omega t}I \end{pmatrix}$ où I est l'identité. Si plusieurs fréquences ou plus de deux niveaux sont présents, la transformation à appliquer se complique et il peut persister des termes oscillants difficiles à simplifier.

Nous utiliserons cette approximation dans des calculs effectués plus loin qui illustrent les principes de fonctionnement de la méthode CATM, cf. chapitre 6. Cependant les erreurs systématiques engendrées par l'approximation RWA ne sont pas toujours acceptables, comme l'explique la référence [85]. L'erreur augmente lorsque la fréquence diminue ou lorsque l'amplitude, la pente ou la largeur de l'enveloppe augmentent. Dans de nombreux cas, l'utilisation d'un intégrateur prenant en compte l'intégralité de la dépendance temporelle reste donc indispensable.

2.2 Revue des méthodes de propagation de paquets d'ondes

Crank-Nicolson

Le schéma de Crank-Nicolson [38] a été utilisé en dynamique quantique par Mc Cullough [118] et l'est toujours dans des travaux récents [67]. Ce schéma stable et qui conserve la norme repose sur le développement suivant :

$$e^{iH(t_n + \frac{\Delta t}{2})\Delta t/(2\hbar)}\Psi^{n+1} \simeq \Psi\left(t_n + \frac{\Delta t}{2}\right) \simeq e^{-iH(t_n + \frac{\Delta t}{2})\Delta t/(2\hbar)}\Psi^n. \quad (2.18)$$

En développant les exponentielles des membres de gauche et droite et en isolant Ψ_{n+1} , on obtient

$$\Psi^{n+1} = \left(1 + \frac{i}{2\hbar}H\left(t_n + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t\right)^{-1} \left(1 - \frac{i}{2\hbar}H\left(t_n + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t\right) \Psi^n \quad (2.19)$$

ce qui nécessite une inversion matricielle numériquement coûteuse.

Différentielle du second ordre

Le schéma différentiel du second ordre (SOD) a été introduit par Harmuth [66, 9] et reste utilisé du fait de sa grande simplicité. La dérivée temporelle dans l'équation (2.1) peut être approximée par une différence finie symétrique :

$$i\hbar\frac{\Psi^{n+1} - \Psi^{n-1}}{2\Delta t} + O(\Delta t^3) = H(t_n)\Psi^n \quad (2.20)$$

soit

$$\Psi^{n+1} = \Psi^{n-1} - (2i\Delta t/\hbar)H(t_n)\Psi^n + O(\Delta t^3). \quad (2.21)$$

Ce schéma à trois points nécessite une initialisation par un schéma à deux points pour le premier pas. Il est conditionnellement stable. Le pas de temps doit absolument être inférieur à \hbar/E_m où E_m est la valeur d'énergie maximum présente dans le problème. En pratique on pourra fixer un pas environ cinq fois plus petit. Une erreur de l'ordre de $(\Delta t E_m)^3/3\hbar^3$ s'accumule à chaque pas.

La méthode est très simple à implémenter, conserve la norme et l'énergie. Cependant SOD n'est pas compatible avec un hamiltonien non hermitien. D'éventuels potentiels complexes absorbants devront donc être traités d'une autre façon, en parallèle. Sur la même idée, des schémas à plus de trois points ont aussi été exploités (*multistep differencing scheme*) [175].

Runge-Kutta partitionnée (intégration géométrique standard)

En considérant l'équation de Schrödinger comme un système ordinaire d'équations différentielles, on peut utiliser la famille des méthodes de Runge-Kutta [153, 92] avec partition (*Partitioned Runge-Kutta*). Si le hamiltonien est indépendant du temps, il est possible de séparer la fonction d'onde en partie réelle et partie imaginaire et de transposer un schéma d'intégration usuellement adapté à la mécanique classique sur un problème de propagation de paquet d'ondes [61]. En introduisant les deux vecteurs $\mathbf{p}(t) = \sqrt{2\hbar} \text{Im}(\Psi(t))$ et $\mathbf{q}(t) = \sqrt{2\hbar} \text{Re}(\Psi(t))$, des équations de Hamilton classiques sont dérivées et peuvent être intégrées selon l'algorithme qui suit pour passer d'un instant t_n à l'instant t_{n+1} :

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_{n,0} &= \mathbf{q}_n, \\ \mathbf{P}_{n,1} &= \mathbf{p}_n, \\ \text{pour } i &= 1, \dots, s \\ \mathbf{Q}_{n,i} &= \mathbf{Q}_{n,i-1} + \frac{\Delta t B_i}{\hbar} H \mathbf{P}_{n,i}, \\ \mathbf{P}_{n,i+1} &= \mathbf{P}_{n,i} - \frac{\Delta t b_i}{\hbar} H \mathbf{Q}_{n,i}, \end{aligned} \tag{2.22}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_{n+1} &= \mathbf{Q}_{n,s} \\ \mathbf{p}_{n+1} &= \mathbf{P}_{n,s+1} \end{aligned} \tag{2.23}$$

Le nombre d'étapes s et la donnée des tableaux b_i et B_i sont spécifiques à chaque méthode particulière et cela définit son ordre de précision. Dans le cas d'un hamiltonien dépendant explicitement du temps il est nécessaire d'ajouter deux variables additionnelles pour appliquer un tel schéma [158]. De tels propagateurs s'avèrent efficaces, peu coûteux en termes de mémoire (deux vecteurs réels \mathbf{p} et \mathbf{q}) et assez indépendants de la forme du hamiltonien [85].

Schéma prédicteur-correcteur

Parmi les techniques standard d'intégration de systèmes différentiels, les schémas de type prédicteur-correcteur consistent à calculer une première approximation (prédicteur) de Ψ^{n+1} à partir de Ψ^n , à évaluer l'erreur commise puis à calculer une nouvelle approximation plus précise de Ψ^{n+1} par d'autres moyens (correcteur). Citons parmi les schémas de type prédicteur-correcteur l'algorithme de Shampine-Gordon [165], à pas variable et d'ordre variable à chaque pas. L'ajustement du pas et de l'ordre du correcteur est réalisé en fonction de l'estimation de l'erreur par le prédicteur. Ce schéma a par exemple été utilisé récemment pour des études d'interférences au cours de collisions atomiques et moléculaire [170, 171].

Opérateur fractionné

La famille des méthodes de type "opérateurs fractionnés" (*Split operator*) [49, 50] est efficace en association avec une base grille et une procédure de FFT pour passer de l'espace direct à l'espace réciproque. La réf. [172] est un exemple de travail récent d'utilisation de cette technique.

L'idée de base est la formule de Zassenhaus qui exprime l'exponentielle d'une somme de matrices $X + Y$ de la façon suivante [183] :

$$e^{t(X+Y)} = e^{tX} e^{tY} e^{-\frac{t^2}{2}[X,Y]} e^{\frac{t^3}{6}(2[Y,[X,Y]]+[X,[X,Y]])} \dots \quad (2.24)$$

En appliquant deux fois cette formule pour séparer propagateur de la particule libre et propagateur associé au potentiel de façon symétrique, l'opérateur d'évolution est exprimé comme

$$\begin{aligned} U(t_{n+1}, t_n) &= \exp\left(\frac{-i\Delta t(T+V)}{\hbar}\right) \\ &= \exp\left(\frac{-i\Delta t T}{2\hbar}\right) \exp\left(\frac{-i\Delta t V(t + \frac{\Delta t}{2})}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{-i\Delta t T}{2\hbar}\right) + O(\Delta t^3). \end{aligned} \quad (2.25)$$

où T est l'énergie cinétique et V le potentiel. Cette expression est du second ordre en Δt . Sur des cas simples, l'exponentielle du potentiel est diagonale dans l'espace des coordonnées tandis que l'exponentielle de l'opérateur cinétique est diagonale dans l'espace des moments. Entre chaque calcul d'exponentielle, on intercale donc un changement de base via une FFT. Excepté pour le premier et le dernier pas, les propagateurs de la particule libre $\exp\left(\frac{-i\Delta t T}{2\hbar}\right)$ peuvent être regroupés deux à deux (opérateur de gauche du pas n avec l'opérateur de droite du pas $n+1$). Split operator est inconditionnellement stable mais pour obtenir un résultat significatif le pas de temps doit être choisi suffisamment petit, de la même façon que pour SOD. La norme est conservée mais pas l'énergie. Les erreurs sont contrôlées par Δt^3 et les commutateurs négligés dans la formule de Zassenhaus. Des variantes améliorées [18, 173] sont basées sur des expressions d'ordre supérieur pour l'exponentielle et permettent le choix d'un pas de temps plus long.

Approche intégrale

Partant de l'équation de Schrödinger avec $H(t) = T + V(t)$, les manipulations décrites dans les réfs. [71, 166] conduisent à l'équation

$$\Psi(t_{n+1}) = \left(1 + \frac{i\Delta t}{2\hbar}V(t_{n+1})\right)^{-1} \exp\left(-\frac{iT\Delta t}{\hbar}\right) \left(1 - \frac{i\Delta t}{2\hbar}V(t_n)\right) \Psi(t_n). \quad (2.26)$$

Cela fonctionne si chaque opérateur est évalué dans l'espace où sa représentation est locale (diagonale). Cette approche ne semble plus très utilisée en l'état. En fait l'équation ci-dessus est très similaire à l'équation des opérateurs fractionnés si l'on considère les termes concernant le potentiel comme les développements limités d'exponentielles :

$$\Psi(t_{n+1}) = \exp\left(-\frac{i\Delta t}{2\hbar}V(t_{n+1})\right) \exp\left(-\frac{i\Delta t}{\hbar}T\right) \exp\left(-\frac{i\Delta t}{2\hbar}V(t_n)\right) \Psi(t_n). \quad (2.27)$$

Méthode des polynômes de Chebyshev

Cette méthode globale repose sur une représentation de l'opérateur d'évolution lui-même (fonction de H) sur une base de polynômes pour un intervalle de temps traité dans son entier. Le choix courant est d'utiliser les polynômes de Chebyshev [174, 88]. Les polynômes de Chebyshev étant définis sur l'intervalle $[-1, 1]$, il faut avant toute chose renormaliser le hamiltonien de telle sorte que ses valeurs propres se situent dans cet intervalle, ce qui nécessite une estimation grossière de celles-ci. Si les bornes du spectre de H sont estimées par E_{min} et E_{max} , alors on travaille avec

$$H_{norm} = \frac{H - I\bar{E}}{\Delta E}, \quad (2.28)$$

où $\bar{E} = (E_{max} + E_{min})/2$ et $\Delta E = (E_{max} - E_{min})/2$. L'opérateur d'évolution s'écrit

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right) &= \exp\left(-\frac{it\bar{E}}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{i\Delta Et H_{norm}}{\hbar}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{it\bar{E}}{\hbar}\right) \sum_{n=0}^{\infty} C_n J_n\left(\frac{\Delta Et}{\hbar}\right) T_n(-iH_{norm}). \end{aligned} \quad (2.29)$$

Dans cette dernière expression, $C_0 = 1$, $C_{n \geq 1} = 2$, les J_n sont les fonctions de Bessel de première espèce, les T_n sont des polynômes de Chebyshev complexes. Une relation de récurrence est vérifiée par $\phi_n = T_n(-iH_{norm})\Psi(0)$, avec $\phi_1 = \Psi(0)$ et $\phi_2 = -iH_{norm}\Psi(0)$:

$$\phi_{n+1} = -2iH_{norm}\phi_n + \phi_{n-1}. \quad (2.30)$$

Un critère de convergence assez clair peut être établi, qui provient d'une propriété des fonctions de Bessel $J_n(\Delta Et/\hbar)$ qui sont les coefficient du développement (2.29). Celles-ci sont rapidement négligeables dès que $n > \Delta Et/\hbar$, ce qui permet de tronquer la somme à un indice légèrement supérieur à cette valeur. L'intervalle de temps considéré peut être choisi très grand avec l'inconvénient que l'information sur les temps intermédiaires n'est pas accessible.

Cet algorithme est particulièrement adapté pour les propagations sur de longs intervalles avec un hamiltonien indépendant du temps. Il est tout de même applicable pour un hamiltonien dépendant explicitement du temps moyennant l'inclusion du temps comme variable supplémentaire dans l'espace de Hilbert étendu et l'utilisation du formalisme de Floquet, cf. chapitre 3.

Méthode de Lanczos aux bas ordres

La méthode de Lanczos [94] appartient à la famille des méthodes de Krylov et permet de réduire le hamiltonien à une matrice tridiagonale de faible dimension par rapport à la matrice originale, donc plus facilement diagonalisable. Cette technique est utilisée pour la diagonalisation et le calcul de spectres mais s'applique également à la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps [140]. Une procédure itérative construit une succession de N_L vecteurs ϕ_j orthogonaux selon les relations :

$$\begin{aligned} \phi_0 &= \Psi(0), \\ H\phi_0 &= \alpha_0\phi_0 + \beta_0\phi_1, \\ H\phi_j &= \beta_{j-1}\phi_{j-1} + \alpha_j\phi_j + \beta_j\phi_{j+1}, \quad j = 1, \dots, N_L - 1, \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned} \alpha_j &= \langle \phi_j | H \phi_j \rangle, \\ \beta_{j-1} &= \langle \phi_{j-1} | H \phi_j \rangle. \end{aligned}$$

Le hamiltonien est représenté dans ce sous espace par une matrice tridiagonale H_L . Si \mathbf{A} est la matrice contenant les vecteurs ϕ_j en colonne,

$$H_L = \mathbf{A}^\dagger H \mathbf{A} = \begin{pmatrix} \alpha_0 & \beta_0 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ \beta_0 & \alpha_1 & \beta_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \beta_1 & \alpha_2 & \beta_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha_{N_L-2} & \beta_{N_L-2} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \beta_{N_L-2} & \alpha_{N_L-1} \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

On approxime alors l'équation de Schrödinger par sa restriction au sous-espace engendré par les ϕ_j à chaque instant t_n , avec un vecteur d'onde $\mathbf{c}(t) = \sum_{j=1}^{N_L} c_j(t)\phi_j$ soit

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} = H_L \mathbf{c}. \quad (2.32)$$

avec

$$\mathbf{c}(0) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

du fait de la construction de l'algorithme; ce vecteur est propagé de t_n à t_{n+1} en diagonalisant H_L (opération facile dans la mesure où H_L est une matrice tridiagonale),

$$\mathbf{c}(t_{n+1}) = \exp\left(-\frac{iH_L \Delta t}{\hbar}\right) \mathbf{c}(t_n) \quad (2.33)$$

puis on revient au vecteur d'onde complet en utilisant l'expression des vecteurs de la base de Krylov,

$$\Psi(t) = \mathbf{A}(t)\mathbf{c}(t). \quad (2.34)$$

Le développement de Lanczos décrit donc la fonction d'onde sur une base d'un sous-espace dynamique toujours très proche de la fonction d'onde. Cette base est recalculée à chaque pas de temps. Les itérations de Lanczos convergent en général assez vite (d'où la formulation "bas ordres") et donnent des résultats précis mais requièrent tout de même le stockage de N_L vecteurs. La méthode est inconditionnellement stable, conserve la norme, ne nécessite pas d'évaluation préalable du spectre de H .

Dans le cas de matrices non-hermitiennes, on peut utiliser un algorithme analogue qui réduit le hamiltonien à une matrice de Hessenberg supérieure (triangulaire plus une sous-diagonale), d'après Arnoldi [8]. L'algorithme de Lanczos peut aussi être associé à un développement de Magnus à un ordre plus avancé pour l'opérateur d'évolution dans le cas où H dépend du temps [85], ce qui diminue l'erreur et permet l'utilisation de pas de temps plus longs.

Quelques éléments de comparaison

Chacune des techniques ci-dessus possède des avantages et des inconvénients en terme de simplicité, précision, stabilité, robustesse. Ces algorithmes continuent pour la plupart à être utilisés et apparaissent tous dans la littérature récente. Plusieurs travaux ont effectué des comparaisons de méthodes sur un exemple donné. Le tableau 2.1 tente de retranscrire quelques-uns des éléments de comparaison issus de travaux comparant les méthodes standard d'après les références [104, 87].

Approche connexe : formulation hydrodynamique de la mécanique quantique

Basée sur la formulation hydrodynamique de la mécanique quantique, la méthode de la trajectoire quantique (*quantum trajectory method*) est une approche différente pour la propagation de paquets d'ondes. Elle résout les équations du mouvement pour des "particules fluides" [107, 186]. La fonction d'onde est exprimée par

$$\Psi(\vec{r}, t) = R(\vec{r}, t)e^{iS(\vec{r}, t)/\hbar} \quad (2.35)$$

Méthode	SOD	Split-O	Chebyshev	Lanczos
Effort/espace des phases	$L^D \log L$	$L^D \log L$	$L^D \log L$	L^{2D}
Effort/propagation temporelle	$t^{3/2}$	$t^{3/2}$	t	$t^2 ?$
Norme (cas hermitien)	conservée	conservée	non conservée	conservée
Énergie	conservée	non conservée	non conservée	conservée
Stabilité	conditionnelle	inconditionnelle	conditionnelle	inconditionnelle
Erreur	$(E_m \Delta t)^3 / (3\hbar^3)$	commutateurs et Δt^3	selon ordre du développement	selon taille espace de Krylov
Convergence	quadratique	quadratique	exponentielle	ordre élevé
Restrictions sur H	hermitien	pas de termes croisés position/moment	H indépendant de t sinon formalisme (t, t')	hermitien sinon algo. d'Arnoldi

TABLE 2.1 – Comparaison de quelques méthodes standard de propagation de paquets d'ondes d'après les réfs. [104, 87]. Les deux premières lignes indiquent l'effort de calcul. D est la dimensionnalité du problème, L la taille de la grille supposée identique pour chaque dimension, t la durée de propagation. La convergence décrit la décroissance de l'erreur en fonction de l'effort numérique fourni.

avec $R \in \mathbb{R}$ et $S \in \mathbb{R}$. En introduisant cela dans l'équation de Schrödinger et en séparant partie réelle et partie imaginaire, on obtient le système

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(\rho \frac{1}{m} \vec{\nabla} S \right) = 0, \quad (2.36)$$

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2m} (\vec{\nabla} S)^2 + V(\vec{r}, t) + Q(\rho; \vec{r}, t), \quad (2.37)$$

où $\rho = R^2$ est la densité de probabilité. L'éq. (2.36) est une équation de continuité à condition d'identifier la vitesse à $\vec{v} = \vec{\nabla} S / m$ et le flux à $\vec{j} = \rho \vec{v}$. L'éq. (2.37) est l'équation de Hamilton-Jacobi quantique dans laquelle le potentiel quantique Q est défini comme

$$Q(\rho; \vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{R} \vec{\nabla}^2 R = -\frac{\hbar^2}{2m} \rho^{-1/2} \vec{\nabla}^2 \rho^{1/2}. \quad (2.38)$$

L'équation du mouvement est obtenue en prenant le gradient de l'Eq (2.37),

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -\vec{\nabla} (V + Q) = \vec{f}_c + \vec{f}_q, \quad (2.39)$$

avec la dérivée temporelle $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}$. Le terme \vec{f}_c est la force classique due au gradient du potentiel et \vec{f}_q est la force quantique due à la pente du potentiel. Il faut ensuite faire appel aux techniques numériques issues de la mécanique des fluides pour résoudre explicitement ces équations. Si l'on adopte le point de vue de Lagrange qui consiste à suivre des particules de fluide pendant la dynamique, on obtient les trajectoires de "particules" qui constituent le fluide de probabilité et cela permet une autre interprétation du mouvement du paquet d'ondes. La présence des termes "quantiques" permet par exemple l'effet tunnel en fournissant une énergie additionnelle aux "particules" pour leur autoriser le passage d'une barrière de potentiel qu'elles n'auraient pu traverser sans cela.

Méthode d'approximation de Hartree multi-configurationnelle dépendante du temps

La représentation de la fonction d'onde sur grilles peut devenir problématique pour les systèmes multidimensionnels, puisque l'effort numérique à fournir augmente exponentiellement avec

le nombre de dimensions dans le cas d'une base produit. Motivée par l'augmentation de la dimensionnalité, la méthode MCTDH (*multiconfiguration time-dependent Hartree*) [121, 22, 184, 122] apporte une réponse à ce problème. MCTDH améliore la méthode "*time dependent Hartree*" qui décrit la fonction d'onde à plusieurs dimensions comme un produit de fonctions d'une variable. MCDTH utilise donc une fonction d'onde multiconfigurationnelle de la forme

$$\Psi(q_1, \dots, q_f, t) = \sum_{j=1}^{n_1} \dots \sum_{j_p=1}^{n_p} A_{j_1 \dots j_p}(t) \prod_{\kappa=1}^p \phi_{j\kappa}^{(\kappa)}(Q_\kappa, t) \quad (2.40)$$

$$= \sum_J A_J \Phi_J. \quad (2.41)$$

Les q_j sont les coordonnées, $A_{j_1 \dots j_p} = A_J$ sont les coefficients du développement, et les $\phi_{j\kappa}^{(\kappa)}$ sont n_κ fonctions d'une variable composite $Q_\kappa = (q_a, q_b, \dots)$ (une ou quelques-unes des coordonnées d'origine) et du temps, appelées "fonctions à une particule" et optimisées au cours de la propagation. L'équation de Schrödinger est résolue selon le principe variationnel de Dirac-Frenkel

$$\langle \delta\Psi | H - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \Psi \rangle = 0. \quad (2.42)$$

$\langle \delta\Psi |$ est une variation possible du bra $\langle \Psi |$ en fonction des paramètres. Cela conduit à un système d'équations du mouvement couplées pour les coefficients du développement ainsi que pour les fonctions de base utilisées. Indiquons simplement la forme des équations de travail, que nous ne détaillerons pas :

$$i\dot{A} = \mathcal{K}A, \quad (2.43)$$

$$i\dot{\phi}^{(\kappa)} = \left(1 - P^{(\kappa)}\right) \left(\rho^{(\kappa)}\right)^{-1} \mathcal{H}^{(\kappa)} \phi^{(\kappa)}. \quad (2.44)$$

Dans ces équations, $\phi^{(\kappa)}$ est le regroupement sous forme de vecteur des fonctions à une particule $(\phi_1^{(\kappa)}, \dots, \phi_{n_\kappa}^{(\kappa)})^T$, la matrice \mathcal{K} est la représentation de H dans la base des produits de Hartree soit $\mathcal{K}_{JL} = \langle \Phi_J | H | \Phi_L \rangle$, $P^{(\kappa)}$ est le projecteur $\sum_j |\phi_j^{(\kappa)}\rangle \langle \phi_j^{(\kappa)}|$. \mathcal{H} est un opérateur de champ moyen et ρ une matrice densité. Leur définition utilise les fonctions "à un trou" $\Psi_a^{(\kappa)}$ telles que $\Psi = \sum_a \phi_a^{(\kappa)} \Psi_a^{(\kappa)}$, ainsi $\mathcal{H}_{ab}^{(\kappa)} = \langle \Psi_a^{(\kappa)} | H | \Psi_b^{(\kappa)} \rangle$ et $\rho_{ab}^{(\kappa)} = \langle \Psi_a^{(\kappa)} | \Psi_b^{(\kappa)} \rangle$. MCTDH requiert également que le hamiltonien soit exprimé comme une somme de produits de fonctions d'une variable.

Les équations non-linéaires de MCTDH ne peuvent pas être traitées en l'état par les techniques précédemment citées telles que la méthode de Lanczos ou la méthode des polynômes de Chebyshev. Un intégrateur de type prédicteur-correcteur Adams-Bashforth-Moulton a été utilisé, puis un intégrateur spécialement adapté pour ces équations, le schéma "constant mean field" [23]. Il utilise le fait que, dans la pratique, les éléments du hamiltonien \mathcal{K} et le produit $(\rho^{(\kappa)})^{-1} \mathcal{H}^{(\kappa)}$, qui demandent un effort de calcul exponentiel avec le nombre de degrés de liberté, varient beaucoup moins vite que les coefficients A et les fonctions $\phi_{j\kappa}^{(\kappa)}$. Ainsi il est possible de discrétiser le temps de façon plus grossière pour les premières quantités que pour les secondes, les quantités variant lentement étant considérées comme constantes pendant un laps de temps intermédiaire τ , alors que l'on intègre les équations avec un pas plus fin pour les coefficients et les fonctions. On obtient alors un sous-système pour les fonctions à une particule et un autre sous-système pour les coefficients. Ces deux sous-systèmes peuvent être traités avec des pas de temps différents selon l'exemple à traiter. Le système obtenu pour les coefficients A est linéaire et peut être

résolu en utilisant efficacement l'un des intégrateurs proposés ci-dessus, par exemple la méthode de Lanczos ou la méthode des polynômes de Chebyshev. Le système vérifié par les fonctions du développement n'est pas linéaire, il est résolu en utilisant une méthode plus générale (méthode de Bulirsch-Stoer à pas variable, d'ordre variable et utilisant une extrapolation polynomiale). Dans les cas les plus simples, l'effort numérique est estimé par

$$\text{effort} \simeq c_1 s D n N^2 + c_2 s D^2 n^{D+1} \quad (2.45)$$

où c_1 et c_2 sont deux coefficients variables selon le problème, s est le nombre de termes dans le développement du hamiltonien sous forme de somme de produits de fonctions d'une variable, N est le nombre de points de la grille primitive pour chaque degré de liberté, D est la dimensionnalité du problème et n est le nombre de fonctions à une particule dans le développement de la fonction d'onde. L'analyse de cette formule permet de conclure que MCTDH devient préférable aux méthodes standard dès lors que le nombre de degrés de liberté aussi bien que le rapport N/n sont grands.

Cette méthode s'avère très performante dans de nombreux cas, avec des résultats très proches de résultats "exacts" par propagation de paquet d'ondes. Le gain sur le temps de calcul peut être d'un ordre de grandeur. MCTDH a donné lieu à un foisonnement d'applications et a été généralisée pour le calcul de l'évolution de matrices densité. Les calculs sont rapides et utilisent peu de mémoire. La rapidité du calcul diminue évidemment si l'on demande une précision plus grande. Le gain par rapport aux autres méthodes devient significatif pour des problèmes à plus de 4 dimensions. La propagation sur des temps très longs ou l'application à des systèmes chaotiques peuvent poser problème.

Des méthodes de type MCTDH se sont par ailleurs développées pour des applications à des systèmes à plusieurs électrons dépendants du temps. La méthode TDMCHF (*time-dependent multiconfiguration Hartree-Fock*) [134] utilise également le principe variationnel de Dirac-Frenkel, tandis qu'une version non variationnelle fondée directement sur l'équation de Schrödinger est proposée dans la réf. [136].

2.3 Quelques remarques

Les méthodes standard exposées ici sont diverses mais reposent presque toutes (à l'exception de la décomposition en polynômes de Chebyshev) sur un schéma différentiel propagatif dans le temps. Une partie d'entre elles est inopérante pour un hamiltonien dépendant explicitement du temps. Il nous vient la question suivante : pourquoi ne pas tenter une approche du type "Fourier grid hamiltonian", non pas sur les coordonnées quantiques mais sur le temps ? En effet, de la même façon que pour les éq. (2.6), il est possible de représenter la fonction d'onde dans un espace réciproque pour la coordonnée temps et par des passages appropriés entre l'une et l'autre des représentations *via* des transformées de Fourier, le calcul de l'action de $\partial/\partial t$ peut être réalisé de façon comparable à l'action de $\partial/\partial x$ selon les relations :

$$\begin{aligned} \Psi(x, \omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, t) e^{-i\omega t} dt = TF_t[\Psi(x, t)], \\ \Psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, \omega) e^{i\omega t} d\omega = TF_t^{-1}[\Psi(x, \omega)], \\ \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(k, t) (i\omega) e^{i\omega t} d\omega = TF_t^{-1}[i\omega \Psi(x, \omega)]. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Ces idées sont habituellement mises en œuvre dans le cadre de la théorie de Floquet, exposée dans le chapitre suivant. Nous les utilisons ensuite dans la méthode CATM. Il ne s'agit pas

seulement d'ajouter un acronyme à la liste des propagateurs préexistants, mais plutôt d'explorer une possibilité de propagateur global construit sur une structure très différente des techniques citées dans ce chapitre, en tout cas pour ce qui concerne l'aspect de la propagation temporelle.

Chapitre 3

Formalisme de Floquet

Le théorème de Floquet [53] (1883) est un outil très communément utilisé en physique puisqu'il se rapporte à la résolution des équations différentielles à coefficients périodiques. Des idées similaires ont été écrites indépendamment par A. Lyapunov à la même époque ainsi que par G.W. Hill pour l'étude des mouvements de la Lune. En physique du solide, à la suite de G. Bloch, le théorème de Floquet est utilisé en raison de la périodicité spatiale du potentiel effectif ressenti par l'électron dans un réseau cristallin. Le théorème implique alors que les solutions de l'équation de Schrödinger (indépendante du temps) pour la fonction d'onde électronique s'expriment comme le produit d'une fonction périodique de l'espace $u_k(x)$ de même période que le potentiel et d'une fonction exponentielle de la position e^{ikx} , soit $\psi_k(x) = u_k(x)e^{ikx}$. Les premières applications à la dynamique atomique et moléculaire sont dues à J.H. Shirley [168]. La périodicité considérée est cette fois-ci celle d'un champ électromagnétique périodique auquel est soumis une molécule. La littérature est ensuite très riche sur le sujet, comme l'indique par exemple les travaux de revue de Guérin et Jauslin sur la version adiabatique de la théorie [64] ou de Chu et Telnov [35] sur les formalismes généralisés de Floquet et sur leurs applications au contrôle moléculaire en champ intense, ainsi que toutes les références qui les ont précédés telles que les travaux de Sambe [156], Howland [72], Barone [19] ou Quack [148, 108]. L'approche de Floquet est aujourd'hui un outil fondamental pour la théorie des interactions matière-rayonnement et participe à la compréhension de ces interactions [13]. Le présent chapitre s'attache à résumer quelques éléments de cette théorie.

3.1 Formalisme de Floquet appliqué à l'équation de Schrödinger dépendante du temps

3.1.1 Théorème de Floquet

Nous cherchons à résoudre l'équation de Schrödinger dans le cas d'un hamiltonien périodique en temps de période T ,

$$i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} = H(t)|\psi\rangle, \quad H(t+T) = H(t). \quad (3.1)$$

Le théorème de Floquet [53] indique que cette équation admet des solutions de la forme

$$|\psi_E(t)\rangle = \exp\left(-i\frac{Et}{\hbar}\right) |\lambda_E(t)\rangle \quad (3.2)$$

avec la propriété importante $|\lambda_E(t+T)\rangle = |\lambda_E(t)\rangle$. L'ensemble de ces solutions constitue une base de l'espace de Hilbert étendu défini dans le paragraphe 3.1.2 qui suit. Cette base permet

une description complète de la dynamique. Les constantes E peuvent être complexes et si elles sont quantifiées, alors elles prennent le nom de quasiénergies. L'introduction de l'éq. (3.2) dans l'éq. (3.1) donne d'ailleurs lieu à une équation aux valeurs propres

$$\left(H(t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) |\lambda_E(t)\rangle = E |\lambda_E(t)\rangle. \quad (3.3)$$

Les solutions propres sont dénommées vecteurs propres de Floquet et l'opérateur du membre de gauche est appelé "hamiltonien de Floquet" (ou opérateur de quasiénergie).¹ La méthode de Floquet présente donc l'intérêt de transformer une intégration d'équation différentielle en un problème aux valeurs propres.

Dans le cas où $|\psi(t=0)\rangle = |\lambda_E(0)\rangle$, on obtient au bout d'une période

$$|\psi(T)\rangle = \exp\left(-i\frac{ET}{\hbar}\right) |\lambda_E(T)\rangle = \exp\left(-i\frac{ET}{\hbar}\right) |\Psi(0)\rangle,$$

c'est-à-dire que si E est réelle l'évolution suivant une période ne produit que le gain d'une pure phase. Ainsi de façon stroboscopique la fonction d'onde s'écrit

$$|\psi(nT)\rangle = \exp\left(-i\frac{nET}{\hbar}\right) |\lambda_E(0)\rangle, \quad n \in \mathbb{N}.$$

Cette information reste partielle évidemment : le cas $|\psi(0)\rangle = |\lambda_E(0)\rangle$ est très particulier et peu réaliste. La fonction d'onde admet en réalité un développement sur la base des vecteurs propres de Floquet, repérés ici par un indice global j :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_j c_j e^{-i\frac{E_j t}{\hbar}} |\lambda_{E_j}(t)\rangle \quad (3.4)$$

Ce développement s'écrit d'une façon plus précise à condition d'introduire les notations qui suivent. Nous y reviendrons dans le paragraphe 3.3.

3.1.2 Espace de Hilbert étendu au temps

Les $|\lambda(t)\rangle$ peuvent être considérés comme des fonctions du paramètre temps. Cependant l'appellation "vecteur" suppose plutôt qu'on les considère comme des vecteurs de l'espace de Hilbert étendu au temps défini par

$$\mathcal{K} = \mathcal{H} \otimes \mathcal{L} \quad (3.5)$$

avec \mathcal{H} l'espace de Hilbert ordinaire des vecteurs d'onde, de produit scalaire²

$$\langle \psi | \phi \rangle = \int_{\text{espace}} \bar{\psi}(x) \phi(x) dx \quad (3.6)$$

et $\mathcal{L} = L_2(\mathbb{S}^1, dt/T)$ l'espace de Hilbert des fonctions T -périodiques de carré sommable, de produit scalaire

$$\langle \xi | \chi \rangle = \frac{1}{T} \int_{\text{période}} \bar{\xi}(t) \chi(t) dt. \quad (3.7)$$

Si $\dim(\mathcal{H}) = N_H$ et que $\dim(\mathcal{F}) = N_F$, alors $\dim(\mathcal{K}) = N_H \times N_F = N$. Lorsque nous écrivons $|\lambda\rangle$, cela signifie en général que l'on considère un vecteur de \mathcal{K} de dimension $N_H \times N_F = N$, et

1. Nous noterons les couples (vecteur propre, valeur propre) par $(|\lambda\rangle, E\lambda)$ ou $(|\lambda_E\rangle, E)$.
2. Le x est une variable générique rassemblant toutes les variables quantiques.

si la variable t est indiquée, $|\lambda(t)\rangle$, cela signifie que l'on considère la projection de $|\lambda\rangle$ à l'instant t donc un vecteur de \mathcal{H} de dimension N_H . Pour les vecteurs de l'espace produit \mathcal{K} , le produit scalaire est défini par

$$\langle\langle\psi|\phi\rangle\rangle = \frac{1}{T} \int_{\text{période}} \int_{\text{espace}} \bar{\psi}(x, t) \phi(x, t) dx dt. \quad (3.8)$$

Pour alléger, nous ne notons pas les vecteurs de l'espace étendu $|\cdot\rangle\rangle$ comme le suggère l'équation précédente mais seulement par un ket $|\cdot\rangle$. Pour la représentation des vecteurs d'onde et des opérateurs nous aurons donc besoin à la fois d'un jeu d'indices pour l'espace des fonctions d'onde \mathcal{H} et d'un autre jeu d'indices pour la description du temps dans \mathcal{L} . Si l'on note

$$\omega_0 = 2\pi/T,$$

l'ensemble des fonctions exponentielles $\{e^{in\omega_0 t}\}_{n \in \mathbb{Z}}$ constitue une base pour \mathcal{L} . Cela laisse d'ailleurs filtrer l'idée selon laquelle le formalisme de Floquet sera bien adapté à un traitement numérique sur des quadratures périodiques associées à des transformées de Fourier rapides, cf. appendices B et C. On utilisera surtout le fait que les fonctions de Fourier sont fonctions propres de l'opérateur $-i\hbar\partial/\partial t$:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} e^{in\omega_0 t} = n\omega_0 e^{in\omega_0 t}. \quad (3.9)$$

Ces fonctions seront notées

$$\langle t|n\rangle = e^{in\omega_0 t} \quad (3.10)$$

Dans le cas d'un hamiltonien indépendant du temps H_0 de spectre $\{\epsilon_j\}$ et fonctions propres ϕ_j , la solution du problème aux valeurs propres est

$$\left[H_0 - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] \phi_j e^{in\omega_0 t} = (\epsilon_j + n\hbar\omega_0) \phi_j e^{in\omega_0 t}. \quad (3.11)$$

Un tel vecteur propre sera noté

$$|j, n\rangle \in \mathcal{K}. \quad (3.12)$$

Cela dit, dans le cas général, les vecteurs propres de Floquet se décomposent en série de Fourier :

$$|\lambda_E(t)\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} |u_n\rangle e^{in\omega_0 t}, \quad (3.13)$$

où chaque $|u_n\rangle$ est un vecteur de l'espace de Hilbert usuel. Le théorème de Floquet [éq. (3.2)] a pour conséquence que si $|\lambda_{E_i}\rangle$ est un vecteur propre de Floquet avec la valeur propre E_i , alors $e^{ik\omega_0 t} |\lambda_{E_i}\rangle$ est aussi un vecteur propre associé à la valeur propre $E_{i,k} = E_i + k\hbar\omega_0$. En utilisant le développement de Fourier ci-dessus pour ces deux vecteurs, les composantes u_n de $|\lambda_{E_i}\rangle$ et les composantes ${}^k u_n$ définies par $e^{ik\omega_0 t} |\lambda_{E_i}\rangle = \sum_n {}^k u_n e^{in\omega_0 t}$ seront identiques et simplement décalées selon la relation :

$${}^k u_n = u_{n-k}. \quad (3.14)$$

La périodicité des valeurs propres de Floquet autorise un regroupement des valeurs propres en "blocs". Les valeurs propres situées dans l'intervalle $[0, \hbar\omega_0[$ appelée première zone de Brillouin constituent le premier bloc, puis celle dans l'intervalle $[\hbar\omega_0, 2\hbar\omega_0[$ un deuxième bloc, etc. Ce regroupement n'est pas le seul choix possible. Soit un hamiltonien dépendant d'un paramètre β et du temps de la façon suivante :

$$H_\beta(t) = H_0 + \beta V(t), \quad (3.15)$$

avec $H_\beta \phi_\beta = \epsilon_j(\beta) \phi_\beta$. Lorsque $\beta = 0$, les valeurs propres de $H_F = H_0 - i\hbar \partial/\partial t$ sont simplement

$$E_{j,n}(0) = \epsilon_j(0) + n\hbar\omega_0. \quad (3.16)$$

Si les valeurs propres de Floquet E sont des fonctions continues de β , reliées continuellement à $E_{j,n}(\beta = 0)$ ci-dessus, alors n peut aussi être considéré comme le numéro du bloc Floquet de E .

3.1.3 Formalisme de Moore-Stedman

De façon équivalente au formalisme des quasi-énergies, le formalisme de Moore-Stedman [128] considère l'opérateur d'évolution unitaire $U(t) = U(t, 0)$ qui vérifie l'équation

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t) = H(t)U(t) \quad (3.17)$$

avec H hermitien et $H(t+T) = H(t)$. Ce formalisme permet de faire apparaître clairement les phases dynamique et géométrique associées à l'évolution d'un état initial cyclique. Le théorème de Floquet s'exprime en disant que l'opérateur d'évolution s'écrit sous la forme

$$U(t) = Z(t)e^{iMt}. \quad (3.18)$$

$Z(t)$ est un opérateur périodique et unitaire sur l'espace de Hilbert \mathcal{H} , avec

$$Z(t+T) = Z(t), \quad (3.19)$$

$$Z(0) = \mathbb{1}_{\mathcal{H}}. \quad (3.20)$$

M est un opérateur auto-adjoint indépendant du temps. Les couples d'éléments propres $\{\chi_j, |X_j\rangle\}$, $j = 1, \dots, N_H$ pour M sont définis par

$$M|X_j\rangle = -\frac{\chi_j}{\hbar}|X_j\rangle \quad (3.21)$$

où les $\{|X_j\rangle\}$ sont normalisés à l'unité et le spectre est supposé purement ponctuel. L'ensemble des $|X_j\rangle$ est alors utilisé comme base. Le lien avec les formules du paragraphe 3.1.2 se fait naturellement en remarquant que $Z(t)|X_j\rangle$ est vecteur propre de H_F . En effet d'après les éq. (3.17) et (3.18),

$$\begin{aligned} \left(H - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) Z(t)e^{-i\frac{\chi_j t}{\hbar}}|X_j\rangle &= 0 \\ HZ(t)e^{-i\frac{\chi_j t}{\hbar}}|X_j\rangle - i\hbar \frac{\partial Z(t)}{\partial t} e^{-i\frac{\chi_j t}{\hbar}}|X_j\rangle - \chi_j Z(t)e^{-i\frac{\chi_j t}{\hbar}}|X_j\rangle &= 0 \\ H_F Z(t)|X_j\rangle &= \chi_j Z(t)|X_j\rangle. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Ainsi, chaque couple d'éléments propres $(\chi_j, |X_j\rangle)$ correspond à un autre couple dans le formalisme des quasi-énergies $(E_i, |\lambda_{E_i}\rangle)$:

$$\begin{aligned} \forall i \in \mathbb{Z}, \quad \exists j \in \{1, \dots, N_H\}, \quad \exists n \in \mathbb{Z}, \quad \text{tels que} \\ E_i = \chi_j + n\hbar\omega_0 \quad \text{et} \quad |\lambda_{E_i}\rangle = e^{in\omega_0 t} Z(t)|X_j\rangle. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Considérons la fonction d'onde définie par $|\psi(t)\rangle = U(t)|X_j\rangle$. Celle-ci est cyclique puisque Z est périodique :

$$\begin{aligned} |\psi(T)\rangle &= Z(T)e^{iMT}|X_j\rangle \\ &= e^{-i\chi_j T/\hbar}|X_j\rangle. \end{aligned} \quad (3.24)$$

En projetant l'éq. (3.22) sur l'adjoint $\langle X_j | Z^\dagger(t) \rangle$ et en intégrant sur t , nous avons

$$\begin{aligned}
\chi_j &= \chi_j \frac{1}{T} \int_0^T 1 dt \\
&= \chi_j \frac{1}{T} \int_0^T \langle X_j | Z^\dagger(t) Z(t) | X_j \rangle dt \\
&= \frac{1}{T} \int_0^T \langle X_j | Z^\dagger(t) \chi_j Z(t) | X_j \rangle dt \\
&= \frac{1}{T} \int_0^T \langle X_j | Z^\dagger(t) H(t) Z(t) | X_j \rangle dt - \frac{i\hbar}{T} \int_0^T \langle X_j | Z^\dagger(t) \frac{\partial Z(t)}{\partial t} | X_j \rangle dt.
\end{aligned} \tag{3.25}$$

L'éq. (3.24) donne donc

$$\psi(T) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^T \langle X_j | Z^\dagger(t) H(t) Z(t) | X_j \rangle dt\right) \exp\left(-\int_0^T \langle X_j | Z^\dagger(t) \frac{\partial Z(t)}{\partial t} | X_j \rangle dt\right) | X_j \rangle. \tag{3.26}$$

La première exponentielle est un facteur de phase dynamique et la seconde est une phase géométrique non-adiabatique (phase de Aharonov-Anandan [6, 138]).

3.1.4 Application à une interaction molécule-champ et lien avec le formalisme de Fock

Dans le cas général d'un hamiltonien de la forme $H_0 + V(x, t)$ où $V(x, t)$ est T -périodique ($T = 2\pi/\omega_0$), le formalisme de Floquet fait apparaître un modèle de molécule habillée par le champ. En effet en développant le potentiel sous la forme

$$V(x, t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n(x) e^{in\omega_0 t} \tag{3.27}$$

et en utilisant le même type de développement pour le vecteur propre [eq. (3.13)] alors l'équation aux valeurs propres de Floquet (3.3) donne

$$[H_0 + V_0(x)] |u_n\rangle + \sum_{n' \neq n} V_{n-n'}(x) |u_{n'}\rangle = (E - n\hbar\omega_0) |u_n\rangle. \tag{3.28}$$

La variable temps disparaît pour laisser sa place à un système d'équations couplées indépendantes du temps. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, une molécule illuminée par un champ laser d'amplitude constante est modélisée dans l'approximation dipolaire par un hamiltonien semi-classique du type :

$$H(x, t) = H_0(x) - \mu(x) E_0 \cos(\theta + \omega t) \tag{3.29}$$

où H_0 est le hamiltonien de la molécule libre, μ le moment dipolaire de transition de la molécule, E_0 l'amplitude du champ laser, ω la pulsation (constante, positive) du laser et θ la phase à l'origine.³ Le hamiltonien de Floquet est

$$H_F(x, t) = H_0(x) - \mu(x) E_0 \cos(\theta + \omega t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t}. \tag{3.30}$$

3. Les équations sont ici écrites à une dimension pour un champ polarisé linéairement. En trois dimensions le terme de couplage s'écrit $-\vec{\mu}(\vec{r}) \cdot \vec{E}$.

On peut remarquer en passant qu'une autre notation équivalente est possible avec le changement de variable $\Theta(t) = \theta + \omega t$, ce qui donne

$$H_F(x, \Theta) = H_0(x) - \mu(x)E_0 \cos(\Theta) - i\hbar\omega \frac{\partial}{\partial \Theta}. \quad (3.31)$$

Cette notation est préférée dans de nombreuses références et peut se révéler plus pratique. Dans le cas d'une phase à l'origine nulle, la série de Fourier du terme de couplage se réduit à

$$V(x, t) = -\frac{1}{2}\mu(x)E_0(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}).$$

Dans un tel cas la fréquence de Fourier fondamentale est définie comme $\omega_0 = \omega$. Alors le système d'équations (3.28) se simplifie en

$$(H_0 + n\hbar\omega)|u_n\rangle - \frac{1}{2}\mu(x)E_0(|u_{n+1}\rangle + |u_{n-1}\rangle) = E|u_n\rangle. \quad (3.32)$$

Cet hamiltonien décrit une molécule habillée par le champ et $|u_n\rangle$ peut être vu comme un état habillé de n photons. Les états habillés sont couplés entre eux par un terme d'interaction d'amplitude $-\frac{1}{2}\mu(x)E_0$ permettant l'échange de $+1$ ou -1 photons.

Plus précisément, un lien clair peut être établi entre la théorie de Floquet et la théorie quantique de l'interaction matière-rayonnement en champ monochromatique intense [27, 65, 64]. Supposons que la molécule se trouve dans une cavité optique de volume v contenant un nombre moyen de photons \bar{n} . Soit $|n\rangle = \exp(i(n - \bar{n})\theta)$ et définissons l'espace de Fock $\mathcal{F}_{\bar{n}}$ engendré par l'ensemble des $\{|n\rangle\}$ pour $n \in [0, \infty[$. Lorsque $\bar{n} \rightarrow \infty$, $\mathcal{F}_{\bar{n}}$ s'identifie à \mathcal{L} . Des opérateurs annihilation et création sont respectivement définis par :

$$a_{\bar{n}} = e^{-i\theta} \sqrt{\bar{n} - i \frac{\partial}{\partial \theta}} P_{\bar{n}} \quad (3.33)$$

$$a_{\bar{n}}^\dagger = \sqrt{\bar{n} - i \frac{\partial}{\partial \theta}} e^{i\theta} P_{\bar{n}} \quad (3.34)$$

où $P_{\bar{n}} = \sum_{n=-\bar{n}}^{\infty} |n\rangle\langle n|$ est le projecteur sur $\mathcal{F}_{\bar{n}}$. L'espace $\mathcal{F}_{\bar{n}}$ est identifié à l'espace de Fock des photons présents dans la cavité optique et les opérateurs $a_{\bar{n}}$ et $a_{\bar{n}}^\dagger$ sont identifiés aux opérateurs annihilation/création de photons dans la cavité. Le hamiltonien quantique décrivant la molécule dans la cavité est

$$H_0 + \hbar\omega a_{\bar{n}}^\dagger a_{\bar{n}} + \mu \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2\epsilon_0 v}} (a_{\bar{n}}^\dagger + a_{\bar{n}}) \quad (3.35)$$

où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide. Les limites suivantes :

$$\lim_{\bar{n} \rightarrow \infty} (\hbar\omega a_{\bar{n}}^\dagger a_{\bar{n}} - \bar{n}\hbar\omega) = -i\hbar\omega \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (3.36)$$

$$\lim_{\substack{\bar{n}, v \rightarrow \infty \\ \bar{n}/v = \rho}} \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2\epsilon_0 v}} (a_{\bar{n}}^\dagger + a_{\bar{n}}) = \sqrt{\frac{2\hbar\omega\rho}{\epsilon_0}} \cos \theta \quad (3.37)$$

et la relation $E_0 = \sqrt{\frac{2\hbar\omega\rho}{\epsilon_0}}$ sont alors invoquées pour passer du hamiltonien quantique au hamiltonien semi-classique de Floquet (à une constante additive $\hbar\omega\bar{n}$ près) :

$$H_0 + \hbar\omega (a_{\bar{n}}^\dagger a_{\bar{n}} - \bar{n}) + \mu \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2\epsilon_0 v}} (a_{\bar{n}}^\dagger + a_{\bar{n}}) \xrightarrow[\bar{n}/v = \rho]{\bar{n}, v \rightarrow \infty} H_0 - i\hbar\omega \frac{\partial}{\partial \theta} + \mu E_0 \cos(\theta) \quad (3.38)$$

Le formalisme de Floquet peut donc être considéré comme décrivant l'interaction matière - rayonnement en champ intense ($\bar{n} \rightarrow \infty$) et hors cavité ($v \rightarrow \infty$).

Enfin les systèmes présentant des résonances photo-induites sont eux aussi décrits avec succès par le formalisme de Floquet. La quasi-énergie complexe associée à l'état de résonance photo-induit s'écrira

$$E = E_r - i\frac{\Gamma}{2}, \quad E_r \in \mathbb{R}, \quad \Gamma \in \mathbb{R} \quad (3.39)$$

où Γ est le taux de décroissance photo-induite des états d'énergie E_r . Cette modélisation de la photodissociation ou de la photoionisation n'est possible qu'en utilisant conjointement au formalisme de Floquet une technique rendant le hamiltonien non-hermitien et permettant de révéler les résonances en tant qu'états propres, par exemple le modèle du potentiel optique ou la théorie de la rotation complexe (cf. chapitre 4 sur les CAP et références associées).

3.1.5 Cas des basses fréquences

Dans le cas où la fréquence du champ n'est pas grande par rapport à l'inverse des temps caractéristiques de la dynamique du paquet d'ondes (cas des champs infrarouges qui oscillent selon une échelle de temps comparable à l'échelle de temps du mouvement des noyaux de H_2^+ par exemple), le formalisme de Floquet reste applicable mais devient moins efficace et l'on peut alors utiliser l'image quasi-statique [99, 36]. La base adiabatique des fonctions propres de $H(t)$ devient la plus appropriée : on utilise une représentation locale en temps et on a le temps de suivre le champ, en déformant progressivement les surfaces de potentiel effectives et en diagonalisant le hamiltonien instantané.

Le champ basse fréquence est traduit par une déformation instantanée des surfaces de potentiel ressenties par les noyaux. Les courbes respirent en passant par des extrema à chaque période du champ. Ainsi, selon la synchronisation entre la propagation du paquet d'ondes et la respiration des courbes adiabatiques, la dissociation sera favorisée (BL, barrier lowering, abaissement de la barrière de dissociation) ou au contraire empêchée (DDQ, dynamical dissociation quenching, arrêt dynamique de la dissociation).

3.2 Généralisations de la théorie de Floquet

3.2.1 Formalisme (t,t')

L'extension à l'espace de Hilbert étendu peut paraître plus claire en introduisant une nouvelle variable temporelle distincte du temps réel t , c'est l'idée principale de la méthode (t, t') de Peskin et Moiseyev [145, 142]. La solution $\psi(x, t)$ de l'équation de Schrödinger (3.1) peut s'exprimer comme un cas particulier d'une solution plus générale

$$\psi(x, t) = [\Psi(x, t', t)]_{t'=t} \quad (3.40)$$

où $\Psi(x, t', t)$ est solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour le hamiltonien $H_F(x, t')$ indépendant du temps t :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t', t) = \left[H(x, t') - i\hbar \frac{\partial}{\partial t'} \right] \Psi(x, t', t), \quad (3.41)$$

(le même hamiltonien de Floquet que précédemment mais évalué au temps t' , coordonnée additionnelle de temps). Cette solution s'exprime comme

$$\Psi(x, t', t) = e^{-iH_F(x, t')t/\hbar} \Psi(x, t', t = 0). \quad (3.42)$$

L'équation (3.41) donne

$$i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t'} \right) \Psi(x, t', t) = H(x, t') \Psi(x, t', t). \quad (3.43)$$

Tout en gardant à l'esprit que dans le présent problème il y a d'autres variables que t et t' , considérons un moment deux fonctions $t \rightarrow F(t)$ et $(t, t') \rightarrow G(t, t')$ telles que

$$[G(t, t')]_{t'=t} = F(t), \quad (3.44)$$

alors

$$\frac{dF(t)}{dt} = \left[\frac{\partial G(t, t')}{\partial t} + \frac{\partial G(t, t')}{\partial t'} \right]_{t'=t}. \quad (3.45)$$

Il est possible d'appliquer cette propriété dans notre cas si l'on se restreint au domaine $t' = t$, ce qui nous fait donc bien revenir de l'éq. (3.43) à l'équation

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = H(x, t) \psi(x, t). \quad (3.46)$$

Il est possible d'ajouter d'autres variables auxiliaires en posant la condition

$$[G(t, t', t'', \dots)]_{t'=t''=\dots=t} = F(t). \quad (3.47)$$

Plusieurs "temps" peuvent alors cohabiter dans les équations, chacun étant à la fin projeté sur le temps physique.

3.2.2 Théorie de Floquet avec plusieurs fréquences

Dans le même esprit, le formalisme de Floquet se généralise au cas quasi-périodique pour lequel deux ou plusieurs fonctions du temps périodiques de périodes différentes et incommensurables sont présentes dans le hamiltonien [70], avec d'intéressantes applications au chaos quantique [75]. Cela revient à vectoriser la donnée des pulsations $\vec{\omega} \rightarrow (\omega_1, \omega_2, \dots)$ et des phases à l'origine $\vec{\theta} \rightarrow (\theta_1, \theta_2, \dots)$. Prenons le cas d'un modèle dipolaire en présence d'un certain nombre L de lasers à des fréquences différentes, il faudra travailler avec le hamiltonien de Floquet à plusieurs temps

$$H_F = H_0(x) + \sum_{j=1}^L \left(-i\hbar\omega_j \frac{\partial}{\partial \theta_j} - \mu(x) E_{0j} \cos \theta_j \right), \quad (3.48)$$

cet opérateur agissant dans un espace étendu

$$\mathcal{K} = \mathcal{H} \otimes_{j=1}^L \mathcal{L}_j \quad (3.49)$$

où la partie temporelle de l'espace est la puissance L de l'espace des fonctions périodiques de carré sommable. La plupart des équations relatives aux états de Floquet restent valables au prix d'un effort de généralisation de leur écriture [65]. À titre d'exemple, le produit scalaire entre deux vecteurs de \mathcal{K} , ξ_1 et ξ_2 , prend la forme suivante :

$$\langle\langle \xi_1 | \xi_2 \rangle\rangle = \int_0^{2\pi} d\theta_1 \dots \int_0^{2\pi} d\theta_L \langle \xi_1 | \xi_2 \rangle. \quad (3.50)$$

Le traitement par transformation de Fourier doit faire appel à un algorithme multidimensionnel. Le regroupement des valeurs propres en zones grâce à leur structure $E_{i, \vec{k}} = E_i + \hbar \vec{k} \cdot \vec{\omega}$ reste possible. Les vecteurs propres de H_F peuvent toujours servir de base à un développement de la fonction d'onde.

3.2.3 Théorie adiabatique de Floquet

Le formalisme de Floquet s'applique rigoureusement lorsque le hamiltonien est périodique ou quasi-périodique comme évoqué dans les paragraphes qui précèdent. Considérons maintenant un champ monochromatique dont l'amplitude E_0 ou la pulsation ω peuvent être modulées lentement par rapport aux variations sinusoïdales de la porteuse, c'est-à-dire que l'on travaille avec des fonctions du temps $E_0(t), \omega(t)$. Le hamiltonien d'un tel système prend la forme :

$$H(t) = H_0 - \mu E_0(t) \cos(\theta + \omega(t)t) \quad (3.51)$$

Le formalisme de Floquet reste applicable à condition d'imaginer une succession d'intervalles de temps dont la durée ΔT est assez grande pour englober plusieurs oscillations de la porteuse et faire apparaître une périodicité, $\Delta T > 2\pi N/\omega(t)$ mais en même temps assez courte pour que la fréquence et l'amplitude du champ puissent être considérées comme des constantes sur cet durée, $\omega(t - \Delta T/2) \simeq \omega(t + \Delta T/2)$, $E_0(t - \Delta T/2) \simeq E_0(t + \Delta T/2)$. Ce découpage en tranches de durée intermédiaire est une image permettant d'illustrer l'idée principale : à chaque tranche de largeur temporelle ΔT correspond une base de Floquet légèrement déformée par rapport à la base de Floquet associée à la tranche précédente. Si l'un des états de Floquet est majoritairement peuplé initialement, il le reste au cours de la dynamique et se trouve graduellement modifié. Ceci constitue une extension du théorème adiabatique usuel au cas des vecteurs propres de Floquet.

Formellement, on définit une fréquence effective telle que $d\Theta = \omega_{\text{eff}}(t)dt$ (avec $\Theta(t) = \theta + \omega(t)t$), soit

$$\omega_{\text{eff}} = \dot{\omega}t + \omega. \quad (3.52)$$

Celle-ci est utilisée pour écrire le hamiltonien de Floquet :

$$H_F(t, \theta) = H_0 - \mu E_0(t) \cos(\theta) - i\hbar \omega_{\text{eff}}(t) \frac{\partial}{\partial \theta}. \quad (3.53)$$

On montre alors [64] que si $\Psi(t)$ est solution de l'équation de Schrödinger dans l'espace étendu avec le hamiltonien de Floquet de l'éq. (3.53) ci-dessus, c'est-à-dire

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H_F(t, \theta) \Psi, \quad \Psi \in \mathcal{K} \quad (3.54)$$

alors la fonction $\psi(t, \theta)$ définie par

$$\psi(t, \theta) = \Psi(t, \Theta = \theta + \omega(t)t) \quad (3.55)$$

est solution de l'équation de Schrödinger dans l'espace de Hilbert original avec le hamiltonien de l'éq. (3.51), c'est-à-dire

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H \psi, \quad \psi \in \mathcal{H}. \quad (3.56)$$

Ainsi la dépendance temporelle rapide est dissociée de la dépendance lente des modulations d'amplitude et de fréquence. Cette écriture à deux temps (t, θ) est équivalente à l'écriture (t, t') du paragraphe 3.2.1 tout en évitant le risque de confusion entre le temps lent et le temps rapide. De plus, si $\Psi(t, \theta) \in \mathcal{H} \otimes \mathcal{L}$ est solution de l'éq. (3.54) avec pour condition initiale (relativement au temps « lent ») un état propre de Floquet pour les paramètres $\vec{R}(t=0) = (E_0(0), \omega(0))$, il est possible dans le cas de variations lentes des paramètres $\vec{R}(t) = (E_0(t), \omega(t))$ d'écrire un théorème adiabatique de la même forme que le théorème adiabatique usuel dans l'espace de Hilbert. Si $\Psi(t=0, \theta) = |\lambda_{E_0}^{\vec{R}(t=0)}(\theta)\rangle$, avec $|\lambda_E^{\vec{R}(t)}\rangle$ l'un des vecteurs propres de Floquet instantanés associé aux paramètres $\vec{R}(t)$:

$$H_F^{\vec{R}(t)} |\lambda_E^{\vec{R}(t)}\rangle = E^{\vec{R}(t)} |\lambda_E^{\vec{R}(t)}\rangle, \quad (3.57)$$

et si la valeur propre de Floquet $E^{\vec{R}(t)}$ est une fonction continue du temps qui reste éloignée du reste du spectre, alors

$$\Psi(t, \theta) \simeq \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E^{\vec{R}(t')} dt' - \int_0^t \langle \langle \lambda_E^{\vec{R}(t')} | \frac{\partial}{\partial t'} | \lambda_E^{\vec{R}(t')} \rangle \rangle dt'\right) | \lambda_E^{\vec{R}(t)} \rangle. \quad (3.58)$$

Comme dans le cas du théorème adiabatique usuel, cette formule fait apparaître un facteur de phase dynamique $e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E^{\vec{R}(t')} dt'}$ et un facteur de phase géométrique $e^{-\int_0^t \langle \langle \lambda_E^{\vec{R}(t')} | \frac{\partial}{\partial t'} | \lambda_E^{\vec{R}(t')} \rangle \rangle dt'}$. La réf. [64] et les réfs. s'y trouvant présentent la théorie adiabatique de Floquet en détail et décrivent son application au contrôle quantique sous champ laser intense. Les paramètres (E_0, ω) du champ deviennent des paramètres de contrôle dans le but de parvenir à les moduler pour faire passer la molécule d'un état quantique initial à un état cible (par exemple pour contrôler l'inversion de population entre deux états caractéristiques).

3.2.4 Théorie de Floquet généralisée

Soit $H(t)$ un hamiltonien non périodique défini sur un intervalle de durée finie $[0, T_0]$ avec $H(0) = H(T_0)$. Cela peut correspondre au cas d'une molécule illuminée par une impulsion laser. En répétant périodiquement $H(t)$, on obtient un nouvel opérateur hamiltonien périodique :

$$H^\circ(t) = H(t - nT_0) \quad (3.59)$$

où n est le quotient de la division euclidienne t/T_0 . Une interaction non-périodique quelconque est donc périodisée selon ce schéma et cela permet l'application de la théorie de Floquet avec le hamiltonien périodique $H^\circ(t)$. Seulement, la période fondamentale T_0 ne correspond plus à la période optique du champ mais à la durée totale d'interaction. C'est cette approche que nous utilisons pour construire la méthode CATM. Une limitation importante apparaît naturellement : a priori la solution $\psi(t)$ de l'équation de Schrödinger recherchée n'a aucune raison d'être T_0 -périodique comme le sont les vecteurs propres du hamiltonien de Floquet $H^\circ(t) - i\hbar\partial/\partial t$. Or le développement (3.4), uniquement fondé sur des fonctions T_0 -périodiques, ne peut pas reproduire convenablement une fonction d'onde non T_0 -périodique. La seule façon d'obtenir une solution telle que $\psi(T_0) \neq \psi(0)$ est d'agrandir l'intervalle de temps considéré avant d'effectuer la "périodisation", c'est-à-dire que l'on considère un intervalle $[0, T]$ avec $T > T_0$, on définit

$$H'(t) = H(t) \text{ pour } t \in [0, T_0], \quad (3.60)$$

$$H'(t) = \text{à déterminer pour } t \in [T_0, T], \text{ avec pour condition } H'(T) = H(0) \quad (3.61)$$

et c'est cet intervalle $[0, T]$ que l'on recopie dans le passé et dans le futur,

$$H'^\circ(t) = H'(t - nT) \quad (3.62)$$

où n est le quotient de la division euclidienne t/T . Ainsi il devient possible de développer une solution ψ telle que $\psi(0) \neq \psi(T_0)$ sur une base de fonctions propres de Floquet T -périodiques. L'écriture de ce développement et quelques étapes de simplification préliminaires à CATM font l'objet du paragraphe suivant. La détermination de ce qui peut être introduit sur l'intervalle additionnel $[T_0, T]$ viendra ensuite. Juste avant cela, la fig. 3.1 résume les différents cas de figure évoqués jusqu'à présent.

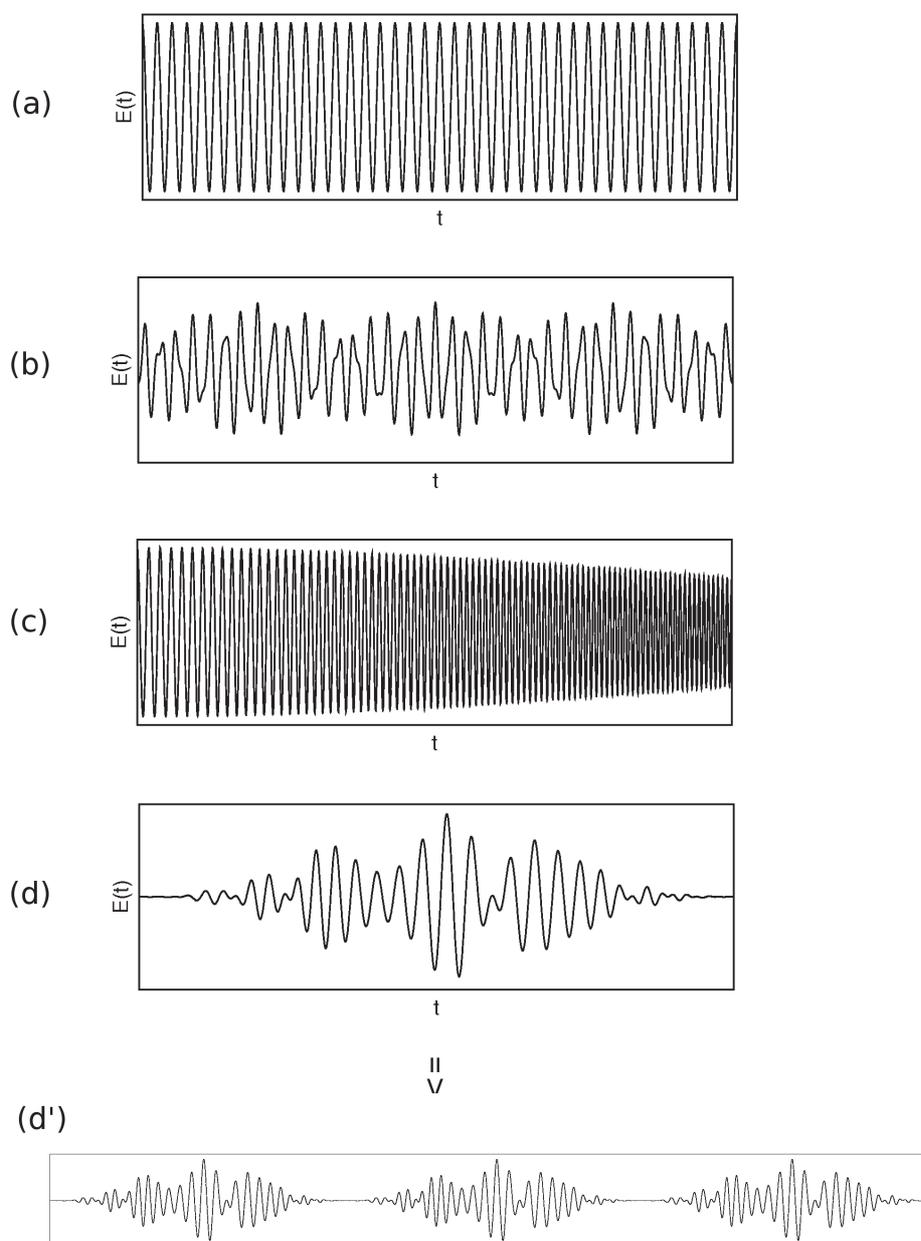


FIGURE 3.1 – Différents cas de figures pour la dépendance temporelle du hamiltonien. (a) champ continu périodique d'amplitude et fréquence fixées : le formalisme de Floquet du paragraphe 3.1 s'applique ; (b) champ quasi-périodique, somme de fonctions périodiques avec des fréquences incommensurables : le formalisme à plusieurs temps des paragraphes 3.2.1 et 3.2.2 doit être utilisé ; (c) champ dont l'amplitude et la fréquence varient lentement par rapport à la porteuse : la théorie adiabatique de Floquet à laquelle fait allusion le paragraphe 3.2.3 est appropriée ; (d) champ de forme quelconque et de durée finie : il est périodisé comme l'explique le paragraphe 3.2.4 pour obtenir une fonction périodique (d').

3.3 Développement de la fonction d'onde sur la base des états propres de Floquet

Dans ce paragraphe nous donnons quelques détails de calcul à propos de la simplification du développement de la fonction d'onde sur la base des états propres de Floquet. Celui-ci sert de base à la méthode CATM. Nous établissons tout d'abord une correspondance adiabatique d'état à état entre les vecteurs propres $|\phi_j\rangle \otimes |e^{in\omega_0 t}\rangle$ de $H_0 - i\hbar\partial/\partial t$ [éq. (3.11)] et les vecteurs propres de $H(t) - i\hbar\partial/\partial t$ afin de repérer ces derniers par un double indice $\{j, n\}$, le premier se rapportant à l'espace \mathcal{H} et le deuxième se rapportant à l'espace \mathcal{L} , soit $H_F|\lambda_{j,n}\rangle = E_{j,n}|\lambda_{j,n}\rangle$. En utilisant les notations du paragraphe 3.1.2, $|j, n\rangle = |j\rangle \otimes |n\rangle$ ($|j\rangle = \phi_j$ et $\langle n| = e^{in\omega_0 t}$), et en supposant un état initial $|\phi_j\rangle$ plongé dans l'espace étendu $|j, 0\rangle = |\phi_j\rangle \otimes |n=0\rangle$, le développement de la fonction d'onde de l'éq. (3.4) s'écrit

$$|\psi(t)\rangle = \sum_j \sum_{m=0}^{N-1} e^{-iE_{j,m}t/\hbar} |\lambda_{j,m}(t)\rangle \langle\langle \lambda_{j,m} | i, n=0 \rangle\rangle, \quad (3.63)$$

où N est le nombre de blocs Floquet considérés, supposé grand. En utilisant les propriétés du paragraphe 3.1.2,

$$\begin{cases} \langle\langle \lambda_{j,m} | i, n \rangle\rangle &= \langle\langle \lambda_{j,0} | i, n-m \rangle\rangle \\ E_{j,n} &= E_{j,0} + n\hbar\omega_0 \end{cases} \quad (3.64)$$

on obtient

$$|\psi(t)\rangle = \sum_j e^{-iE_{j,0}t/\hbar} \sum_{m=0}^{N-1} e^{-im2\pi t/T} |\lambda_{j,m}(t)\rangle \langle\langle \lambda_{j,0} | i, -m \rangle\rangle.$$

or nous avons :

$$\begin{aligned} e^{-im2\pi t/T} |\lambda_{j,m}(t)\rangle &= e^{-im2\pi t/T} \langle t | \lambda_{j,m} \rangle \\ &= \sum_{l=0}^{N-1} e^{-im2\pi t/T} \langle t | l \rangle \langle l | \lambda_{j,m} \rangle \\ &= \sum_{l=0}^{N-1} e^{-im2\pi t/T} e^{il2\pi t/T} \langle l-m | \lambda_{j,0} \rangle. \end{aligned}$$

En posant $k = l - m$,

$$e^{-im2\pi t/T} |\lambda_{j,m}(t)\rangle = \sum_{k=-m}^{l-m} e^{ik2\pi t/T} \langle k | \lambda_{j,0} \rangle. \quad (3.65)$$

Donc

$$|\psi(t)\rangle = \sum_j e^{-iE_{j,0}t/\hbar} \sum_{m=0}^{N-1} \langle\langle \lambda_{j,0} | i, -m \rangle\rangle \sum_{k=-m}^{N-1-m} e^{ik2\pi t/T} \langle k | \lambda_{j,0} \rangle. \quad (3.66)$$

Dans le cadre de la base DVR que nous allons utiliser (cf. appendice B), la dernière somme dans l'équation ci-dessus ne dépend pas de m . En effet, si l'on ne considère que les instants discrets correspondant aux points de collocation $t_l = (l-1)T/N$, $l \in [1, N]$, alors $e^{iN2\pi t_l/T} = e^{i2\pi(l-1)} = 1$.⁴ Donc si l'on translate l'indice de la somme de $+N$ pour retrouver une somme sur des indices

4. On peut dépasser cette limitation numérique à des points de collocation discrets faisant tendre N vers l'infini.

parcourant $[0, N - 1]$, on obtient

$$\sum_{k=-m}^{N-1-m} e^{i2\pi kt_l/T} \langle k | \lambda_{j0} \rangle = \sum_{k=0}^{N-1} e^{i2\pi kt_l/T} \langle k | \lambda_{j0} \rangle = |\lambda_{j0}(t_l)\rangle. \quad (3.67)$$

La seconde somme de l'éq. (3.66) se simplifie de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \sum_{m=0}^{N-1} \langle \langle \lambda_{j0} | i, -m \rangle \rangle &= \left\langle \left(\sum_{m=0}^{N-1} \langle \lambda_{j0} | -m \rangle \right) | i \right\rangle \\ &= \left\langle \left(\sum_{m=0}^{N-1} \langle \lambda_{j0} | -m \rangle \langle -m | t = 0 \rangle \right) | i \right\rangle \end{aligned}$$

puisque $\langle -m | t = 0 \rangle = 1$, et comme

$$\sum_{m=0}^{N-1} \langle \lambda_{j0} | -m \rangle \langle -m | t = 0 \rangle = \langle \lambda_{j0} | t = 0 \rangle \quad (3.68)$$

on obtient

$$\sum_{m=0}^{N-1} \langle \langle \lambda_{j0} | i, -m \rangle \rangle = \langle \lambda_{j0}(t = 0) | i \rangle \quad (3.69)$$

Le développement (3.63) ne fait donc intervenir plus qu'une seule zone de Brillouin :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_j e^{-iE_{\lambda_{j,0}} t/\hbar} |\lambda_{j,0}(t)\rangle \langle \lambda_{j,0}(t = 0) | i \rangle. \quad (3.70)$$

Ce développement de la fonction d'onde sur les vecteurs propres de Floquet sert de point de départ au raisonnement qui fonde la méthode CATM.

Chapitre 4

Potentiels absorbants complexes (CAP) indépendants du temps

4.1 Principe général

Dans le cadre de nos travaux, nous sommes amenés à rechercher une solution pour contraindre les conditions aux frontières de vecteurs propres et de paquets d'ondes. Selon les cas, il pourra s'agir des vecteurs propres d'un hamiltonien H_0 ou de fonctions d'onde de l'espace de Hilbert \mathcal{H} , ou de vecteurs propres d'un hamiltonien de Floquet H_F de l'espace de Hilbert étendu \mathcal{K} . Le problème de la maîtrise des conditions aux frontières dans la simulation numérique est en fait relativement général, puisqu'il faut dans de très nombreux problèmes restreindre la description numérique d'un domaine infini à un sous-domaine de dimension finie adapté à la résolution numérique (boîte de simulation). En effet, dans des cas de figures très variés de la physique, de la chimie ou des sciences de l'ingénieur, la frontière du domaine fini considéré pour la simulation doit être masquée par l'intermédiaire d'un absorbeur, afin d'imiter le plus correctement possible un domaine infini qui, dans l'idéal, serait nécessaire à une description complète du phénomène. Car sans absorbeur, et selon le type de conditions aux frontières, les ondes parvenant au bord de la grille de simulation sont soit réfléchies (dans le cas de conditions aux bords équivalentes à un mur de potentiel infini) soit réintroduites sur le bord opposé (dans le cas de conditions aux frontières périodiques) et reviennent interférer avec la partie de l'onde encore présente sur le domaine principal, perturbant les résultats de la simulation. Or un agrandissement de la boîte de simulation, qui permettrait de retarder ces interférences parasites, n'est envisageable qu'au prix d'une augmentation significative des capacités de calcul. Différents procédés d'absorption ont donc été appliqués aussi bien pour simuler des ondes sismiques [34], des ondes électromagnétiques [25] que des problèmes de mécanique des fluides [176], etc. Dans le domaine de la physique atomique et moléculaire, certains travaux de dynamique utilisent un absorbeur simplement constitué d'une fonction décroissante rapidement vers zéro qui multipliera les éléments de solution sortants qui ne doivent pas se refléter sur la frontière, cf. fig. 4.1 [89, 91, 170, 171]. Mais l'option la plus fréquemment utilisée et déjà très étudiée consiste à positionner sur les bords de la grille des potentiels complexes artificiels, de partie imaginaire non nulle. Dans le cas stationnaire, ces potentiels artificiels permettent de maîtriser des conditions aux frontières difficiles, par exemple des conditions d'ondes sortantes dans le cas d'un calcul d'état de résonance, et dans un problème dynamique il seront chargés d'absorber les composantes sortantes du flux quantique (cf. exemple de la fig. 4.2 extraite d'un article de Kosloff [90]). Cela rentre dans le cadre du modèle du potentiel optique initialement développé pour la physique nucléaire [51], le

nom provenant de l'analogie entre les ondes quantiques absorbées et le comportement des ondes électromagnétiques dans un milieu d'indice optique de réfraction complexe. Les publications sur les potentiels absorbants complexes (CAP) sont nombreuses et ont fait l'objet d'un article de revue en 2004 par Muga *et al* [131]. Nous nous contenterons ici d'une présentation de quelques éléments en rapport avec les problématiques abordées dans notre équipe.

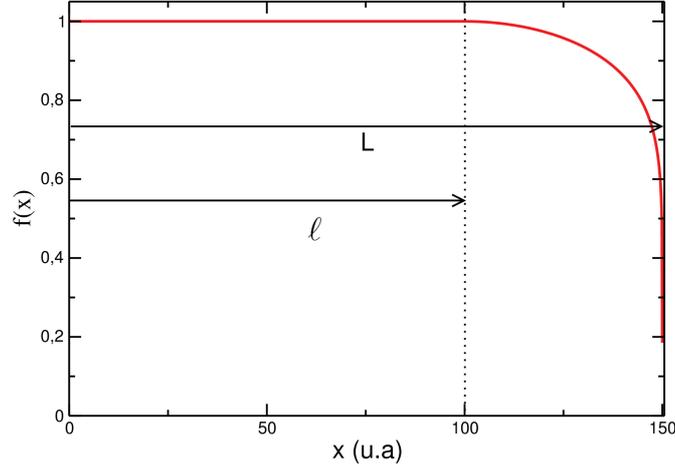


FIGURE 4.1 – Fonction masque multipliant la fonction d'onde utilisée dans [170] pour des calculs de collisions à 1 ou 2 électrons actifs. $f(x) = 1$ si $|x| < l$, $f(x) = \cos\left(\frac{\pi}{2}\frac{(x-l)}{(L-l)}\right)$ si $|x| \geq l$.

Le principe de base peut être décrit comme suit. La dynamique globale est normalement décrite par un hamiltonien hermitien H_{glob} qui tiendrait compte de l'ensemble du système, ce qui dans le cas présent correspond à travailler dans un espace de diffusion infini. Se limiter à un espace de diffusion fini revient à travailler dans un sous-espace de projecteur P , ce qui est possible à condition de tenir compte d'une interaction effective entre ce sous-espace et le sous-espace complémentaire de projecteur $Q = 1 - P$. L'équation stationnaire

$$H_{glob}\Phi = E\Phi \quad (4.1)$$

devient dans le sous-espace

$$HP\Phi = EP\Phi, \quad (4.2)$$

avec

$$H = PH_{glob}P + PH_{glob}Q \frac{1}{E - QH_{glob}Q} QH_{glob}P. \quad (4.3)$$

L'équation régissant la projection $\phi = P\Phi$ de la fonction d'onde stationnaire ainsi écrite est exacte, et met en jeu deux termes dans le hamiltonien effectif. Le premier est simplement la projection $PH_{glob}P$, le deuxième est un potentiel effectif en général non-hermitien, non-local et qui dépend de E . Il n'est donc pas facile à déterminer et la plupart du temps, nous nous contenterons de le remplacer par un opérateur choisi en fonction du problème, indépendant de E et optimisé en fonction de la gamme d'énergie considérée, éventuellement ajusté pour correspondre aux résultats expérimentaux.

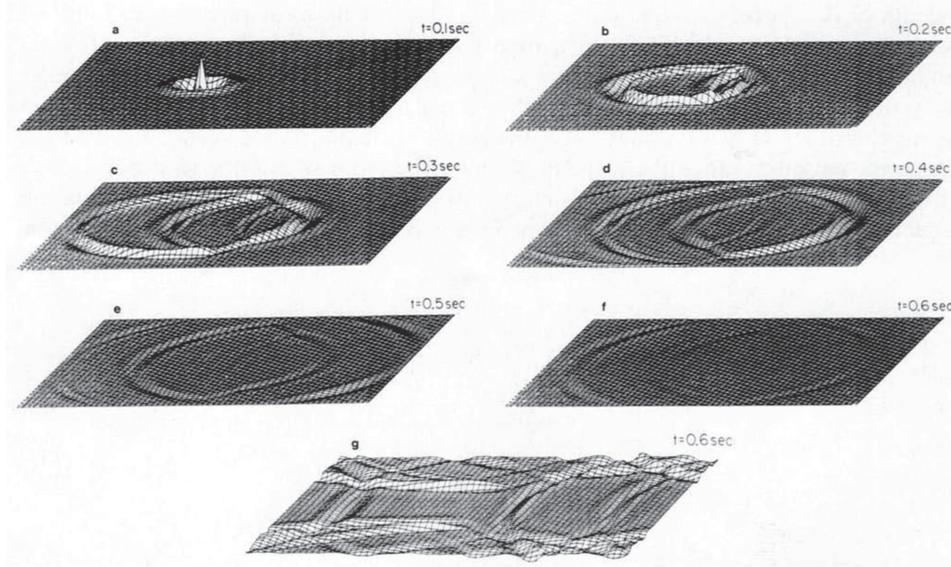


FIGURE 4.2 – Solution en 2 dimensions à l'équation de Schrödinger pour une réaction collinéaire $H + H_2$ avec frontières absorbantes et schéma de Chebychev (a-f). La boîte de simulation imite un espace de diffusion infini. Comparaison avec un résultat obtenu sans frontières absorbantes (g), manifestant des réflexions et interférences parasites. Figure extraite de [90].

4.2 Exemples analytiques basiques de potentiels complexes

Pour appréhender très simplement cette notion de potentiel complexe, regardons quelques systèmes quantiques basiques, tels que des puits quantiques auxquels on ajoute un terme potentiel imaginaire.

4.2.1 Puits quantique simple décalé dans le plan complexe

Recherchons par exemple les états stationnaires du puits de potentiel défini par

$$V(x) = \infty \text{ pour } x \geq a \text{ et } x \leq 0 \quad (4.4)$$

$$V(x) = -iV_0 \text{ (} V_0 > 0 \text{) pour } 0 < x < a. \quad (4.5)$$

Nous avons à résoudre

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - iV_0 \right] \phi(x) = E\phi(x) \quad (4.6)$$

avec $E \in \mathbb{C}$. Le potentiel infini hors du puits implique $\phi(0) = \phi(a) = 0$. Si l'on pose

$$q = \frac{\sqrt{-2m(E + iV_0)}}{\hbar} \quad (4.7)$$

(en choisissant le feuillet de Riemann tel que $\sqrt{z^2} = z$), la solution générale de l'équation (4.6) s'écrit

$$\phi(x) = C_1 e^{qx} + C_2 e^{-qx}, \quad C_1, C_2 \in \mathbb{C}. \quad (4.8)$$

Les conditions aux frontières indiquent que $C_1 = -C_2$, donc $\phi(x) = C_1(e^{qx} - e^{-qx})$, et en conséquence $e^{qa} = e^{-qa}$. Autrement dit, en séparant parties réelles et parties imaginaires $q = q^R + iq^I$

$$e^{2q^R a} (\cos(q^I a) + i \sin(q^I a)) = \cos(q^I a) - i \sin(q^I a). \quad (4.9)$$

L'égalité entre parties réelles n'est possible que si $q^R a = 0$, donc l'argument de la racine carrée dans la définition de q est un réel négatif, soit $\text{Im}(E) = -iV_0$ et $\text{Re}(E) > 0$. L'égalité entre parties imaginaires indique alors que $\sin(q^I a) = 0$, donc $q^I = n\pi/a$ ($n \in \mathbb{N}$). En conclusion le spectre est constitué de la suite de valeurs propres discrètes de partie imaginaire négative

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} - iV_0, \quad (4.10)$$

tandis que les fonctions propres associées sont les mêmes que dans le cas du puits simple en l'absence de V_0 , c'est-à-dire

$$\phi_n(x) = 2iC_1 \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (4.11)$$

où C_1 est une constante de normalisation, à déterminer. En raison de la non-hermiticité de H , la normalisation doit être faite au sens des bases biorthogonales, ce qui nécessite d'écrire les vecteurs propres de H^\dagger ,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + iV_0 \right] \phi_n^*(x) = E_n^* \phi_n^*(x) \quad (4.12)$$

(l'étoile indique que les vecteurs propres sont ceux de H^\dagger , la barre indique la conjugaison complexe). Les valeurs propres sont ici simplement les complexes conjugués, $E_n^* = \overline{E_n}$, et les fonctions propres sont $\phi_n^*(x) = 2iC_3 \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$ $C_3 \in \mathbb{C}$. La normalisation est donnée par

$$\int_0^a \overline{\phi_n^*}(x) \phi_{n'}(x) dx = \delta_{nn'}. \quad (4.13)$$

Ainsi, on ne sait pas de quelle façon la norme se "répartit" entre ϕ_n et ϕ_n^* . Quelle que soit la normalisation, nous pouvons remarquer que la fonction d'onde d'un tel système, de la forme

$$\Psi(x, t) = \sum_n \lambda_n \phi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} = \left(\sum_n \lambda_n \phi_n(x) e^{-i\frac{n^2 \pi^2 \hbar}{2ma^2} t} \right) \times e^{-V_0 t/\hbar}, \quad (4.14)$$

décroît en norme au cours du temps à travers une fonction exponentielle. Dans le cadre d'un modèle de potentiel optique, le hamiltonien considéré correspond à la restriction à un certain sous-espace, et la perte de norme relate un déplacement de la fonction d'onde hors du sous-espace considéré.

4.2.2 Puits partiellement décalé dans le plan complexe

Comme second exemple, considérons maintenant le potentiel défini par

$$V(x) = +\infty \text{ pour } x \geq a \text{ et } x \leq -a, \quad (4.15)$$

$$V(x) = 0 \text{ pour } -a < x < 0 \text{ (domaine A)}, \quad (4.16)$$

$$V(x) = -iV_0 \text{ (} V_0 > 0 \text{) pour } 0 < x < a \text{ (domaine B)}. \quad (4.17)$$

Nous cherchons les solutions propres d'énergie complexe E de l'équation $\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \phi(x) = E\phi(x)$. Posons

$$q_A = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}, \quad (4.18)$$

$$q_B = \frac{\sqrt{-2m(E + iV_0)}}{\hbar}. \quad (4.19)$$

La solution générale est la réunion des solutions dans les deux domaines :

$$\phi_A = C_1 e^{q_A x} + C_2 e^{-q_A x}, \quad C_1, C_2 \in \mathbb{C} \text{ (domaine A)}, \quad (4.20)$$

$$\phi_B = C_3 e^{q_B x} + C_4 e^{-q_B x}, \quad C_3, C_4 \in \mathbb{C} \text{ (domaine B)}. \quad (4.21)$$

Les conditions d'annulation de ϕ en $\pm a$ et les conditions de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée en 0 donnent le système suivant :

$$\begin{aligned} C_1 + C_2 - C_3 - C_4 &= 0 \\ q_A C_1 - q_A C_2 - q_B C_3 + q_B C_4 &= 0 \\ e^{q_A a} C_1 + e^{q_A a} C_2 &= 0 \\ e^{q_B a} C_3 + e^{-q_B a} C_4 &= 0. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Ce système possède une solution non nulle seulement si le déterminant suivant est nul :

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ q_A & -q_A & -q_B & q_B \\ e^{-q_A a} & e^{q_A a} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{q_B a} & e^{-q_B a} \end{vmatrix} = 0, \quad (4.23)$$

ou encore

$$q_A (e^{q_A a} + e^{-q_A a}) (e^{q_B a} - e^{-q_B a}) + q_B (e^{q_B a} + e^{-q_B a}) (e^{q_A a} - e^{-q_A a}) = 0. \quad (4.24)$$

Ceci constitue une condition de quantification pour l'énergie complexe E , solution de

$$\begin{aligned} & \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} (e^{\sqrt{-2mE}a/\hbar} + e^{-\sqrt{-2mE}a/\hbar}) (e^{\sqrt{-2m(E+iV_0)}a/\hbar} - e^{-\sqrt{-2m(E+iV_0)}a/\hbar}) \\ & + \frac{\sqrt{-2m(E+iV_0)}}{\hbar} (e^{\sqrt{-2m(E+iV_0)}a/\hbar} + e^{-\sqrt{-2m(E+iV_0)}a/\hbar}) (e^{\sqrt{-2mE}a/\hbar} - e^{-\sqrt{-2mE}a/\hbar}) = 0, \end{aligned} \quad (4.25)$$

mais celle-ci est relativement compliquée en raison des nombreuses racines carrées complexes. Il n'est donc pas aisé de poursuivre plus en avant le calcul du spectre. Là encore, les valeurs propres seront complexes, correspondant à des états croissants ou décroissants selon le signe de la partie imaginaire.

4.3 Construction et optimisation des CAP

Ecrivons maintenant quelques équations et remarques générales à propos des CAP. Ces remarques seront utiles en tant que comparaison avec les potentiels absorbant dépendant du temps dont nous parlerons plus loin. L'intéressante revue de Muga *et al* [131] réunit une somme de références associées aux remarques de ce paragraphe. Considérons donc un hamiltonien de la forme

$$H = H_0 + V \quad (4.26)$$

où V est non nul sur un domaine fini de l'espace, et où H_0 est le hamiltonien de la particule libre dont les états propres sont les ondes planes $\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{h}} e^{ipx/h}$, d'énergie propre $E = p^2/(2m)$. Si H est indépendant du temps, alors la fonction d'onde évoluera selon l'équation $\Psi(t) = e^{-iHt/h} \Psi(0)$. Un paquet d'ondes sera formé d'une superposition d'états propres liés définis par $H\phi_j = E_j\phi_j$, ainsi que d'états propres de diffusion $\phi_E(x)$. Les ϕ_j sont associés comme dans le paragraphe précédent à une base biorthogonale. Si le potentiel tend vers zéro lorsque $x \rightarrow \pm\infty$, les états de

diffusion prennent à l'infini la forme d'ondes planes. À droite de la zone d'action du potentiel, une onde plane de dépendance spatiale $e^{ipx/\hbar}$ sera une onde sortante si $p > 0$, une onde entrante si $p < 0$, et inversement à gauche de la zone d'action du potentiel. Deux formes d'états propres de diffusion peuvent être associées aux deux formes de conditions asymptotiques qui suivent :

$$\frac{1}{\sqrt{\hbar}} \begin{cases} e^{ipx/\hbar} + R^l(p)e^{-ipx/\hbar} & \text{lorsque } x \rightarrow -\infty \\ T^l(p)e^{ipx/\hbar} & \text{lorsque } x \rightarrow +\infty \end{cases} \quad (4.27)$$

$$\frac{1}{\sqrt{\hbar}} \begin{cases} T^r(p)e^{-ipx/\hbar} & \text{lorsque } x \rightarrow -\infty \\ e^{-ipx/\hbar} + R^r(p)e^{ipx/\hbar} & \text{lorsque } x \rightarrow +\infty \end{cases} \quad (4.28)$$

Par exemple si $p > 0$, la première fonction décrit une onde plane entrante arrivant depuis la gauche, réfléchiée vers la gauche avec la probabilité $|R^l|^2$ et transmise vers la droite avec la probabilité $|T^l|^2$.

En général la principale motivation pour l'utilisation d'un potentiel complexe est sa propriété d'absorption de tout ou partie du paquet d'ondes, que l'on considère ici asymptotiquement comme une superposition des ondes entrantes et sortantes ci-dessus. Si la norme du paquet d'ondes est donnée par

$$\mathcal{N} = \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx \quad (4.29)$$

alors sa variation temporelle vaut

$$\frac{d\mathcal{N}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \langle \Psi | H - H^\dagger | \Psi \rangle. \quad (4.30)$$

Si la partie imaginaire du potentiel $\text{Im}(V) = -V_{opt}$ est négative pour tout x alors \mathcal{N} décroît forcément avec t (mais ce n'est pas une condition nécessaire à la décroissance). Dans le cas d'une onde incidente depuis la gauche avec un vecteur d'onde positif, la probabilité partielle d'absorption peut être calculée comme

$$A(p) = 1 - P_s(q) = 1 - (|R^l(p)|^2 + |T^l(p)|^2). \quad (4.31)$$

$P_s(q) = 1 - A(q)$ désigne la probabilité de survie. La probabilité totale d'absorption sera

$$A_{tot} = 1 - \langle \phi_{sortante} | \phi_{sortante} \rangle = 1 - \int_0^{+\infty} P_s(p) |\langle p | \phi_{entrante} \rangle|^2 dp. \quad (4.32)$$

où $\phi_{entrante}$ et $\phi_{sortante}$ sont les asymptotes entrante ou sortante. La définition la plus simple d'un absorbeur parfait consiste donc à optimiser $A(p) \forall p$ de telle façon que $A_{tot} = 1$, donc à annuler à la fois $R^l(p)$ et $T^l(p)$ pour un intervalle donné sur les vecteurs d'onde $[p_{min}, p_{max}]$. L'absorbeur peut néanmoins dans certains cas laisser persister un flux en retour pendant un temps, qui sera absorbé ensuite [130]. En général, les CAP sont construits selon ces critères phénoménologiques et non pas en suivant les équations de base telle l'éq. (4.3). En plus des qualités que nous venons de citer, le CAP sera caractérisé par sa robustesse, c'est-à-dire sa capacité à rester efficace lorsqu'une discrétisation spatiale est réalisée via une base grille. Les CAP peuvent être disposés à proximité d'un mur de potentiel infini fixant une condition au bord de type Dirichlet, condition stricte qui empêche quoi qu'il arrive toute transmission. Ce mur de potentiel n'est pas toujours présent, dans le cas des calculs avec conditions aux frontières périodiques une onde atteignant l'extrémité de la grille réapparaît de l'autre côté par périodicité.

L'une des formes les plus simples de CAP est la rampe linéaire $-ia \times \left(\frac{x-x_{min}}{x_{max}-x_{min}} \right)$. Une forme plus générale peut être écrite :

$$-if(k_0)g(x), \quad (4.33)$$

pour une absorption maximum autour d'une valeur k_0 du vecteur d'onde. L'ajout d'une partie réelle négative peut améliorer l'absorption en accélérant le paquet d'ondes à l'approche de l'absorbeur imaginaire [73], il peut aussi être utile de construire une fonction plus générale de la forme

$$-f^R(k_0)g^r(x) - if^I(k_0)g^I(x). \quad (4.34)$$

La fonction $g^I(x)$ prend souvent la forme de polynômes x^n avec des valeurs de n très variées, de grands exposants étant préférables pour une meilleure absorption des grands k_0 [150]. D'autres fonctions plus compliquées composées d'exponentielles ou de fonctions hyperboliques ont été utilisées par divers auteurs, parmi lesquelles $a/\cosh(b(1-x))$, $-iae^{-b/x^c}$, $-ia/(1+e^{-bx})$, etc. Dans certains travaux, la fonction d'onde est exprimée comme un développement limité polynomial de x , des conditions aux frontières lui sont imposées pour ensuite en déduire le CAP approprié en insérant cette solution approximative dans l'équation de Schrödinger [31]. Ces définitions variées de potentiels absorbants font régulièrement l'objet de comparaisons [139, 109] et des règles générales d'utilisation en ressortent, que nous ne détaillerons pas ici.

D'autre part, les CAP et en particulier les formes polynomiales ont été beaucoup étudiés à travers l'approximation semi classique (WKB) [150, 146, 115]. Ces travaux reposent sur l'écriture d'une fonction d'onde approchée :

$$\psi(x) \simeq \alpha \exp \left(\frac{i}{\hbar} \int_0^x \sqrt{2m(E + iV_{opt}(x'))} dx' \right) \quad (4.35)$$

dont le nombre d'onde local possède une composante imaginaire qui provoque une décroissance exponentielle. Il devient alors possible d'obtenir des expressions explicites pour les coefficients de réflexion et de transmission $R(q)$ et $T(q)$ dépendant des différents paramètres du CAP et d'optimiser ces paramètres pour obtenir de bonnes conditions d'absorption, avec des réflexions inférieures à 0.01%. Il faut préciser que les propriétés optimales des CAP mises en évidence grâce à l'approximation WKB ne sont pas toujours généralisables. Par exemple, il n'est pas toujours nécessaire qu'un CAP soit continu et lentement variable pour absorber correctement, et son extension en x n'a pas forcément besoin d'être plus longue qu'une longueur d'onde de l'onde à absorber. Des CAP courts et comportant des discontinuités peuvent aussi s'avérer performants [31, 131].

La recherche de CAP dits "universels" indépendants de l'énergie reste active. Dans le cadre de la théorie de la rotation complexe, Moiseyev dérive un CAP universel non-local [123, 167]. Le hamiltonien est modifié en faisant "tourner" la coordonnée x dans le plan complexe lorsque $x > x_0$, selon la transformation

$$z = F(x) \rightarrow xe^{i\theta} \text{ lorsque } x \rightarrow \infty, \quad (4.36)$$

avec

$$\frac{\partial F}{\partial x} = f(x) = 1 + (e^{i\theta} - 1)g(x). \quad (4.37)$$

$g(x)$ est une fonction passant de 0 à 1 autour du point $x = x_0$. Le hamiltonien prend alors la forme

$$\tilde{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V[F(x)] + V_{CAP} \quad (4.38)$$

avec

$$V_{CAP} = \frac{1}{2}V_1(x)\frac{\partial}{\partial x} + V_2(x)\frac{\partial^2}{\partial x^2}, \quad (4.39)$$

$$V_1(x) = \frac{\hbar^2}{mf^3(x)}\frac{\partial f(x)}{\partial x}, \quad (4.40)$$

$$V_2(x) = \frac{\hbar^2}{2m}(1 - f^{-2}(x)). \quad (4.41)$$

Néanmoins un tel “potentiel” non local requiert théoriquement une extension infinie pour fonctionner correctement, son utilisation pratique reste donc délicate et soumise à conditions.

Enfin, quel que soit le CAP utilisé, sa présence peut créer des effets “non-physiques” qu’il est possible de corriger dans une certaine mesure, en tenant compte des contributions additionnelles dues à la présence du CAP lors des calculs d’observables, par exemple lors du calcul de spectres de décroissance de molécules excitées [162].

4.4 Applications et succès des CAP

Les CAP sont largement utilisés en physique quantique dans les simulations de propagation de paquets d’ondes, pour le calcul d’état propres ou de résonances ainsi que pour dans d’autres domaines. Il n’est pas question ici de rentrer dans le détail de chacune de ces très nombreuses applications ; nous mentionnons simplement quelques exemples de travaux ayant utilisé les potentiels complexes comme des outils intermédiaires de calcul.

4.4.1 Avec des méthodes dépendantes du temps

La plupart des applications utilisent très simplement le CAP pour sa propriété première décrite ci-dessus, à savoir l’absorption en bord de grille pour éviter les réflexions et interférences parasites. Un bon absorbeur devra alors être adapté aux énergies composant le paquet d’ondes tout en occupant un nombre de points de grille réduit. Les CAP servent ainsi en tant qu’intermédiaires de calculs dans des applications dynamiques très variées de photophysique moléculaire ou de théorie des collisions.

Citons par exemple la méthode de propagation de paquets d’ondes MCTDH (multi configuration time-dependent Hartree) [22, 83], qui utilise des CAP monomiaux imaginaires purs en puissance 2 ou 3 pour la maîtrise des réflexions parasites en suivant les prescriptions de la référence [150] mais également pour l’analyse du paquet d’ondes et pour le calcul de probabilités de réaction. Pour fixer les idées, considérons l’exemple simple d’une collision à 3 corps A, B, C, les différents sous-systèmes possibles (canaux) étant $AB + C$ (choisi comme canal d’entrée, le paquet d’ondes y étant préparé) et $A + BC$. On se place dans les coordonnées de Jacobi avec q_1 la distance $B - C$ et Q_1 la distance entre A et le centre de gravité de BC (un autre jeu est obtenu avec q_2 la distance $A - B$ et Q_2 la distance de C au centre de gravité de AB). La zone asymptotique où Q_1 est grand et q_1 petit correspond ainsi au canal $A + BC$ appelé γ . Si nous plaçons dans cette zone un CAP de la forme :

$$W_\gamma = \eta(Q_1 - Q_{1c})^2\theta(Q_1 - Q_{1c}), \quad (4.42)$$

$\theta(Q_1 - Q_{1c})$ étant une fonction de Heaviside non nulle seulement pour des valeurs $Q_1 > Q_{1c}$, alors le flux total absorbé par ce CAP donne accès à la probabilité d’atteindre cet état asymptotique

final (probabilité de réaction). Il est possible d'écrire une formule générale pour la probabilité de transition d'un état ν du canal α vers un état ν' du canal γ pour une énergie E :

$$|S_{\gamma\nu'\alpha\nu}|^2 = \frac{2}{\pi|\Delta(E)|^2} \text{Re} \int_0^\infty g_{\gamma\nu'}(\tau) e^{iE\tau} d\tau, \quad (4.43)$$

où $\Delta(E)$ décrit la distribution en énergie du paquet d'ondes initial et où $g_{\gamma\nu'}$ est défini comme

$$g_{\gamma\nu'}(\tau) = \int_0^\infty dt \langle \Psi(t) | P_{\gamma\nu'} W_\gamma P_{\gamma\nu'} | \Psi(t+\tau) \rangle, \quad (4.44)$$

avec $P_{\gamma\nu'}$ le projecteur sur l'état ν' du canal γ et $\Psi(t)$ le paquet d'ondes à l'instant t . Ici le potentiel absorbant intervient très explicitement et joue un rôle central dans la détermination de la probabilité de transition.

Ceci est à rapprocher des travaux de Neuhauser [135] qui utilisent des CAP dans la région asymptotique proche de la zone d'interaction pour s'affranchir du canal des produits et transformer la collision réactive en un problème inélastique. Également pour la description des collisions, la méthode du découplage réactifs-produits, "Reactant-product decoupling" (RPD), fait intervenir une combinaison de potentiels complexes absorbants mais aussi émetteurs de flux dans le but de découpler les canaux attachés aux réactifs des canaux correspondant aux produits [189]. Une application optimisée et récente de ces idées concerne la collision réactive $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$ [39].

4.4.2 Avec des méthodes indépendantes du temps. Application au calcul d'états propres de résonance

Le calcul d'états propres de hamiltoniens indépendants du temps dans une boîte de quantification implique une discrétisation du continuum. L'ajout d'un CAP en bord de grille a une très faible influence sur les états liés qui ne "voient" pas le CAP, au contraire des états de diffusion (discrétisés) qui peuvent être, eux, fortement modifiés par cet opérateur supplémentaire. Mais surtout, l'utilisation d'un CAP est l'une des approches les plus efficaces dans la recherche des positions et durées de vie des états propres de résonance. Les résonances peuvent être vues comme des états métastables d'un système ayant suffisamment d'énergie pour être cassé en deux ou plusieurs sous-systèmes. En mécanique quantique hermitienne, celles-ci ne sont pas bien définies et sont décrites comme des paquets d'ondes globalement localisés dans la région d'interaction (ou le potentiel est significatif) et qui peuvent être construits à partir d'un rassemblement d'états propres du continuum. En revanche, en mécanique quantique non hermitienne, lorsqu'on impose des conditions aux limites purement sortantes, des valeurs propres complexes sont obtenues $E_{res} = E_r - i\Gamma/2$, qui sont associées à des états de résonance qui divergent exponentiellement en fonction des coordonnées radiales [125]. Du point de vue numérique, la théorie de la rotation complexe consiste à faire tourner la coordonnée radiale dans le plan complexe, ce qui rend normalisables les états de résonance. Alors une résonance donnée est associée à un seul état propre de carré sommable du hamiltonien "tourné" [124].

Sans utiliser la rotation complexe, l'ajout d'un CAP au hamiltonien initial est une autre option qui permet d'extraire des états de résonance qui seront caractérisés par une forte localisation dans la région d'interaction, la présence du CAP ne permettant pas de laisser apparaître la divergence exponentielle dans le cas d'un état propre sortant. L'utilisation de CAP performants fournit avec succès les états propres de résonance et les durées de vie correspondantes [78, 80, 149]. La recherche de résonances sert même dans de nombreux travaux de test pour le

développement de nouveaux CAP [146]. Les résonances apparaissent comme des énergies complexes qui se stabilisent lorsque l'on fait varier l'intensité du CAP. Il s'agit donc de représenter graphiquement les valeurs propres dans le plan complexe pour une intensité croissante du CAP et d'identifier les points stables. Des techniques sophistiquées permettent d'améliorer la précision, par exemple à travers un calcul d'approximants de Padé qui utilise les énergies complexes obtenues en fonction de l'intensité du CAP, pour approcher ensuite la valeur vraie de la résonance comme une limite de cette fonction [103]. Dans ce contexte, il n'est pas nécessaire d'optimiser les coefficients d'absorption du CAP qui est alors qualifié de flexible. Il peut arriver que des points ainsi stabilisés ne correspondent pas à de réelles résonances et il faut alors être capable de distinguer les énergies complexes de résonance des artefacts non physiques. L'examen de l'effet d'un potentiel réel ajouté dans la zone d'absorption peut être suffisant, les résonances physique étant peu affectées par cette modification au contraire des points stables non physiques qui eux sont déplacés dans le plan complexe [155].

Pour illustrer le rôle des CAP dans les calculs d'états propres, considérons comme premier exemple la première courbe de potentiel de H_2^+ (niveau $^2\Sigma_g^+$, cf. Fig 1.1) qui possède de nombreux états propres liés d'énergie inférieure au seuil de dissociation. La fig. 4.3 montre les trois premiers états propres liés qui semblent peu affectés par la présence d'un CAP. Ce dernier est choisi du type :

$$-ia \left(\frac{x - x_{min}}{x_{max} - x_{min}} \right)^{16}, \quad (4.45)$$

et placé entre 10 u.a. et 12 u.a. La fig. 4.4 montre les premiers états de diffusion discrétisés, d'énergie supérieure au seuil de dissociation. Ceux-ci peuvent manifester des comportements assez étonnants en présence du CAP. La partie imaginaire acquise par les valeurs propres correspondantes sera synonyme de perte de norme en cas de calcul de dynamique. Enfin un certain nombre d'états propres localisés quasiment exclusivement sur la zone où se trouve le potentiel imaginaire apparaissent, comme par exemple ceux représentés sur la fig. 4.5.

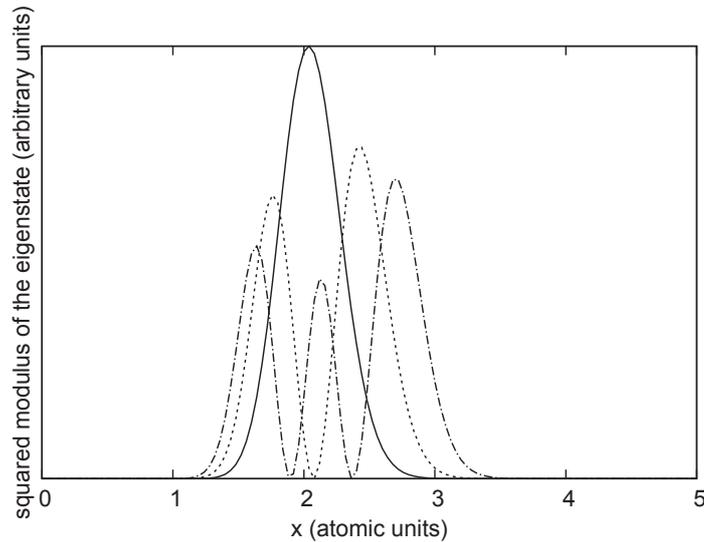


FIGURE 4.3 – Trois premiers états liés de la première courbe de potentiel de H_2^+ en présence du CAP défini par l'éq. (4.45).

À propos de la détermination de valeurs propres de résonance, considérons maintenant un potentiel de Van der Waals avec couplage ro-vibrationnel calculé sur une large base DVR de 500

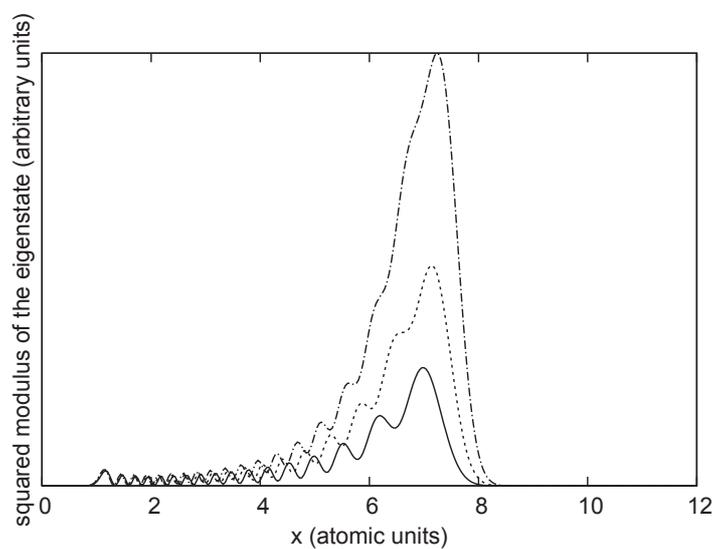


FIGURE 4.4 – Trois premiers pseudo-états de diffusion (continuum discrétisé) de la première courbe de potentiel de H_2^+ en présence du CAP défini par l'éq. (4.45).

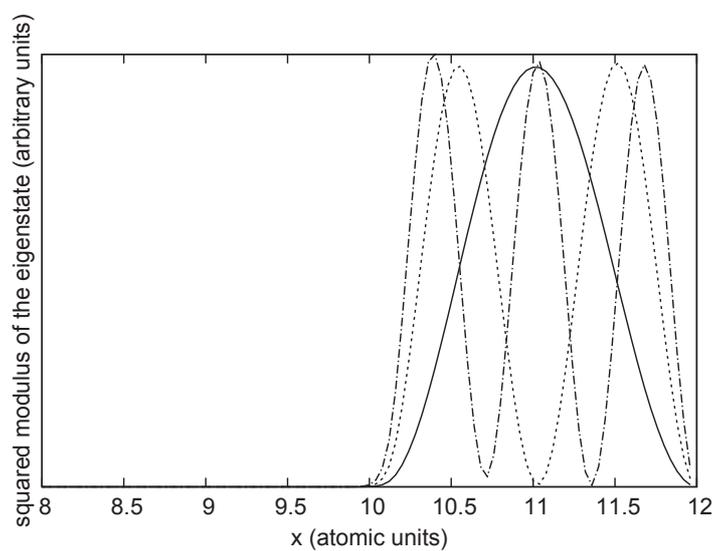


FIGURE 4.5 – Etats propres de H_2^+ exclusivement localisés sur l'intervalle où est présent le CAP, en bord de grille.

points décrivant l'intervalle [4, 300] u.a. Le hamiltonien est de la forme :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu x^2} + D_e \left(\left(\frac{R_e}{x} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_e}{x} \right)^6 \right) \quad (4.46)$$

Le calcul est réalisé avec des valeurs dont l'ordre de grandeur correspond à un système $H_2 - Ar$ [152] soit $\mu = 1.92$ u.m.a. $\simeq 3500$ u.a., $D_e = 60\text{cm}^{-1} = 2.7338 \times 10^{-4}$ u.a., $R_e = 6.7274$ u.a. et nous choisissons $J = 8$. Le potentiel est représenté sur la figure 4.6. Un CAP, toujours du type de l'éq. (4.45), est placé sur les 45 derniers points de la grille.

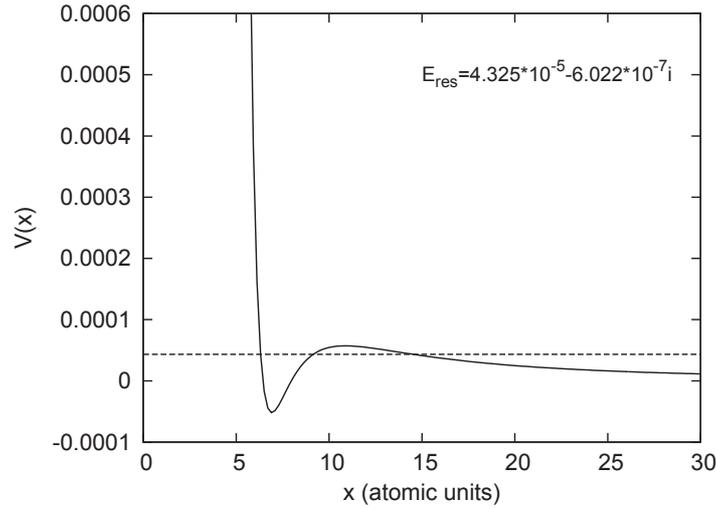


FIGURE 4.6 – Potentiel de Van der Waals avec énergie de rotation (éq. (4.46)). La ligne pointillé correspond à la partie réelle (position) de la valeur propre de résonance.

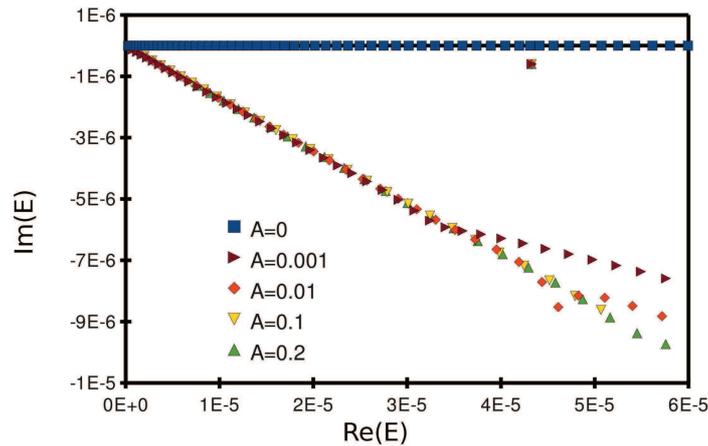


FIGURE 4.7 – Spectre du hamiltonien de l'éq. (4.46) en présence ou non du CAP de l'éq. (4.45) avec des amplitudes variables.

Tandis que le continuum discrétisé tourne dans le plan complexe de différentes façon lorsque le CAP est ajouté, une valeur propre tend à se stabiliser vers $E_{res} \simeq 4.325 \times 10^{-5} + 6.022 \times 10^{-7} i$ u.a. Celle-ci est révélée par l'ajout du CAP (elle est invisible en l'absence de CAP, lorsque le

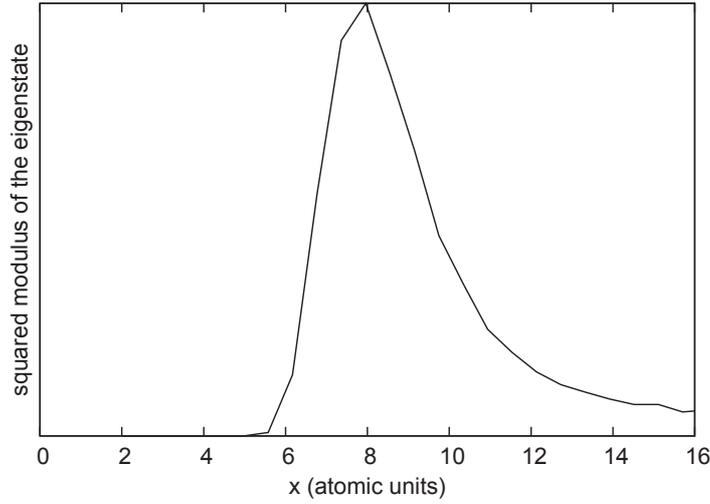


FIGURE 4.8 – Module au carré du vecteur propre de résonance associé au hamiltonien de l'éq. (4.46) dans la zone d'interaction.

hamiltonien est hermitien). Le vecteur propre associé possède une certaine localisation au niveau du puits mais peut manifester des comportements croissants assez dépendants de la position et de l'amplitude du CAP pour de plus grandes valeurs de x . La fig. 4.8 montre l'allure du module carré du vecteur propre de résonance dans la zone d'interaction.

4.5 Changement de point de vue sur le temps

Si le temps est assimilé à une coordonnée supplémentaire de la boîte de simulation dans des conditions d'intégration globales, le problème de la maîtrise des conditions aux bords se pose d'une façon comparable mais cette fois-ci dans l'espace de Hilbert étendu au temps. À savoir, comment maîtriser l'expression initiale de la fonction d'onde obtenue par intégration globale, autrement dit comment transposer les réponses apportées dans les utilisations habituelles des CAP à un problème décrit dans l'espace de Hilbert étendu tel qu'il apparaît dans le cadre du formalisme de Floquet. Nous allons constater que les critères de fonctionnement du CAP utilisé pour maîtriser la condition initiale dans CATM sont beaucoup plus souples que dans le cas des CAP radiaux évoqués dans le présent chapitre. Ceci découle du fait que la coordonnée de temps intervient dans l'équation de Schrödinger à travers une dérivation première ($\partial/\partial t$) alors que les coordonnées d'espace, elles, interviennent à travers des dérivées secondes ($\partial^2/\partial x^2$). Les dérivées temporelles paraissent alors plus facilement maîtrisable et permettent sous certaines conditions de prédire efficacement l'effet général d'un potentiel imaginaire dépendant du temps.

Dans le cadre de la théorie (t, t') , l'idée d'un CAP dépendant du "temps" additionnel a été avancée par Peskin il y a quelques années pour le calcul de fonctions de Green dans l'espace de Hilbert étendu \mathcal{K} [143, 144]. En introduisant un potentiel absorbant dépendant de la coordonnée additionnelle t' , l'équation de Schrödinger dépendante du temps est transformée en un système linéaire inhomogène dans \mathcal{K} :

$$\left[E_i - H(x, t) + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + i(\epsilon_i(t) + \epsilon_f(t)) \right] e^{iE_i t/\hbar} \Psi(x, t) = i\epsilon_i(t) \phi_{E_i}^i(x) + i\epsilon_f(t) \phi_{E_f}^f(x). \quad (4.47)$$

Dans cette équation, ϕ_{E_i} est l'état propre de H initial (désiré à la borne inférieure de l'intervalle

temporel), ϕ_{E_f} est l'état propre d'arrivée (désiré à la borne supérieure de l'intervalle temporel). ϵ_i et ϵ_f sont deux fonctions absorbantes placées respectivement sur les parties négative et positives de l'axe du temps. Les probabilités de transition sont ensuite calculées à travers un formalisme de matrice de diffusion dans l'espace étendu. Dans ces travaux, le système linéaire de grande dimension est résolu grâce à une méthode itérative basée sur l'algorithme des sous-espaces de Krylov, associée à un préconditionneur. Malgré de nombreux points communs entre cette approche et celle que nous allons présenter, les équations fondamentales restent différentes tout comme les procédures itératives de résolution associées.

Deuxième partie

La méthode de la trajectoire adiabatique contrainte (CATM)

Chapitre 5

La méthode de la trajectoire adiabatique contrainte

Nous supposons que le système est représenté par le hamiltonien $H(t)$ défini sur une base $\{|j\rangle\}$. Cet hamiltonien se décompose usuellement sous la forme $H(t) = H_0 + W(t)$ pour représenter un système libre de hamiltonien H_0 sujet à un champ extérieur dépendant du temps correspondant au potentiel d'interaction $W(t)$. Dans ce cas, $\{|j\rangle\}$ correspond aux états stationnaires du système libre. Nous supposons que le potentiel d'interaction $W(t)$ agit sur un intervalle de temps $t \in [0, T_0]$ que nous appellerons “durée physique” par la suite. Comme nous l'avons vu, dans le cadre du formalisme généralisé de Floquet (chapitre 3) il est possible de développer rigoureusement la solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps sur la base des vecteurs propres de Floquet avec une limitation à la première zone de Brillouin [éq. (3.70)] :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_j \langle \lambda_{j,0}(t=0) | i \rangle e^{-iE_{\lambda_{j,0}} t / \hbar} |\lambda_{j,0}(t)\rangle \quad (5.1)$$

où $|i\rangle$ est l'état initial pour la fonction d'onde (notée Ψ à partir de maintenant). Ici pour faire simple nous considérons simplement un spectre discret, qui peut éventuellement contenir des valeurs propres non-réelles ; la généralisation à un système possédant un spectre d'états liés et un continuum est en principe directe en supposant une discrétisation du continuum. La période fondamentale de Floquet correspond à la globalité de l'intervalle de temps considéré. A priori, un grand nombre de vecteurs $|\lambda_{j,0}\rangle$ est nécessaire pour reconstruire $|\Psi(t)\rangle$ *via* le développement ci-dessus. Moyennant une action spécifique, une application pratique et intéressante de l'éq. (5.1) consiste à permettre le développement sur un nombre réduit de vecteurs de Floquet, et dans le meilleur des cas un seul vecteur sera suffisant. C'est l'idée clé de CATM.

Nous traitons le cas d'un unique vecteur de Floquet contraint, indicé ℓ dans le développement (5.1). Dans ce cas, la projection de cet état à l'instant $t = 0$ doit s'identifier avec la condition initiale requise pour la fonction d'onde $\Psi(t = 0)$:

$$\langle \lambda_{j,0}(0) | \Psi(0) \rangle = \delta_{j,\ell}, \quad (5.2)$$

c'est-à-dire

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-iE_{\lambda} t / \hbar} |\lambda(t)\rangle, \quad (5.3)$$

où nous omettons l'indice ℓ pour simplifier l'écriture : $E_{\lambda} \equiv E_{\lambda_{\ell,0}}$, $|\lambda(t)\rangle \equiv |\lambda_{\ell,0}(t)\rangle$. Une autre simplification d'écriture consistera à travailler avec les fréquences angulaires plutôt qu'avec les

valeurs propres, $\omega_\lambda = E_\lambda/\hbar$. La relation (5.3) correspond à une normalisation particulière pour $|\lambda\rangle$. En pratique, nous n'obtiendrons pas l'exacte égalité (5.3) mais une proportionnalité mettant en jeu une phase complexe bien définie. Dans le cadre de CATM, l'équation correcte qui relie vecteur propre de Floquet contraint et fonction d'onde est donc plutôt :

$$|\Psi(t)\rangle = \alpha e^{-iE_\lambda t/\hbar} |\lambda(t)\rangle \quad (5.4)$$

avec

$$|\Psi(t=0)\rangle = \alpha(t=0)|\lambda\rangle \quad (5.5)$$

où le recouvrement $\alpha = \langle \lambda(t=0) | \Psi(t=0) \rangle$ est un nombre complexe. Dans ce cas, l'intégration dynamique peut être remplacée par une diagonalisation partielle qui consiste à ne calculer qu'un seul vecteur propre d'un hamiltonien de Floquet. Mais la limitation du développement (5.1) à un seul terme implique que l'on soit capable de contraindre le vecteur propre impliqué à respecter la condition (5.5). C'est l'introduction d'un potentiel absorbant complexe dépendant du temps ajouté au hamiltonien réel qui assure la validité approchée de l'éq. (5.5) et qui justifie la limitation à un seul terme du développement (5.1). Ce concept se rapproche des idées de Peskin [143, 144] évoquées à la fin du chapitre 4.

Jolicard *et al.* [81] ont désigné cette approche par le sigle CATM pour "Constrained Adiabatic Trajectory Method" (méthode de la trajectoire adiabatique contrainte). En effet, d'un point de vue géométrique, nous pouvons considérer que la fonction d'onde suit une trajectoire dans l'espace de Hilbert. Puisqu'il s'agit de tirer profit du développement de la fonction d'onde sur un seul vecteur propre de Floquet, on peut qualifier cette trajectoire d'adiabatique (dans le sens un peu particulier du formalisme généralisé de Floquet, il est vrai). Enfin il est nécessaire d'apporter une contrainte pour obtenir l'identité des conditions initiales de la fonction d'onde et du vecteur propre de Floquet, par l'intermédiaire d'un potentiel absorbant complexe. Le hamiltonien de Floquet est donc défini dans l'espace de Hilbert étendu comme :

$$H_F(t) = H_0 + W(t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \mathcal{V}(t). \quad (5.6)$$

Les paragraphes qui suivent fournissent une solution pour le potentiel absorbant complexe \mathcal{V} dans les cas les plus simples et explorent le fonctionnement de l'approche CATM.

5.1 Cas d'un état initial défini comme un état propre du système libre

Nous définissons un intervalle de temps additionnel $[T_0, T]$ après l'interaction physique sur lequel nous ajoutons un potentiel absorbant artificiel dépendant du temps (potentiel optique) $\mathcal{V}(t)$ tel que $\mathcal{V}(0 \leq t \leq T_0) = \mathcal{V}(T) = 0$. Nous associons la durée complète de l'interaction+potentiel absorbant à la période fondamentale T ($\omega_0 = 2\pi/T$). Jolicard *et al.* [81] ont initialement étudié le cas d'une condition initiale définie comme un état propre unique $|i\rangle$ de la base $\{|j\rangle\}$, c'est-à-dire $|\Psi(q, 0)\rangle = |i\rangle$. La connection entre l'état propre de Floquet et la condition initiale est réalisée grâce à l'adjonction du potentiel absorbant \mathcal{V} sur l'intervalle supplémentaire $[T_0, T]$. Nous résumons ici cette procédure et la généralisons dans le paragraphe suivant à une condition initiale quelconque pour le cas particulier d'un système à deux niveaux. Pour satisfaire l'éq. (5.3) (avec une proportionnalité au lieu de l'égalité), il est suffisant de réaliser la connection à $t = 0$:

$$|\lambda(0)\rangle \propto |i\rangle. \quad (5.7)$$

Il faut remarquer que $|\lambda(t)\rangle$ est un vecteur propre de Floquet dans l'espace de Hilbert étendu, mais que le fait de fixer t à une valeur donnée revient à extraire une partie de ce vecteur de la dimension de l'espace de Hilbert original. L'éq. (5.7) suggère l'utilisation de la forme suivante de potentiel absorbant :

$$\mathcal{V}(t) = \sum_{j \neq i} -iV_{\text{opt}}(t)|j\rangle\langle j| \quad (5.8)$$

avec $V_{\text{opt}}(t)$ nul sur $[0, T_0]$ et positif sur $[T_0, T]$. Ce procédé est illustré par la fig. 5.1. Comme cela est montré dans la réf. [81], à condition que

$$\frac{1}{\hbar} \int_{T_0}^T V_{\text{opt}}(t) dt \gg |\text{Im}(\omega_\lambda)|(T - T_0) \quad (5.9)$$

nous sommes assurés que les composantes sur tous les canaux excepté $|i\rangle$ sont absorbées et que l'éq. (5.7) est satisfaite à un bon niveau de précision (cela sera inspecté plus en détail dans le chapitre 6).

Plus précisément, s'il l'on écrit les vecteurs propres de Floquet sous la forme

$$|\lambda(t)\rangle = \sum_j |j\rangle\langle j|\lambda(t)\rangle, \quad (5.10)$$

dans l'intervalle $[T_0, T]$, le hamiltonien de Floquet est constitué du hamiltonien libre H_0 (diagonal si l'on travaille dans sa base propre), du potentiel absorbant complexe \mathcal{V} et du terme de dérivée par rapport au temps. Une résolution implicite de l'équation aux valeurs propres de Floquet $H_F|\lambda\rangle = E_\lambda|\lambda\rangle$ sur cet intervalle mène aux expressions

$$\langle j|\lambda(t)\rangle_{j \neq i} = \langle j|\lambda(T_0)\rangle e^{i/\hbar \int_{T_0}^t (\text{Re}(E_\lambda) - E_j) dt'} e^{-1/\hbar \int_{T_0}^t (\text{Im}(E_\lambda) + V_{\text{opt}}(t')) dt'} \quad (5.11a)$$

$$\langle i|\lambda(t)\rangle = \langle i|\lambda(T_0)\rangle e^{i/\hbar \int_{T_0}^t (\text{Re}(E_\lambda) - E_i) dt'} e^{-1/\hbar \int_{T_0}^t \text{Im}(E_\lambda) dt'} \quad (5.11b)$$

Dans ces expressions, les $\{E_k\}$ sont les valeurs propres du hamiltonien libre indépendant du temps H_0 . Le comportement asymptotique correspond donc à ce que l'on vient d'affirmer puisque si la condition (5.9) est respectée, toutes les composantes de λ sont "absorbées" entre T_0 et T par un facteur exponentiellement décroissant sauf la composante correspondant à l'état initial. L'état obtenu en T est automatiquement "recopié" en $t = 0$ en raison de la périodicité du vecteur propre de Floquet. On récupère ainsi un vecteur numériquement proportionnel à l'état initial $|i\rangle$ en $t = 0$.

Cette analyse, menée dans les réf. [81, 178], doit être modérée en insistant sur le fait que la valeur propre E_λ qui apparaît dans les expressions des composantes des vecteurs propres fait partie des inconnues, tout comme les valeurs des composantes elles-mêmes en $t = T_0$. Nous essaierons de clarifier quelque peu ce point en étudiant de plus près le lien entre le potentiel absorbant de l'éq. (5.8) et les valeurs propres de Floquet. Mais avant cela, nous commençons à réfléchir au cas où la fonction d'onde initiale est plus compliquée qu'un état propre du système libre.

5.2 Extension de CATM à une condition initiale quelconque : le cas d'un système à deux niveaux

Les résultats de la suite de ce chapitre ont été publiés dans la réf. [95]. Si nous souhaitons appliquer CATM dans le cas d'une superposition initiale d'états du système libre, c'est-à-dire

$$|\Psi(0)\rangle = \sum_j c_j |j\rangle, \quad (5.12)$$

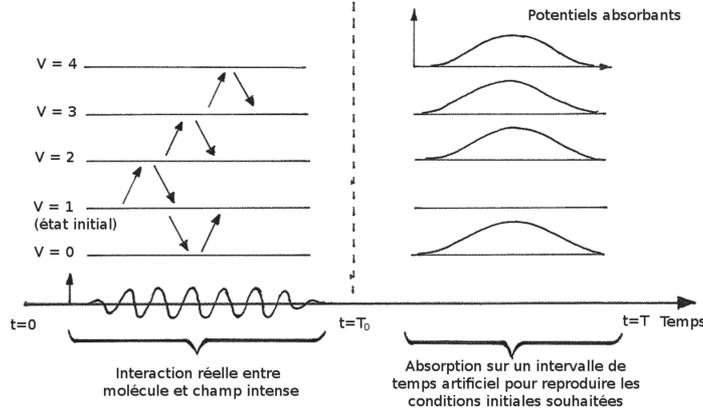


FIGURE 5.1 – Figure tirée de la réf. [81] : représentation schématique de la méthode CATM dans le cas d'un état initial simple.

la forme simple telle que définie par l'éq. (5.8) ne suffit plus.

Nous proposons ici une forme judicieuse de potentiel absorbant qui peut être utilisée pour un système à deux niveaux décrit par un hamiltonien

$$H(t) = \hbar \begin{pmatrix} \Delta_1(t) & \Omega(t) \\ \bar{\Omega}(t) & \Delta_2(t) \end{pmatrix}. \quad (5.13)$$

(La barre dénote la conjugaison complexe.) Les termes diagonaux peuvent éventuellement dépendre du temps et être complexes. Nous supposons que le couplage $\Omega(t)$ est en général différent de zéro seulement sur l'intervalle physique $[0, T_0]$. Pendant le temps additionnel, les termes diagonaux doivent être ramenés continuellement à leur valeur initiale pour garantir la périodicité et la continuité : $\Delta_j(T) = \Delta_j(0)$.

Il est possible de traiter le cas d'une condition initiale quelconque en ajoutant la forme suivante de potentiel absorbant sur l'intervalle $[T_0, T]$:

$$\mathcal{V}(t) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ -\frac{c_2 e^{i \int_t^T \Delta_2(t') dt'}}{c_1 e^{i \int_t^T \Delta_1(t') dt'}} & 1 \end{pmatrix} \times (-iV_{\text{opt}}(t)) \quad (5.14)$$

avec $V_{\text{opt}}(t) > 0 \quad \forall t \in]T_0, T[$
 $V_{\text{opt}}(t) = 0 \quad \forall t \in [0, T_0].$

L'opérateur

$$\Pi(t) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ -\frac{c_2 e^{i \int_t^T \Delta_2(t') dt'}}{c_1 e^{i \int_t^T \Delta_1(t') dt'}} & 1 \end{pmatrix} \quad (5.15)$$

intervenant dans la définition (5.14) est un projecteur non-orthogonal (c'est-à-dire non auto-adjoint), $\Pi^2 = \Pi$, dont le noyau est l'état initial à un facteur de phase près :

$$\Pi(t) \begin{pmatrix} c_1 e^{i \int_t^T \Delta_1(t') dt'} \\ c_2 e^{i \int_t^T \Delta_2(t') dt'} \end{pmatrix} = 0. \quad (5.16)$$

Dans ce cas simple, il est possible d'obtenir une forme asymptotique analytique pour le vecteur propre de Floquet sur l'intervalle additionnel $[T_0, T]$, sur lequel seuls sont présents le hamiltonien

libre et le potentiel absorbant. Avec la définition ci-dessus et en écrivant les composantes de Floquet $\langle j|\lambda(t)\rangle = \lambda_j(t)$, nous cherchons à résoudre sur $[T_0, T]$ le système suivant :

$$\frac{\partial \lambda_1(t)}{\partial t} = i(\omega_\lambda - \Delta_1(t))\lambda_1(t) \quad (5.17a)$$

$$\frac{\partial \lambda_2(t)}{\partial t} = \frac{V_{\text{opt}}(t)}{\hbar} \frac{c_2 e^{i \int_{T_0}^t \Delta_2(t') dt'}}{c_1 e^{i \int_{T_0}^t \Delta_1(t') dt'}} \lambda_1(t) - \left(\frac{V_{\text{opt}}(t)}{\hbar} - i(\omega_\lambda - \Delta_2(t)) \right) \lambda_2(t) \quad (5.17b)$$

La première composante suit une simple loi exponentielle : $\lambda_1(t) = \lambda_1(T_0) e^{i(\omega_\lambda(t-T_0) - \int_{T_0}^t \Delta_1(t') dt')}$. Cette fonction est introduite dans la seconde équation, et en utilisant l'identité

$$\int_{T_0}^t V_{\text{opt}}(t') e^{\frac{1}{\hbar} \int_{T_0}^{t'} V_{\text{opt}}(t'') dt''} dt' = \hbar \left(e^{\frac{1}{\hbar} \int_{T_0}^t V_{\text{opt}}(t') dt'} - 1 \right),$$

nous parvenons à

$$\begin{aligned} \lambda_2(t) &= \lambda_2(T_0) e^{i(\omega_\lambda(t-T_0) - \int_{T_0}^t \Delta_2(t') dt')} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_{T_0}^t V_{\text{opt}}(t') dt'} \\ &\quad + \frac{c_2}{c_1} \lambda_1(T_0) e^{i\omega_\lambda(t-T_0)} e^{i \int_{T_0}^t \Delta_1(t') dt'} e^{i \int_{T_0}^t \Delta_2(t') dt'} \\ &\quad \times \left(1 - e^{-\frac{1}{\hbar} \int_{T_0}^t V_{\text{opt}}(t') dt'} \right). \end{aligned} \quad (5.18)$$

Tenant compte de la périodicité de λ , $\lambda_j(T) \equiv \lambda_j(0)$, nous obtenons

$$\begin{aligned} \frac{\lambda_2(0)}{\lambda_1(0)} &= \frac{\lambda_2(T_0)}{\lambda_1(T_0)} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_{T_0}^T V_{\text{opt}}(t) dt} e^{i \int_{T_0}^T (\Delta_1(t) - \Delta_2(t)) dt} \\ &\quad + \frac{c_2}{c_1} (1 - e^{-\frac{1}{\hbar} \int_{T_0}^T V_{\text{opt}}(t) dt}), \end{aligned} \quad (5.19)$$

ce qui, à la limite

$$\frac{1}{\hbar} \int_{T_0}^T V_{\text{opt}}(t) dt \gg 1, \quad (5.20a)$$

$$\frac{1}{\hbar} \int_{T_0}^T V_{\text{opt}}(t) dt \gg \int_{T_0}^T [\text{Im}(\Delta_2(t)) - \text{Im}(\Delta_1(t))] dt \quad (5.20b)$$

et pour $\lambda_2(T_0)$ et $\lambda_1(T_0)$ du même ordre de grandeur, mène à

$$\frac{\lambda_2(0)}{\lambda_1(0)} \rightsquigarrow \frac{c_2}{c_1}. \quad (5.21)$$

Il faut remarquer que, si l'on note le vecteur d'état $|\Psi(t)\rangle \equiv \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \end{pmatrix}$, la connection à un vecteur de Floquet unique (5.3) conduit à $\lambda_2(T_0)/\lambda_1(T_0) = a_2(T_0)/a_1(T_0)$, autrement dit le ratio des amplitudes à la fin du processus. Si ce ratio devient très grand, ce qui correspond au cas spécifique d'un transfert efficace de population vers l'état 2, la condition (5.20b) n'est plus suffisante. Elle doit alors être remplacée par la condition plus générale :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar} \int_{T_0}^T V_{\text{opt}}(t) dt &\gg \int_{T_0}^T [\text{Im}(\Delta_2(t)) - \text{Im}(\Delta_1(t))] dt \\ &\quad + \log(a_2(T_0)) - \log(a_1(T_0)). \end{aligned} \quad (5.22)$$

Ce point sera discuté plus en détail par la suite (partie 5.4.2).

Pour le cas d'une condition initiale simple correspondant à un seul état du système libre, $c_2 = 0$, $c_1 = 1$, nous retrouvons $\lambda_2(0) \ll \lambda_1(0)$ [81]. Dans ce cas, il faut noter que les conditions (5.20) sont moins restrictives que la condition (5.9). Cela est dû au fait que les conditions (5.20) sont obtenues en contraignant le ratio des deux composantes, alors que dans la Ref. [81] nous requérons l'absorption des composantes elles-mêmes avec une erreur inférieure à la précision machine. Si les conditions (5.20) sont satisfaites, alors nous pouvons forcer n'importe quel état propre $|\lambda\rangle$ à obéir à la condition finale

$$\lambda_1(0) = \lambda_1(T_0) e^{i(\omega_\lambda(T-T_0) - \int_{T_0}^T \Delta_1(t) dt)} \quad (5.23a)$$

$$\lambda_2(0) \rightsquigarrow \lambda_1(T_0) e^{i(\omega_\lambda(T-T_0) - \int_{T_0}^T \Delta_1(t) dt)} \frac{c_2}{c_1} \quad (5.23b)$$

Ainsi, à part une constante globale $\lambda_1(T_0)$ qui résulte de la procédure de diagonalisation, un terme exponentiellement décroissant et une phase globale, nous obtenons

$$|\lambda(t=0)\rangle \propto |\Psi(t=0)\rangle. \quad (5.24)$$

Cette proportionnalité approchée est suffisante pour imposer la condition initiale requise au vecteur propre de Floquet (5.7).

5.3 Isolement d'une valeur propre dans le spectre de Floquet

Le second rôle du potentiel absorbant est de dilater le spectre de Floquet et ainsi d'isoler la valeur propre "connectée" $\hbar\omega_\lambda$ (celle associée au vecteur propre $|\lambda(t)\rangle$ connecté à la condition initiale) des autres valeurs propres (notée $\hbar\omega_{\lambda'}$ et associées aux vecteurs $|\lambda'(t)\rangle$). Pour fixer les idées nous considérerons le cas d'un état initial entièrement projeté sur l'état stationnaire $|1\rangle$ de H_0 . Le potentiel absorbant prend la forme indiquée par l'éq. (5.8).

Nous commençons par connecter la solution $|\Psi(t)\rangle$ au vecteur de Floquet. Ceci est réalisé en résolvant le problème stationnaire (dans la première zone de Brillouin) :

$$\begin{aligned} &\text{pour } t \in [0, T_0] : \\ &\left[-i \frac{\partial}{\partial t} + \begin{pmatrix} \Delta_1(t) & \Omega(t) \\ \bar{\Omega}(t) & \Delta_2(t) \end{pmatrix} \right] |\lambda(t)\rangle = \omega_\lambda |\lambda(t)\rangle, \end{aligned} \quad (5.25a)$$

$$\begin{aligned} &\text{pour } t \in [T_0, T] : \\ &\left[-i \frac{\partial}{\partial t} + \begin{pmatrix} \Delta_1(t) & 0 \\ 0 & \Delta_2(t) - \frac{i}{\hbar} V_{\text{opt}}(t) \end{pmatrix} \right] |\lambda(t)\rangle = \omega_\lambda |\lambda(t)\rangle. \end{aligned} \quad (5.25b)$$

Dans la région $t \in [T_0, T]$, nous obtenons d'après (5.25b) (cf. paragraphe précédent) :

$$\lambda_1(t) = \lambda_1(T_0) e^{i(\omega_\lambda(t-T_0) - \int_{T_0}^t \Delta_1(t') dt')}, \quad (5.26a)$$

$$\lambda_2(t) = \lambda_2(T_0) e^{i(\omega_\lambda(t-T_0) - \int_{T_0}^t \Delta_2(t') dt')} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_{T_0}^t V_{\text{opt}}(t') dt'}. \quad (5.26b)$$

5.3.1 Canaux découplés

La situation est plus facile à suivre dans le cas trivial où les canaux ne sont pas couplés ($\Omega(t) = 0$) et avec des termes diagonaux constants Δ_i . Ainsi nous faisons coïncider les instants

T_0 et $t = 0$, pour étudier l'influence du potentiel optique temporel seul, sur l'intervalle $[0, T]$, sans le moindre couplage physique. Dans ce cas particulier, avec $T_0 = 0$ et $t = T$ le système précédent devient :

$$\lambda_1(T) = \lambda_1(0)e^{i(\omega_\lambda - \Delta_1)T}, \quad (5.27a)$$

$$\lambda_2(T) = \lambda_2(0)e^{i(\omega_\lambda - \Delta_2)T} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^T V_{\text{opt}}(t') dt'}. \quad (5.27b)$$

Les mêmes équations peuvent être écrites pour l'autre état propre $|\lambda'\rangle$. Les vecteurs propres de Floquet sont périodiques, $\lambda_i(T) = \lambda_i(0)$. Ainsi chaque valeur propre de Floquet doit satisfaire simultanément aux deux conditions :

$$1 = e^{i(\omega_\lambda - \Delta_1)T} \quad \text{si } \lambda_1(0) \neq 0 \quad (5.28a)$$

$$1 = e^{i((\omega_\lambda - \Delta_2)T + \frac{i}{\hbar} \int_0^T V_{\text{opt}}(t) dt)} \quad \text{si } \lambda_2(0) \neq 0 \quad (5.28b)$$

La seule solution est de n'avoir qu'une seule composante non nulle pour chaque vecteur propre :

$$\lambda_1(0) \neq 0 \quad \text{et} \quad \lambda_2(0) = 0 \quad \text{c'est-à-dire } \omega_\lambda = \Delta_1 \quad (5.29a)$$

$$\lambda'_1(0) = 0 \quad \text{et} \quad \lambda'_2(0) \neq 0$$

$$\text{c'est-à-dire} \quad \omega_{\lambda'} = \Delta_2 - \frac{i}{\hbar T} \int_0^T V_{\text{opt}}(t) dt \quad (5.29b)$$

Les termes $\frac{2k\pi}{T}$ ne sont pas mentionnés car nous travaillons dans une zone de Brillouin donnée. Dans ce cas simpliste, l'extension à un système de dimension N est automatique : toutes les valeurs propres connectées à des canaux absorbés possèdent un terme imaginaire proportionnel à $\frac{1}{T} \int_0^T V_{\text{opt}}(t) dt$. Nous nous attendons ainsi à observer une dispersion des valeurs propres dans le plan complexe, qui éloignera les valeurs propres non significatives de la valeur propre connectée ω_λ . Le cas évoqué ici est évidemment trop simple, cependant cela peut donner quelques indications sur ce qui se produira pour une situation dans laquelle le potentiel absorbant serait grand par rapport aux autres termes dans le hamiltonien, de telle façon que l'ensemble des termes de couplage pourrait être vus comme des perturbations par rapport à l'opérateur absorbant. Ce résultat resterait donc grossièrement valable.

5.3.2 Canaux couplés

Dans le cas présent d'un système à deux niveaux couplés décrit par l'éq. (5.25), il est possible d'aller plus loin dans la description analytique. Dans la région $t \in [0, T_0]$, nous pouvons réécrire l'éq. (5.25a) comme

$$\left[-i \frac{\partial}{\partial t} + \begin{pmatrix} \Delta_1(t) & \Omega(t) \\ \bar{\Omega}(t) & \Delta_2(t) \end{pmatrix} \right] |\lambda(t)\rangle e^{-i\omega_\lambda t} = 0, \quad (5.30)$$

c'est-à-dire sous la même forme que l'équation de Schrödinger originale de solution $|\Psi(t)\rangle \equiv \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \end{pmatrix}$.

Nous connectons les deux solutions en invoquant les conditions initiales $a_1(0) = 1$, $a_2(0) = 0$, et $\lambda_1(0) = \lambda_1(T_0) e^{i(\omega_\lambda(T-T_0) - \int_{T_0}^T \Delta_1(t) dt)}$, $\lambda_2(0) \simeq 0$ (d'après le paragraphe précédent). L'introduction de ces valeurs particulières dans l'éq. (5.4) qui relie fonction d'onde et vecteur propre de Floquet fournit le coefficient de proportionnalité $\alpha = (1/\lambda_1(T_0)) e^{-i(\omega_\lambda(T-T_0) - \int_{T_0}^T \Delta_1(t) dt)}$, autrement dit :

$$\begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \end{pmatrix} \lambda_1(T_0) e^{i(\omega_\lambda(T-T_0) - \int_{T_0}^T \Delta_1(t') dt')} = \begin{pmatrix} \lambda_1(t) \\ \lambda_2(t) \end{pmatrix} e^{-i\omega_\lambda t}. \quad (5.31)$$

Considérant l'instant physique final $t = T_0$, il vient

$$a_1(T_0) = e^{i \int_{T_0}^T \Delta_1(t) dt} e^{-i\omega_\lambda T}, \quad (5.32)$$

autrement dit, la partie imaginaire de la valeur propre ω_λ est reliée à l'amplitude de probabilité finale :

$$\text{Im}(\omega_\lambda) = \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \text{Im}(\Delta_1(t)) dt + \frac{1}{T} \log(|a_1(T_0)|). \quad (5.33)$$

Pour obtenir la relation équivalente pour l'autre valeur propre ("non connectée") $\omega_{\lambda'}$, nous reformulons le calcul en utilisant l'adjoint de $H_F(t)$ (en utilisant $\partial_t^\dagger = -\partial_t$) :

$$H_F^\dagger(t) = H_0^\dagger + W^\dagger(t) + \mathcal{V}^\dagger(t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t}. \quad (5.34)$$

d'états propres $\{|\tilde{\lambda}_{j,n}(t)\rangle\}$

$$H_F^\dagger |\tilde{\lambda}_{j,n}(t)\rangle = \hbar \bar{\omega}_{\lambda_j} |\tilde{\lambda}_{j,n}(t)\rangle. \quad (5.35)$$

Pour des énergies réelles de H_0 et des éléments $W(t)$ réels, cette dernière équation correspond au même problème que précédemment mais en utilisant un potentiel exponentiellement divergent $\mathcal{V}^\dagger(t)$.

Pour les composantes de $|\tilde{\lambda}'(t)\rangle$ (vecteur propre associé à la valeur propre $\hbar \bar{\omega}_{\lambda'}$, $|\tilde{\lambda}'(t)\rangle$ est différent de $|\lambda'(t)\rangle$ en général), il vient :

$$\tilde{\lambda}'_1(t) = \tilde{\lambda}'_1(T_0) e^{i(\bar{\omega}_{\lambda'}(t-T_0) - \int_{T_0}^t \bar{\Delta}_1(t') dt')}, \quad (5.36a)$$

$$\tilde{\lambda}'_2(t) = \tilde{\lambda}'_2(T_0) e^{i(\bar{\omega}_{\lambda'}(t-T_0) - \int_{T_0}^t \bar{\Delta}_2(t') dt')} e^{\frac{1}{\hbar} \int_{T_0}^t V_{\text{opt}}(t') dt'}, \quad (5.36b)$$

ce qui conduit, à la limite (5.20), à

$$\tilde{\lambda}'_1(0) \ll \tilde{\lambda}'_2(0), \quad (5.37a)$$

$$\tilde{\lambda}'_2(0) = \tilde{\lambda}'_2(T_0) e^{i(\bar{\omega}_{\lambda'}(T-T_0) - \int_{T_0}^T \bar{\Delta}_2(t) dt)} e^{\frac{1}{\hbar} \int_{T_0}^T V_{\text{opt}}(t) dt}. \quad (5.37b)$$

Cela correspond à l'équation de Schrödinger

$$\left[-i \frac{\partial}{\partial t} + \begin{pmatrix} \bar{\Delta}_1(t) & \bar{\Omega}(t) \\ \Omega(t) & \bar{\Delta}_2(t) \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} a'_1(t) \\ a'_2(t) \end{pmatrix} = 0 \quad (5.38)$$

avec la condition initiale $a'_1(0) = 0, a'_2(0) = 1$. Nous suivons le même procédé de connection entre $\begin{pmatrix} a'_1(t) \\ a'_2(t) \end{pmatrix}$ et $\begin{pmatrix} \tilde{\lambda}'_1(t) \\ \tilde{\lambda}'_2(t) \end{pmatrix}$ que précédemment pour obtenir cette fois-ci

$$\begin{pmatrix} a'_1(t) \\ a'_2(t) \end{pmatrix} \tilde{\lambda}'_2(T_0) e^{i(\bar{\omega}_{\lambda'}(T-T_0) - \int_{T_0}^T \bar{\Delta}_2(t) dt)} e^{\frac{1}{\hbar} \int_{T_0}^T V_{\text{opt}}(t) dt} = \begin{pmatrix} \tilde{\lambda}'_1(t) \\ \tilde{\lambda}'_2(t) \end{pmatrix} e^{-i\bar{\omega}_{\lambda'} t}. \quad (5.39)$$

Prenant $t = T_0$, nous en déduisons que

$$a'_2(T_0) = e^{i \int_{T_0}^T \bar{\Delta}_2(t) dt} e^{-i\bar{\omega}_{\lambda'} T} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_{T_0}^T V_{\text{opt}}(t) dt}. \quad (5.40)$$

Il est possible de relier cette quantité à $a_1(T_0)$ d'après la propriété dont on trouvera l'explication dans l'appendice D :

$$\text{si} \quad U_H(t, 0) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} e^{-i\frac{1}{2} \int_0^t dt' (\Delta_1 + \Delta_2)} \quad (5.41a)$$

$$\text{alors} \quad U_{H^\dagger}(t, 0) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\bar{b} \\ \bar{a} \end{pmatrix} e^{-i\frac{1}{2} \int_0^t dt' (\bar{\Delta}_1 + \bar{\Delta}_2)}. \quad (5.41b)$$

En $t = T_0$ nous avons donc

$$\bar{a} \times e^{-i\frac{1}{2} \int_0^{T_0} dt' (\bar{\Delta}_1 + \bar{\Delta}_2)} = a'_2(T_0) \quad (5.42a)$$

$$a \times e^{-i\frac{1}{2} \int_0^{T_0} dt' (\Delta_1 + \Delta_2)} = a_1(T_0) \quad (5.42b)$$

Dans l'éq. (5.42a), nous remplaçons $a'_2(T_0)$ par son expression [éq. (5.40)], puis l'éq. (5.42b) donne

$$a_1(T_0) = e^{-i \int_0^{T_0} [\Delta_1(t) + \Delta_2(t)] dt} e^{-i \int_{T_0}^T \Delta_2(t) dt} e^{+i\omega_{\lambda'} T} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_{T_0}^T V_{\text{opt}}(t) dt}. \quad (5.43)$$

Cela peut aussi s'écrire

$$\text{Im}(\omega_{\lambda'}) = \frac{1}{T} \left(\int_0^T \text{Im}(\Delta_2(t')) dt' + \int_0^{T_0} \text{Im}(\Delta_1(t')) dt' \right) - \frac{1}{T} \log(|a_1(T_0)|) - \frac{1}{\hbar T} \int_{T_0}^T V_{\text{opt}}(t') dt'. \quad (5.44)$$

L'identification des éq. (5.32) et (5.43) donne une relation entre les parties imaginaires des deux valeurs propres :

$$\begin{aligned} \text{Im}(\omega_{\lambda'}) &= -\frac{1}{\hbar T} \int_{T_0}^T V_{\text{opt}}(t') dt' - \text{Im}(\omega_{\lambda}) \\ &\quad + \frac{1}{T} \int_0^T \text{Im}(\Delta_1(t') + \Delta_2(t')) dt'. \end{aligned} \quad (5.45)$$

Cette relation centrale montre que la valeur propre connectée sera en général bien isolée des autres pour un potentiel absorbant d'intégrale assez grande. Plus précisément,

$$-\text{Im}(\omega_{\lambda'}) \gg -\text{Im}(\omega_{\lambda}) \quad (5.46)$$

lorsque

$$\frac{1}{\hbar T} \int_{T_0}^T V_{\text{opt}}(t') dt' \gg -2\text{Im}(\omega_{\lambda}) + \frac{1}{T} \int_0^T \text{Im}(\Delta_1(t') + \Delta_2(t')) dt'. \quad (5.47)$$

Malheureusement, il semble difficile de généraliser ce résultat aux systèmes de dimension supérieure car la démonstration utilise en quelque sorte une symétrie entre la valeur propre connectée et la valeur propre non connectée qui disparaît dès lors qu'il y a plus de deux valeurs propres dans chaque zone de Brillouin.

Cependant, même sans généralisation analytique, cette caractéristique est utile dans les calculs numériques ; en particulier cela améliore la vitesse de convergence de la méthode des opérateurs d'onde [79] lorsqu'on l'applique à rechercher la valeur propre ainsi connectée.

Cela dit, il est possible que dans certains cas de transfert important de population, la séparation entre les parties imaginaires des valeurs propres ne soit pas si efficace que cela en pratique. Ce point est examiné dans le paragraphe suivant.

5.4 Limitations numériques et précision

Dans ce paragraphe, nous étudions les limitations numériques de la méthode, en restreignant la discussion à la situation dans laquelle $c_1(0) = 1, c_2(0) = 0$. Pour simplifier, nous considérons le cas $\text{Im}(\Delta_2(t)) = \text{Im}(\Delta_1(t)) = 0$.

5.4.1 Cas général

La précision de la méthode peut être estimée grossièrement par l'imperfection de la connection initiale avec le vecteur propre $|\lambda\rangle$, autrement dit par l'amplitude résiduelle $\lambda_2(0)$. En général, lorsque $\lambda_2(T_0)$ et $\lambda_1(T_0)$ sont du même ordre de grandeur, nous obtenons pour l'erreur sur l'amplitude finale, d'après l'éq. (5.19) :

$$\left| a_1^{(\text{exact})}(T_0) - a_1^{(\text{CATM})}(T_0) \right| \propto e^{-\frac{1}{\hbar} \int_{T_0}^T V_{\text{opt}}(t') dt'}, \quad (5.48)$$

où $a_1^{(\text{CATM})}(T_0)$ est l'amplitude de probabilité de l'état 1 à la fin du processus physique donnée par la méthode CATM. Les tests numériques montrent que cette formule constitue une bonne approximation de la précision de la méthode. Il faut remarquer que cette estimation ne tient bien sûr pas compte des effets de grille. Les tests numériques sont présentés dans le chapitre 6.

5.4.2 Cas d'un transfert important de population

L'estimation donnée par l'Eq (5.48) n'est pas valide lorsque le transfert de population à la fin du processus est efficace : $|a_1(T_0)| \rightarrow 0$, car, dans l'éq. (5.19), nous avons alors $|\lambda_2(T_0)/\lambda_1(T_0)| \gg 1$. L'intégrale du potentiel optique doit donc être assez grande pour satisfaire la connection avec un unique vecteur propre de Floquet : $\lambda_2(0)/\lambda_1(0) \rightsquigarrow 0$, c'est-à-dire, d'après l'éq. (5.22)

$$\frac{1}{\hbar} \int_{T_0}^T V_{\text{opt}}(t) dt \gg -\log(a_1(T_0)). \quad (5.49)$$

Prenons le cas limite qui correspond à une séparation nulle entre les parties imaginaires des valeurs propres :

$$\text{Im}(\omega_{\lambda'}) = \text{Im}(\omega_{\lambda}), \quad (5.50)$$

cela conduit à [cf. éq. (5.44) et (5.45)]

$$\frac{1}{\hbar} \int_{T_0}^T V_{\text{opt}}(t') dt' = -2 \log(|a_1^{(\text{CATM})}(T_0)|). \quad (5.51)$$

Cette équation montre que, dans le cas où les parties imaginaires des quasiénergies sont égales, l'inégalité (5.49) est satisfaite avec seulement un facteur 2. Plus précisément, on a [d'après les éq. (5.19) et (5.51)]

$$\frac{\lambda_2(0)}{\lambda_1(0)} \approx e^{-\frac{1}{2\hbar} \int_{T_0}^T V_{\text{opt}}(t) dt}. \quad (5.52)$$

Ainsi il est possible de satisfaire à $\lambda_2(0)/\lambda_1(0) \rightsquigarrow 0$ pour obtenir la connection à un vecteur propre de Floquet unique à une bonne précision en imposant

$$\frac{1}{2\hbar} \int_{T_0}^T V_{\text{opt}}(t) dt \gg 1. \quad (5.53)$$

Cette condition (5.53), légèrement plus restrictive que (5.20a) est ainsi suffisante pour obtenir une solution relativement bonne dans le cas d'un transfert de population important, même si dans ce cas les parties imaginaires des valeurs propres de Floquet sont proches l'une de l'autre.

Il est possible d'utiliser ce cas limite (5.50) pour estimer la précision absolue de la méthode. En supposant que $\text{Im}(\omega_{\lambda'}) \leq \text{Im}(\omega_{\lambda})$, il vient en utilisant (5.44) et (5.45) :

$$|a_1^{(\text{CATM})}(T_0)| \geq e^{-\frac{1}{2\hbar} \int_{T_0}^T V_{\text{opt}}(t') dt'}, \quad (5.54)$$

nous ne pouvons donc pas obtenir numériquement une population $|a_1^{(\text{CATM})}(T_0)|^2$ de l'état 1 à la fin du processus physique plus petite que $e^{-\frac{1}{\hbar} \int_{T_0}^T V_{\text{opt}}(t') dt'}$, ce qui fournit une limitation numérique sur la dépopulation de l'état initial.

Chapitre 6

Investigations numériques sur des systèmes modèles à 2 et 3 niveaux

Les tests numériques réalisés dans ce chapitre concernent des exemples de système modèles à deux et trois niveaux couplés par un champ externe dépendant du temps [95]. Il peuvent par exemple correspondre à des atomes éclairés par des impulsions laser résonantes et traités dans le cadre de l'approximation des ondes tournantes [rotating wave approximation (RWA)], cf. paragraphe 2.1 et [169, 187].

6.1 Une sélection de quelques résultats connus

Le premier exemple est un système à deux niveaux $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ d'énergie $\{E_1, E_2\}$. Il est sujet à un couplage de fréquence ω_0 quasi-accordée avec la fréquence de transition $1 \rightarrow 2$. Le léger désaccord est noté $\Delta = (E_2 - E_1)/\hbar - \omega_0$. La fréquence de Rabi est définie comme $\Omega = d_{12}E(t)/(2\hbar)$ où d_{12} désigne le dipôle de transition entre les deux états et $E(t)$ l'enveloppe du champ variant lentement. Dans le présent exemple, Ω est choisi réel. Dans la représentation des états habillés de la RWA, le hamiltonien s'écrit sous la forme (dans des unités telles que $\hbar = 1$)

$$H = \begin{pmatrix} 0 & \Omega \\ \Omega & \Delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \Omega_0 \sin^2\left(\frac{\pi t}{T_0}\right) \\ \Omega_0 \sin^2\left(\frac{\pi t}{T_0}\right) & \Delta_0 \cos\left(\frac{\pi t}{T_0} + \phi_0\right) \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

Nous considérerons une condition initiale (i) $|\Psi(t=0)\rangle = |1\rangle$, pour laquelle nous nous attendons à une quasi-inversion de population à l'instant final, pour des $\Omega_0 T_0$ et $\Delta_0 T_0$ assez grand (passage adiabatique, voir par exemple [169, 187]), et (ii) la situation dans laquelle $|\Psi(0)\rangle = c_1|1\rangle + c_2|2\rangle$.

Le deuxième exemple sera celui d'un système à trois niveaux $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$ d'énergies $\{E_1, E_2, E_3\}$, soumis à deux champs laser quasi-résonants, de fréquences de Rabi (proportionnelles à l'enveloppe) Ω_p et Ω_s . Les lasers sont accordés avec les transitions $1 \leftrightarrow 2$ et $2 \leftrightarrow 3$ respectivement. Nous autorisons un désaccord $\Delta = |E_2 - E_1|/\hbar - \omega_P$ entre la fréquence de transition $1 \rightarrow 2$ et la fréquence du laser ω_P . L'état initial est $|1\rangle$. Dans ces conditions le hamiltonien RWA prend la forme

$$H = \begin{pmatrix} 0 & \Omega_p & 0 \\ \Omega_p & \Delta & \Omega_s \\ 0 & \Omega_s & 0 \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

Un hamiltonien de cette forme peut représenter différentes situations physiques représentées sur la fig. 6.1 issue de la réf. [169].

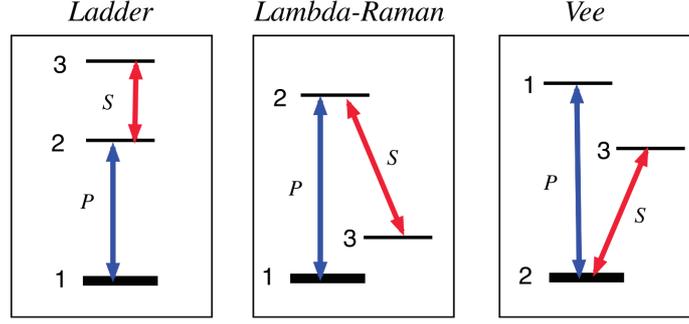


FIGURE 6.1 – Figure tirée de la réf. [169] : différents types de systèmes à trois niveaux couplés modélisables par le hamiltonien de l'éq. 6.2 : configuration en échelle, en lambda et en v.

Nous étudions deux situations, d'une part le cas intuitif : le couplage entre les états 1 et 2 est allumé d'abord, puis ensuite celui entre les états 2 and 3,

$$\begin{aligned}
 \Omega_p &= \Omega_0 \sin^2\left(\frac{\pi t}{T_1}\right) \quad \forall t \in [0, T_1] \quad (0 \text{ ailleurs}) \\
 \Omega_s &= \Omega_0 \sin^2\left(\frac{\pi t - T_1/2}{T_1}\right) \quad \forall t \in \left[\frac{1}{2}T_1, \frac{3}{2}T_1\right] \\
 \Delta &= \Delta_0
 \end{aligned} \tag{6.3}$$

Avec $\Omega_0 T_1 = 20$ et $\Delta_0 T_1 = 0$, nous nous attendons à observer des oscillations mais sans aller jusqu'à un échange de population complet vers l'état $|3\rangle$. Avec $\Delta_0 T_1 = 20$, un transfert partiel vers $|3\rangle$ se produit avec moins d'oscillations. D'autre part, la situation contre-intuitive du passage Raman adiabatique stimulé [*Stimulated Raman Adiabatic Passage* (STIRAP)] est exactement l'inverse de la première configuration [182] :

$$\begin{aligned}
 \Omega_p &= \Omega_0 \sin^2\left(\frac{\pi t - T_1/2}{T_1}\right) \quad \forall t \in \left[\frac{1}{2}T_1, \frac{3}{2}T_1\right] \\
 \Omega_s &= \Omega_0 \sin^2\left(\frac{\pi t}{T_1}\right) \quad \forall t \in [0, T_1] \\
 \Delta &= 0
 \end{aligned} \tag{6.4}$$

L'allure des enveloppes Ω_p et Ω_s est représentée sur la fig. 6.2. Avec $\Omega_0 T_1 = 20$ et $\Delta_0 T_1 = 0$. Le STIRAP autorise un large transfert de population de l'état initial vers l'état $|3\rangle$.

L'intervalle physique total T_0 est ici 3/2 fois la période T_1 de la fonction sinus $[0, T_0] = [0, 3/2T_1]$; l'intervalle additionnel commencera à $3/2T_1$ pour une durée de T_1 . Dans la discussion qui va suivre, nous utilisons les légendes suivantes :

- (i) système à 2 niveaux avec un état initial simple $|1\rangle$;
- (ii) système à 2 niveaux avec une superposition initiale d'états ;
- (iii) système à 3 niveaux dans la situation intuitive ;
- (iv) système à 3 niveaux dans la situation STIRAP.

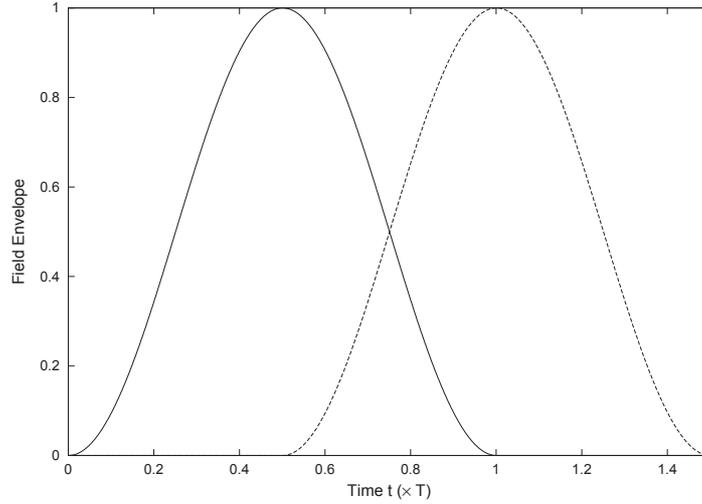


FIGURE 6.2 – Allure des enveloppes des champs couplant les états $1 \leftrightarrow 2$ *via* Ω_p (ligne continue dans le schéma intuitif (iii), ligne discontinue dans le schéma STIRAP (iv) et couplant $2 \leftrightarrow 3$ *via* Ω_s (ligne discontinue dans le schéma intuitif (iii), ligne continue dans le schéma STIRAP).

6.2 Le calcul avec CATM. Construction du hamiltonien de Floquet

D'un point de vue technique, pour de tels exemple le calcul implique les cinq étapes qui suivent :

- construction de la représentation matricielle du hamiltonien de Floquet (quelques détails sont donnés ci-dessous) ;
- diagonalisation de la matrice de Floquet ;
- sélection de N vecteurs propres de Floquet appartenant à la première zone de Brillouin (pour un problème à N niveaux) ;
- détection de la valeur propre $E_\lambda = \hbar\omega_\lambda$ connectée, c'est-à-dire possédant la partie imaginaire de plus petite valeur absolue, celle-ci correspond au vecteur propre $|\lambda(t)\rangle$;
- production de la fonction d'onde via l'équation $|\Psi(t)\rangle = e^{-i\omega_\lambda t}|\lambda(t)\rangle$.

En principe, le calcul d'un seul vecteur propre est requis. Pour ces exemples de très petite dimension, il est possible de diagonaliser entièrement le matrice, ce qui permettra d'illustrer les arguments analytiques précédemment évoqués. Cependant, pour des systèmes de grande dimension, il est possible d'utiliser la théorie des opérateurs d'onde pour trouver l'état propre recherché *via* une construction itérative. Cette technique sera utilisée plus loin.

Nous fournissons ici une explication un peu plus détaillée de la structure du hamiltonien de Floquet. Pour la dimension temporelle, nous travaillons sur une représentation à variable discrète (DVR) $\{|t_i\rangle\}$, $i = 1 \cdots N$, associée à une représentation finie (FBR) sur une base de Fourier. On montre que l'opérateur de dérivée par rapport au temps s'exprime très simplement dans la base DVR (cf. annexe B) : Soit I_j un vecteur colonne de composantes δ_{ij} , $i = 1 \cdots N$, alors

$$\left\langle t_i \left| -i \frac{\partial}{\partial t} \right| t_j \right\rangle = FFT_i^{-1} \begin{pmatrix} \omega_1 FFT_1(I_j) \\ \vdots \\ \omega_N FFT_N(I_j) \end{pmatrix}, \quad (6.5)$$

où FFT_i représente la i^{eme} composante de la transformée de Fourier rapide et ω_i est la fréquence de Fourier définie par

$$\begin{cases} \omega_n = \frac{2\pi}{T}(n-1) & 1 \leq n \leq \frac{N}{2}, \\ \omega_n = \frac{2\pi}{T}(n-1-N) & \frac{N}{2} < n \leq N. \end{cases} \quad (6.6)$$

La représentation matricielle de $-i\frac{\partial}{\partial t}$ est diagonale dans la base $\{|1\rangle, |2\rangle\}$, et $H(t)$ et $\mathcal{V}(t)$ sont diagonaux dans la base DVR sur le temps. En conséquence, le hamiltonien de Floquet pour les modèles à deux niveaux (i) et (ii) avec la condition initiale $c_1 = 1$, $c_2 = 0$ est représenté dans la base $\{|1\rangle, |2\rangle\} \otimes \{|t_i\rangle\}$ par :

$$\begin{pmatrix} \partial_{t_{11}} & \Omega_1 & & \partial_{t_{12}} & 0 & & \dots \\ \Omega_1 & (\partial_{t_{11}} + \Delta_1 - iV_1) & & 0 & \partial_{t_{12}} & & \\ \partial_{t_{21}} & 0 & & \partial_{t_{22}} & \Omega_2 & & \\ 0 & \partial_{t_{21}} & & \Omega_2 & (\partial_{t_{22}} + \Delta_2 - iV_2) & & \\ \vdots & & & & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (6.7)$$

avec

$$\begin{aligned} \partial_{t_{ij}} &\equiv \left\langle t_i \left| -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right| t_j \right\rangle \\ \Omega_i &\equiv \Omega(t_i) \quad \forall t_i \in [0, T_0] \quad (0 \text{ ailleurs}) \\ \Delta_i &\equiv \Delta(t_i) \quad \forall t_i \in [0, T_0] \quad (0 \text{ ailleurs}) \\ -iV_i &\equiv -iV_{\text{opt}}(t_i) = -iV_0 \sin^2 \left(\frac{t_i - T_0}{T - T_0} \right) \\ &\quad \forall t_i \in [T_0, T] \quad (0 \text{ ailleurs}) \end{aligned}$$

Cette construction peut être généralisée aux cas du système à trois ou un plus grand nombre de niveaux.

6.3 Comparaison avec une intégration pas à pas directe

Nous analysons les résultats obtenus grâce au vecteur propre de Floquet connecté qui possède la plus petite valeur de $|\text{Im}(\omega_\lambda)|$, comme le prévoit la théorie. Ensuite nous calculons les populations

$$p_n(t) = |\langle n | \Psi(t) \rangle|^2 \quad (6.8)$$

et les phases relatives

$$\beta_n(t) = \arg(\langle n | \Psi(t) \rangle) \quad (6.9)$$

dans toutes les situations présentées ci-avant. Les résultats de CATM concernant les populations et les phases sont comparés à ceux donnés par une équation de propagation pas à pas du type

$$|\Psi(t + \Delta t)\rangle = e^{-i\hbar^{-1}H(t + \frac{\Delta t}{2})\Delta t} |\Psi(t)\rangle \quad (6.10)$$

avec un pas de temps Δt suffisamment petit. Pour le calcul utilisant CATM, la taille de la base de Fourier est fixée à $N = 256$, ce qui est suffisant pour la stabilité des calculs avec les exemples traités ici.

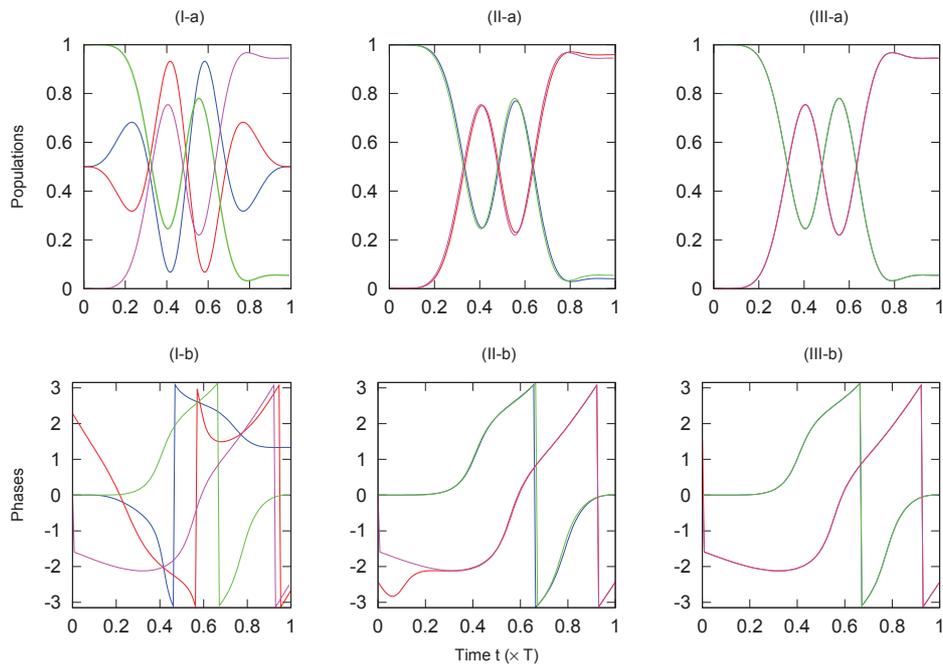


FIGURE 6.3 – Évolution des populations (a) et des phases (b) pour le système à 2 niveaux (i) avec pour état initial $|1\rangle$. $\Omega_0 T_0 = 10$ et $\Delta_0 T_0 = 10$. Résultats “exactes” [numériques avec une intégration progressive, cf. (6.10)] (p_1 et β_1 : vert, p_2 et β_2 : magenta) et résultats donnés par CATM (p_1 et β_1 : bleu, p_2 et β_2 : rouge) pour différentes amplitudes V_0 du potentiel absorbant temporel : (I) $V_0 T_0 = 0$ (II) $V_0 T_0 = 10$ (III) $V_0 T_0 = 40$. Les phases sont exprimées en radians et le temps en unité de T_0 .

6.3.1 Modèle à deux niveaux

Pour le système à 2 niveaux (i), les résultats sont présentés sur la fig. 6.3. Sur les graphiques (I-a) et (I-b), il est évident qu'en l'absence de potentiel absorbant l'utilisation d'un seul vecteur propre de Floquet n'est pas appropriée. Sur les cadres (II-a) et (II-b), on observe les effets du potentiel absorbant. Les populations initiales s'approchent des valeurs $p_1(0) = 1$ et $p_2(0) = 0$, manifestant néanmoins une petite différence de quelques pourcents par rapport au calcul de référence. Les phases commencent à coïncider avec celles données par le calcul témoin mais la différence reste importante, particulièrement sur le début de l'intervalle. Pour le dernier cas (III-a et III-b), le potentiel absorbant est plus intense et il n'est plus possible de distinguer la moindre différence entre les résultats donnés par CATM et les résultats de référence à l'échelle de la figure.

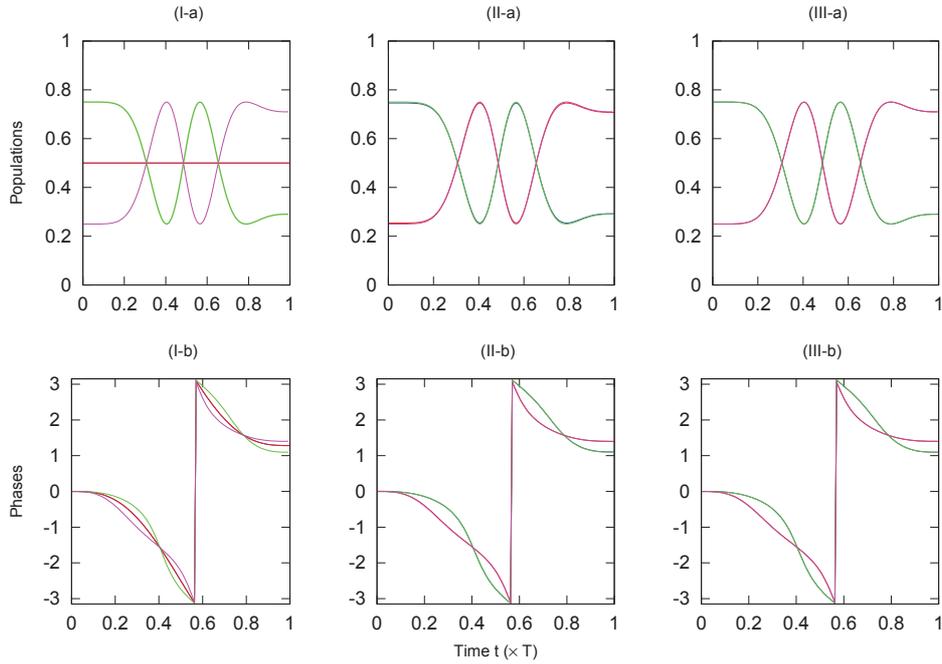


FIGURE 6.4 – Même chose que la fig. 6.3, mais pour le système à 2 niveaux (ii), et avec $\Omega_0 T_0 = 10$, $\Delta_0 T_0 = 0$ avec pour état initial $\sqrt{0.75}|1\rangle + \sqrt{0.25}|2\rangle$, pour différentes amplitudes V_0 du potentiel absorbant temporel : (I) $V_0 T_0 = 0$ (II) $V_0 T_0 = 10$ (III) $V_0 T_0 = 40$.

La fig. 6.4 représente les mêmes quantités avec comme condition initiale $|\Psi(0)\rangle = c_1|1\rangle + c_2|2\rangle$, $c_1 = \sqrt{0.75}$ et $c_2 = \sqrt{0.25}$. Nous avons utilisé le potentiel absorbant indiqué par l'éq. (5.14). Les précédents commentaires sur l'efficacité de la méthode restent valables. La fig. 6.4 illustre clairement l'efficacité de la matrice sélectionnée pour une reproduction correcte des conditions initiales.

Présentons maintenant une analyse plus précise de la façon dont la solution exacte est approchée. À cette fin, nous définissons une mesure de la différence entre les résultats CATM et ceux de l'intégration directe. Pour une composante individuelle $\langle 1|\Psi\rangle$ calculée par les deux méthodes, la différence intégrée sur la population et sur la phase est calculée :

$$\epsilon_p = \frac{1}{T} \int_0^T \left| |\langle 1|\Psi(t)\rangle_{\text{CATM}}|^2 - |\langle 1|\Psi(t)\rangle|^2 \right| dt \quad (6.11a)$$

$$\epsilon_a = \frac{1}{T} \int_0^T \left| \arg(\langle 1|\Psi(t)\rangle_{\text{CATM}}) - \arg(\langle 1|\Psi(t)\rangle) \right| dt \quad (6.11b)$$

Ces quantités sont représentées sur la fig. 6.5 en fonction de l'amplitude du potentiel absorbant V_0 . La courbe étant tracée en unités logarithmiques, une loi quasi-linéaire apparaît pour $V_0 \in [10, 35]$, en cohérence avec l'éq. (5.48). L'estimateur de l'erreur atteint ensuite un plateau qui peut être interprété à la fois grâce à des effets de grille dûs à la représentation finie du temps avec CATM, ainsi que par le fait que la méthode de référence est elle-même numérique et comporte une erreur par rapport à la solution vraie. Le paragraphe qui suit explique ce point.

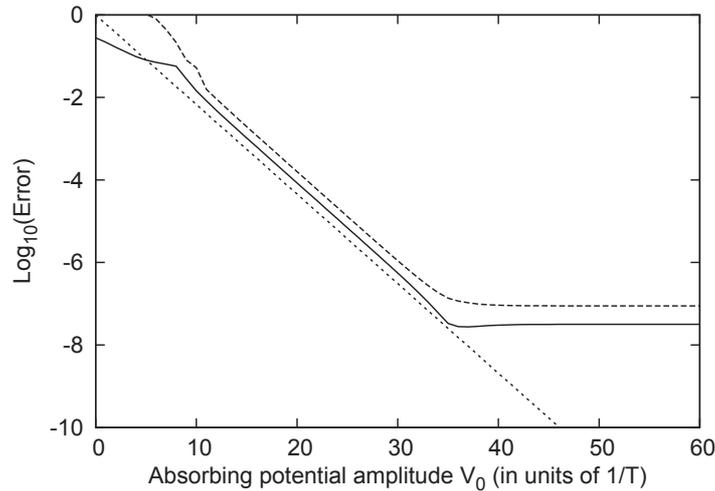


FIGURE 6.5 – Estimation de l'erreur logarithmique intégrée, différence entre une intégration directe et CATM avec 512 points de grille sur le temps, en fonction de V_0 , calculée avec la première composante $\langle 1|\Psi\rangle$ pour le système à 2 niveaux (i). Erreurs sur la population, cf. éq. (6.11a) (ligne continue), et sur les angles, cf. éq. (6.11b) (tirets). On peut remarquer que ces erreurs suivent une loi exponentielle correspondant à l'éq. (5.48) (pointillés) jusqu'à une stabilisation sur un plateau due en partie à des effets de grille avec CATM.

6.3.2 Analyse de la courbe d'erreur

L'évolution de l'erreur intégrée associée à un calcul utilisant CATM en fonction de l'amplitude de l'opérateur absorbant est suivie par l'estimateur de l'éq. (6.11). Cela donne lieu à des courbes du type de la fig. 6.6, avec une descente exponentielle en fonction de l'amplitude du potentiel absorbant suivie d'un plateau d'erreur à partir d'une certaine valeur $V_{o,seuil1}$. D'après les essais réalisés, la hauteur du plateau et le seuil de son apparition sont majoritairement contrôlés par la qualité du calcul direct utilisé comme comparatif, lui aussi numérique, en particulier par le nombre de points pour la discrétisation du temps. Si l'on augmente ce nombre de points sans toucher aux paramètres du calcul CATM, le plateau se trouve abaissé et apparaît pour une valeur de seuil plus grande. Dans une moindre mesure, le plateau est aussi légèrement affecté par une modification des paramètres de calcul de CATM, par exemple il est légèrement abaissé si l'on augmente le nombre de fonctions de Fourier dans la base associée au temps. Nous nous proposons d'expliquer maintenant en quoi l'allure de la courbe d'erreur de CATM n'est pas incompatible avec le fait que CATM continue d'approcher de plus en plus près la solution exacte lorsque le potentiel augmente au-delà de la valeur seuil.

Soit x l'une des valeurs numériques issues d'un calcul, par exemple la valeur d'une composante

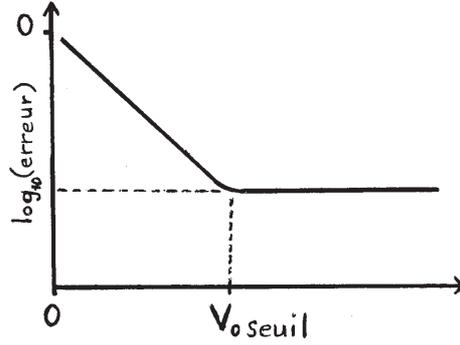


FIGURE 6.6 – Allure de la courbe d’erreur en fonction de l’amplitude du potentiel absorbant, obtenue lors de la comparaison CATM-calcul direct.

de la fonction d’onde à un instant donné. Pour simplifier, nous désignerons la solution exacte (inaccessible) par x_{exact} , la solution numérique de référence (calcul direct) par x_{ref} et la solution numérique donnée par CATM par x_{catm} . L’estimateur de l’erreur défini ci-dessus est fondé, en gros, sur la différence

$$\epsilon_{num} = |x_{catm} - x_{ref}|. \quad (6.12)$$

Les calculs numériques indiquent un comportement décroissant en fonction de V_o , du type $\epsilon_{num} = \beta \exp(-\alpha V_o)$ pour $V_o \in [0, V_{o,seuil1}]$, suivi d’une stagnation $\epsilon_{num} \simeq \epsilon_{num,plateau}$ pour $V_o > V_{o,seuil1}$. Cela n’est pas incompatible avec le fait que CATM continue d’approcher la solution exacte x_{exact} après l’apparition du plateau, c’est-à-dire pour $V_o > V_{o,seuil1}$. Comme nous disposons seulement de deux résultats numériques que l’on compare entre eux, le plateau peut provenir de l’erreur causée par l’un ou l’autre. ϵ_{catm} désigne l’erreur vraie commise par CATM,

$$\epsilon_{catm} = |x_{catm} - x_{exact}|, \quad (6.13)$$

et la théorie CATM indique que $\epsilon_{catm} = \beta \exp(-\alpha V_o)$. Il est néanmoins possible que CATM se stabilise à un certain résultat correspondant à une erreur $\epsilon_{catm,seuil2}$ à partir d’une valeur donnée de $V_o = V_{o,seuil2}$, en raison de l’éventuelle incapacité de la base de Fourier à décrire un pic de potentiel trop important. D’un autre côté, le calcul de référence numérique est lui-même légèrement erroné, c’est-à-dire que $|x_{ref} - x_{exact}| = \epsilon_{ref}$ (indépendant de V_o). Nous avons

$$\epsilon_{num} = |x_{catm} - x_{exact} + x_{exact} - x_{ref}| \quad (6.14)$$

$$= |\epsilon_{catm} \pm \epsilon_{ref}|. \quad (6.15)$$

Le choix du signe dépend de l’ordre de $x_{catm}, x_{ref}, x_{exact}$.

Considérons, pour des conditions de calcul données, l’hypothèse $|\epsilon_{catm,seuil2}| \gg |\epsilon_{ref}|$. Alors pour $V_o \in [0, V_{o,seuil2}]$, $\epsilon_{num} = |\beta e^{-\alpha V_o} \pm \epsilon_{ref}|$, et pour $V_o > V_{o,seuil2}$, $\epsilon_{num} = |\epsilon_{catm,seuil2} \pm \epsilon_{ref}| \simeq |\epsilon_{catm,seuil2}|$. Alors le niveau du plateau devrait dépendre fortement des réglages des paramètres de calcul de CATM, et très peu des paramètres de calcul de la méthode de comparaison, or c’est exactement l’inverse que l’on observe.

Cela correspond donc plutôt à l’hypothèse $|\epsilon_{catm,seuil2}| \ll |\epsilon_{ref}|$, associée à $V_{o,seuil2} \gg V_{o,seuil1}$. Plus précisément, tant que $\beta e^{-\alpha V_o} \gg \epsilon_{ref}$, c’est-à-dire $V_o \in [0, V_{o,seuil1}]$, on a

$$\epsilon_{num} = |\beta e^{-\alpha V_o} \pm \epsilon_{ref}| \simeq |\beta e^{-\alpha V_o}|, \quad (6.16)$$

puis lorsque l'on passe la valeur seuil, $\beta e^{-\alpha V_0} \ll \epsilon_{ref}$, il vient

$$\epsilon_{num} \simeq |\epsilon_{ref}|. \quad (6.17)$$

Ces formules sont compatibles avec les courbes d'erreur obtenues. Dans ces conditions, cela est également compatible avec le fait que le niveau du plateau et son déclenchement soient contrôlés par les paramètres de calcul de la méthode directe, et non par les paramètres de calcul de CATM. D'autre part, le fait que l'exponentielle se stabilise à $\epsilon_{catm,seuil2}$ pour la seconde valeur seuil $V_{0,seuil2}$, en raison des effets de grille, passe presque inaperçu car $\epsilon_{catm,seuil2}$ est alors négligeable par rapport à ϵ_{ref} .

6.3.3 Modèle à trois niveaux.

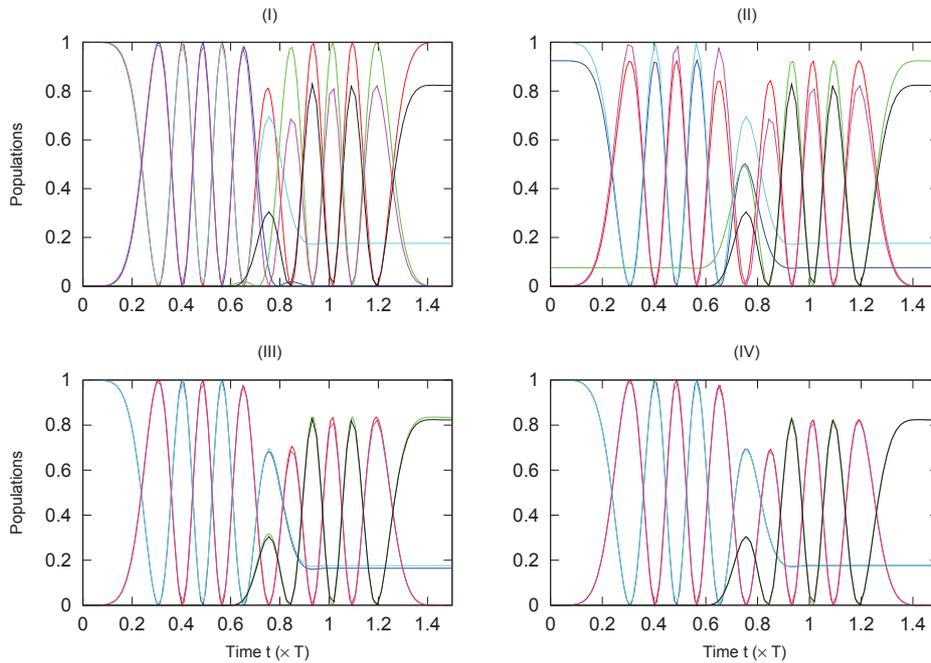


FIGURE 6.7 – Évolution des populations $p_n(t)$ pour le système à 3 niveaux (iii) ; résultats “exacts” (numériques) p_1 (cyan), p_2 (magenta), p_3 (noir) et résultats CATM p_1 (bleu), p_2 (rouge), p_3 (vert) sans désaccord et pour diverse amplitudes du potentiel absorbant, I : $V_0 T_1 = 0$, II : 5, III : 10, IV : 40.

Pour le système à 3 niveaux (iii) (tel que défini dans le paragraphe 6.1), l'évolution des populations est représentée sur les fig. 6.7 et 6.8, avec ou sans désaccord ($\Delta_0 T_1 = 0$ ou $\Delta_0 T_1 = 20$). L'amplitude du champ était fixée à $\Omega_0 T_1 = 20$ et le potentiel absorbant est augmenté graduellement de $V_0 T_1 = 0$ à $V_0 T_1 = 40$. Ici encore, si l'absorption est insuffisante, les résultats ne sont pas significatifs. Ils le deviennent par exemple sur la dernière sous-figure où $V_0 = 40$. Sans désaccord (Fig 6.7), pendant la première impulsion des inversions de populations rapides sont observées entre les niveaux 1 et 2, puis lorsque la deuxième impulsion commence, le troisième niveau commence à se peupler. Ensuite p_1 se stabilise à $p_1 \simeq 0.18$ alors que des oscillations apparaissent entre les niveaux 2 et 3. En fin d'interaction $p_2 \simeq 0$ tandis que $p_3 \simeq 0.82$. Avec désaccord (Fig 6.8), les inversions sont remplacées par des oscillations légères qui mènent au final à $p_1 \simeq 0.48$, $p_2 \simeq 0.02$ et $p_3 \simeq 0.5$. L'inversion de population est moins marquée.

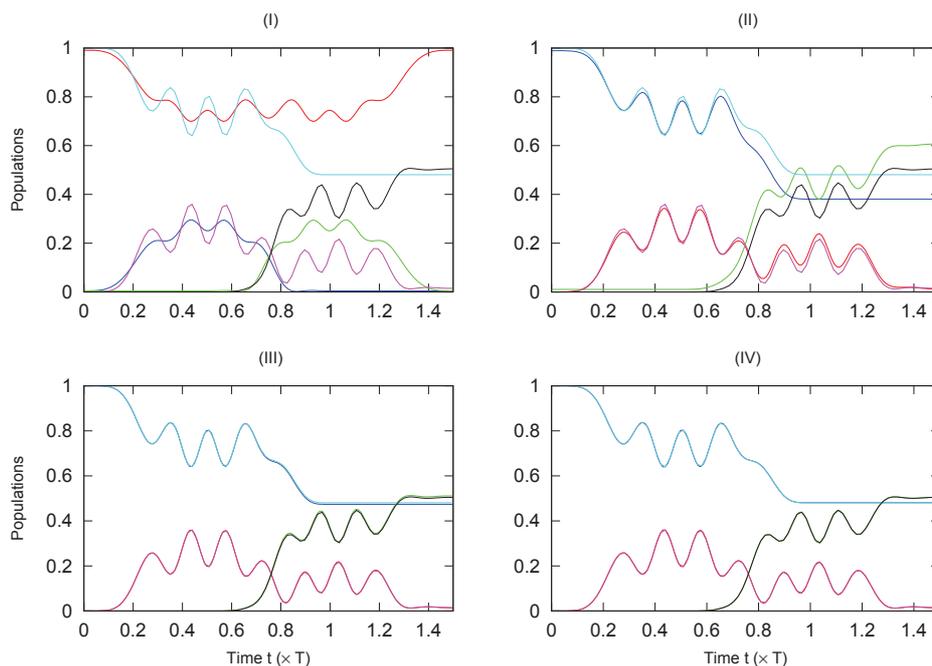


FIGURE 6.8 – Même chose que sur la fig. 6.7, mais avec un désaccord $\Delta_0 T_1 = 20$.

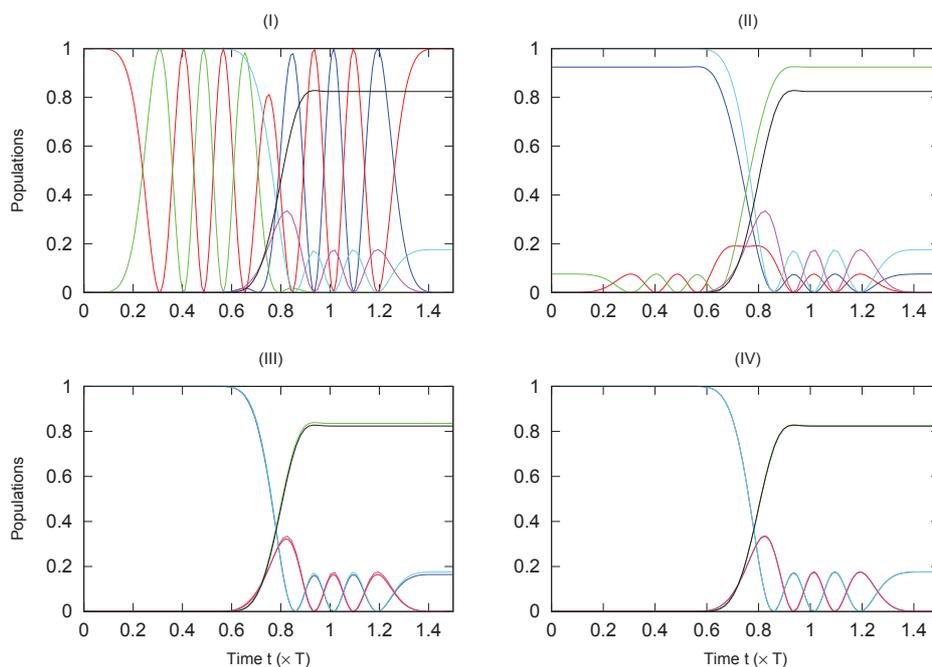


FIGURE 6.9 – Évolution des populations $p_n(t) = |\langle n | \Psi(t) \rangle|^2$ dans le modèle de STIRAP (iv) ; résultats exacts (numériques) p_1 (cyan), p_2 (magenta), p_3 (noir) et résultats CATM p_1 (bleu), p_2 (rouge), p_3 (vert) sans désaccord et pour diverses amplitudes du potentiel absorbant, I : $V_0 T_1 = 0$, II : 5, III : 10, IV : 40.

Les résultats pour le modèle de STIRAP (iv) (tel que défini dans le paragraphe 6.1) sont présentés sur la Fig 6.9. Les termes de couplage entre les niveaux 2 et 3 sont allumés avant les termes de couplage entre 1 et 2 et une inversion de population relativement importante est néanmoins observée, avec des populations finales valant $p_1 \simeq 0.18$, $p_2 \simeq 0$ et $p_3 \simeq 0.82$.

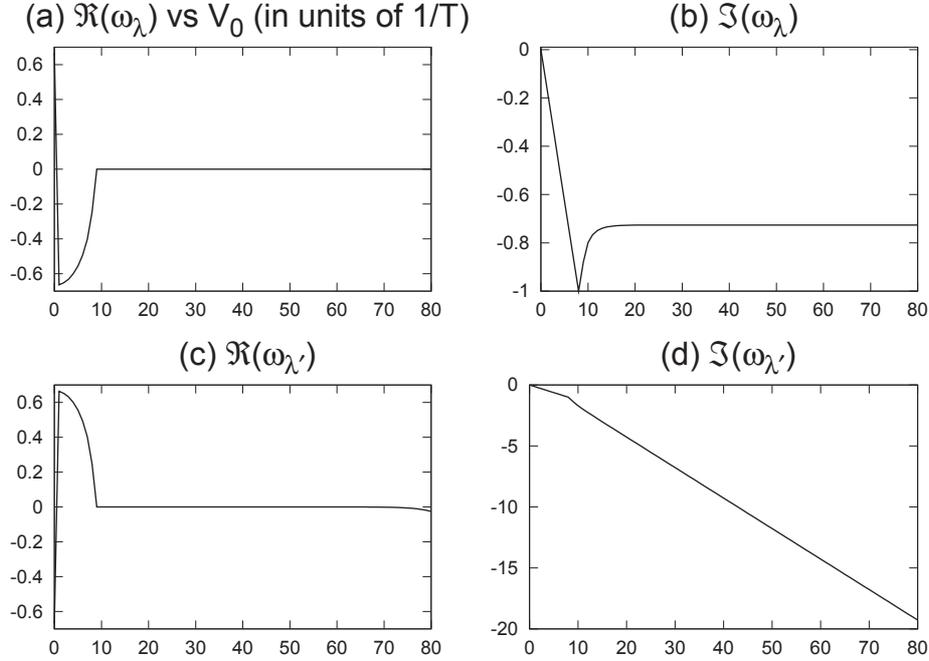


FIGURE 6.10 – (a) $\Re(\omega_\lambda)$, (b) $\Im(\omega_\lambda)$, (c) $\Re(\omega_{\lambda'})$ et (d) $\Im(\omega_{\lambda'})$, en fonction de V_0 (tout en unités de $1/T_1$) dans le cas du modèle à 2 niveaux (i). Lorsque V_0 augmente, $\omega_{\lambda'}$ s'éloigne de ω_λ en acquérant une partie imaginaire proportionnelle à V_0 .

6.4 L'éclatement du spectre

Analysons maintenant l'effet de dilatation des valeurs propres par le potentiel absorbant. Cet effet tend à séparer la valeur propre connectée des autres valeurs propres. La fig. 6.10 montre les valeurs propres de Floquet $\{\omega_\lambda\}$ et $\{\omega_{\lambda'}\}$ de la première zone de Brillouin calculées dans le cas du système à deux niveaux (i) en fonction de V_0 . À part pour les petites valeurs de potentiel absorbant où l'on peut noter une ambiguïté d'indexation des valeurs propres [180], $\Im(\omega_\lambda)$ prend une valeur constante en accord avec l'éq. (5.33), tandis que $\Im(\omega_{\lambda'})$ manifeste une évolution linéaire telle qu'indiquée par l'éq. (5.45).

Les figures 6.11 et 6.12 se rapportent au système à trois niveaux (iii) et confortent ces affirmations. En s'attardant sur la partie imaginaire de la valeur propre de Floquet connectée (fig. 6.11), nous remarquons qu'après une région de stabilisation $\Im(\omega_{\lambda_1})$ n'est plus affectée par la croissance du potentiel absorbant. Au contraire, $\Im(\omega_{\lambda_2})$ et $\Im(\omega_{\lambda_3})$ acquièrent toutes les deux de grandes parties imaginaires croissant linéairement en fonction de V_0 .

En pratique, cette caractéristique sera utile dans l'étude de systèmes de grande dimension, en particulier si une méthode de type opérateur d'onde est utilisée pour trouver les valeurs propres de Floquet [79], spécialement efficace pour trouver des valeurs propres isolées.

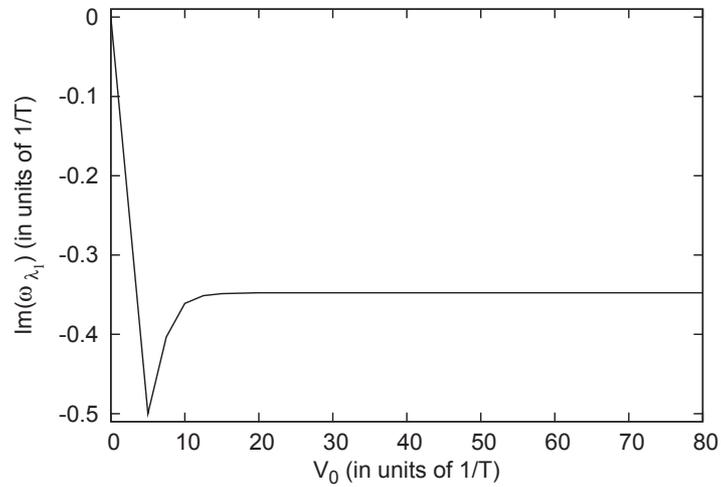


FIGURE 6.11 – $\text{Im}(\omega_{\lambda_1})$ en fonction de V_0 dans le cas du modèle à trois niveaux (iii).

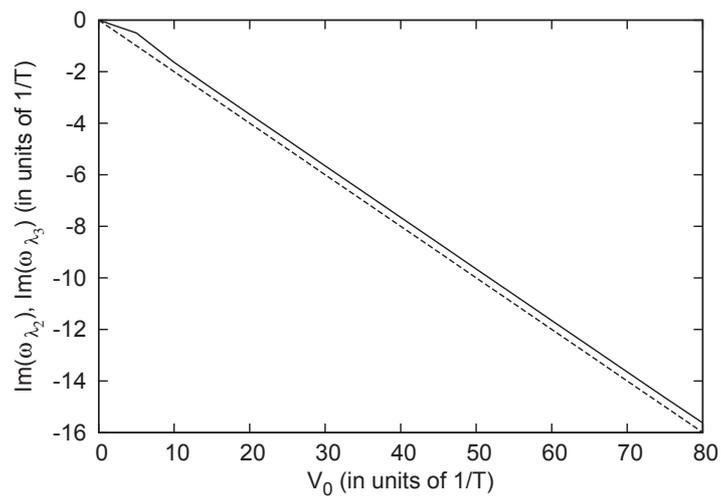


FIGURE 6.12 – $\text{Im}(\omega_{\lambda_2})$ (ligne continue) et $\text{Im}(\omega_{\lambda_3})$ (tirets) en fonction de V_0 dans le cas du modèle à trois niveaux (iii).

6.5 Influence du nombre de fonctions dans la base de Fourier (nombre de points de grille en temps)

Ce paragraphe succinct est consacré à l'étude de la stabilité des résultats lorsque l'on réduit le nombre N de fonctions de la base de Fourier dans le calcul CATM, ou de façon équivalente le nombre de points de grille pour la discrétisation temporelle. Afin de diminuer le temps de calcul et de limiter les besoins en espace mémoire, il apparaît évidemment nécessaire de choisir une valeur de N aussi petite que possible. La fig. 6.13 illustre de quelle façon les populations finale obtenues avec CATM varient en fonction du nombre N utilisé. Les calculs correspondent au modèle STIRAP (iv).

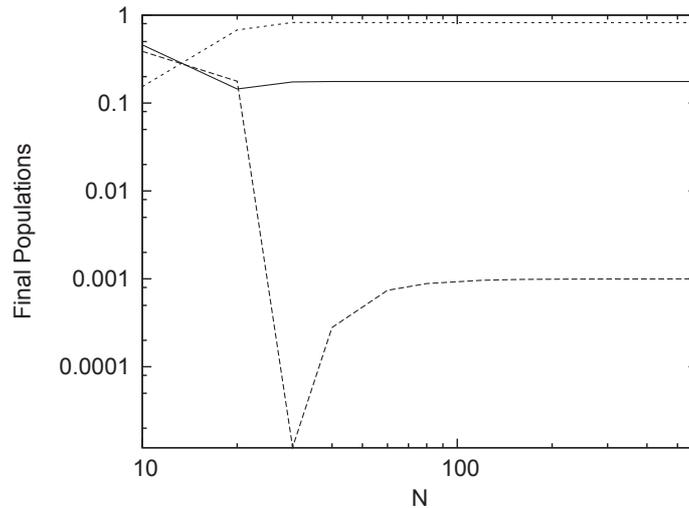


FIGURE 6.13 – Stabilité des populations finales p_1 (ligne continue), p_2 (tirets) et p_3 (pointillés) en fonction du nombre de fonctions de Fourier dans la base N , en échelle logarithmique.

Les valeurs de $p_3 \simeq 0.82$ et $p_1 \simeq 0.18$ sont stables pour $N \gtrsim 30$ mais $p_2 \simeq 10^{-3}$ n'est obtenue précisément que lorsque N atteint 80. La recherche de faibles probabilités demande donc une description plus précise de l'évolution temporelle; cependant, dans le cas présent, 80 points de grille semblent amplement suffisants. L'idée générale reste de choisir un N assez grand pour suivre les variations temporelles du hamiltonien et des solutions (au sens d'une analyse de Fourier, pas d'un propagateur différentiel et progressif) et pour obtenir des valeurs stables des plus faibles probabilités.

Chapitre 7

Comparaison entre la méthode CATM, le schéma du second ordre SOD et la technique des opérateurs fractionnés

Nous fournissons ici quelques éléments de comparaison entre CATM et d'autres schémas standard d'intégration [97]. Dans ce chapitre et les suivants, nous réalisons de nombreuses simulations de test avec l'exemple de la photodissociation de l'ion moléculaire H_2^+ dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Il s'agit d'un simple système dynamique 1D mais celui-ci constitue tout de même un test significatif. Rappelons que CATM n'est pas focalisé sur l'optimisation du traitement de systèmes quantiques multi-dimensionnels avec utilisation de bases dépendantes du temps performantes, comme l'est par exemple MCTDH. La méthode propose un schéma original pour intégrer la dynamique de systèmes comportant des évolutions temporelles rapides et compliquées. Ces deux aspects (grandes dimensionnalité et évolution temporelle compliquée) sont néanmoins quelquefois corrélés. L'utilisation de représentations intermédiaires peut permettre de réduire les dimensions des bases, mais ce faisant les dépendances temporelles se compliquent (cf. chapitre 10). Dans le présent chapitre, un champ laser fortement adiabatique avec plusieurs centaines de cycles optiques est étudié afin de tester la capacité du modèle à reproduire de telles situations adiabatiques extrêmes.

7.1 Paramètres du modèle pour H_2^+ en champ laser intense

Comme expliqué précédemment, nous étudions les vibrations nucléaires et nous ne prenons en compte que les deux premières surfaces de potentiel [33] pour les états électroniques $^2\Sigma_g^+$ et $^2\Sigma_u^+$. Le hamiltonien nucléaire est la somme de deux termes

$$H = H_0 + W(t), \quad (7.1)$$

ici $H_0 = K + V_0(R)$ est le hamiltonien sans champ de la molécule isolée H_2^+ que l'on prédiagonalise sur une base grille radiale [116] en présence d'un potentiel absorbant complexe radial [146, 131] pour obtenir la base propre vibrationnelle avec 200 valeurs propres $\{E_j\}$ et des états propres biorthogonaux $\{|j\rangle\}$ (100 pour l'état électronique $^2\Sigma_g^+$, 100 pour l'état $^2\Sigma_u^+$), aussi bien que la matrice représentant le moment dipolaire électrique $\mu_{ij} = \langle i | \mu | j \rangle$. Ensuite nous calculons la dynamique en présence d'un champ électrique intense décrit semi-classiquement. Pour notre premier exemple, le champ électrique est sinusoïdal sans phase initiale et l'enveloppe suit une

fonction gaussienne :

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \exp\left(-\left(\frac{t-t_m}{\tau}\right)^2\right) \quad (7.2)$$

avec $\tau = 1000$ ua (cf. fig. 7.1). La durée totale de l'impulsion adiabatique est $T_0 = 2t_m = 10000$ au (soit 0.24 ps) et la pulsation de l'onde porteuse est $\omega = 0.2958678$ ua, ce qui correspond à une longueur d'onde de 154 nm. Dans le cadre de l'approximation dipolaire, le terme de couplage $W(t)$ s'exprime comme

$$W(R, t) = -\mu(R) \cdot E(t). \quad (7.3)$$

L'algorithme CATM se base ensuite sur le problème aux valeurs propres

$$\left[H_0(R) + W(R, t) + \mathcal{V}(R, t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] |\lambda\rangle = E_\lambda |\lambda\rangle, \quad (7.4)$$

\mathcal{V} étant un opérateur absorbant dépendant du temps présent uniquement sur l'intervalle supplémentaire $t \in [T_0, T]$ et défini selon l'équation (5.8) sur tous les vecteurs de base sauf l'état initial qui sera ici l'état lié fondamental $|0\rangle$. L'intervalle d'absorption dure $\Delta T = 3600$ au avec une fonction en cloche centrée pour l'opérateur absorbant (cf. fig. 7.2),

$$-i V_0 \operatorname{sinc}^2\left(\frac{(t-t'_m)}{\Delta T}\right), \quad (7.5)$$

avec $t'_m = T_0 + \frac{\Delta T}{2}$.

La période fondamentale de Floquet est la durée totale T . La description temporelle peut être réalisée grâce à des fonctions périodiques du temps $\langle t|n\rangle = 1/\sqrt{T} e^{2\pi i n t/T}$ ($n \in \mathbb{N}$, $n = -N/2 \dots (N/2-1)$) en tant que représentation sur base finie (FBR), et la représentation discrète variable associée (DVR) est définie par $|t_i\rangle = 1/N \sum_{n=-N/2}^{N/2-1} e^{2\pi i n(t-t_i)/T}$. N est le nombre de fonctions de la base de Fourier, ou de façon équivalente le nombre de points de grille qui décrivent la dimension temporelle. En pratique, l'espace de Hilbert étendu peut atteindre d'assez larges dimensions si l'un ou l'autre de ses ingrédients (\mathcal{H} ou \mathcal{L}^2) est lui-même de grande dimension. La recherche de $|\lambda\rangle$ est entreprise en utilisant la théorie de l'opérateur d'onde (cf. appendice A) dans le cas d'un espace actif de dimension 1. Nous devons alors résoudre l'équation opératorielle

$$H_F \Omega = \Omega H_F \Omega, \quad (7.6)$$

où H_F est l'opérateur du membre de gauche de l'éq. (7.4). En pratique l'éq. (7.6) est résolue dans la base FBR. Les tableaux 7.1, 7.2 et 7.3 décrivent la structure de la matrice représentative du hamiltonien de Floquet de l'éq. (7.4). La matrice H_F est structurée en un ensemble de blocs. Un bloc correspond à un couple d'instant de la base DVR (t_i, t_j) ou de fréquences (n_i, n_j) de la base FBR. Chaque bloc est divisé en deux sous-blocs relatifs aux deux états électroniques $s = g, u = {}^2\Sigma_{g,u}^+$ et chaque sous-bloc contient ici 100 lignes et 100 colonnes correspondant aux états propres de H_0 . Cette matrice n'est bien sûr jamais calculée dans son entier.

Dans le cas à une dimension l'opérateur d'onde Ω est un vecteur proportionnel au vecteur propre de Floquet avec une normalisation intermédiaire. Nous utilisons ici l'algorithme itératif "Recursive Distorted Wave Approximation" (RDWA) qui est expliqué dans le chapitre 8 d'après les références [84, 79] (voir aussi l'appendice A résumant quelques équations à propos des opérateurs d'onde).

Finalement les probabilités de transition

$$P(|j\rangle, t) = |\langle j|\Psi(t)\rangle|^2 \quad (7.7)$$

$n = 0, g$					
	$n = 0, u$				
		$n = 1, g$			
			$n = 1, u$		
				$n = 2, g$	
					$n = 2, u$

TABLE 7.1 – Structure générale de la matrice représentative du hamiltonien de Floquet de H_2^+ dans la base $\{|n\rangle \otimes |s\rangle \otimes |j\rangle\}$.

$H_0 - i\hbar\partial/\partial t + \mathcal{V}$	W	\mathcal{V}	W	\mathcal{V}	W
W	$H_0 - i\hbar\partial/\partial t + \mathcal{V}$	W	\mathcal{V}	W	\mathcal{V}
\mathcal{V}	W	$H_0 - i\hbar\partial/\partial t + \mathcal{V}$	W	\mathcal{V}	W
W	\mathcal{V}	W	$H_0 - i\hbar\partial/\partial t + \mathcal{V}$	W	\mathcal{V}
\mathcal{V}	W	\mathcal{V}	W	$H_0 - i\hbar\partial/\partial t + \mathcal{V}$	W
W	\mathcal{V}	W	\mathcal{V}	W	$H_0 - i\hbar\partial/\partial t + \mathcal{V}$

TABLE 7.2 – Localisation des termes du hamiltonien de Floquet dans la matrice le représentant dans la base $\{|n\rangle \otimes |s\rangle \otimes |j\rangle\}$. Pour le détail de chaque bloc n , voir le Tab.7.3 ci-dessous.

$H_0 - i\hbar\partial/\partial t$	0	0	W	W	W
0	$H_0 - i\hbar\partial/\partial t + \mathcal{V}$	0	W	W	W
0	0	$H_0 - i\hbar\partial/\partial t + \mathcal{V}$	W	W	W
W	W	W	$H_0 - i\hbar\partial/\partial t + \mathcal{V}$	0	0
W	W	W	0	$H_0 - i\hbar\partial/\partial t + \mathcal{V}$	0
W	W	W	0	0	$H_0 - i\hbar\partial/\partial t + \mathcal{V}$

TABLE 7.3 – Détail d'un bloc de la diagonale ($n = n'$) pour le hamiltonien de Floquet dans la base $\{|n\rangle \otimes |s\rangle \otimes |j\rangle\}$. On a supposé ici que l'état initial est l'état fondamental de ${}^2\Sigma_g^+$. Le schéma est réduit ici à trois niveaux par état électronique pour plus de lisibilité.

ainsi que la probabilité de dissociation

$$P_{\text{diss}} = 1 - \sum_{\text{états liés}} |\langle j | \Psi(t) \rangle|^2, \quad (7.8)$$

peuvent être calculées.

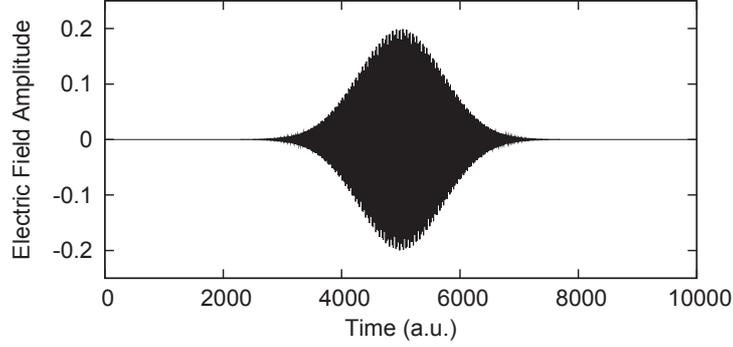


FIGURE 7.1 – Impulsion laser adiabatique de fréquence angulaire $\omega = 0.2958678$ u.a. et de durée totale 10000 u.a. (0.24 ps) avec une enveloppe gaussienne.

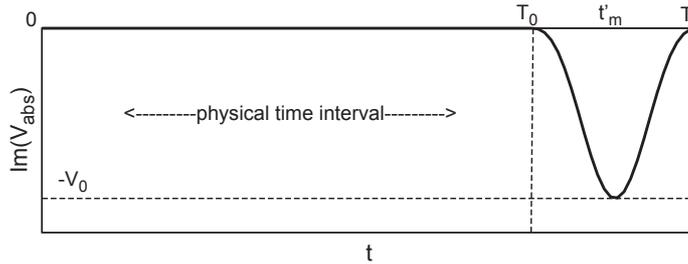


FIGURE 7.2 – Partie imaginaire du potentiel absorbant complexe dépendant du temps défini dans l'éq. (7.5).

En terme de mémoire, CATM requiert principalement le stockage du vecteur de l'espace de Hilbert étendu qui sera modifié itérativement. En raison de l'utilisation des FFT, l'effort de calcul du programme relativement à la dimension temporelle suit une loi en $2N_{\text{iter}}N \log(N)$ où N est le nombre de fonctions de Fourier dans la base et N_{iter} est le nombre d'itérations nécessaires pour atteindre la convergence dans le calcul de l'opérateur d'onde. Le minimum requis pour N est en gros proportionnel à la durée totale pour une fréquence maximum donnée du champ. Si N est suffisant pour stabiliser les FFT, alors la précision des résultats ne dépend pas directement de N mais plutôt des paramètres du potentiel absorbant. N_{iter} (10-40 en général) ne dépend pas de la dimension de la matrice H_F .

7.2 Schémas d'intégration comparatifs

CATM est un propagateur global pour des hamiltoniens explicitement dépendants du temps. Cependant, le développement de l'opérateur d'évolution $\exp(H_F(t-t_0)/(i\hbar))$ dans l'espace étendu sur des polynômes de Chebyshev fournit également une solution globale et précise à ce problème [88]. Il apparaît donc naturel de comparer avant tout ces deux solutions globales. Dans

l'approche de Chebyshev, le propagateur global est construit de manière itérative et nécessite un nombre d'itérations minimum N_{Cheb} donné par :

$$N_{\text{Cheb}} > \frac{\Delta E T}{2\hbar}, \quad (7.9)$$

où ΔE est le domaine en énergie (ici le domaine des énergies de Floquet) et T la durée totale. Dans le cas présent, nous avons

$$\Delta E \simeq \text{Max}(E_i) + N \frac{2\pi}{T}. \quad (7.10)$$

Avec $\text{Max}(E_i) \simeq 2.934$ u.a. (la valeur maximum du spectre de H_0) et $N = 2048$, cela donne un nombre minimum de $N_{\text{Cheb}} = 21084$ itérations. De la même manière que pour CATM, chacune de ces itérations comporte une multiplication de H_F par un vecteur de l'espace étendu. En comparaison, la méthode CATM combinée à la théorie des opérateurs d'onde converge en général en quelques dizaines d'itérations dans des conditions similaires. L'algorithme CATM apparaît donc largement compétitif par rapport au schéma global de Chebyshev. Il faut nuancer en rappelant que la procédure itérative (perturbative en un certain sens) associée aux opérateurs d'onde ne permet pas d'établir un critère clair pour estimer et prévoir la convergence d'un calcul donné.

Il est intéressant également de comparer CATM avec des propagateurs non-globaux, tels que le schéma différentiel SOD donné dans l'éq. (2.21) ou la méthode des opérateurs fractionnés. Pour construire une comparaison significative, la représentation du hamiltonien $H(t)$ pour CATM comme pour SOD est réalisée dans la même base moléculaire, la base propre de H_0 . Ainsi nous pouvons utiliser la forme la plus simple de potentiel absorbant pour CATM si l'état initial est un état propre de H_0 . Bien sûr, nous perdons alors l'avantage d'une représentation du hamiltonien plus creuse si l'on utilisait une base grille DVR pour R . Avec le schéma SOD, l'erreur accumulée à chaque pas est proportionnelle à δt^3 où $\delta t = T/N_{\text{sod}}$ est le pas de temps. Ainsi après N_{sod} pas de propagation si nous souhaitons que l'erreur finale soit inférieure à une valeur fixée e , c'est-à-dire

$$N_{\text{sod}} \times \left(\alpha \frac{T}{N_{\text{sod}}} \right)^3 < e, \quad (7.11)$$

alors il faut choisir N_{sod} plus grand que $\left(\alpha^{3/2} \frac{T^{3/2}}{\sqrt{e}} \right)$.

Ce problème peut aussi être traité par la méthode des opérateurs fractionnés qui impose que $H(t)$ soit représenté sur une base grille DVR pour R . Ce schéma est basé sur une séparation des énergies potentielle et cinétique dans l'opérateur d'évolution à chaque pas [50] :

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H \delta t\right) &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar} (K + V) \delta t\right) \\ &\simeq e^{-iK\delta t/(2\hbar)} e^{-iV\delta t/\hbar} e^{-iK\delta t/(2\hbar)}, \end{aligned} \quad (7.12)$$

où $V = V_0(R) + W(R, t)$. Ici un deuxième fractionnement est nécessaire pour le terme potentiel parce que $W(R, t)$, qui représente les termes de couplage entre les deux courbes de potentiel électronique effectives, ne commute pas avec V_0 :

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar} V \delta t\right) \simeq e^{-iV_0\delta t/(2\hbar)} e^{-iW\delta t/\hbar} e^{-iV_0\delta t/(2\hbar)}. \quad (7.13)$$

Dans le modèle 1-D de H_2^+ , l'énergie cinétique est diagonale dans la représentation des moments (FBR), et l'énergie potentielle est bloc-diagonale dans la représentation des coordonnées (grille DVR pour R). Plus précisément, en représentation des coordonnées $\exp(-iV_0\delta t/\hbar)$ est diagonal dans les deux blocs centraux (diagonaux) correspondant aux deux surfaces. Si l'on représente les potentiels comme des bloc indicés par g/u relativement aux deux états électroniques considérés, schématiquement nous avons :

$$-i\frac{V_0\delta t}{\hbar} \rightarrow -i\frac{\delta t}{\hbar} \begin{pmatrix} \setminus_{gg} & 0_{gu} \\ 0_{ug} & \setminus_{uu} \end{pmatrix}. \quad (7.14)$$

La diagonale \setminus_{gg} et \setminus_{uu} représente les potentiels électroniques $V_g(R)$ et $V_u(R)$ additionnés du potentiel absorbant radial indépendant du temps. L'exponentielle de cette matrice diagonale est simplement la matrice contenant sur la diagonale l'exponentielle de chacun des termes :

$$\exp\left(-i\frac{V_0\delta t}{\hbar}\right) \rightarrow \begin{pmatrix} \exp(-i\frac{\delta t}{\hbar}\setminus_{gg}) & 0_{gu} \\ 0_{ug} & \exp(-i\frac{\delta t}{\hbar}\setminus_{uu}) \end{pmatrix}. \quad (7.15)$$

Le potentiel $\exp(-iW\delta t/\hbar)$ lui est seulement diagonal par bloc et couple les deux états électroniques entre eux :

$$-i\frac{W\delta t}{\hbar} \rightarrow -i\frac{\delta t}{\hbar} \begin{pmatrix} 0_{gg} & \setminus_{gu} \\ \setminus_{ug} & 0_{uu} \end{pmatrix}. \quad (7.16)$$

Chaque bloc diagonal \setminus_{gu} et $\setminus_{ug} = \setminus_{gu}$ représente le couplage radiatif $-\mu(R) \cdot E(t)$. L'exponentielle d'une telle matrice possède une représentation diagonale égale à $\cos(W\delta t/\hbar)$ dans les blocs diagonaux gg et uu et une représentation diagonale égale à $i\sin(W\delta t/\hbar)$ dans les deux blocs hors-diagonale (couplage entre les deux surfaces) :

$$\exp\left(-i\frac{W\delta t}{\hbar}\right) \rightarrow \begin{pmatrix} \cos(\setminus_{gu}\delta t) & -i\sin(\setminus_{gu}\delta t) \\ -i\sin(\setminus_{gu}\delta t) & \cos(\setminus_{gu}\delta t) \end{pmatrix}. \quad (7.17)$$

Bien sûr cette propriété réduit l'effort de calcul en comparaison des deux autres techniques qui, elles, sont implémentées sur la base propre de $H_0 = T + V_0(R)$ dans laquelle le couplage $W(R, t)$ n'est pas bloc-diagonal (ce qui en un sens constitue un exercice plus général).

7.3 Résultats

Nous concentrons notre attention sur les probabilités de transition vers les premiers états liés ainsi que sur la probabilité de dissociation. Le système est quasi-adiabatique et suit principalement l'état initial, ainsi que le montre la fig. 7.3. De faibles transitions non-adiabatiques se produisent pendant l'impulsion (par exemple $P_{0 \rightarrow 1} \lesssim 10^{-3}$). Les probabilités inélastiques finales sont toutes inférieures à 10^{-15} .

Les trois techniques sont successivement appliquées à cet exemple avec un nombre variable de pas de temps (pour SOD et opérateurs fractionnés) ou un nombre variable de fonctions de Fourier dans la base (pour CATM). La fig. 7.4 montre les valeurs de la probabilité de dissociation finale donnée par CATM et SOD, les deux travaillant dans la base propre de H_0 , et par opérateurs fractionnés, travaillant sur base grille DVR sur R . Les temps de calcul CPU (central processing unit) sur une petite station de travail sont aussi affichés. Pour une précision équivalente sur la valeur finale de P_{diss} , le nombre de points en temps nécessaire ainsi que les temps CPU sont très variables. Le schéma CATM est plus efficace que le schéma SOD, et la méthode des opérateurs fractionnés est la plus rapide à converger vers une valeur correcte de la probabilité de dissociation finale.

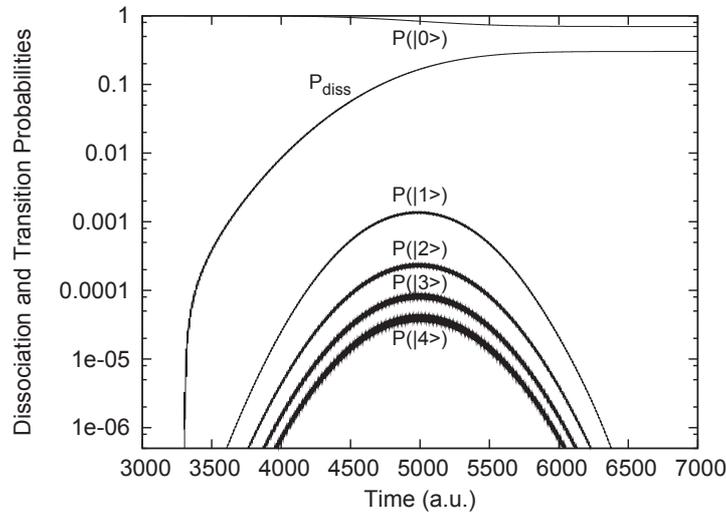


FIGURE 7.3 – Probabilités de dissociation et de transition pour H_2^+ soumis à l’impulsion de la fig. 7.1. L’état initial était l’état fondamental $v = 0$.

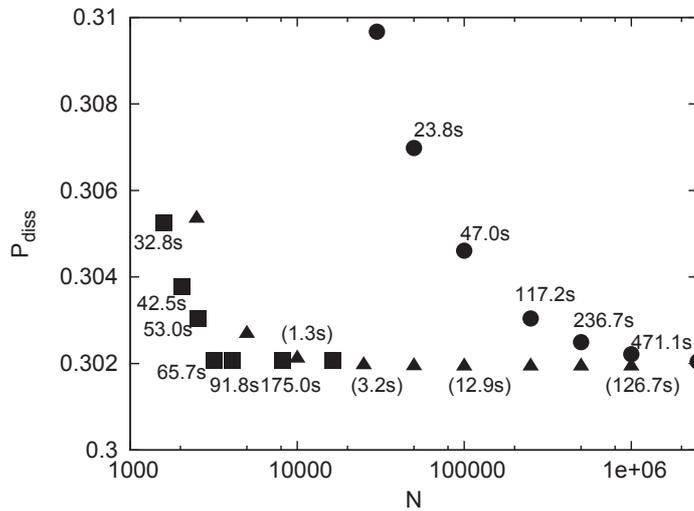


FIGURE 7.4 – Probabilités de dissociation finale données par CATM (carrés), SOD (ronds) et opérateurs fractionnés (triangles) en fonction du nombre de fonctions dans la base de Fourier (pour CATM) ou du nombre de pas de temps (pour SOD et opérateurs fractionnés). Les temps CPU associés sont mentionnés près de chaque point. Les méthodes CATM et SOD travaillent dans la base propre de H_0 et la technique des opérateurs fractionnés travaille sur une base grille DVR pour R .

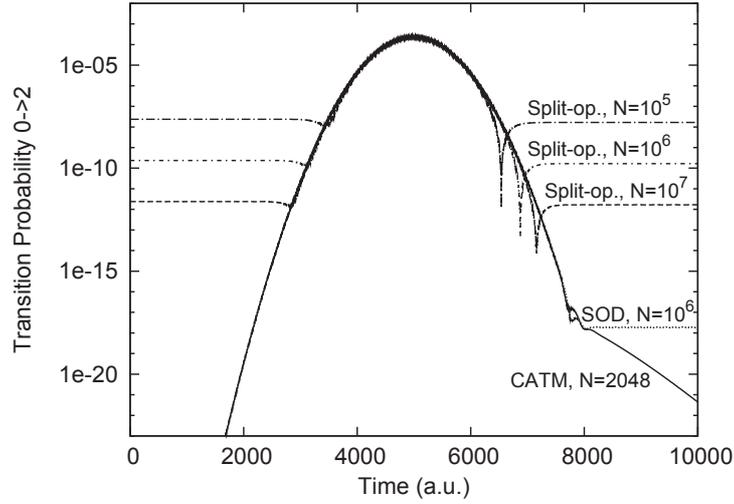


FIGURE 7.5 – Évolution temporelle de la probabilité de transition $|\langle 2|\Psi(t)\rangle|^2$ donnée par CATM avec $N = 2048$ fonctions de Fourier (temps CPU : 42.5s), par SOD avec $N = 10^6$ pas de temps (temps CPU : 471.1s), par opérateurs fractionnés avec $N = 10^5$ pas de temps (temps CPU : 12.9s), avec $N = 10^6$ (temps CPU : 126.7s) ou avec $N = 10^7$ (temps CPU : 1244.3s).

Seulement dans un tel problème quasi-adiabatique, il est aussi important de suivre les faibles probabilités de transitions non-adiabatique. La fig. 7.5 montre que les méthodes CATM et SOD donnent de meilleurs résultats pour les faibles probabilités que la méthode des opérateurs fractionnés (qui échoue à reproduire correctement le démarrage et la fin de la dynamique, même lorsqu'un grand nombre de pas est utilisé). La décroissance donnée par CATM en fin d'interaction n'est pas significative et vient d'une imprécision dans la valeur propre de Floquet E_λ qui apparaît dans l'exponentielle de l'éq. (5.3).

Chapitre 8

Influence comparée du potentiel absorbant et d'une procédure de sous-espaces de Krylov sur la convergence de CATM

À partir de maintenant nous ne travaillons plus qu'avec CATM. Dans cette partie, nous choisissons de traiter H_2^+ avec une impulsion ultra-courte de durée totale $T_0 = 212.9$ a.u. (soit 5.15 fs), avec $\tau = 40$ u.a. avec la même fréquence angulaire $\omega = 0.2958678$ u.a. (cf. fig. 8.1). Les calculs CATM sont réalisés avec une base de 256 fonctions de Fourier pour décrire l'évolution temporelle. L'intervalle absorbant dure $\Delta T = 70$ u.a. avec une plus grande amplitude que précédemment pour la fonction absorbante.

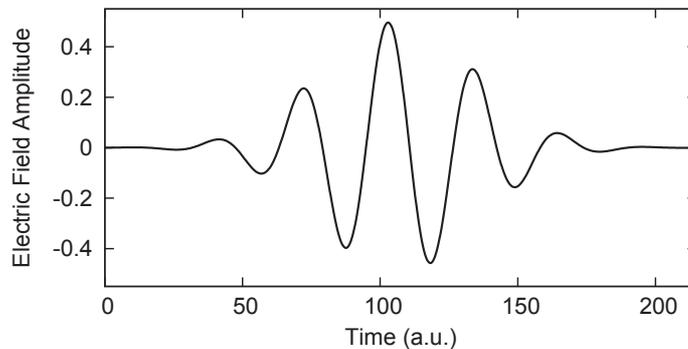


FIGURE 8.1 – Impulsion laser de pulsation $\omega = 0.2958678$ u.a. et de durée totale 212 u.a. avec une forme gaussienne. Cet exemple, avec une intensité variable, correspond à tous les résultats de ce chapitre.

Pour cette durée d'impulsion, les différents paramètres calculatoires qui peuvent être modifiés sont étudiés successivement. Ces paramètres sont :

- le choix de la technique d'intégration pour la détermination de l'opérateur d'onde [calcul perturbatif avec la "recursive distorted wave approximation" (RDWA) ou RDWA additionné d'un algorithme de type sous-espaces de Krylov tel qu'expliqué ci-dessous] ;
- l'amplitude du potentiel absorbant dépendant du temps V_0 [cf. éq. (7.5)]. Si V_0 est trop faible, le vecteur propre est juste un vecteur propre de Floquet mais n'est en aucune façon

- connecté à la condition initiale correcte. Si $V_0 = 0$, ce n'est donc plus un calcul CATM.
 – l'amplitude crête maximum du champ électrique E_0 .

8.1 Différentes techniques de détermination de l'opérateur d'onde

L'état de Floquet contraint a été calculé en utilisant la méthode de l'opérateur d'onde (cf. [79, 178] et l'annexe A). Une procédure RDWA itérative a été appliquée, puis nous avons testé la combinaison de cette méthode avec une procédure de diagonalisation dans un sous-espace de Krylov de dimension croissante au cours des itérations [97]. Ces techniques sont en certains points similaires à la méthode de Davidson [40].

8.1.1 Méthode itérative RDWA

Nous travaillons dans l'espace de Hilbert étendu au temps. l'équation fondamentale pour l'opérateur d'onde Ω et le Hamiltonien H_F est

$$H_F \Omega = \Omega H_F \Omega. \quad (8.1)$$

Dans le cas unidimensionnel, Ω est directement proportionnel à un vecteur propre de H_F . Dans le cas général, Ω s'écrit sous la forme $\Omega = P_0 + X$ avec $X = Q_0 X P_0$, P_0 et Q_0 étant respectivement les projecteurs sur l'espace actif S_0 et sur l'espace complémentaire S_0^\dagger . Trouver Ω revient donc à trouver X . Le Hamiltonien effectif est défini par $H_{\text{eff}} = P_0 H_F \Omega$. De l'éq. (8.1), il est possible d'obtenir une équation auto-cohérente pour X (cf. appendice A) :

$$\langle f | X P_0 = (\langle f | [H_F - H'] X + \langle f | H_F P_0) \times (P_0 H_{\text{eff}} P_0 - \langle f | H' | f \rangle P_0)^{-1}. \quad (8.2)$$

avec H' une matrice diagonale arbitraire de l'espace complémentaire et $|f\rangle$ un vecteur de la représentation finie tel que $Q_0 |f\rangle = |f\rangle$.

Un choix possible pour H' (celui de la "recursive distorted wave approximation", RDWA) consiste à prendre la matrice diagonale

$$\begin{aligned} H' &= (Q_0(1 - X)H_F(1 + X)Q_0)_{\text{diag}} \\ &= (Q_0(1 - X)H_F Q_0)_{\text{diag}}. \end{aligned} \quad (8.3)$$

Ce choix mène à l'équation

$$\begin{aligned} \langle f | X P_0 &= (\langle f | H_F X P_0 - \langle f | (1 - X) H_F | f \rangle \langle f | X P_0 + \langle f | H_F P_0) \\ &\quad \times ((H_{\text{eff}} - \langle f | (1 - X) H_F | f \rangle) P_0)^{-1}, \end{aligned} \quad (8.4)$$

qui peut être résolue en utilisant plusieurs procédures numériques.

8.1.2 Procédure de type Newton-Raphson généralisée

Ainsi nous avons à résoudre une équation algébrique

$$X = F(X), \quad (8.5)$$

X étant un opérateur dans le cas général ou un simple vecteur dans le cas unidimensionnel qui nous concerne. F est l'opérateur du membre de droite de l'éq. (8.4). Nous définissons un opérateur

d'onde d'essai $X^{(0)}$ de l'espace étendu. Celui-ci est modifié itérativement par l'addition de petites quantités,

$$X^{(n)} = X^{(n-1)} + \Delta X^{(n)} \quad (8.6)$$

jusqu'à satisfaire avec suffisamment d'exactitude l'éq. (8.1), lorsque calculée avec $\Omega^{(n)} = P_0 + X^{(n)}$. Si l'opérateur d'essai et la matrice diagonale H' sont bien choisis [46, 47], suivant une procédure linéaire classique, l'incrément est calculé comme

$$\Delta X^{(n)} = F(X^{(n-1)}) - X^{(n-1)}. \quad (8.7)$$

Cette procédure converge à peu près linéairement. Dans le cas particulier d'un espace actif à une dimension S_0 , $P_0 = |\alpha\rangle\langle\alpha|$, on obtient approximativement une procédure de Newton-Raphson :

$$\langle f|X^{(n+1)}|\alpha\rangle = \langle f|X^{(n)}|\alpha\rangle + \frac{\langle f|H^{(n)}|\alpha\rangle}{\langle\alpha|H^{(n)}|\alpha\rangle - \langle f|H^{(n)}|f\rangle}, \quad (8.8)$$

avec

$$H^{(n)} = (1 - X^{(n)})H_F(1 + X^{(n)}). \quad (8.9)$$

Ce résultat est directement testé à chaque itération ou avec un certain intervalle de test toutes les N_{test} itérations. Si le critère de convergence est satisfait alors le calcul est arrêté.

Si des problèmes de convergence apparaissent, plusieurs parades ont été testées et sont expliquées dans la référence [79]. Il est par exemple possible de créer une seconde boucle interne sur un nouvel indice pour "adoucir" l'incrément de l'éq. (8.8). Nous ne détaillerons pas ces procédures ici.

8.1.3 Choix du vecteur d'essai

Plusieurs choix sont possibles pour le vecteur d'essai dans le cadre de CATM. Nous choisissons en général la fonction d'onde initiale délocalisée (recopiée) en temps sur tout l'intervalle.

$$X^{(0)}(t_i) = \mathcal{N}\Psi(t=0) \quad \forall t_i \quad (8.10)$$

avec \mathcal{N} un facteur de norme tel que la composante de X sur l'état $|\alpha\rangle$ de l'espace actif vaille un (puisqu'il s'agit du projecteur à une dimension). C'est le choix par défaut sauf indication contraire.

Il est aussi possible de choisir comme vecteur d'essai la fonction d'onde initiale piquée à l'instant initial et des zéros pour tous les autres instants.

Si une première évaluation de la fonction d'onde $\Psi^{(0)}(t)$ est disponible, obtenue par une autre méthode et destinée à être utilisée comme fonction d'essai pour CATM, alors il est possible d'estimer le vecteur d'essai en inversant la relation entre fonction d'onde et vecteur propre de Floquet [eq. (5.3)] :

$$\begin{aligned} X^{(0)}(t_i) &= \mathcal{N}\lambda^{(0)}(t_i) \\ &= \mathcal{N}\Psi^{(0)}(t_i) \times \exp\left(+\frac{i}{\hbar}E_\lambda^{(0)}t_i\right). \end{aligned} \quad (8.11)$$

Connaissant l'approximation $\Psi^{(0)}$ pour la fonction d'onde, la valeur propre d'essai $E_\lambda^{(0)}$ est évaluée comme suit. $H(t)$ désignant le hamiltonien complet sur l'espace de Hilbert, nous avons

$$\begin{aligned} E_\lambda \langle\alpha|\lambda(t)\rangle &= \langle\alpha|H(t)|\lambda(t)\rangle - i\hbar\langle\alpha|\frac{\partial}{\partial t}|\lambda(t)\rangle \\ E_\lambda &= \frac{\langle\alpha|H(t)|\lambda(t)\rangle}{\langle\alpha|\lambda(t)\rangle} - i\hbar\frac{\langle\alpha|\frac{\partial}{\partial t}|\lambda(t)\rangle}{\langle\alpha|\lambda(t)\rangle}. \end{aligned} \quad (8.12)$$

Or, dans le cadre de CATM, $\frac{\langle \alpha | H(t) | \lambda(t) \rangle}{\langle \alpha | \lambda(t) \rangle} \simeq \frac{\langle \alpha | H(t) | \Psi(t) \rangle}{\langle \alpha | \Psi(t) \rangle}$. Ainsi, en intégrant l'éq. (8.12) sur $[0, T]$ et en divisant par T , nous obtenons

$$E_\lambda \simeq \int_0^T \frac{\langle \alpha | H(t) | \Psi(t) \rangle}{\langle \alpha | \Psi(t) \rangle} dt - i\hbar \ln \left(\frac{\langle \alpha | \lambda(T) \rangle}{\langle \alpha | \lambda(0) \rangle} \right). \quad (8.13)$$

Le second terme s'annule par périodicité de $\lambda(t)$ et une valeur propre d'essai est calculée comme

$$E_\lambda^{(0)} = \int_0^T \frac{\langle \alpha | H(t) | \Psi^{(0)}(t) \rangle}{\langle \alpha | \Psi^{(0)}(t) \rangle} dt. \quad (8.14)$$

8.1.4 Procédure de type sous-espaces de Krylov

Un autre point de vue peut être adopté pour la résolution de l'équation auto-cohérente (8.4) [42] : la procédure de l'éq. (8.6) définit un sous-espace de dimension croissante engendré par la séquence de vecteurs $X^{(n)}$ et qui contient progressivement de plus en plus d'information sur la solution X . La base de Krylov croissante $\{|e_i\rangle\}$ est construite par orthonormalisation de la séquence des termes correctifs $\Delta X^{(n)}$:

$$\begin{aligned} |e_0\rangle &= X^{(0)} \\ |u_1\rangle &= \Delta X^{(1)} - |e_0\rangle \langle e_0 | \Delta X^{(1)}, \quad |e_1\rangle = \frac{|u_1\rangle}{\sqrt{\langle u_1 | u_1 \rangle}} \\ &\vdots \\ |u_k\rangle &= \Delta X^{(k)} - \sum_{i=0}^{k-1} |e_i\rangle \langle e_i | \Delta X^{(k)}, \quad |e_k\rangle = \frac{|u_k\rangle}{\sqrt{\langle u_k | u_k \rangle}} \end{aligned} \quad (8.15)$$

Après quelques itération, nous supposons que le sous-espace de Krylov contient en gros le vecteur propre recherché, et nous voudrions recombinaer les différentes approximations générées en quelque chose de mieux. Après k itérations, le sous-espace de Krylov $\mathcal{K}^k \subset \mathbb{C}^k$ est de dimension k et est engendré par la base orthogonale $V_k \in \mathbb{C}^{n \times k}$ (contenant les vecteurs $|e_i\rangle$ en colonnes). Nous pouvons alors obtenir une bonne approximation de la solution en diagonalisant la restriction de H_F au sous-espace \mathcal{K}^k , c'est-à-dire

$$\begin{aligned} H_{F,k} Y &= E Y \\ \text{avec} \quad H_{F,k} &= \overline{V}_k^T H_F V_k \in \mathbb{C}^{k \times k} \\ \text{et} \quad Y, E &(\text{diagonale}) \in \mathbb{C}^{k \times k}. \end{aligned} \quad (8.16)$$

L'exposant T et la barre dénotent ici l'opération de transposition et la conjugaison complexe. De retour dans l'espace de Hilbert original, cela fournit une approximation pour k vecteurs propres possibles associés aux valeurs propres E (N désigne ici la dimension de l'espace de Hilbert étendu) :

$$Z_k = V_k Y \in \mathbb{C}^{N \times k}. \quad (8.17)$$

Parmi ces k vecteurs, il reste à identifier le "bon" $X^{(k)}$, par exemple comme celui qui possède la valeur maximum de l'intégrale de recouvrement de sa projection à $t = 0$ avec la fonction d'onde initiale donnée. Pour un même nombre d'itérations, le résultat ainsi obtenu sera en général plus près de la solution exacte X que le résultat itératif direct.

8.2 Étude de la convergence

Plutôt que d’approcher le vecteur propre de Floquet en additionnant successivement des termes correctifs à un vecteur d’essai, la procédure de sous-espaces de Krylov utilise donc ces termes correctifs pour construire un sous-espace de dimension croissante dans lequel une petite diagonalisation donne une estimation du vecteur propre de Floquet. Cette procédure devrait améliorer les propriétés de convergence de CATM. En particulier, un point d’intérêt consiste à étudier comment l’amélioration attendue interagit avec la dilatation du spectre de Floquet (paragraphe 5.3) en présence d’un potentiel absorbant, qui a lui-même une influence importante sur les propriétés de convergence.

Le calcul est arrêté quand le critère de convergence suivant est rempli :

$$\text{norme} [(H_F - E_\lambda)|\lambda] < 10^{-12}. \quad (8.18)$$

Nous comptons le nombre d’itérations requis pour atteindre ce niveau de convergence pour les deux méthodes, ce qui illustre l’efficacité du calcul et permet d’estimer un “rayon” (domaine) de convergence dans l’espace des paramètres. Ici nous supposons que l’état initial est l’un des états propres $\{|j\rangle\}$ du système libre, $|j = i\rangle$. La composante $j \neq i$ non-nulle ϵ à $t = 0$ (qui devrait l’être idéalement) est aussi suivie pour estimer la qualité des résultats.

$$\epsilon = \max [|\langle j|\Psi(t = 0)\rangle|^2] \text{ avec } j \neq i. \quad (8.19)$$

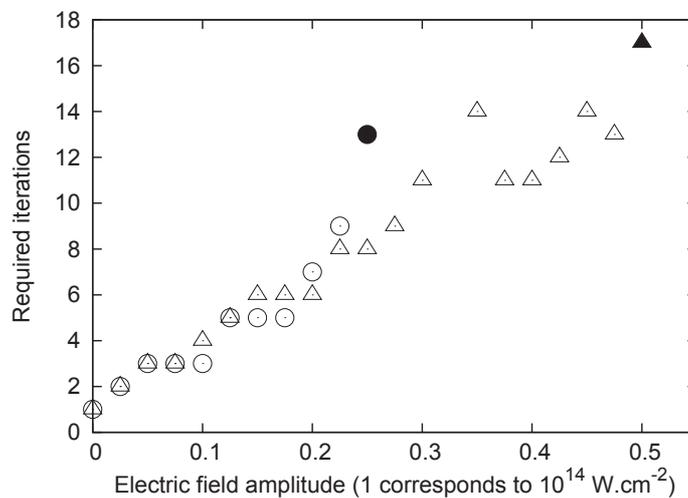


FIGURE 8.2 – Nombre d’itérations requis pour atteindre la convergence selon le critère de l’éq. (8.18) en fonction de l’amplitude du champ électrique E_0 , avec $V_0 = 0$, en utilisant RDWA (cercles) ou RDWA+Krylov (triangles). Tout le domaine de convergence est couvert. Dans chaque cas, le dernier point (colorié en noir) correspond à la limite de convergence dans les conditions présentes de calcul.

Tout d’abord, nous déterminons un vecteur propre de Floquet, en l’absence de tout potentiel absorbant temporel. Dans un tel cas, le calcul converge vers un vecteur propre de Floquet

arbitraire mais qui ne donne pas accès à la solution de l'équation de Schrödinger. La fig. 8.2 montre que le nombre d'itérations requis varie approximativement linéairement en fonction de E_0 avec quelques points exceptionnellement défavorables, jusqu'à la divergence, quelle que soit la méthode choisie. L'algorithme de Krylov permet la convergence jusqu'à $E_0 = 0.5$ contrairement à la simple procédure RDWA qui diverge dès $E_0 = 0.25$ (facteur 2 sur le rayon de convergence).

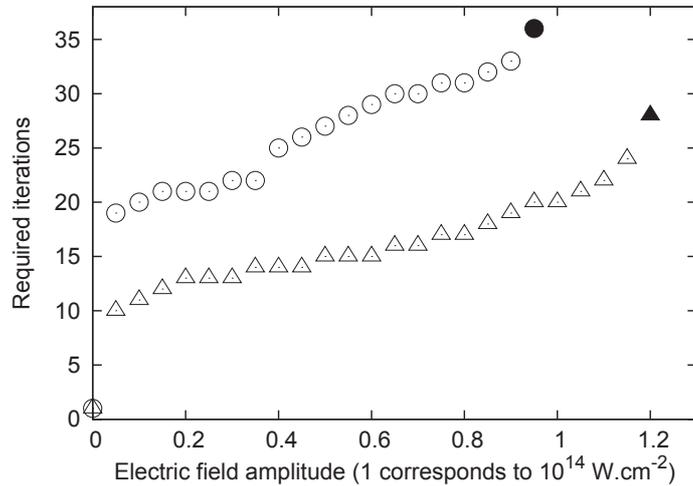


FIGURE 8.3 – Nombre d'itérations requis pour atteindre la convergence en fonction de l'amplitude du champ électrique E_0 , avec $V_0 = 0.4$, en utilisant RDWA (cercles) ou RDWA+Krylov (triangles). Tout le domaine de convergence est couvert. Dans chaque cas le dernier point (colorié en noir) marque la frontière du domaine de convergence, dans les conditions présentes de calcul.

Nous effectuons ensuite un calcul avec un potentiel absorbant assez grand ($V_0 = 0.4$). La fig. 8.3 montre un comportement relativement linéaire pour les deux méthodes, avec un avantage pour la méthode de Krylov en terme de vitesse mais beaucoup moins marqué que précédemment en terme de rayon de convergence, les rayons étant très comparables ($E_0 = 0.95$ pour la simple RDWA, $E_0 = 1.20$ pour the RDWA + procédure de Krylov). Néanmoins il faut noter que la qualité des résultats est légèrement meilleure pour RDWA simple [$\epsilon = 4.79 \times 10^{-15}$ pour $E_0 = 0.3$ contre $\epsilon = 2.25 \times 10^{-12}$, cf éq. (8.19)]. Quelques résultats numériques sont indiqués dans le tableau 8.1 pour plusieurs calculs utilisant RDWA ou RDWA combiné à l'algorithme de Krylov pour différentes amplitudes du champ électrique, ce qui permet de vérifier la stabilité des résultats.

La fig. 8.4 montre plus clairement l'influence de l'opérateur absorbant. Un comportement divergent est observé en l'absence de potentiel absorbant ou pour une faible amplitude ($V_0 < 0.05$) lorsque le schéma perturbatif est utilisé, tandis que dans les mêmes conditions le schéma de Krylov converge (vers un vecteur propre qui n'est pas connecté aux conditions initiales). Ensuite, lorsque l'opérateur absorbant est établi, l'avantage pour la méthode de Krylov disparaît complètement et les deux méthodes convergent de façon tout à fait équivalente. Pour de plus fortes amplitude ($V_0 > 0.3$), le schéma de Krylov manifeste de nouveau un avantage significatif en termes de convergence.

Mais nous ne pouvons étudier les propriétés de convergence des algorithmes sans garder un œil sur la qualité des résultats. Cette qualité peut être estimée en regardant la qualité de la connection à la condition initiale en calculant le résidu de la plus grande probabilité non-absorbée [éq. (8.19)]. La fig. 8.5 indique que ce résidu est presque identique pour les deux méthodes lorsque

Amplitude E_0	Procédure	Résidu initial le plus grand ϵ	Valeur finale			
			de $P(j=0\rangle)$	$P(j=1\rangle)$	$P(j=2\rangle)$	$P(j=5\rangle)$
0.3	(A)	4.79×10^{-15}	0.9994647	2.30363×10^{-4}	3.8560×10^{-5}	4.4821×10^{-6}
0.3	(B)	2.25×10^{-12}	0.9994673	2.30355×10^{-4}	3.8545×10^{-5}	4.4806×10^{-6}
0.5	(A)	2.36×10^{-15}	0.9980043	1.439085×10^{-3}	1.86549×10^{-4}	1.6079×10^{-5}
0.5	(B)	1.66×10^{-13}	0.9980010	1.439042×10^{-3}	1.86571×10^{-4}	1.6086×10^{-5}
0.7	(A)	5.14×10^{-14}	0.994850	4.1799×10^{-3}	3.7229×10^{-4}	1.5406×10^{-5}
0.7	(B)	4.21×10^{-13}	0.994845	4.1802×10^{-3}	3.7246×10^{-4}	1.5413×10^{-5}

TABLE 8.1 – Comparaison des probabilités de transition finales données par CATM $P(|j\rangle, T_0)$ en fonction de l'amplitude du champ électrique (1 correspond à 10^{14} W.cm $^{-2}$) avec 2 procédures de calcul différentes : simple RDWA (A), RDWA + diagonalisation dans un sous-espace de Krylov (B). Le résidu initial maximum est défini dans l'éq. (8.19). L'amplitude du potentiel absorbant était fixée à $V_0 = 0.4$.

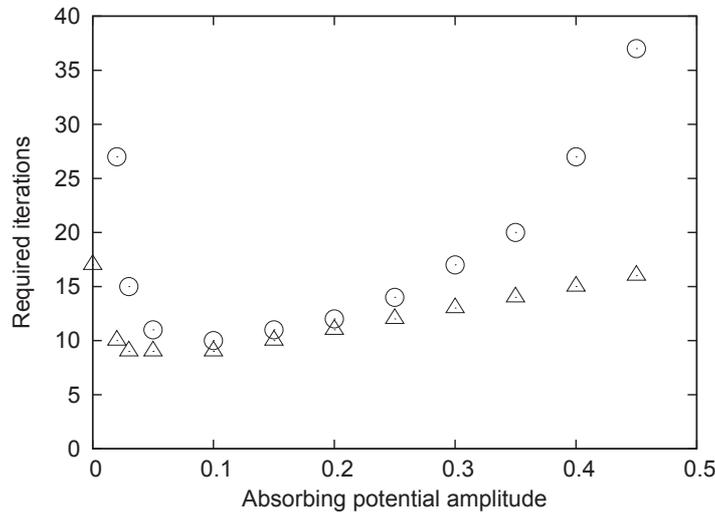


FIGURE 8.4 – Nombre d'itérations nécessaire pour atteindre la convergence en fonction de l'amplitude du potentiel absorbant V_0 , avec $E_0 = 0.5$, en utilisant RDWA (cercles) ou RDWA + procédure de Krylov (triangles).

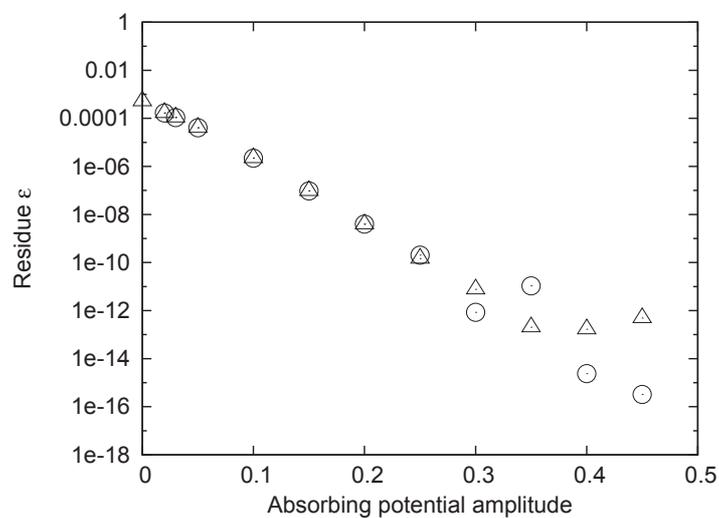


FIGURE 8.5 – Résidu défini dans l'éq. (8.19) en fonction de l'amplitude du potentiel absorbant, pour $E_0 = 0.5$, en utilisant RDWA (cercles) ou RDWA + procédure de Krylov (triangles).

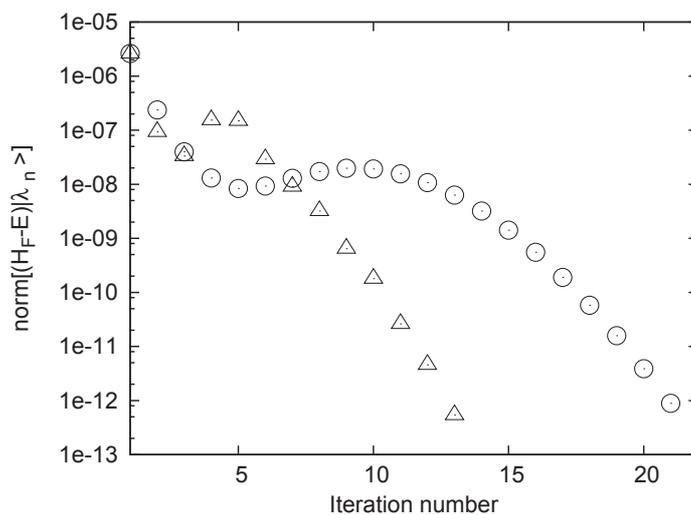


FIGURE 8.6 – Norme de $[(H_F - E_\lambda)|\lambda_n \rangle]$ en fonction du numéro de l'itération, pour $E_0 = 0.5$ et $V_0 = 0.4$, avec RDWA perturbatif (cercles) ou RDWA + procédure de Krylov (triangles).

$V_0 < 0.25$, mais cette zone n'est pas très significative puisque le résidu est trop grand pour obtenir de façon efficace la solution de l'équation de Schrödinger. Le résidu décroît logiquement comme une exponentielle de l'amplitude de l'opérateur absorbant, mais ensuite le schéma de Krylov manifeste quelques difficultés, et l'erreur stagne à $\epsilon \simeq 10^{-13}$ tandis qu'elle continue de diminuer pour le schéma RDWA simple. Cette caractéristique annihile l'avantage précédemment suggéré pour la méthode de Krylov en terme de convergence.

Il est aussi possible de comparer la manière dont chacune des techniques approche la solution pour un calcul donné, avec $E_0 = 0.25$ et $V_0 = 0.4$. La fig. 8.6 indique que le schéma RDWA+Krylov s'approche plus vite de la solution que le schéma simple RDWA, après un ralentissement temporaire durant les premières itérations.

Cette analyse montre que le potentiel absorbant facilite la convergence lors de la recherche du vecteur propre de Floquet lorsqu'une méthode récursive RDWA est utilisée. Cela s'explique de la façon suivante : alors que le potentiel absorbant est indispensable pour contraindre la condition initiale et ainsi obtenir la solution de l'équation de Schrödinger, il apparaît également que le spectre est dilaté sous son influence. Dans ces conditions, une approche perturbative devient efficace, sans avoir besoin d'utiliser une procédure de Krylov. Ainsi, l'utilisation d'un algorithme de diagonalisation dans un sous-espace de Krylov n'est pas toujours justifié dans le cadre de CATM, alors qu'en l'absence de potentiel absorbant son usage est très avantageux pour le calcul de vecteurs propres non-connectés (ce cas est moins important car il ne résout pas l'équation de Schrödinger). Quand le potentiel absorbant est fort, la procédure de Krylov converge plus vite mais donne des résultats de moins bonne qualité. Comme l'opérateur absorbant est essentiel pour connecter le vecteur propre à la condition initiale dans le cadre de CATM, nous en concluons que l'utilisation d'une procédure de Krylov n'est pas indispensable.

Chapitre 9

Développement d'une forme générale de potentiel absorbant dépendant du temps pour CATM

Dans les précédents chapitres, deux formes de potentiel absorbant ont déjà été proposées. Avec ces propositions, CATM a été capable de traiter plusieurs exemples simples. Pour un système à deux niveaux, une matrice non-diagonale capable de reproduire une condition initiale quelconque a été proposée. Mais, excepté ce cas particulier, jusqu'à maintenant on ne peut intégrer l'évolution dynamique que dans le cas où la fonction est initialement projetée sur l'un des états propres $|j\rangle = |l\rangle$ du système non-perturbé ($|\Psi(0)\rangle = |l\rangle$), parce que le potentiel absorbant est construit de telle manière qu'il absorbe les composantes sur tous les états de la base sauf un. Un tel absorbeur est représenté par une matrice diagonale complexe, agissant sur l'intervalle de temps additionnel $[T_0, T]$, et qui prend la forme

$$\mathcal{V}(t) = \sum_{j \neq l} V_{\text{opt}}^c(t) |j\rangle \langle j|, \quad (9.1)$$

avec les trois conditions implicites suivantes : $V_{\text{opt}}^c(t)$ est strictement nul sur $[0, T_0]$, $\text{Im}(V_{\text{opt}}^c(t))$, négatif sur $[T_0, T]$ et $|\int_{T_0}^T \text{Im}(V_{\text{opt}}^c(t)) dt| \gg |\text{Im}(E_\lambda)|(T - T_0)$. Remarquons ici le changement de notation

$$V_{\text{opt}}^c = -iV_{\text{opt}}$$

qui rendra la lecture plus aisée. Cette forme de potentiel permet de propager une condition initiale $|\Psi(0)\rangle = |l\rangle$ car, étant données les propriétés de périodicité des vecteurs propres de Floquet, la condition finale $|\lambda(T_0 + \Delta T)\rangle \propto |l\rangle$, obtenue en introduisant $\mathcal{V}(t)$, induit automatiquement la condition initiale $|\lambda(0)\rangle \propto |l\rangle$.

Le but de ce chapitre est de trouver une formule générale pour un potentiel absorbant capable de contraindre le vecteur propre de Floquet à une condition aux frontières quelconque [96]. Avec cette amélioration, la méthode CATM devient applicable à la propagation de fonctions d'onde initiales dispersées, et peut également calculer la solution sur des intervalles de temps très longs (impulsion laser longue, train d'impulsions...), puisque ces intervalles peuvent alors être découpés en fragments plus petits $[0, T_1], [T_1, T_2], \dots$. Nous recherchons donc un nouvel opérateur absorbant, agissant dans l'espace de Hilbert étendu et capable de transformer n'importe quel état quantique en un état quantique déterminé, selon une évolution dictée par l'éq. de Schrödinger (par exemple, capable de transformer $|\Psi(t = T_2)\rangle$ en $|\Psi(T_2 + \Delta T)\rangle = |\Psi(T_1)\rangle$).

Le raisonnement est organisé comme suit. Dans le paragraphe 9.1 nous construisons un traitement basé sur une base non-orthogonale, en tant que “mémoire” de l’état initial à reproduire. Malheureusement, ce résultat intermédiaire n’est pas exact et une amélioration via un terme correctif est proposée dans le paragraphe 9.2, après quoi la forme asymptotique du vecteur propre de Floquet devient concluante. Quelques tests sont réalisés dans le paragraphe 9.3 sur H_2^+ soumis à une impulsion laser intense. Pour le même système, nous comparons deux schémas de propagation : un schéma en un seul pas global avec la précédente version du potentiel absorbant et un schéma en plusieurs pas mettant en jeu la nouvelle forme de potentiel absorbant.

9.1 Définition heuristique du potentiel absorbant

9.1.1 Une définition utilisant un projecteur sur l’état initial ?

Il est difficile de trouver directement un opérateur absorbant qui agirait sélectivement sur chaque canal pour imposer la condition aux frontières souhaitée $\lambda(T_0 + \Delta T) = \Psi(0)$. Envisageons un instant la définition suivante qui utilise le projecteur sur l’état initial :

$$\mathcal{V}(t) = V_{\text{opt}}^c(t) (\mathbb{1} - |\Psi(0)\rangle\langle\Psi(0)|). \quad (9.2)$$

Malheureusement un tel opérateur sera représenté par une matrice pleine dans la base $|j\rangle$. Il n’est donc pas possible de réaliser une étude analytique asymptotique des vecteurs propres de Floquet sur l’intervalle additionnel pour démontrer l’efficacité d’une telle matrice, comme cela a été fait dans le cas d’un état initial simple. Seuls des tests numériques pourraient représenter une piste. Nous n’explorons donc pas plus loin une telle définition mais nous nous en inspirons tout de même dans le raisonnement qui suit.

9.1.2 Base non-orthogonale

Il est possible de tirer profit de la définition établie précédemment d’un \mathcal{V} absorbant tous les canaux excepté un seul (cas le plus simple), en remplaçant l’état non-absorbé $|l\rangle$ par la fonction d’onde initiale $|\Psi(t=0)\rangle$, moyennant la construction d’une certaine base non-orthogonale. Une base non-orthogonale pour l’espace de Hilbert \mathcal{H} est définie comme

$$|\tilde{j}\rangle = \begin{cases} |j\rangle & \forall j \neq l \\ |\Psi(0)\rangle & \text{pour } j = l \end{cases} \quad (9.3)$$

où j est un indice global pour la base de la molécule libre. l est choisi parmi les $\{j\}$ de telle façon que $|\langle l|\Psi(0)\rangle|$ soit maximum, afin d’éviter des difficultés numériques (telles que des divisions par des trop petits nombres, car les formules à venir vont inclure des termes du type $\langle l|\Psi(0)\rangle^{-1}$). Ainsi la base non-orthogonale est identique à la base orthogonale initiale, exceptée pour l’un des vecteur $|l\rangle$ qui est remplacé par la fonction d’onde initiale désirée $|\Psi(0)\rangle$. D’une certaine façon, cette définition est telle que la fonction d’onde est “gardée en mémoire” comme l’un des vecteurs de base. La base pour l’espace de Hilbert étendu $\mathcal{K} = \mathcal{H} \otimes \mathcal{L}_2(T)$ est maintenant :

$$|\tilde{j}\rangle \otimes |t_i\rangle \quad (9.4)$$

où $|t_i\rangle$ représente la base DVR sur le temps (les t_i sont les points de collocation). Une base équivalente peut être écrite sur la base FBR par transformation de Fourier $|\tilde{j}\rangle \otimes |n\rangle$.

La matrice de passage B de la base orthogonale $\{|k\rangle \otimes |t_i\rangle\}$ vers la base non-orthogonale $\{|\tilde{j}\rangle \otimes |t_m\rangle\}$, telle que $|\tilde{j}\rangle \otimes |t_i\rangle = \sum_{km} B_{kj} \delta_{mi} |k\rangle \otimes |t_m\rangle$, est constituée d’une série de matrices

identiques, réparties le long de la diagonale principale en temps δ_{mi} . Au sein d'un bloc t_i elle s'écrit

$$B_{kj} = \begin{cases} \delta_{kj} & \text{si } j \neq l \\ \langle k | \Psi(0) \rangle & \text{si } j = l. \end{cases} \quad (9.5)$$

La matrice inverse s'écrit :

$$(B^{-1})_{kj} = \begin{cases} \delta_{kj} & \text{si } j \neq l \\ -\frac{\langle k | \Psi(0) \rangle}{\langle l | \Psi(0) \rangle} & \text{si } j = l \text{ et } k \neq l \\ \frac{1}{\langle l | \Psi(0) \rangle} & \text{si } j = l \text{ et } k = l. \end{cases} \quad (9.6)$$

Ces matrices de passage seront utile dans les paragraphes suivants.

9.1.3 Première conjecture

Une première approche consiste à utiliser l'expression (9.1) sans modification mais sur la base non-orthogonale, ainsi une fonction absorbante est placée sur chaque canal $|\tilde{j}\rangle \neq |\tilde{l}\rangle$ mais le canal $|\tilde{l}\rangle = |\Psi(0)\rangle$ est laissé intact. Nous pouvons nous attendre à des résultats comparables à ceux précédemment constatés dans le cas de la base orthogonale, c'est-à-dire une absorption asymptotique de toutes les composantes excepté celle multipliant la fonction d'onde initiale désirée. Un tel potentiel, exprimé sur la base non-orthogonale définie par l'éq. (9.3) prend la forme (voir tableau 9.1) :

$$\mathcal{V} = \sum_i \sum_{j \neq l} |\tilde{j}\rangle |t_i\rangle \langle t_i | \langle \tilde{j} | V_{\text{opt}}^c(t_i) \quad (9.7)$$

où $V_{\text{opt}}^c(t)$ n'est différent de zéro que pendant le temps supplémentaire artificiel $t \in [T_0, T]$.

1	0	0	0	0	0
0	\ddots	0	0	0	0
0	0	1	(colonne l)	0	0
0	(ligne l)	0	0	0	0
0	0	0	0	1	0
0	0	0	0	0	1

TABLE 9.1 – Structure de la matrice qui représente un bloc t_i du potentiel absorbant défini par l'éq. (9.7) sur la base non-orthogonale. Cette matrice multiplie le facteur $V_{\text{opt}}^c(t_i)$ dans l'éq. (9.7). On s'attend à ce que toutes les composantes soient absorbées à l'exception de celle (l) correspondant au vecteur de base $|\Psi(0)\rangle$.

Dans la pratique, l'usage de la base non-orthogonale compliquerait considérablement la représentation du Hamiltonien de Floquet, en raison de l'expression non-diagonale que prendrait H_0 dans cette base. Il est donc préférable de revenir maintenant à la base orthogonale. Le potentiel doit donc subir la transformation suivante :

$$(\mathcal{V})^{b.\text{orth.}} = B (\mathcal{V})^{b.\text{non-orth.}} B^{-1}. \quad (9.8)$$

1	0	0	(col. l)	0	0
0	\ddots	0	\vdots	0	0
0	0	1	$-\frac{\langle j \Psi(0)\rangle}{\langle l \Psi(0)\rangle}$	0	0
0	0	0	0 (ligne l)	0	0
0	0	0	$-\frac{\langle j \Psi(0)\rangle}{\langle l \Psi(0)\rangle}$	1	0
0	0	0	\vdots	0	1

TABLE 9.2 – Structure de la matrice qui représente un bloc t_i du potentiel absorbant dans la base orthogonale. Cette matrice multiplie le facteur $V_{\text{opt}}^c(t_i)$ dans l'éq. (9.9).

Cela n'est plus une matrice diagonale, mais pour chaque bloc t_i on a (voir tableau 9.2) :

$$\langle t_i|\mathcal{V}|t_i\rangle = V_{\text{opt}}^c(t_i) \times \sum_j \sum_k \left[(1 - \delta_{jl}) \left(\delta_{jk} + \delta_{kl} \times \frac{-\langle j|\Psi(0)\rangle}{\langle l|\Psi(0)\rangle} \right) \right] |j\rangle\langle k|. \quad (9.9)$$

Si cette définition est appropriée, le vecteur propre de Floquet du Hamiltonien modifié devrait satisfaire aux conditions initiales,

$$\langle j|\lambda(t=0)\rangle = \alpha \times \langle j|\Psi(0)\rangle \quad \forall j \quad (9.10)$$

où α est un facteur de proportionnalité complexe.

9.1.4 Conséquences de la première définition

Analysons maintenant les effets d'un tel opérateur sur les vecteurs propres de Floquet, sur l'intervalle de temps additionnel. Il est là encore possible de résoudre les équations différentielles du premier ordre qui régissent l'évolution des composantes du vecteur propre de Floquet $\langle j|\lambda(t)\rangle$ sur l'intervalle $[T_0, T]$ pendant lequel le potentiel absorbant est différent de zéro, tandis que simultanément les couplages sont réduits à zéro. Dans l'espace de Hilbert étendu \mathcal{K} , les vecteurs propres de Floquet vérifient l'équation

$$(H_F - E_\lambda)|\lambda\rangle = 0, \quad (9.11)$$

en projetant sur le temps et en notant $\langle t|\lambda\rangle = |\lambda(t)\rangle$, nous obtenons

$$\frac{\partial}{\partial t} |\lambda(t)\rangle = \frac{1}{i\hbar} [H_0 + \mathcal{V}(t) - E_\lambda] |\lambda(t)\rangle. \quad (9.12)$$

Pour l'instant, \mathcal{V} est l'opérateur défini dans l'éq. (9.7). L'éq. (9.12) avec $\mathcal{V}(t)$ exprimé sur la base orthogonale (cf éq. (9.9)) possède une solution analytique intégrale mettant en jeu E_λ comme un paramètre indéterminé (solution implicite).

Si l'on note $\langle j|\lambda\rangle = \lambda_j$ et $\langle j|\Psi(0)\rangle = \psi_j^0$, cela donne :

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \lambda_1(t) \\ \lambda_2(t) \\ \vdots \\ \lambda_j(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \frac{1}{i\hbar} \left[\begin{pmatrix} E_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ & & E_j \\ 0 & & & \ddots \end{pmatrix} - E_\lambda + V_{\text{opt}}^c(t) \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & \text{(col.1)} & \\ & 1 & \frac{-\psi_j^0}{\psi_l^0} & 0 \\ & & \vdots & \\ 0 & 0 & & \text{(lin.1)} \\ & & \frac{-\psi_j^0}{\psi_l^0} & 1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \lambda_1(t) \\ \lambda_2(t) \\ \vdots \\ \lambda_j(t) \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (9.13)$$

Ainsi, pour tout t dans $[T_0, T]$ on a

$$\frac{\partial}{\partial t} \lambda_j(t) = \frac{1}{i\hbar} (E_j - E_\lambda) \lambda_j(t) + \frac{1}{i\hbar} V_{\text{opt}}^c(t) \left[\lambda_j(t) - \frac{\psi_j^0}{\psi_l^0} \lambda_l(t) \right]. \quad (9.14)$$

Dans le cas particulier de la ligne $j = l$, cette équation se réduit simplement à :

$$\frac{\partial}{\partial t} \lambda_l(t) = \frac{1}{i\hbar} (E_l - E_\lambda) \lambda_l(t), \quad (9.15)$$

qui donne directement

$$\lambda_l(t) = \lambda_l(t = T_0) \exp\left(\frac{i}{\hbar} (E_\lambda - E_l)(t - T_0)\right), \quad (9.16)$$

alors que l'éq. (9.14) pour $j \neq l$ est légèrement plus compliquée. Après quelques simplifications élémentaires, nous obtenons la formule décrivant le comportement des vecteurs propres de Floquet lorsque $t \in [T_0, T]$ pour $j \neq l$:

$$\begin{aligned} \forall j \neq l \quad \lambda_j(t) &= \lambda_j(T_0) \times e^{\frac{i}{\hbar} \int_{T_0}^t (E_\lambda - E_j - V_{\text{opt}}^c(t')) dt'} \\ &+ \frac{i}{\hbar} \frac{\psi_j^0}{\psi_l^0} \lambda_l(T_0) \left[\int_{T_0}^t V_{\text{opt}}^c(t') e^{\frac{i}{\hbar} \int_{T_0}^{t'} (E_j - E_l + V_{\text{opt}}^c(t'')) dt''} dt' \right] \times e^{\frac{i}{\hbar} \int_{T_0}^t (E_\lambda - E_j - V_{\text{opt}}^c(t')) dt'}. \end{aligned} \quad (9.17)$$

[On peut noter que l'éq. (9.16) peut aussi être obtenue comme un cas particulier de l'éq. (9.17)]. À ce stade, il faut se poser la question de savoir si l'éq. (9.17) est cohérente avec l'égalité $|\lambda(t = T)\rangle = \alpha |\Psi(0)\rangle$. Transformons tout d'abord la proportionnalité attendue en une égalité :

$$|\tilde{\lambda}(t = 0)\rangle = |\tilde{\lambda}(t = T)\rangle = |\Psi(0)\rangle \quad (9.18)$$

en introduisant le vecteur

$$|\tilde{\lambda}(t)\rangle = |\lambda(t)\rangle \times \frac{\psi_l^0}{\lambda_l(t)} \quad (9.19)$$

de composantes (cf. éq. (9.17))

$$\tilde{\lambda}_j(t) = \begin{cases} A(t) + \psi_j^0 \times B(t) & \text{si } j \neq l \\ \psi_l^0 & \text{si } j = l \end{cases} \quad (9.20)$$

avec

$$A(t) = \frac{\lambda_j(T_0)\psi_l^0}{\lambda_l(T_0)} e^{\frac{i}{\hbar} \int_{T_0}^t (E_l - E_j - V_{\text{opt}}^c(t')) dt'} \quad (9.21)$$

$$B(t) = \frac{i}{\hbar} \int_{T_0}^t V_{\text{opt}}^c(t') e^{\frac{i}{\hbar} \int_{T_0}^{t'} (E_j - E_l + V_{\text{opt}}^c(t'')) dt''} dt' \times e^{\frac{i}{\hbar} \int_{T_0}^t (E_l - E_j - V_{\text{opt}}^c(t')) dt'}. \quad (9.22)$$

Ainsi le vecteur propre vérifiera les conditions aux frontières souhaitées (9.18) seulement si

$$\begin{cases} A(t = T) \simeq 0 \\ B(t = T) \simeq 1. \end{cases} \quad (9.23)$$

La première condition implique que $\int_{T_0}^T \text{Im}(E_l - E_j - V_{\text{opt}}^c(t')) dt'$ est grand, créant une forte décroissance exponentielle. Cependant une analyse détaillée de la seconde fonction B reste difficile à cause de la double intégrale emboîtée. Il est donc impossible d'indiquer ici clairement si la seconde condition est respectée. Néanmoins, les tests numériques ont révélé que le contrôle des conditions aux frontières n'est pas parfait dans ces conditions. Il semble donc incontournable d'introduire des termes correctifs dans la définition de $\mathcal{V}(t)$ dans le but de forcer convenablement les conditions aux frontières.

9.2 Définition rigoureuse capable de reproduire une condition initiale quelconque

Pour résoudre le problème rigoureusement, nous suivons une résolution inverse. Si l'on regarde les résultats du paragraphe 9.1.4, il est possible de modifier légèrement la solution $|\lambda(t)\rangle$ pour obtenir la proportionnalité aux conditions initiales, et de revenir en arrière pour trouver après coup ce qui doit être ajouté ou corrigé dans le potentiel absorbant pour que la résolution donne le résultat modifié. Nous partons donc de la solution et nous effectuons une résolution inverse pour remonter jusqu'à l'équation appropriée.

9.2.1 Solution idéale

Si nous ajoutons dans l'éq. (9.17) un facteur $(V_{\text{opt}}^c(t) + E_j - E_l)$ au "pied" de l'intégrale, au lieu de $V_{\text{opt}}^c(t)$, c'est-à-dire

$$\int_{T_0}^t V_{\text{opt}}^c(t') e^{\frac{i}{\hbar} \int_{T_0}^{t'} (E_j - E_l + V_{\text{opt}}^c(t'')) dt''} dt' \quad (9.24)$$

↓

$$\int_{T_0}^t (E_j - E_l + V_{\text{opt}}^c(t')) e^{\frac{i}{\hbar} \int_{T_0}^{t'} (E_j - E_l + V_{\text{opt}}^c(t'')) dt''} dt' \quad (9.25)$$

alors cette intégrale se simplifie de la façon suivante :

$$\begin{aligned} & \int_{T_0}^t (V_{\text{opt}}^c(t') + E_j - E_l) e^{\frac{i}{\hbar} \int_{T_0}^{t'} (E_j - E_l + V_{\text{opt}}^c(t'')) dt''} dt' \\ &= \int_{T_0}^t \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t'} e^{\frac{i}{\hbar} \int_{T_0}^{t'} (E_j - E_l + V_{\text{opt}}^c(t'')) dt''} dt' \\ &= \frac{\hbar}{i} \left(e^{\frac{i}{\hbar} \int_{T_0}^t (E_j - E_l + V_{\text{opt}}^c(t')) dt'} - 1 \right) \end{aligned} \quad (9.26)$$

et la solution pour $\lambda_j(t)$ prend la forme :

$$\begin{aligned} \lambda_j(t) &= \lambda_j(T_0) e^{\frac{i}{\hbar} \int_{T_0}^t (E_\lambda - E_j - V_{\text{opt}}^c(t')) dt'} \\ &+ \lambda_l(T_0) \frac{\psi_j^0}{\psi_l^0} \left(e^{\frac{i}{\hbar} (E_\lambda - E_l)(t - T_0)} - e^{\frac{i}{\hbar} \int_{T_0}^t (E_\lambda - E_j - V_{\text{opt}}^c(t')) dt'} \right) \end{aligned} \quad (9.27)$$

Comme précédemment, nous introduisons le vecteur

$$|\tilde{\lambda}(t)\rangle = |\lambda(t)\rangle \times \frac{\psi_l^0}{\lambda_l(t)} \quad (9.28)$$

de composantes

$$\tilde{\lambda}_j(t) = \begin{cases} C(t) + \psi_j^0 \times D(t) & \text{si } j \neq l \\ \psi_l^0 & \text{si } j = l \end{cases} \quad (9.29)$$

où

$$C(t) = \frac{\lambda_j(T_0) \psi_l^0}{\lambda_l(T_0)} e^{\frac{i}{\hbar} \int_{T_0}^t (E_l - E_j - V_{\text{opt}}^c(t')) dt'} \quad (9.30)$$

$$D(t) = 1 - e^{\frac{i}{\hbar} \int_{T_0}^t (E_l - E_j - V_{\text{opt}}^c(t')) dt'}. \quad (9.31)$$

La condition asymptotique $|\tilde{\lambda}(T)\rangle = |\Psi(0)\rangle$ devient plus aisée à remplir : il faut vérifier

$$\begin{cases} C(t = T) \simeq 0 \\ D(t = T) \simeq 1 \end{cases} \quad (9.32)$$

ce qui équivaut à

$$e^{\frac{i}{\hbar} \int_{T_0}^T (E_l - E_j - V_{\text{opt}}^c(t')) dt'} \rightarrow 0 \quad (9.33a)$$

$$\Leftrightarrow \int_{T_0}^T \text{Im}(E_l - E_j - V_{\text{opt}}^c(t)) dt \gg 1. \quad (9.33b)$$

À ce stade, les corrections (éq. 9.24-9.25) ne sont pas encore cohérentes avec le potentiel absorbant choisi. Voyons maintenant quel changement apporter dans le potentiel absorbant de façon à aboutir au résultat souhaité après intégration des équations différentielles (9.12).

9.2.2 Terme correctif à la première définition

Remontant progressivement les calculs depuis la solution, on s'aperçoit qu'il suffit d'introduire un terme correctif en énergie ($E_j - E_l$) dans l'opérateur absorbant. La représentation matricielle correspondante est présentée dans le tableau 9.3 pour un bloc Floquet t_i . La définition (9.9) est alors remplacée par

$$\langle t_i | \mathcal{V} | t_i \rangle = \sum_j \sum_k \left[(1 - \delta_{jl}) \left(\delta_{jk} V_{\text{opt}}^c(t_i) + \delta_{kl} \times \frac{-\langle j | \Psi(0) \rangle}{\langle l | \Psi(0) \rangle} (V_{\text{opt}}^c(t_i) + E_j - E_l) \right) \right] |j\rangle \langle k|. \quad (9.34)$$

L'éq. (9.12) pour les composantes du vecteur propre de Floquet est remplacée par

$$\frac{\partial}{\partial t} \lambda_j(t) = \frac{1}{i\hbar} (E_j - E_\lambda + V_{\text{opt}}^c(t)) \lambda_j(t) + \frac{1}{i\hbar} \left[-\frac{\psi_j^0}{\psi_l^0} (V_{\text{opt}}^c(t) + E_j - E_l) \right] \lambda_l(t). \quad (9.35)$$

$V_{\text{opt}}^c(t_i)$	0	0	(colonne l)	0
0	$V_{\text{opt}}^c(t_i)$	0	$-\frac{\langle j \Psi(0)\rangle}{\langle l \Psi(0)\rangle} \times (V_{\text{opt}}^c(t_i) + E_j - E_l)$	0
0	0	\ddots	\vdots	0
0	0	0	0 (ligne l)	0
0	0	0	$-\frac{\langle j \Psi(0)\rangle}{\langle l \Psi(0)\rangle} \times (V_{\text{opt}}^c(t_i) + E_j - E_l)$	$V_{\text{opt}}^c(t_i)$

TABLE 9.3 – Représentation matricielle d’un bloc t_i du potentiel absorbant (seconde version) dans la base orthogonale.

Après intégration, cette formule se simplifie comme indiqué dans l’éq. (9.26). Finalement nous obtenons la solution idéale évoquée dans l’éq. (9.10), en résolvant les équations différentielle (9.35) en présence des termes correctifs et en prenant $t = T$:

$$\begin{aligned} \lambda_j(T) &= \lambda_j(T_0) e^{\frac{i}{\hbar} \int_{T_0}^T (E_\lambda - E_j - V_{\text{opt}}^c(t')) dt'} \\ &+ \lambda_l(T_0) \frac{\psi_j^0}{\psi_l^0} \left(e^{\frac{i}{\hbar} (E_\lambda - E_l)(T - T_0)} - e^{\frac{i}{\hbar} \int_{T_0}^T (E_\lambda - E_j - V_{\text{opt}}^c(t')) dt'} \right) \end{aligned} \quad (9.36)$$

Le comportement asymptotique souhaité

$$\begin{aligned} \langle j|\lambda(t=0)\rangle &= \alpha \times \psi_j^0 \\ \text{avec } \alpha &= \frac{\lambda_l(T_0)}{\psi_l^0} e^{\frac{i}{\hbar} (E_\lambda - E_l)(T - T_0)} \end{aligned} \quad (9.37)$$

est obtenu si le facteur $e^{\frac{i}{\hbar} \int_{T_0}^T (E_l - E_j - V_{\text{opt}}^c(t')) dt'}$ tend correctement vers zéro. Cela signifie que l’intégrale sur le temps du potentiel $V_{\text{opt}}^c(t)$ doit posséder une grande partie imaginaire négative, créant ainsi une exponentielle réelle fortement décroissante, devenant quasi nulle lorsque $t = T$:

$$e^{\frac{i}{\hbar} \int_{T_0}^T \text{Re}(E_l - E_j - V_{\text{opt}}^c(t')) dt'} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_{T_0}^T \text{Im}(E_l - E_j - V_{\text{opt}}^c(t')) dt'} \simeq 0. \quad (9.38)$$

Sous cette forme l’algorithme CATM fonctionnera aussi pour n’importe quelle superposition initiale d’états.

9.3 Tests sur H_2^+ soumis à une impulsion laser intense

9.3.1 Illustration du schéma d’intégration

Avec cette nouvelle forme de potentiel absorbant, nous traitons un système test. De nombreuses propagations ont été réalisées sur l’exemple de l’ion moléculaire H_2^+ modélisé par ses deux premières surfaces électroniques $^2\Sigma_g^+$ et $^2\Sigma_u^+$ et illuminé par une impulsion laser intense de durée totale $T_{\text{pulse}} = 750.23$ u.a. (18 fs) de fréquence $\omega = 0.335$ u.a. (correspondant à une longueur d’onde de 136 nm) et une intensité (éclairage énergétique) de 10^{13} W.cm $^{-2}$. La porteuse est une fonction sinus sans phase à l’origine et l’enveloppe $E(t)$ suit une fonction définie

par morceaux :

$$\begin{aligned}
 E(t) &= E_0 \sin(\omega t) \exp\left(-\left(\frac{t - T_{\text{pulse}}/4}{\tau}\right)^2\right) && \text{pour } t \in \left[0, \frac{1}{4}T_{\text{pulse}}\right] \\
 E(t) &= E_0 \sin(\omega t) && \text{pour } t \in \left[\frac{1}{4}T_{\text{pulse}}, \frac{3}{4}T_{\text{pulse}}\right] \\
 E(t) &= E_0 \sin(\omega t) \exp\left(-\left(\frac{t - 3T_{\text{pulse}}/4}{\tau}\right)^2\right) && \text{pour } t \in \left[\frac{3}{4}T_{\text{pulse}}, T_{\text{pulse}}\right]
 \end{aligned} \tag{9.39}$$

τ est fixé à 50 u.a. L'impulsion est représentée sur la fig. 9.1. L'état vibrationnel initial est $v = 2$ (deuxième état excité) car partir de cet état dans cette fenêtre d'intensité doit favoriser le piégeage électromagnétique [178]. Ce choix rend le test plus significatif puisque CATM devra alors rendre compte de phénomènes fortement non-linéaires.

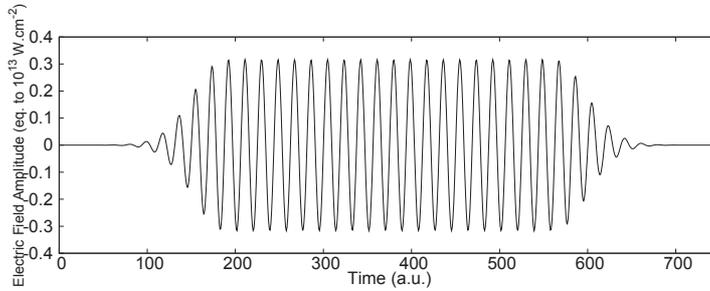


FIGURE 9.1 – Impulsion de durée totale 750 u.a., de pulsation 0.335 u.a. et d'intensité 10^{13} W.cm^{-2} .

L'évolution du paquet d'ondes est représentée sur la fig. 9.2. Dans ces conditions d'éclairage intense, la fig. 9.3 montre que la dissociation reste faible ($P_{\text{diss}} \simeq 7.14 \times 10^{-2}$ en fin d'intervalle). L'état initial reste le plus peuplé, tandis que l'état 1 se peuple au maximum à 5%. La population de l'état fondamental manifeste des oscillations importantes entre 5×10^{-4} et 10^{-2} . Les autres états liés, d'énergie plus élevée, montrent de nombreuses oscillations dans leur population, avec une fréquence grandissante à mesure que l'on monte en énergie.

Comme le but est de tester la méthode CATM dans sa formulation la plus générale, l'intervalle de temps est maintenant divisé en N_s pas et nous réalisons une propagation CATM pour chaque pas $[0, T_1], [T_1, T_2], [T_2, T_3] \dots$ en utilisant la formule générale de l'éq. (9.34). Chaque intervalle $[T_i, T_{i+1}]$ est successivement considéré comme l'intervalle physique à soumettre à la procédure CATM, ce qui requiert à chaque pas l'addition d'un intervalle artificiel de durée ΔT , sur lequel l'opérateur absorbant est ajouté. Cela revient à effectuer la correspondance $t' = t - T_i$ (c'est-à-dire $T_i \leftrightarrow 0, T_{i+1} \leftrightarrow T_0$ dans toutes les formules du paragraphe 9.2). Cette procédure est illustrée par le schéma de principe de la fig. 9.4

La première étape revient à une propagation issue de l'état propre $|\Psi(0)\rangle = |v = 2\rangle$, et pendant ce premier pas la fonction d'onde se disperse sur toute la base. Pour tous les autres pas, CATM doit assurer la reconstruction correcte d'un état initial totalement dispersé ($|\Psi(T_i)\rangle = \sum_v c_v^i |v\rangle$). Ces problèmes plus généraux sont résolus en utilisant l'expression (9.34) pour le potentiel absorbant ; cependant les termes correctifs ($E_j - E_l$) impliqués dans cette définition peuvent créer quelques difficultés numériques.

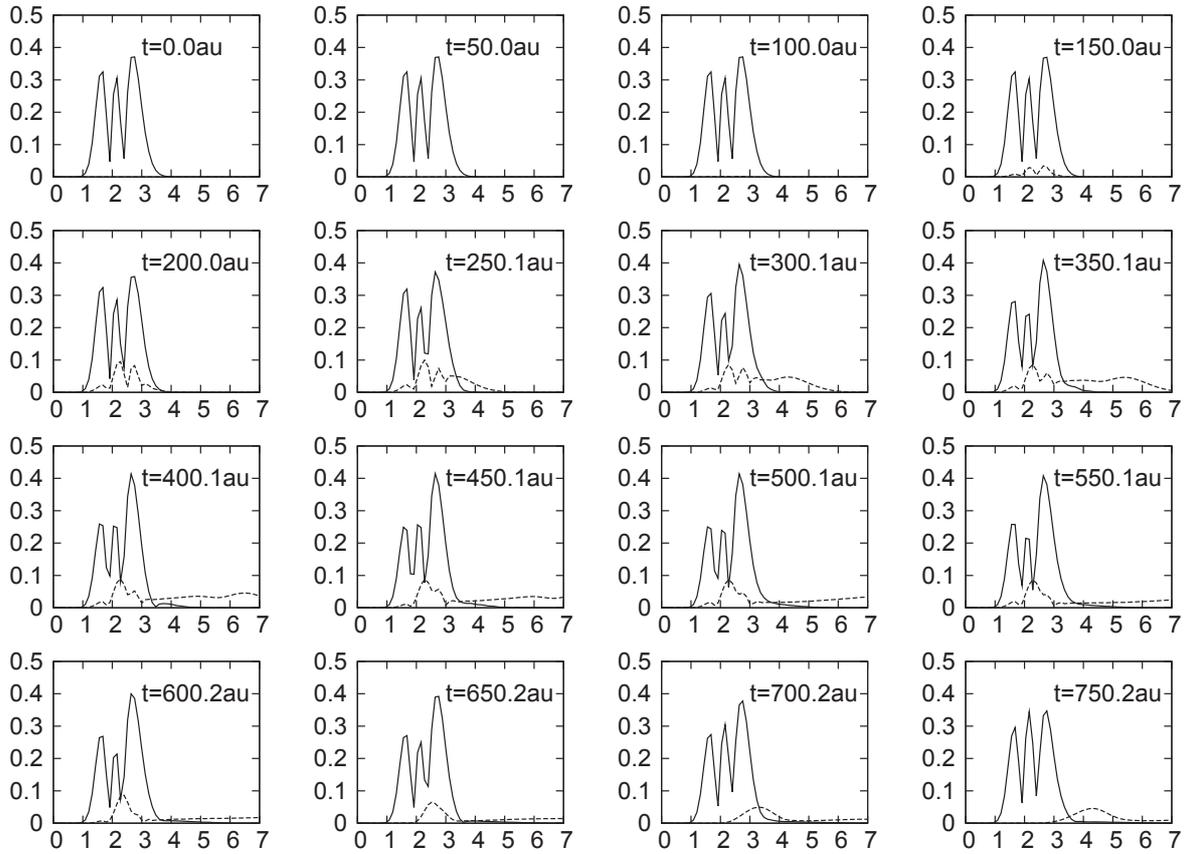


FIGURE 9.2 – Instantanés de la valeur absolue des paquets d’ondes nucléaires sur les surfaces électroniques fondamentale ${}^2\Sigma_g^+$ (ligne continue) et excitée ${}^2\Sigma_u^+$ (ligne pointillée). L’ion est soumis à l’impulsion de la fig. 9.1.

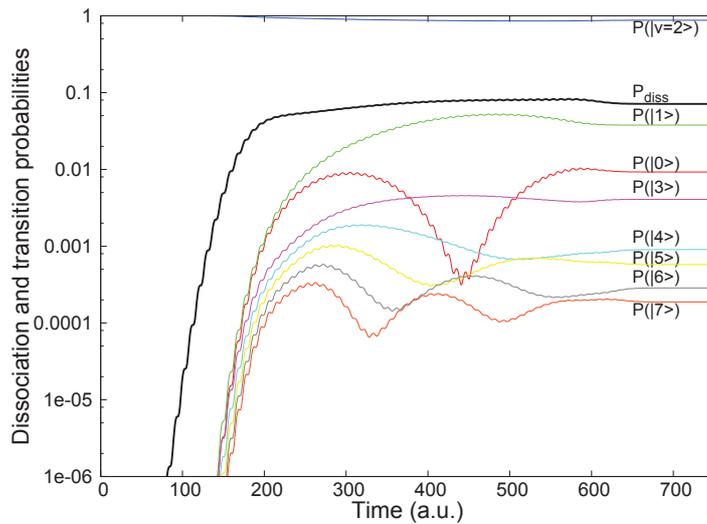


FIGURE 9.3 – Probabilités de dissociation (noir) et de transition (couleurs) $P(|v\rangle) = |\langle v|\Psi(t)\rangle|^2$ pour H_2^+ soumis à l’impulsion de la fig. 9.1. L’état initial était le deuxième état excité $v = 2$.

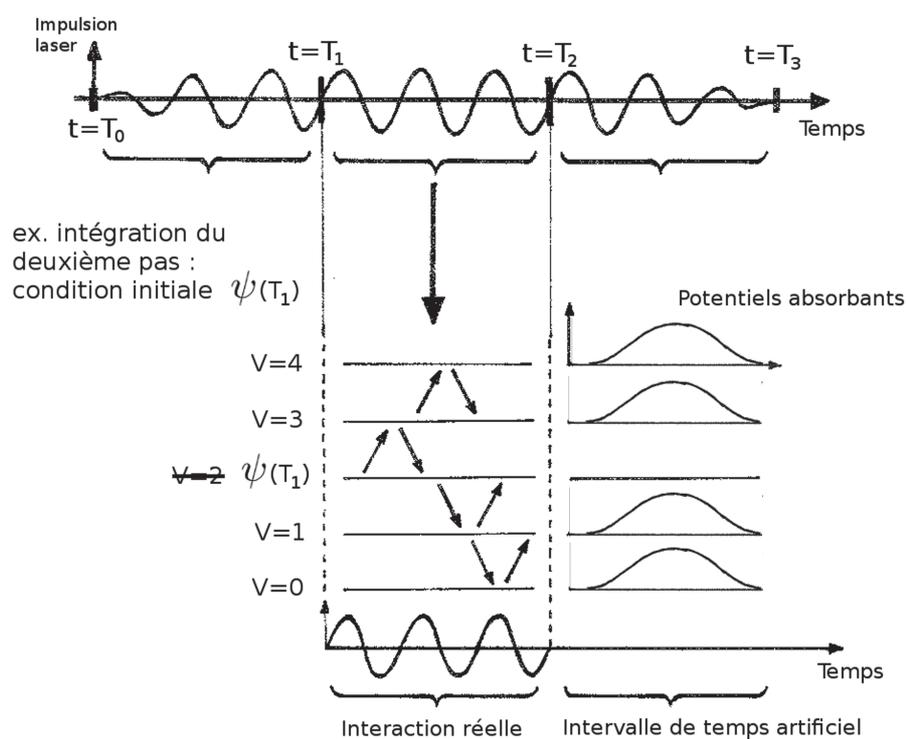


FIGURE 9.4 – Schéma de principe de l'algorithme CATM à pas multiples. Un long intervalle est découpé en sous-intervalles traités successivement par CATM.

Pour chaque pas, durant l'intervalle additionnel ΔT , les termes $\frac{-\langle j|\Psi(0)\rangle}{\langle l|\Psi(0)\rangle} (E_j - E_l)$ sont présents dans la colonne numéro l du Hamiltonien, où $\Psi(0)$ est la fonction d'onde au début du pas. Il ne faut pas oublier que la propagation met en jeu de nombreuses FFT, or ces termes doivent être multipliés par une fonction de Heaviside du temps valant zéro partout sauf sur l'intervalle additionnel de durée ΔT . Cela crée quelques problèmes numériques du fait de la discontinuité intrinsèque à la fonction de Heaviside, qui ne peut être décrite par FFT qu'à condition d'utiliser des bases de Fourier de grande dimension pour éviter au maximum des oscillations parasites (phénomène de Gibbs). Il arrive donc fréquemment que des problèmes de convergence se produisent : il faut alors faire face à des oscillations parasites à la fréquence la plus haute disponible dans la base de Fourier. La fig. 9.5 montre l'apparition d'une telle difficulté. Dans certains cas ce phénomène est limité pour donner lieu à des résultats d'assez bonne qualité que nous présentons dans ce paragraphe. Une solution générale à cette difficulté sera expliquée plus loin (association de CATM à une représentation intermédiaire, chapitre 10).

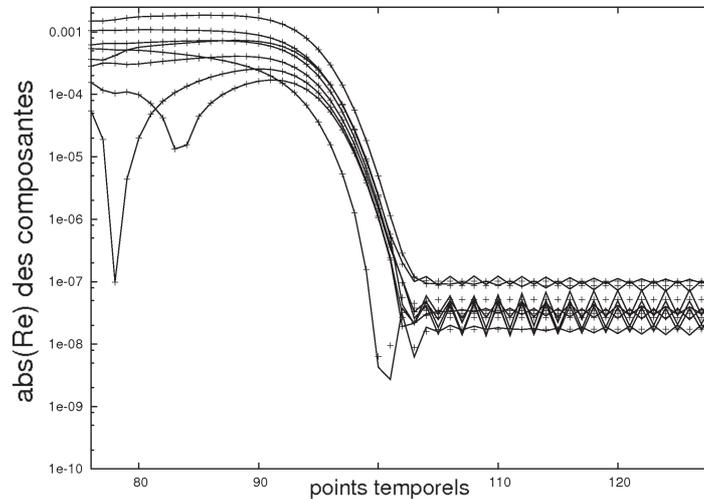


FIGURE 9.5 – Comportement typique des parties réelles des composantes du vecteur propre de Floquet $|\text{Re}(\langle v|\lambda(t)\rangle)|$ sur l'intervalle additionnel d'absorption, lorsque des discontinuités temporelles importantes sont présentes dans le hamiltonien de Floquet. On observe alors des oscillations parasites à la plus haute fréquence de la base Fourier utilisée (lignes). Les croix représentent l'évolution plus lisse prédite par la formule analytique (9.36).

De plus le champ électrique doit lui aussi être annulé sur l'intervalle additionnel, de façon à éviter toute transition parasite pendant la phase d'absorption. Si le champ n'est pas nul à la séparation des pas, cela introduit également une discontinuité en temps dans le hamiltonien de Floquet. Pour limiter ces problèmes, nous convenons de choisir les séparations entre pas prudemment : elles correspondront aux nœuds du champ électrique. C'est une solution de facilité qui ne restreint en rien la généralité de l'approche. En principe il est aussi possible de choisir d'autres positions pour découper les pas, correspondant à un champ non nul, mais alors il faudrait autant que possible assurer la continuité en forçant le retour à zéro sur l'intervalle artificiel par l'intermédiaire d'une fonction continue.

En pratique, dans les conditions présentes le vecteur propre de Floquet est déterminé grâce à un algorithme d'opérateurs d'onde, qui démarre avec un vecteur d'essai constant sur tout le pas de temps et qui le modifie itérativement selon la procédure RDWA (cf. chapitre 8 et annexe A).

Pour illustrer les principes de la méthode, la fig. 9.6 montre quelques résultats pour un calcul

CATM réalisé en 8 pas. À chaque pas le potentiel absorbant contraint les composantes de la fonction d'onde à rejoindre les valeurs obtenues à la fin du pas précédent. Les petites parties de courbes supplémentaires correspondent aux intervalles de temps additionnels sur lesquels le potentiel absorbant est présent. La fig. 9.7 est un zoom pour un pas donné.

9.3.2 Stabilité des calculs en plusieurs pas

Nous comparons trois calculs différents réalisés dans les conditions suivantes : calcul A, un pas avec $N = 1024$ fonctions de Fourier ; calcul B, deux pas avec $N = 512$ et calcul C, quatre pas avec $N = 256$. Pour chaque calcul, l'amplitude du potentiel absorbant était choisie suffisamment grande pour reproduire correctement les conditions initiales, de façon à ce que les sauts entre les différents pas deviennent stables et négligeables. Autrement dit, l'intégrale du potentiel absorbant était à chaque fois suffisante pour stabiliser les valeurs numériques des probabilités calculées dans les différentes configurations.

De précédents calculs sur le même système et utilisant une procédure en un pas (chapitre 7 et [81]) ont montré que les résultats CATM sont très précis lorsqu'on les compare à ceux obtenus avec les techniques de propagation de paquets d'ondes standards. Le calcul A est donc choisi comme référence et les différences relatives entre les calculs A et B puis entre les calculs A et C sont successivement évaluées. Leur évolution est représentée sur la fig. 9.8. Dès que la probabilité de dissociation n'est plus négligeable ($t \simeq 125$ u.a.), les différences deviennent rapidement petites et le restent ensuite. Il n'y a pas d'augmentation significative aux instants correspondant aux changements de pas ($t = 187.5$ u.a., 375 u.a. et 562.5 u.a.), excepté une légère discontinuité à $t = 375$ u.a. pour le calcul B.

Une exemple d'écart relatif pour la probabilité de transition vers l'état $v = 13$ est montré sur la fig. 9.9. Celui-ci varie comme l'inverse de la probabilité elle-même et reste toujours inférieur à 0.2% (sauf pour des valeurs négligeables de probabilité), bien que la probabilité finale soit très faible (4.47×10^{-6}).

Enfin, la fig. 9.10 montre une comparaison des écarts relatifs finaux ($t = 750$ u.a.) sur les probabilités de dissociation et de transition obtenues avec les calculs A, B et C, et ceci en fonction des probabilités elles-mêmes. La précision est stable au regard des changements d'ordres de grandeurs et reste inférieure à 0,2% du moment que la probabilité en question est supérieure à 10^{-7} . Les écarts relatifs pour les très petites probabilités sont en gros de même valeur que ceux sur les grandes probabilités.

Il est ainsi possible d'utiliser CATM pour des propagations en plusieurs pas, ce qui permet de diminuer la taille de la base de Fourier nécessaire à une description correcte des variations temporelles. La propagation multi-pas avec CATM est rendue possible par le développement d'une forme générale de potentiel absorbant dépendant du temps, maintenant capable de contraindre l'état propre de Floquet connecté à une superposition initiale quelconque d'états. Les conditions de fonctionnement restent à peu près les mêmes que dans le cas d'un état initial simplement piqué sur l'un des états propres non perturbés, c'est-à-dire que l'intégrale sur le temps de la partie imaginaire du potentiel absorbant doit être négative et assez importante. Les calculs CATM multi-pas préservent les deux principales caractéristiques de la version en un pas : CATM calcule les probabilités avec une précision relative à peu près constante qu'elles soient grandes ou petites, et engendre une dilatation du spectre de H_F dans le plan complexe, facilitant ainsi le traitement itératif RDWA de la théorie des opérateurs d'onde. Malgré tout, ces résultats favorables ne doivent pas nous faire croire que le procédé multi-pas se comporte parfaitement. En effet, il arrive que le phénomène de Gibbs (oscillations parasites) nous empêche d'obtenir une

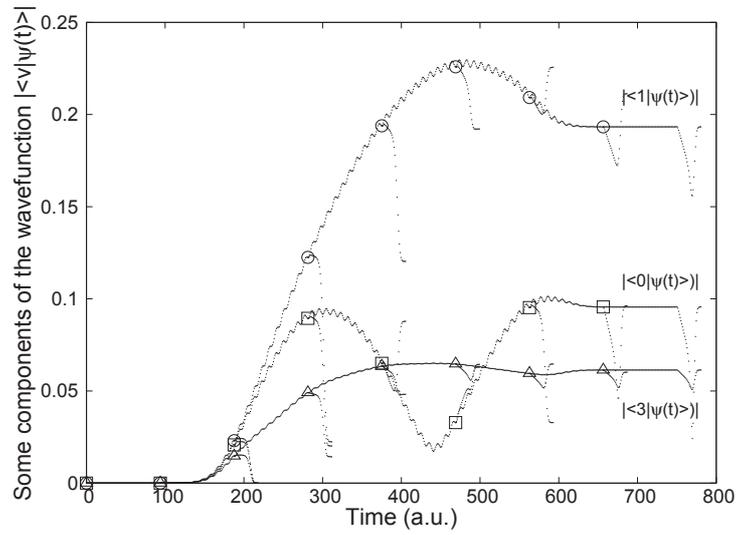


FIGURE 9.6 – Évolution de quelques composantes de la fonction d'onde sur les états liés de H_2^+ , $|\langle v|\Psi(t)\rangle|$, $v = 0, 1, 3$. Illustration du schéma CATM avec une décomposition de la propagation en 8 grands pas, $\simeq 94$ u.a. étant traités à chaque pas. Chaque point de la figure correspond à un point de la grille sur le temps. Les points de grille des intervalles additionnels sont aussi montrés pour illustrer le principe.

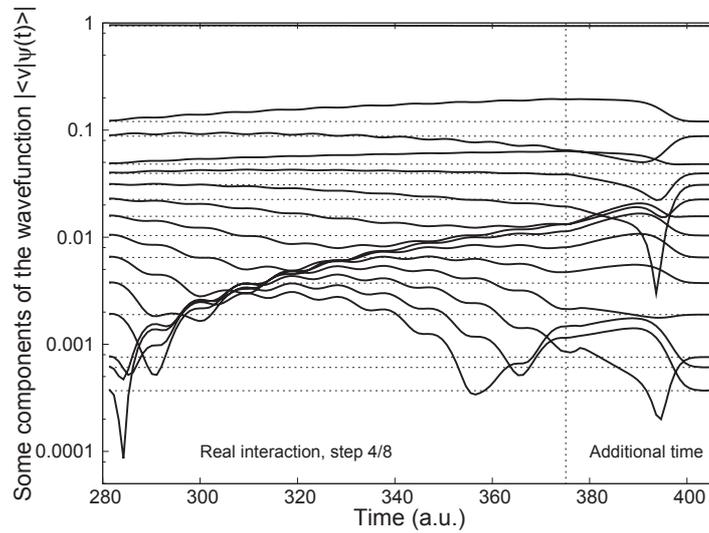


FIGURE 9.7 – Zoom sur le quatrième pas. Évolution de quelques composantes de la fonction d'onde $|\langle v|\Psi(t)\rangle|$, $v = 0 \dots 14$ (même exemple que sur la figure précédente). L'interaction réelle est étendue avec un intervalle artificiel pendant lequel les conditions initiales sont progressivement retrouvées.

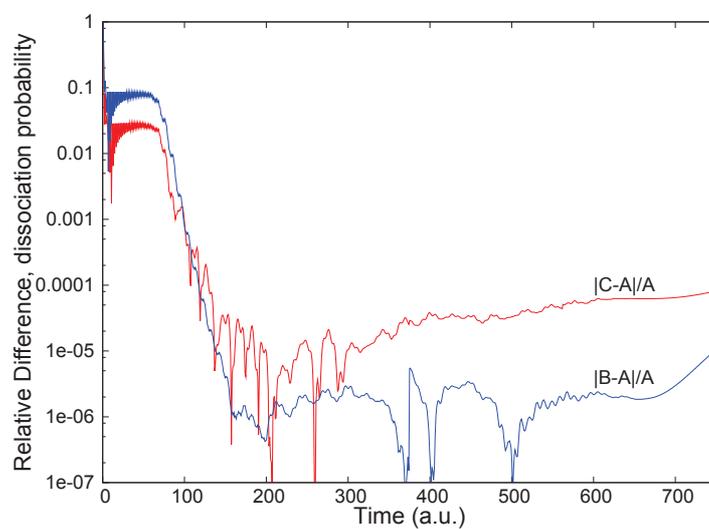


FIGURE 9.8 – Écart relatif sur la probabilité de dissociation pour H_2^+ en fonction du temps, entre les calculs A (1 pas), B (2 pas) et C (4 pas), $|\frac{B-A}{A}|$ (en bleu) et $|\frac{C-A}{A}|$ (en rouge).

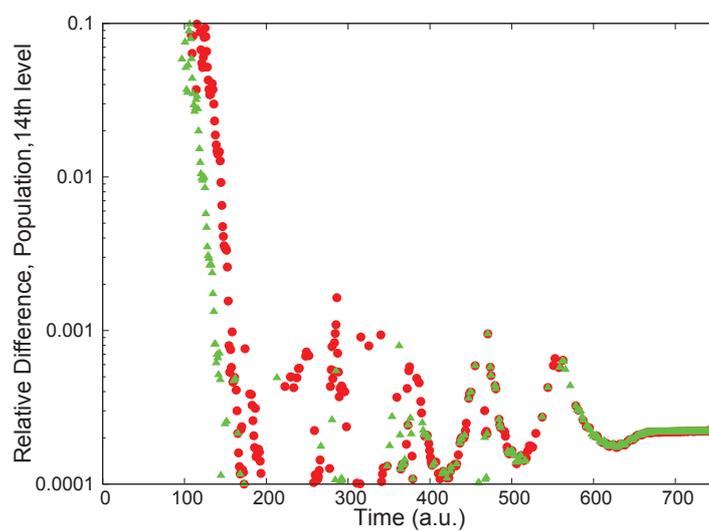


FIGURE 9.9 – Évolution de l'écart relatif sur la probabilité de transition $|\langle v = 13 | \Psi(t) \rangle|$, entre les calculs A (1 pas), B (2 pas) et C (4 pas), $|\frac{B-A}{A}|$ (triangles verts) et $|\frac{C-A}{A}|$ (points rouges).

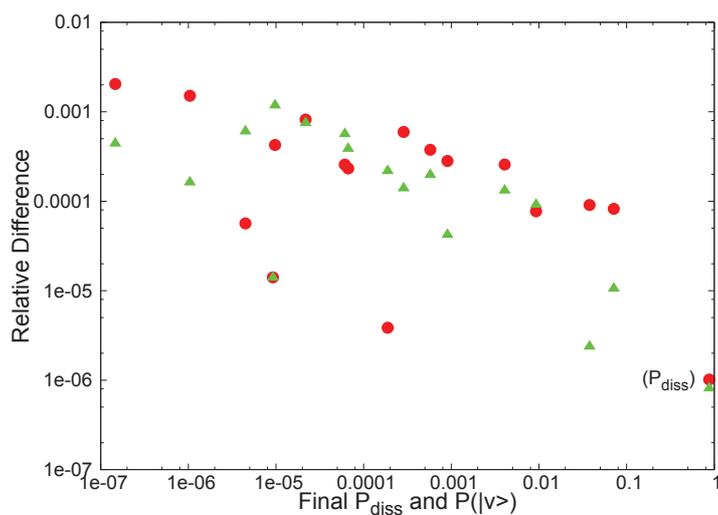


FIGURE 9.10 – Comparaison des écarts relatifs sur la probabilité de dissociation finale (les deux points en bas à droite) $|P_{\text{diss}}^{B,C} - P_{\text{diss}}^A|/P_{\text{diss}}^A$, à $t = 750$ u.a. et écart relatif sur les probabilités de transition des 16 premiers états liés (tous les autres points) $|P^{B,C}(|v\rangle) - P^A(|v\rangle)|/P^A(|v\rangle)$, entre les calculs A (1 pas), B (2pas) et C (4 pas), $|\frac{B-A}{A}|$ (triangles verts) et $|\frac{C-A}{A}|$ (points rouges).

très bonne convergence. Il nous faut donc étudier les solutions pour contourner ces difficultés dues à la présence de fonctions discontinues qui limitent la vitesse et le rayon de convergence.

Chapitre 10

Représentation intermédiaire du Hamiltonien avant d'appliquer CATM

10.1 Le phénomène de Gibbs et CATM

Indépendamment du choix de l'algorithme d'intégration pour la détermination du vecteur propre, dans le cas général du potentiel absorbant donné par le tableau 9.3, certaines difficultés numériques peuvent apparaître, tout particulièrement dans le cas d'une propagation en plusieurs pas telle que décrite dans le chapitre 9. En effet, les termes $(E_j - E_l) \times \Psi_j^0 / \Psi_l^0$ présents dans la colonne n° l de l'opérateur absorbant ne doivent être présents que sur l'intervalle de temps additionnel $[T_0, T]$ pour produire une absorption correcte mais, au contraire, doivent être éteints sur l'intervalle physique $[0, T_0]$. Dans ce but, nous avons tenté d'utiliser la fonction de Heaviside, multipliant la colonne l de l'opérateur absorbant par une fonction discontinue égale à un sur $[T_0, T]$ et égale à zéro sur $[0, T_0]$:

$$\text{colonne } l \text{ du tab. 9.3} \rightarrow -\frac{\langle j | \Psi(0) \rangle}{\langle l | \Psi(0) \rangle} \times (V_{\text{opt}}^c(t_i) + (E_j - E_l) \times g(t - T_0)) \quad (10.1)$$

$$\text{avec } g(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < 0, \\ 1 & \text{si } t \geq 0. \end{cases}$$

En pratique, cela a eu tendance à compliquer la convergence, car évidemment la représentation spectrale et les nombreuses FFT que nous utilisons ne sont pas compatibles avec de telles fonctions discontinues en 0 et en T_0 . Quelques résultats correctement convergés ont bien été obtenus dans le chapitre précédent mais ces résultats ne peuvent être considérés comme entièrement satisfaisants, en particulier par rapport à ce problème.

Pour contourner cette difficulté, deux options se présentent. La première consiste à assurer la continuité de toute fonction du temps variant trop rapidement en utilisant des fonctions de transition plus douces, pour rendre moins brusques les transitions aux bornes de l'intervalle artificiel $[T_0, T]$. Cela est envisageable mais peut s'avérer plutôt difficile à réaliser, et surtout cela peut devenir incompatible avec le critère de reproduction de la condition initiale en toute fin d'intervalle, sans autre intervalle intermédiaire avant l'instant final T . La deuxième option qui semble plus simple consiste à se placer en représentation intermédiaire par rapport à la diagonale du Hamiltonien H_0 (i.e. $E_i \delta_{ii}$) [97].

10.2 Représentation intermédiaire par rapport à la diagonale ou sa partie réelle

10.2.1 Algorithme

Soit $U(t', t, X)$ l'opérateur d'évolution de t à t' associé au Hamiltonien X , alors l'opérateur d'évolution associé à $H = H_0 + W(t)$ s'écrit [120]

$$U(t, 0, H) = U(t, 0, H_0) U(t, 0, V^{int}) \quad (10.2)$$

avec

$$V^{int}(t) = U^{-1}(t, 0, H_0) W(t) U(t, 0, H_0). \quad (10.3)$$

En pratique, nous appliquerons l'algorithme CATM au Hamiltonien transformé

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{ij}(t) &= W_{ij}(t) \times \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(E_j - E_i)t\right) \\ \tilde{H}_{jj}(t) &= 0, \end{aligned} \quad (10.4)$$

avec

$$W_{ij}(t) = \mu_{ij} E(t), \quad (10.5)$$

et après l'intégration temporelle qui donne $\tilde{\Psi}(t)$ nous retransformons ce résultat pour obtenir la fonction d'onde correcte selon la relation

$$\langle j | \Psi(t) \rangle = \langle j | \tilde{\Psi}(t) \rangle \times \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_j t\right). \quad (10.6)$$

Notre principale motivation est ici d'éviter les problèmes numériques précédemment discutés, parce que maintenant $\tilde{H}_{ii} = 0$, c'est-à-dire que la colonne problématique dans l'opérateur absorbant n'est plus indispensable. Effectuer les calculs dans ces conditions fournit également un test pour CATM, pour voir si cette approche peut s'appliquer à des systèmes comportant des dépendances en temps variées et compliquées partout dans le Hamiltonien. Enfin nous voudrions savoir si un traitement en représentation intermédiaire a une influence sur les propriétés de convergence de la méthode.

Lorsque nous effectuons la transformation complète des équ.(10.4), de grands termes peuvent faire leur apparition dans le Hamiltonien en raison de la non-hermiticité. Ainsi, comme nous travaillons ici dans la base propre de H_0 , certains états de la base associés au continuum correspondent à des valeurs propres avec des parties imaginaires non négligeables. Cela peut créer de nouveaux problèmes numériques dûs au facteur $\exp\left(-\frac{i}{\hbar}(E_j - E_i)t\right)$: si $\text{Im}(E_i) \sim -1$, $|e^{-i(E_j - E_i)t/\hbar}|$ peut facilement atteindre 10^{80} ! Cependant, ces états particuliers ne sont pas très importants dans la dynamique. Ils sont complètement localisés sur le bord de la grille radiale, là où le premier potentiel optique est présent. De plus le moment dipolaire qui couple ces états aux autres états de la base est toujours plus de 1000 fois plus faible que le plus petit des couplages entre des états associés à des valeurs propres avec des parties imaginaires plus raisonnables. Pour illustrer cette approximation, les dépendances radiales de quelques états propres sont représentées sur la fig. 10.1. Nous choisirons donc de négliger ces transitions problématiques dans ce cas.

Un second type de représentation intermédiaire a également été testé, par rapport aux parties réelles de la diagonale $\text{Re}(E_i)$, avec la séparation suivante pour le Hamiltonien : $H = \text{Re}(H_0) +$

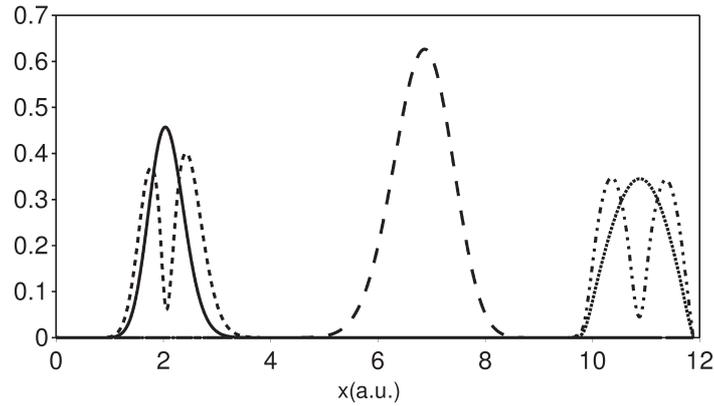


FIGURE 10.1 – Dépendance spatiale des modules de quelques états propres de l’ion moléculaire H_2^+ sans champ : deux premiers états propres de la première surface de potentiel électronique $^2\Sigma_g^+$, qui se trouvent localisés sur la gauche : $|\langle x|j=0\rangle|$ (ligne continue) et $|\langle x|1\rangle|$ (tirets) ; trois premiers pseudo-états de la deuxième surface de potentiel électronique $^2\Sigma_g^+$ se trouvant plutôt au centre, $|\langle x|102\rangle|$ (tirets longs) ou sur la droite $|\langle x|j=100\rangle|$ (pointillés), $|\langle x|101\rangle|$ (tirets-points). Ces deux dernières fonctions localisées sur le bord de la grille radiale correspondent à des valeurs propres avec $\text{Im}(E_j) \sim -1$ et font partie de ceux qui jouent un rôle minime dans la dynamique.

$[i\text{Im}(H_0) + W(t)]$. Cela correspond à une autre transformation et dans ce cas nous appliquerons CATM au Hamiltonien modifié

$$\begin{aligned}\tilde{H}_{ij}(t) &= W_{ij}(t) \times \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(\text{Re}(E_j) - \text{Re}(E_i))t\right) \\ \tilde{H}_{jj}(t) &= i\text{Im}(E_j),\end{aligned}\tag{10.7}$$

qui donne une solution intermédiaire $\tilde{\Psi}(t)$. Pour revenir à la solution correspondant au Hamiltonien original, nous devons ensuite calculer

$$\langle j|\Psi(t)\rangle = \langle j|\tilde{\Psi}(t)\rangle \times \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\text{Re}(E_j)t\right).\tag{10.8}$$

10.2.2 Résultats

Dans ce paragraphe l’impulsion choisie dure 254 u.a. avec un allumage et une extinction de forme gaussienne et un plateau intermédiaire de 85 u.a. Elle est représentée sur la fig. 10.2. Tous les autres paramètres sont les mêmes que dans le chapitre 8. Précisons qu’ici tous les calculs utilisent la simple procédure RDWA. Comme le montre la fig. 10.3, cet exemple donne lieu à une dynamique plutôt simple lorsque l’on commence dans l’état vibrationnel fondamental.

Les résultats affichés dans le tableau 10.2 correspondent aux paramètres de calcul présentés dans le tableau 10.1. Pour chaque calcul, nous pouvons changer le nombre de pas temporels, nous pouvons choisir d’utiliser ou non une représentation intermédiaire [éq.(10.4)] et nous pouvons modifier l’amplitude du potentiel absorbant V_0 . Pour l’impulsion de la fig. 10.2, les probabilités de transition finales vers quelques états liés $|\langle j|\Psi(T_0)\rangle|^2$ ainsi que la probabilité de dissociation finale $1 - \sum_{\text{états liés}} |\langle j|\Psi(T_0)\rangle|^2$ sont calculées pour chaque jeu de paramètres de calcul, et les résultats numériques sont comparés. La comparaison entre les calculs (1) et (2) confirme simplement que la représentation intermédiaire est correcte. Les calculs (3) et (4)

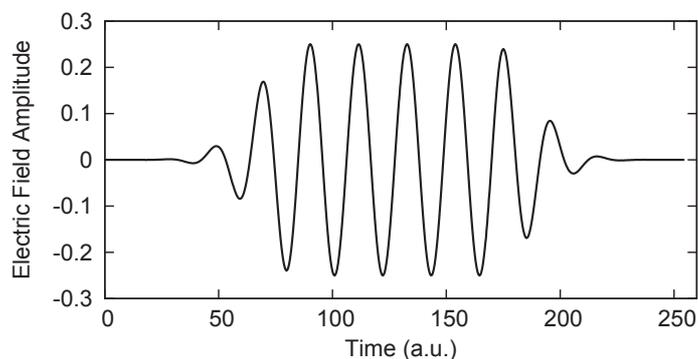


FIGURE 10.2 – Impulsion laser de pulsation $\omega = 0.2958678$ au et de durée totale 254 u.a. (6.14 fs) avec un allumage et une extinction de forme gaussienne et un plat de 85 u.a. Tous les résultats du paragraphe sont associés à cette impulsion avec une intensité variable.

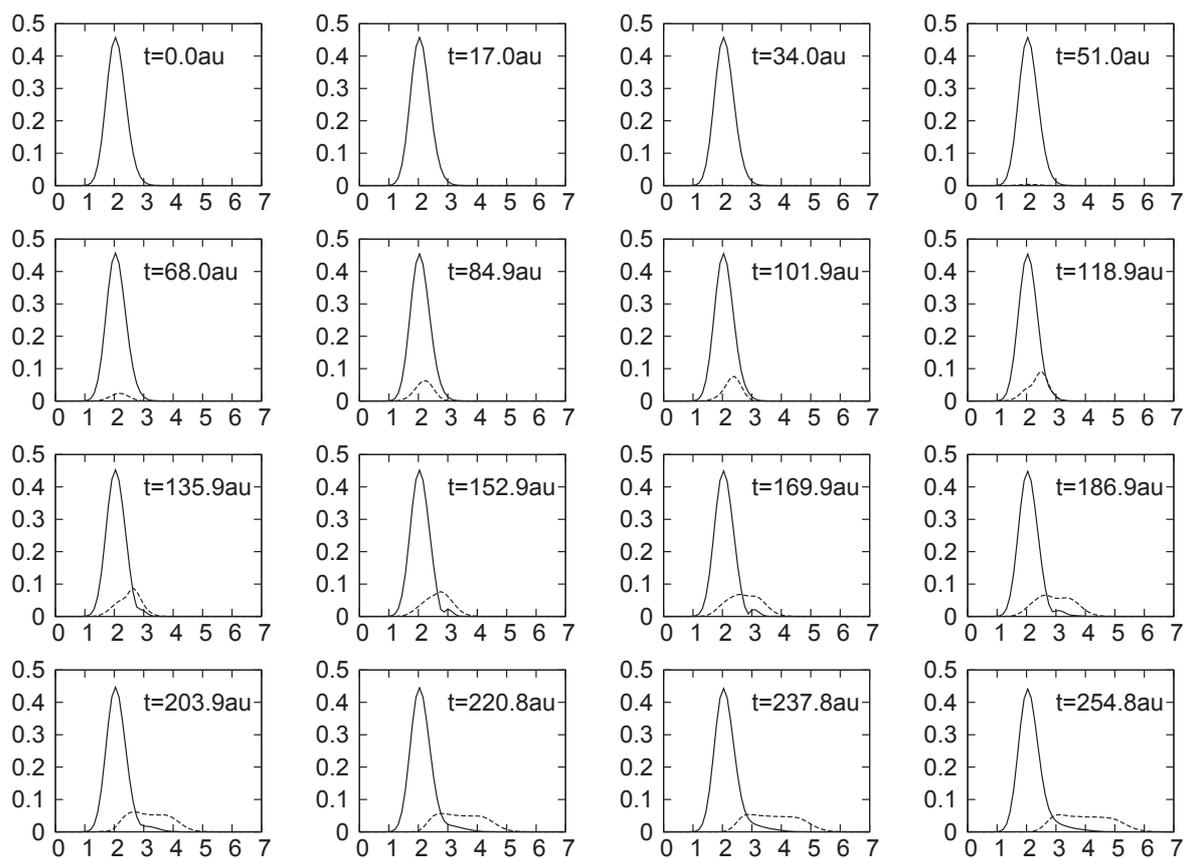


FIGURE 10.3 – Instantanés de la valeur absolue des paquets d'ondes nucléaires sur les surfaces électroniques fondamentale ${}^2\Sigma_g^+$ (ligne continue) et excitée ${}^2\Sigma_u^+$ (ligne pointillée). L'ion est soumis à l'impulsion de la fig. 10.2 avec une amplitude de 0.25 u.spéc. (cf. annexe E)

Calcul	Repr. Inter. [éq.(10.4)]	Nombre de pas de temps	Amplitude du pot. abs. V_0
(1)	non	1	0.3
(2)	oui	1	0.3
(3)	oui	2	0.15
(4)	oui	2	0.3
(5)	oui	4	0.15
(6)	oui	4	0.3

TABLE 10.1 – Paramètres de calcul correspondant aux résultats du tableau 10.2. Le champ électrique a pour amplitude 0.25 et l'état initial est l'état fondamental $|i = 0\rangle$.

	$P_{\text{diss}} \text{ finale}$	$P(0\rangle)$	$P(1\rangle)$	$P(2\rangle)$	$P(3\rangle)$	$P(9\rangle)$	$P(16\rangle)$
(1)	4.6452×10^{-2}	0.945041	4.4441×10^{-3}	2.0304×10^{-3}	9.7800×10^{-4}	2.600×10^{-5}	2.268×10^{-6}
(2)	4.6468×10^{-2}	0.945023	4.4461×10^{-3}	2.0312×10^{-3}	9.7825×10^{-4}	2.594×10^{-5}	2.250×10^{-6}
(3)	4.6718×10^{-2}	0.944669	4.5105×10^{-3}	2.0503×10^{-3}	9.8876×10^{-4}	2.633×10^{-5}	2.302×10^{-6}
(4)	4.6522×10^{-2}	0.944973	4.4453×10^{-3}	2.0304×10^{-3}	9.7748×10^{-4}	2.585×10^{-5}	2.267×10^{-6}
(5)	4.6497×10^{-2}	0.944988	4.4492×10^{-3}	2.0321×10^{-3}	9.7879×10^{-4}	2.596×10^{-5}	2.257×10^{-6}
(6)	4.6482×10^{-2}	0.945010	4.4456×10^{-3}	2.0310×10^{-3}	9.7814×10^{-4}	2.593×10^{-5}	2.256×10^{-6}

TABLE 10.2 – Comparaison des probabilités de transition et de dissociation finales dans les différentes conditions de calcul décrites dans le tableau 10.1.

utilisent deux pas d'environ 127 u.a. chacun (l'intervalle complet est partagé en deux parties égales qui sont traitées successivement avec CATM) et les calculs (5) et (6) utilisent chacun quatre pas temporels d'environ 76 ua. La comparaison entre (2) et (3-6) montre que la division en plusieurs longs pas temporels et utilisant la représentation intermédiaire est valide même si des variations mineures apparaissent dans les résultats finaux. Dans les précédents chapitres, l'influence du potentiel absorbant a été discutée en détails, nous remarquerons simplement ici que l'augmentation de l'amplitude de l'opérateur absorbant entre les calculs (3) et (4) améliore la qualité des résultats, et il en est de même entre les calculs (5) et (6).

Le tableau 10.3 contient les résultats donnés par trois versions de CATM, en travaillant toujours avec un seul pas de temps global. Il est associé à la fig. 10.4, qui montre le nombre d'itérations requises pour atteindre le critère de convergence avec les trois procédures différentes. La première courbe correspond à la méthode CATM seule (A), la deuxième utilise la représentation intermédiaire par rapport à H_0 (B) [éq.(10.4)] et la troisième correspond à la représentation intermédiaire partielle par rapport à la partie réelle de H_0 (C) [éq.(10.7)].

La procédure la plus simple (A) possède le plus court rayon de convergence, les premières difficultés apparaissant dès que l'amplitude atteint $E_0 = 0.35$. L'utilisation de la représentation intermédiaire étend le rayon de convergence et diminue le nombre d'itérations nécessaire pour obtenir une bonne approximation du vecteur propre. La version (B) rend plus aisée le calcul en plusieurs pas qui implique l'utilisation de l'opérateur absorbant dans sa forme générale du tableau 9.3 mais requiert plus d'itérations que le calcul direct (A). Avec la procédure (B), on peut noter quelques imprécisions dues à la négligence des grandes parties imaginaires des valeurs propres associées à des états localisés sur le bord de la grille radiale (permettant d'éviter des termes exponentiellement croissants). La représentation intermédiaire par rapport aux parties réelles (C) augmente le rayon de convergence sans demander plus d'itérations pour satisfaire au critère de convergence. Le gain en terme de rayon et de vitesse de convergence est remarquable

Amplitude du champ électrique E_0	Procédure	Résidu initial ϵ	P_{diss} finale
0.1	(A)	6.5850×10^{-14}	9.4002×10^{-3}
0.1	(B)	1.2110×10^{-14}	9.4034×10^{-3}
0.1	(C)	6.9398×10^{-13}	9.4002×10^{-3}
0.2	(A)	1.8990×10^{-13}	3.2795×10^{-2}
0.2	(B)	1.7201×10^{-13}	3.2806×10^{-2}
0.2	(C)	1.3614×10^{-12}	3.2795×10^{-2}
0.3	(A)	8.0980×10^{-13}	5.9684×10^{-2}
0.3	(B)	8.1510×10^{-13}	5.9704×10^{-2}
0.3	(C)	8.9458×10^{-13}	5.9684×10^{-2}
0.4	(B)	2.1914×10^{-12}	8.2182×10^{-2}
0.4	(C)	2.2416×10^{-12}	8.2158×10^{-2}

TABLE 10.3 – Comparaison des résultats CATM en fonction de l'amplitude du champ électrique (1 correspond à 10^{14} W.cm $^{-2}$) pour 3 procédures différentes : CATM simple (A), CATM + représentation intermédiaire [éq.(10.4)] (B), CATM + représentation intermédiaire par rapport à la partie réelle [éq.(10.7)] (C). Le résidu initial ϵ est celui défini dans l'éq. (8.19). L'amplitude du potentiel absorbant vaut $V_0 = 0.3$.

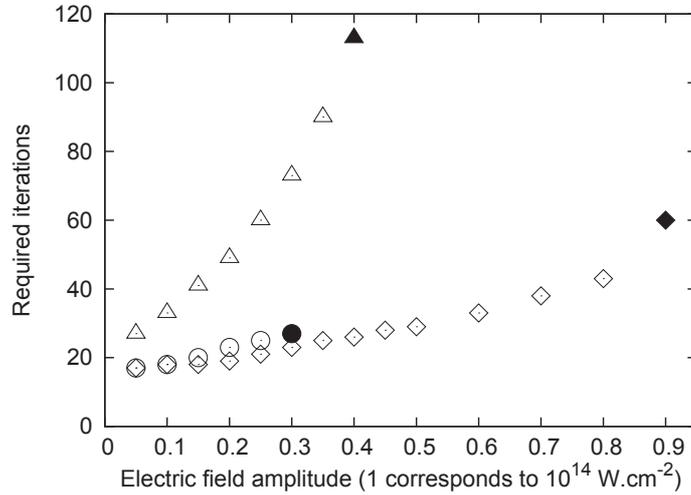


FIGURE 10.4 – Nombre d'itérations nécessaire pour atteindre le critère de convergence en fonction de l'amplitude du champ électrique E_0 , avec $V_0 = 0.3$, en utilisant CATM et RDWA, sans représentation intermédiaire (cercles) ou en utilisant une représentation intermédiaire suivant les éq.(10.4) (triangles) ou les éq.(10.7) (carrés). Tout le domaine de convergence est couvert. Dans chaque cas, le dernier point (colorié en noir) marque la frontière du domaine de convergence.

dans le cas de la procédure (C).

L'accord entre (A) et (C) est aussi remarquable (tableau 10.3). L'accélération de la convergence n'implique pas automatiquement un gain en terme de temps CPU. Cela est simplement dû au fait que le présent système inclut des couplages du type $\mu(R)E(t)$ avec dès le départ une séparation entre dépendance spatiale et dépendance temporelle, ce qui n'est plus le cas dès lors qu'une représentation intermédiaire est utilisée. Le nombre de FFT requises augmente donc avec l'utilisation de la représentation intermédiaire, mais cela est spécifiquement dû au caractère élémentaire du système étudié ici. Cela ne se reproduira pas pour des systèmes plus compliqués, où la représentation intermédiaire pourrait permettre un gain appréciable en termes de temps CPU. Il est tout de même possible de diminuer de façon très importante le nombre de transformées de Fourier nécessaires dans le cas présent en effectuant une représentation intermédiaire par rapport à des multiples de la fréquence fondamentale de la base de Fourier.

10.3 Représentation intermédiaire par rapport à des multiples de la fréquence fondamentale

10.3.1 Algorithme

Pour un fonctionnement efficace du programme utilisant les représentations intermédiaires, nous avons besoin de très nombreuses FFT des termes de couplage. Lorsque les couplages présentent une dépendance temporelle séparée de la dépendance aux autres variables, du type $\mu(R)E(t)$, le calcul fait appel, à travers le changement de base DVR/FBR, au seul calcul des FFT de $E(t)$ et de $|\lambda(t)\rangle$. L'effort numérique reste abordable lorsque le couplage se présente sous la forme $\sum_{i=1}^{N_0} g_i(R)f_i(t)$, avec N_0 faible puisqu'alors les seuls calculs sont ceux des FFT des N_0 fonctions $f_i(t)$. La représentation intermédiaire par rapport à la diagonale E_i de H_0 offre des avantages en termes d'augmentation du rayon de convergence, de diminution du nombre d'itérations nécessaires pour converger et de capacité au calcul en plusieurs pas. Toutefois, si l'on veut profiter de ces avantages il devient nécessaire de calculer pour chaque élément du hamiltonien à la ligne i et colonne j la FFT de $E(t) \times e^{-\frac{i}{\hbar}(E_j - E_i)t}$. Cela est très coûteux en temps de calcul puisque ces transformées sont indispensables pour calculer le produit $H_F|\lambda\rangle$ et doivent alors être calculées à l'intérieur de boucles sur les indices moléculaires. Est-il possible d'éviter ce travail supplémentaire en évaluant les FFT différemment, autrement dit est-il possible d'obtenir la $FFT(E(t) \times e^{\alpha t})$ avec $\alpha = -i\hbar^{-1}(E_j - E_i) \in \mathbb{C}$ sans avoir besoin d'une autre FFT que $FFT(E(t))$? L'appendice C montre que $FFT(E(t))$ peut servir à approximer $FFT(E(t) \times e^{\alpha t})$ seulement dans le cas où $\alpha \in i\mathbb{R}$ (donc $E_i \in \mathbb{R}$), et ceci en décalant les indices de la FFT. Si \hat{z}_k est la k -ième composante de $FFT(E(t))$ et que \hat{z}'_k est la k -ième composante de $FFT(E(t) \times e^{\alpha t})$, on peut utiliser

$$\hat{z}'_k \simeq \hat{z}_{\tilde{k}} \text{ avec } \tilde{k} = k + \lfloor \frac{(E_j - E_i)T}{2\pi\hbar} \rfloor. \quad (10.9)$$

où $\lfloor x \rfloor$ désigne l'entier le plus proche de x . Nous n'allons pas utiliser cela mais une propriété plus intéressante car exacte. Si α a pour partie imaginaire un multiple de la fréquence fondamentale de la transformation de Fourier $\omega_0 = 2\pi/T$, soit

$$\alpha = -i(n_c - n_l)\omega_0, \quad n_c \in \mathbb{Z}, \quad n_l \in \mathbb{Z}, \quad (10.10)$$

alors

$$\hat{z}'_k = \hat{z}_{\tilde{k}} \text{ avec } \tilde{k} = k + n_c - n_l. \quad (10.11)$$

Dans le cas où $\tilde{k} \notin [0, N_F - 1]$, N_F étant le nombre de fonctions de Fourier, alors en vertu des propriétés de périodicité des FFT ($\hat{z}_{k+N_F} = \hat{z}_k$) il suffit d'additionner ou de soustraire à l'indice \tilde{k} en question un certain nombre de fois N_F pour retomber dans l'intervalle.

De façon à se placer dans ces conditions, nous allons donc travailler en représentation intermédiaire par rapport à une diagonale réelle la plus proche possible de la partie réelle de la diagonale E_i du hamiltonien moléculaire H_0 mais ne contenant que de parfaits multiples de la fréquence fondamentale $\hbar\omega_0 = \hbar 2\pi/T$. Ainsi un simple décalage d'indices lors des appels aux tableaux contenant les FFT suffira, sans besoin de calcul supplémentaire par rapport au cas sans représentation intermédiaire. Nous déterminons pour chaque valeur diagonale E_i l'entier n_i tel que $\text{Re}(E_i) - n_i\hbar\omega_0$ soit le plus petit possible :

$$n_i = \lfloor \frac{\text{Re}(E_i)}{\hbar\omega_0} \rfloor \quad (10.12)$$

et nous enregistrons un tableau contenant les n_i et un autre contenant les restes $\text{Re}(E_i) - n_i\hbar\omega_0$. Nous appliquons ensuite CATM au hamiltonien transformé

$$\begin{aligned} \tilde{\tilde{H}}_{ij}(t) &= W_{ij}(t) \times \exp(-i(n_j - n_i)\omega_0 t) \\ \tilde{\tilde{H}}_{jj}(t) &= \text{Re}(E_j) - n_j\hbar\omega_0 + i\text{Im}(E_j), \end{aligned} \quad (10.13)$$

avec toujours

$$W_{ij}(t) = \mu_{ij}E(t), \quad (10.14)$$

et après l'intégration temporelle par CATM donnant $\tilde{\tilde{\Psi}}(t)$ nous calculons la fonction d'onde comme

$$\langle j|\Psi(t)\rangle = \langle j|\tilde{\tilde{\Psi}}(t)\rangle \times \exp(-in_j\omega_0 t). \quad (10.15)$$

10.3.2 Résultats

Toujours sur le même exemple de H_2^+ soumis à une impulsion de 254 u.a., nous travaillons avec une amplitude de $E_0 = 0.3$ et effectuons trois calculs : le premier en 1 pas sans représentation intermédiaire, le second en 1 pas avec représentation intermédiaire telle qu'expliquée dans le paragraphe ci-dessus, et le troisième en 2 pas avec toujours la représentation intermédiaire. L'amplitude du potentiel absorbant est fixée à 0.3 pour les calculs en 1 pas, à 0.2 pour le calcul en 2 pas.

Les probabilités finales obtenues sont consignées dans le tableau 10.4. Celui-ci montre des résultats cohérents et stables, avec toujours cette faible dissociation et de faibles transitions inélastiques vers les premiers états liés. Les remarques apportées précédemment à propos du rayon de convergence et du nombre d'itérations requis restent valables avec un avantage marqué pour la version utilisant la représentation intermédiaire. Les temps de calcul sont du même ordre, la légère différence observée vient du fait qu'une opération supplémentaire de décalage d'indices dans les tableaux contenant les FFT est nécessaire dans le cas de la représentation intermédiaire.

Une attention particulière est apportée à la transition entre les deux pas pour le troisième calcul. Ainsi le tableau 10.5 montre l'efficacité de la reproduction de la fonction d'onde, obtenue à la fin du premier pas, au début du second pas, avec bien sûr de légères erreurs dues à l'amplitude tout juste suffisante du potentiel absorbant. Les erreurs sur la phase sont plus grandes que sur les modules.

Calcul	$P_{\text{diss finale}}$	$P(0\rangle)$	$P(1\rangle)$	$P(2\rangle)$	$P(3\rangle)$	temps CPU
(1)	5.9703315×10^{-2}	0.924439892	8.532248×10^{-3}	3.747875×10^{-3}	1.743831×10^{-3}	9.4s
(2)	5.9703317×10^{-2}	0.924439898	8.532245×10^{-3}	3.747873×10^{-3}	1.743830×10^{-3}	12.3s
(3)	5.9917834×10^{-2}	0.924318269	8.508870×10^{-3}	3.728002×10^{-3}	1.727718×10^{-3}	

TABLE 10.4 – Comparaison des probabilités de transition et de dissociation finales dans les différentes conditions de calcul : (1) Sans représentation intermédiaire en 1 seul pas ; (2) Avec représentation intermédiaire par rapport à des multiples de la fréquence fondamentale [éq. (10.13)] en 1 seul pas ; (3) avec représentation intermédiaire [éq. (10.13)] et en deux pas.

j=	0	1	2	3
$ \chi_j = \langle j \psi(T_0/2) \rangle $	0.975723	4.40431×10^{-2}	3.09674×10^{-2}	2.34731×10^{-2}
$ \chi_j _{\text{début pas 2}} - \chi_j _{\text{fin pas 1}}$	1.11×10^{-16}	-3.68×10^{-6}	-1.29×10^{-6}	-4.28×10^{-8}
$\arg(\chi_j) = \arg(\langle j \psi(T_0/2) \rangle)$ (rad)	-7.55432×10^{-2}	2.33044	0.201754	1.49495
$\arg(\chi_j)_{\text{début pas 2}} - \arg(\chi_j)_{\text{fin pas 1}}$	-1.39×10^{-17}	4.96×10^{-3}	-1.56×10^{-3}	2.49×10^{-3}

TABLE 10.5 – Modules et phases des composantes de la fonction d'onde à la fin du premier pas pour un calcul en 2 pas avec représentation intermédiaire [éq. (10.13)] et différences entre les valeurs obtenues en fin du premier pas et les valeurs obtenues en début du deuxième pas.

Chapitre 11

Périodisation d'un hamiltonien non nul aux frontières du domaine

11.1 Algorithme

La représentation intermédiaire a pour effet d'annuler une bonne partie des termes de la diagonale du hamiltonien $\langle j|H(t)|j\rangle$ sur toute la durée d'interaction. Cela apporte une solution au problème d'incompatibilité entre la description sur une base finie de Fourier de la dépendance temporelle (cf. appendice B) et la nécessité d'utiliser des fonctions discontinues de Heaviside pour « allumer » brusquement certains termes du potentiel absorbant complexe inhérent à la méthode CATM. La représentation intermédiaire combinée à CATM assure par ailleurs une meilleure convergence et permet d'obtenir des résultats numériques précis. Cependant, d'autres discontinuités temporelles peuvent apparaître hors de la diagonale, en particulier lors de calculs en plusieurs pas utilisant la procédure expliquée dans le chapitre 9. Considérons donc maintenant le cas dans lequel nous avons, pour $i \neq j$, au moins l'une des conditions suivantes de remplies :

$$\langle i|H(t = T_0)|j\rangle \neq \langle i|H(t = 0)|j\rangle, \quad (11.1a)$$

$$\langle i|H(t = T_0)|j\rangle \neq 0, \quad (11.1b)$$

$$\langle i|H(t = 0)|j\rangle \neq 0. \quad (11.1c)$$

La périodisation du hamiltonien doit donc être réintroduite pendant l'intervalle additionnel. Le terme « périodisation » est ici entendu au sens de « rendre périodique et continu ».

L'intervalle artificiel additionnel $[T_0, T]$ est alors subdivisé en trois parties :

- Partie A, intervalle $[T_0, T_A]$: la matrice hamiltonienne est ramenée par continuité des valeurs $\langle i|H(t = T_0)|j\rangle$ à zéro ;
- Partie B, intervalle $[T_A, T_B]$: l'opérateur absorbant de l'algorithme CATM agit pour contraindre le vecteur propre de Floquet à rejoindre les conditions initiales souhaitées ;
- Partie C, intervalle $[T_B, T]$: la matrice hamiltonienne passe de zéro à la valeur initiale $\langle i|H(t = 0)|j\rangle$.

Concernant la partie A consacrée à l'extinction, la procédure est simple. Prenons l'exemple de la dépendance temporelle correspondant au hamiltonien dipolaire électrique du type $\mu \cdot E(t)$, avec $E(t) = E_0(t) \sin(\omega t)$. Alors sur cet intervalle le hamiltonien est prolongé par une dépendance temporelle du type

$$E_0(t) \sin(\omega t) \times f(t) \quad (11.2)$$

où f est une fonction passant de 1 à zéro de pente nulle en $t = T_0$, par exemple

$$f(t) = \operatorname{sinc}^2 \left(\frac{\pi(t - T_0)}{T_A - T_0} \right). \quad (11.3)$$

La partie B consacrée à l'absorption du vecteur propre, jusqu'à remplir la condition de fonctionnement de CATM, peut utiliser la définition précédemment adoptée pour le potentiel absorbant [éq. (9.34)]. De plus, grâce à la remise à zéro du hamiltonien dans la partie A, il n'est pas nécessaire d'introduire brusquement les termes correctifs proportionnels à $(E_j - E_l)$ dans la colonne $n^{\circ}l$. L'opérateur absorbant ne fait intervenir qu'une fonction complexe du temps commençant à zéro et terminant à zéro à la fin de la partie B de l'intervalle additionnel.

La partie C doit permettre aux éléments du hamiltonien de recouvrer en fin d'intervalle leur valeur initiale. Cette opération n'est pas aussi évidente que l'opération de remise à zéro, car ici elle doit s'effectuer sans perturbation sur le vecteur propre de Floquet obtenu en fin de partie B. Autrement dit, la fonction d'onde obtenue en fin de partie C doit rester proportionnelle à celle obtenue en fin de partie B, alors même que les éléments du hamiltonien sont en train de varier artificiellement pour recouvrer leur valeur initiale. Nous utilisons les propriétés qui suivent. Si le hamiltonien $H(t)$ commute avec lui-même à des instants différents, alors l'opérateur d'évolution $U_H(t, T_B)$ associé à l'équation de Schrödinger se réduit à une simple exponentielle

$$U_H(t, T_B) = \exp \left(\frac{1}{i\hbar} \int_{T_B}^t H(t') dt' \right). \quad (11.4)$$

si de plus l'intégrale de l'argument de l'exponentielle s'annule lorsque $t = T$, alors la fonction d'onde obtenue en $t = T_B$ (à la fin de la partie B, juste après l'intervention du potentiel absorbant de CATM) est exactement reproduite en $t = T$ (qui correspond à $t = 0$ par périodicité). Ces deux propriétés sont vérifiées si la matrice hamiltonienne est « allumée » sur l'intervalle $[T_B, T]$ selon l'équation

$$H(t) = H(t = 0) \times g(t), \quad (11.5)$$

avec g une fonction telle que

$$\int_{T_B}^T g(t) dt = 0. \quad (11.6)$$

En effet, dans ces conditions le hamiltonien commute comme demandé,

$$[H(t'), H(t'')] = g(t')g(t'')[H(0), H(0)] = 0, \quad (11.7)$$

et le propagateur de T_B à T se réduit à l'unité.

La fonction g peut par exemple être définie sur $[T_B, T]$ par deux morceaux de sinus au carré. En définissant une borne intermédiaire T_m , et sachant que $\int_0^\pi A \sin^2(\alpha t) dt = \frac{A\pi}{2\alpha}$, il est possible d'utiliser

$$g(t) = -\frac{T - T_m}{T_m - T_B} \sin^2 \left(\pi \frac{t - T_B}{T_m - T_B} \right), \quad t \in [T_B, T_m], \quad (11.8a)$$

$$g(t) = \sin^2 \left(\frac{\pi}{2} \frac{t - T}{T - T_m} \right), \quad t \in [T_m, T] \quad (11.8b)$$

La fig. 11.1 représente l'allure possible de la fonction g multiplicative de la matrice hamiltonienne.

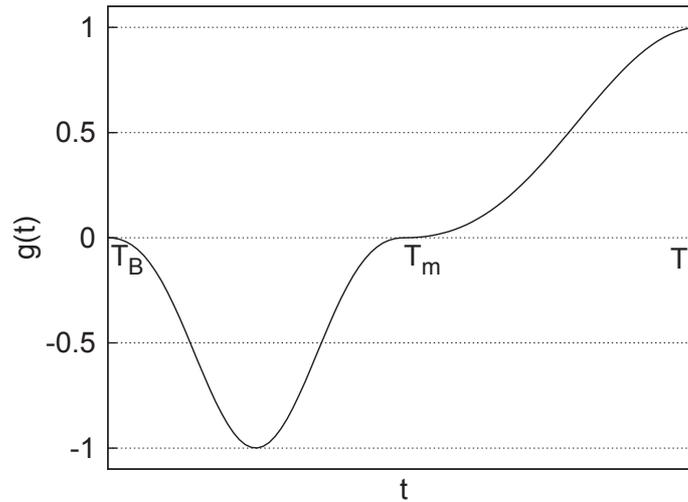


FIGURE 11.1 – Fonction g d'intégrale nulle utilisée pour revenir continuellement en fin d'intervalle à la valeur initiale du hamiltonien, cf. éq. (11.8).

11.2 Vérification numérique de principe sur un système à trois niveaux

En guise de test, nous considérons l'exemple modèle d'une matrice hamiltonienne de dimension 3 et ceci dans le cas le plus général possible. L'état initial est défini comme une superposition d'états de la base,

$$|\Psi(0)\rangle = \sqrt{0.82} |1\rangle + \sqrt{0.16} |2\rangle + \sqrt{0.02} |3\rangle, \quad (11.9)$$

et le hamiltonien est choisi non nul aux bords de l'intervalle d'intégration $[0, T_0]$. L'exemple choisi ici est le hamiltonien d'un système à trois niveaux dans l'approximation des ondes tournantes qui prend la forme

$$H(t) = \begin{pmatrix} 0 & \Omega_p & 0 \\ \Omega_p & \Delta_0 & \Omega_s \\ 0 & \Omega_s & \Delta_1 \end{pmatrix} \quad (11.10)$$

Cet exemple est semblable à celui défini dans le paragraphe 6.1. Une courte explication sur l'approximation RWA est donnée dans le paragraphe 2.1. Ω_p et Ω_s sont respectivement proportionnels aux enveloppes de deux champs laser quasi-accordés avec la transition $1 \rightarrow 2$ et $2 \rightarrow 3$ (désaccords Δ_0 et Δ_1). Les différents paramètres de la matrice sont définis comme suit, sur l'intervalle $[0, 1.5]$:

$$\Omega_p(t) = 20 \sin\left(\pi \frac{t+0.5}{1.5}\right)^2 \quad (11.11a)$$

$$\Omega_s(t) = 20 \sin\left(\pi \frac{t-0.5}{1.5}\right)^2 \quad (11.11b)$$

$$\Delta_0(t) = 10 \cos\left(\pi \frac{t}{1.5}\right) \quad (11.11c)$$

$$\Delta_1(t) = 5 \quad (11.11d)$$

L'intervalle additionnel est $[1.5, 2.5]$. $1/6$ de cet intervalle est consacré à l'extinction du hamiltonien, $1/2$ est consacré à l'absorption par le potentiel complexe, $2/6$ sont consacrés au « réallu-

mage » du hamiltonien. Le potentiel absorbant prend la forme générale donnée par l'éq. (9.34) avec une fonction \sin^2 d'amplitude 100. Ces fonctions sont schématisées sur la fig. 11.2.

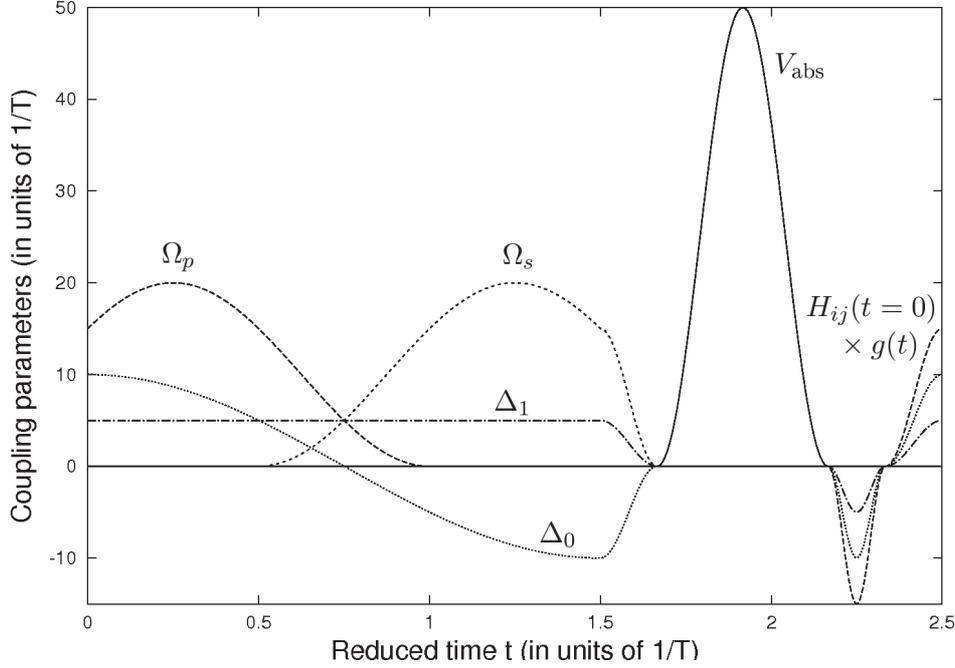


FIGURE 11.2 – La figure représente les paramètres du hamiltonien de l'éq. (11.11) : $\Omega_p(t)$, $\Omega_s(t)$, $\Delta_0(t)$, $\Delta_1(t)$, qui subissent une extinction progressive dans l'intervalle artificiel $[1.5, 2.5]$; la fonction absorbante V_{abs} utilisée pour recouvrer les conditions initiales (échelle 1/2); et enfin la fonction $g(t)$ d'intégrale nulle permettant de rétablir continuellement les valeurs initiales dans la matrice hamiltonienne.

Les dynamiques correspondant à cet exemple sont représentées sur la fig. 11.3, sur laquelle sont tracées les quantités $p_n(t) = |\langle n | \Psi(t) \rangle|^2$ et les phases $\beta_n(t) = \arg(\langle n | \Psi(t) \rangle)$. Les fig. 11.3(a) et 11.3(c) contiennent les résultats fournis par CATM tandis que les fig. 11.3(b) et 11.3(d) constituent des témoins obtenus par intégration progressive dans le temps en utilisant l'éq. (6.10). Pour confirmer le très bon accord entre ces différents calculs, voici quelques résultats numériques. Les probabilités initiales obtenues avec CATM sont

$$\begin{aligned} p_1(0) &= 0.819999941 \\ p_2(0) &= 0.160000156 \\ p_3(0) &= 0.019999903 \end{aligned}$$

soit une différence relative avec les probabilités initiales souhaitées de l'ordre de $\times 10^{-6}\%$, $10^{-5}\%$ et $10^{-4}\%$, respectivement. La dynamique est identique pour les deux propagateurs. Des échanges rapides entre les niveaux 1 et 2 se produisent, puis entre les niveaux 2 et 3 alors que la population du niveau 1 est stabilisée. Les phases sont assez agitées mais bien identiques dans les deux cas. De légères différences graphiques apparaissent au niveau des variations brusques de phase en raison de la non-coïncidence des points de discrétisation temporelle utilisés dans les deux schémas de

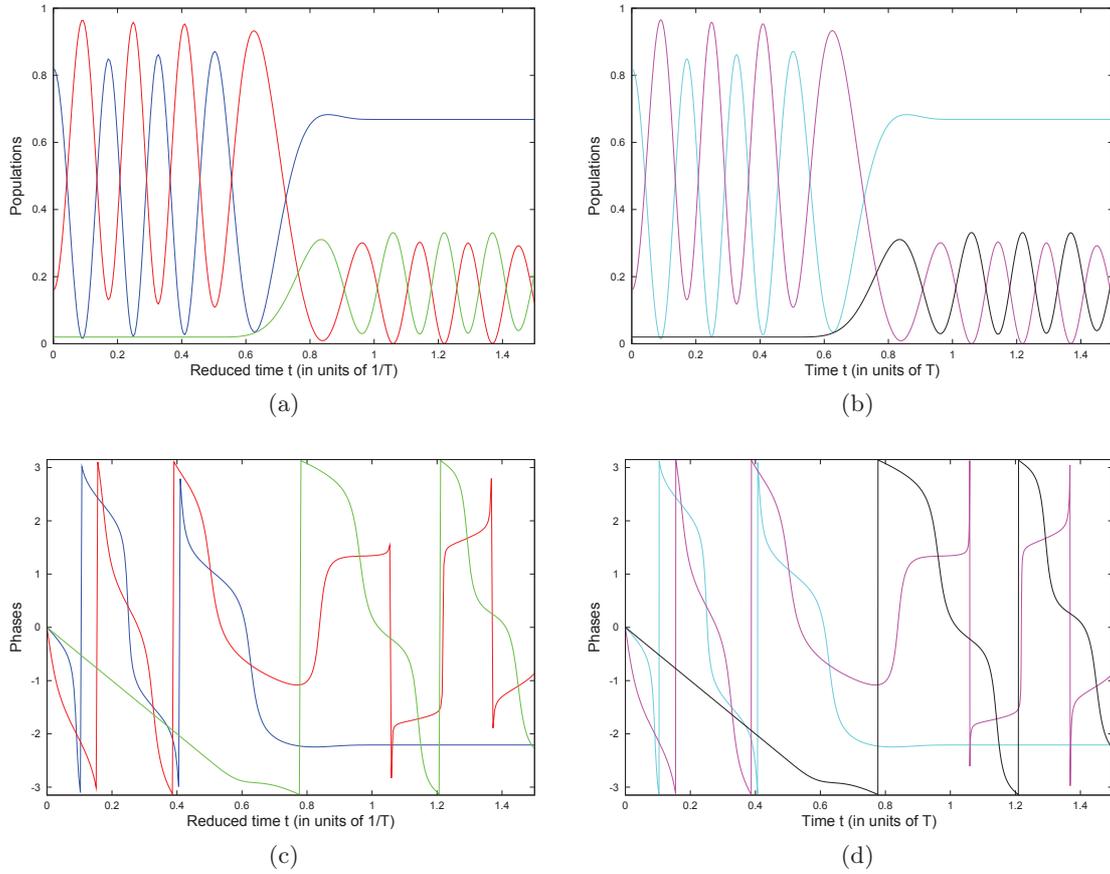


FIGURE 11.3 – Dynamique d’un système à trois niveaux soumis au hamiltonien de l’éq. (11.10) : (a) populations $p_1(t)$ (bleu), $p_2(t)$ (rouge), $p_3(t)$ (vert) obtenues avec CATM ; (b) $p_1(t)$ (cyan), $p_2(t)$ (magenta), $p_3(t)$ (noir) obtenues par un calcul propagatif exponentiel ; (c) phases $\beta_1(t)$ (bleu), $\beta_2(t)$ (rouge), $\beta_3(t)$ (vert) obtenues avec CATM ; (d) $\beta_1(t)$ (cyan), $\beta_2(t)$ (magenta), $\beta_3(t)$ (noir) obtenues avec un calcul propagatif exponentiel.

résolution. Les probabilités finales obtenues avec CATM valent

$$\begin{aligned} p_1(1.5) &= 0.668571 \\ p_2(1.5) &= 0.125638 \\ p_3(1.5) &= 0.205789 \end{aligned}$$

à comparer avec celles données par le calcul témoin,

$$\begin{aligned} p_1(1.5) &= 0.668595 \\ p_2(1.5) &= 0.123851 \\ p_3(1.5) &= 0.207553 \end{aligned}$$

soit une différence relative de l’ordre de $10^{-3}\%$, 1% et 0.8% , respectivement.

Dans le présent exemple qui intègre un processus rapide dans le temps, l’intervalle consacré aux conditions aux frontières est relativement important par rapport à l’intervalle total. Toutefois si l’on intégrait en un pas un processus beaucoup plus long, l’intervalle consacré aux conditions

aux frontières resterait le même et la durée relative de ce dernier par rapport à l'intervalle de temps total deviendrait alors négligeable.

Chapitre 12

Exemple de calculs en série sur H_2^+

Pour mieux se représenter le rôle de la fréquence et de l'intensité sur la dissociation de H_2^+ , nous avons réalisé une série de calculs avec CATM dans le cas d'une impulsion courte. Pour commencer, ceux-ci sont réalisés indépendamment les uns des autres. La solution d'essai fournie à CATM est à chaque fois l'état vibrationnel initial réparti de façon constante sur tout l'intervalle de temps à intégrer.

Nous choisissons l'état vibrationnel initial parmi les premiers niveaux $v=0,1,\dots$. L'impulsion est dessinée pour durer 12 périodes optiques en tout, dont 6 périodes avec une enveloppe constante, 3 périodes d'allumage gaussien et 3 périodes d'extinction gaussienne. Le choix de phase absolue est tel que le champ vaut 0 au milieu de l'impulsion. Le type d'impulsion considéré est représenté sur la fig. 12.1. Nous fixons le nombre de points dans la base de Fourier ainsi que le potentiel absorbant dépendant du temps de façon à ce que CATM converge bien vers la solution de l'équation de Schrödinger.

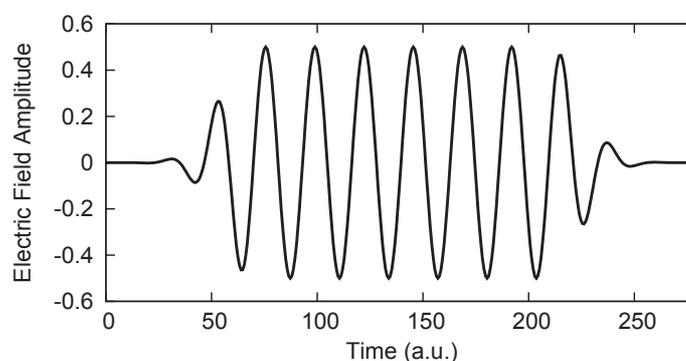


FIGURE 12.1 – Impulsion courte utilisée pour des calculs en série sur la photodissociation. La fréquence et l'amplitude sont variable, la durée est telle que l'impulsion dure 12 périodes optiques, $T_{total} = 12 \times 2\pi/\omega$.

Nous balayons les paramètres E (amplitude du champ) et ω . Lorsque l'on modifie ω , la durée de l'impulsion est automatiquement modifiée de telle façon qu'elle dure toujours au total douze périodes optiques ainsi que nous venons de l'indiquer. L'unité de E est telle que $E = 1$ correspond à une intensité de $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$. Une fréquence de 0.15 ua correspond à une longueur d'onde de 303 nm, une fréquence de 0.5 ua correspond à 91 nm, nous nous intéressons donc dans cet exemple à des rayonnements ultra-violets pour des intensités situées principalement entre 0 et $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ (cf. annexe E).

Nous intégrons l'équation de Schrödinger pour chaque impulsion. La fig. 12.2 montre un exemple de dynamique issue de l'état $v = 3$ à travers une série d'instantanés du paquet d'ondes obtenus avec le choix $\omega = 0.360$ ua et $E = 1.1$, cette valeur correspond à un maximum local pour la dissociation en fonction de l'amplitude. Le paquet d'ondes nucléaire correspondant à l'état électronique fondamental $^2\Sigma_g^+$ est en quelque sorte "recopié" sur l'état électronique antiliant $^2\Sigma_u^+$ avec l'apparition progressive d'un paquet d'ondes à quatre ventres sur celle-ci. La dynamique est ensuite assez agitée durant l'impulsion mais l'on remarque que le paquet d'ondes de la surface antiliante amorce un mouvement global vers les plus grandes distances internucléaires. Si l'on continuait l'affichage des instantanés après la fin de l'impulsion, cette partie du paquet d'onde se verrait entraînée vers la droite avec disparition progressive en raison de l'absorption artificielle due au modèle de potentiel optique utilisé dans le hamiltonien de la molécule libre. La fig. 12.3 représente d'autres instantanés d'un paquet d'ondes issue de l'état $v=3$ pour une impulsion avec $\omega = 0.360$ ua et $E = 1.47$, minimum local pour la dissociation en fonction de l'amplitude. Les couplages plus intenses créent un paquet d'ondes plus important sur l'état excité $^2\Sigma_u^+$ mais le ramènent aussi plus efficacement sur les états liés de la surface électronique liante $^2\Sigma_g^+$ avant la fin de l'impulsion, ce qui conduit en définitive à une probabilité de dissociation finale légèrement plus faible que pour $E = 1.1$.

L'ensemble de courbes de la fig. 12.4 représente la probabilité de dissociation finale en fonction de E et ω pour différents états vibrationnels initiaux. Les figures illustrent donc l'effet d'une impulsion telle que définie ci-dessus pour des nappes de paramètres de fréquence et d'intensité. La dissociation manifeste des structures continues avec des extrema locaux qui apparaissent sur la plupart des courbes : des vallées de faible dissociation alternent avec des pics qui maximisent la dissociation. Les vallées d'extrema se déplacent vers les basses fréquences et se resserrent à mesure que l'état vibrationnel initial devient plus énergétique. À une fréquence donnée, la dissociation augmente plus que linéairement avec l'amplitude du champ pour les faibles amplitudes. La pente diminue ensuite pour atteindre un maximum local et décroître localement pour de fortes amplitudes.

Tous les calculs ne convergent pas. Les principales difficultés rencontrées par CATM se situent dans le domaine des basses fréquences et fortes intensités. A partir de $v = 5$ la zone du maximum principal n'est plus très bien visible en raison de problèmes de convergence dans les conditions présentes de calcul. Pour étendre légèrement le rayon de convergence et explorer les zones non convergées directement, il est possible de réutiliser la solution obtenue pour un couple donné (E, ω) , situé dans la zone de convergence, en tant que fonction d'essai pour un calcul avec des valeurs légèrement différentes situées hors de la zone de convergence $(E + \delta E, \omega + \delta \omega)$. Cela permet en outre d'accélérer le calcul puisque l'on part alors d'une fonction d'essai plus proche du résultat.

La fig. 12.5 illustre ce procédé en représentant pour une fréquence fixée à $\omega = 0.360$ ua les variations de la dissociation finale en fonction de l'amplitude du champ. Cette courbe est obtenue par calculs successifs qui réutilisent le résultat du calcul précédent comme vecteur d'essai, avec un pas $\delta E = 0.005$. Le tableau 12.1 indique la façon dont se comporte le processus itératif de détermination du vecteur propre lorsqu'un résultat pour des paramètres proches est utilisé comme vecteur d'essai. La première ligne de chaque tableau indique en guise de témoin ce qu'il se passe lorsque le vecteur d'essai est la fonction d'onde initiale répartie de façon constante sur tout l'intervalle temporel soit $\Psi^{(0)}(t) = \Psi(t = 0), \forall t \in [0, T]$. Les fig. 12.6 et 12.7 illustrent ces mêmes résultats. Les calculs sont réalisés à des fréquences proches de 0.29587 ua et à des amplitudes proches de $E = 0.5$ (même unités que précédemment). L'état initial est l'état fondamental.

L'effort de calcul nécessaire pour atteindre une convergence à $\|(H - E)\lambda\| < 10^{-12}$ diminue

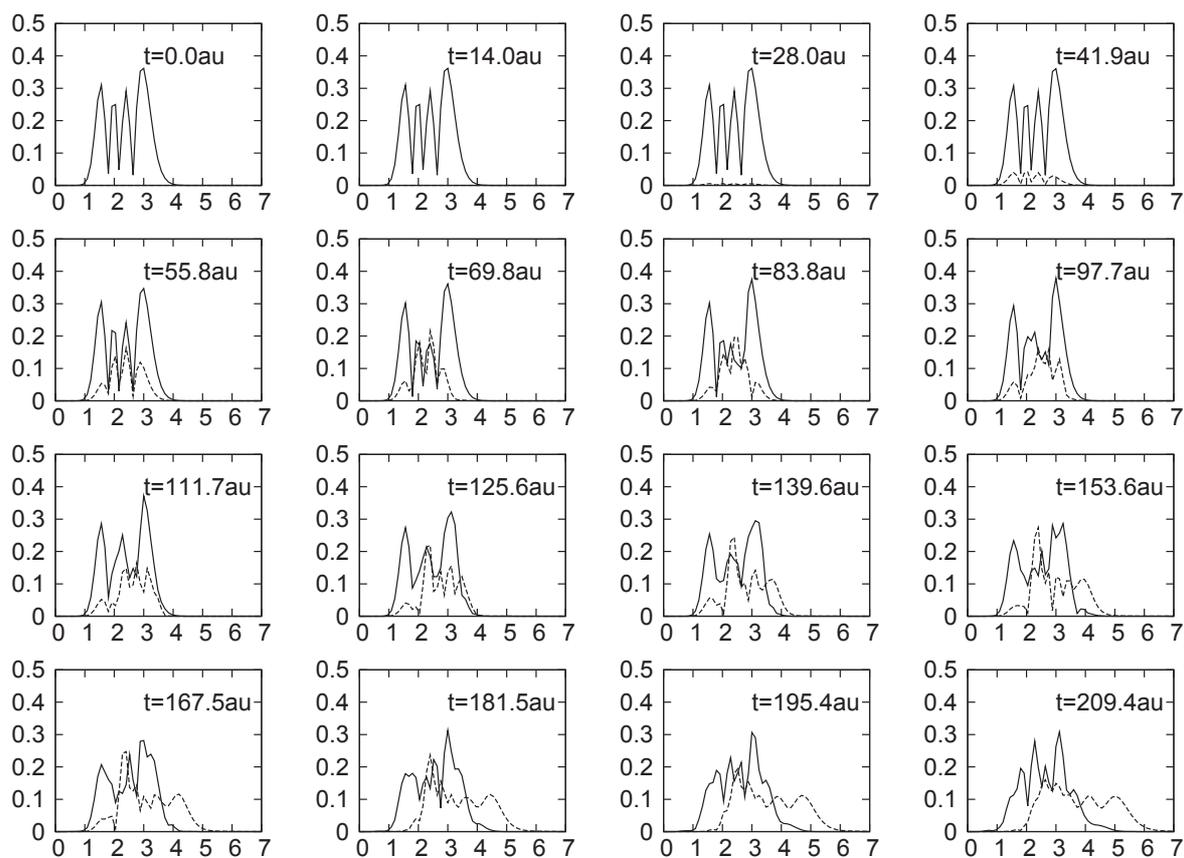
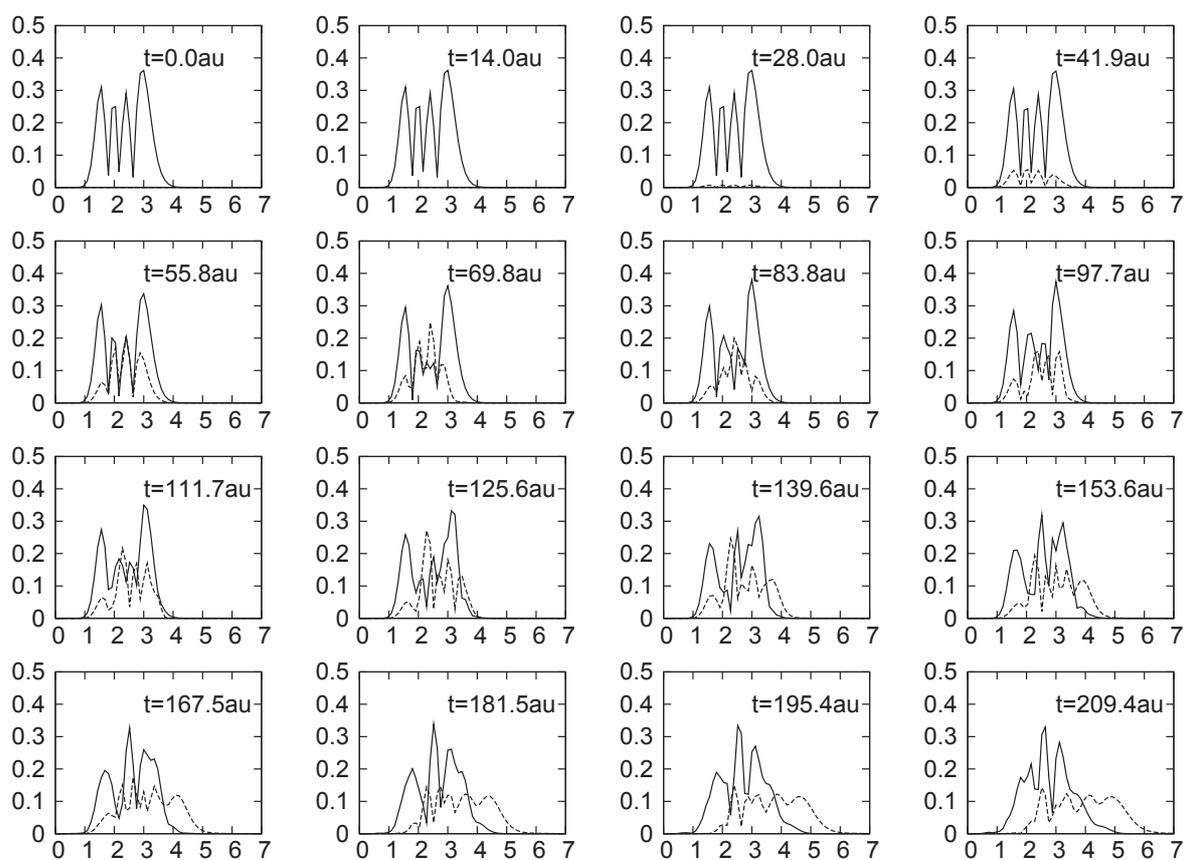


FIGURE 12.2 – Instantanés de la valeur absolue des paquets d’ondes nucléaires sur les surfaces électroniques fondamentale ${}^2\Sigma_g^+$ (ligne continue) et excitée ${}^2\Sigma_u^+$ (ligne pointillée), pour $\omega = 0.360\text{ua}$ et $E = 1.1$. $E = 1$ correspond à une intensité de 10^{14} W.cm^{-2} .

FIGURE 12.3 – Même chose que sur la fig. 12.2 mais pour $E = 1.47$.

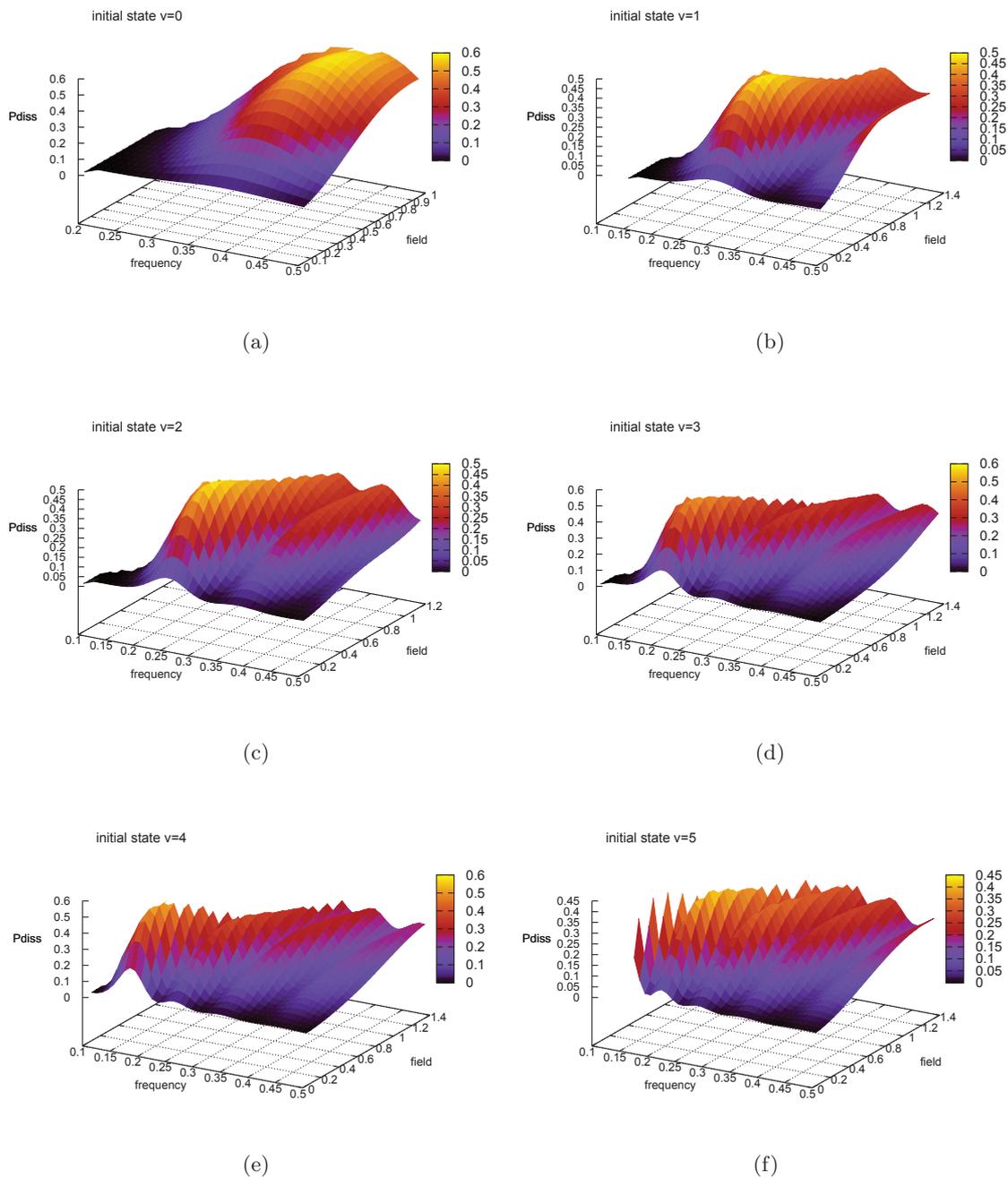


FIGURE 12.4 – Probabilité de dissociation finale en fonction de la fréquence et de l'amplitude du champ, partant de l'état initial : (a) $v=0$; (b) $v=1$; (c) $v=2$; (d) $v=3$; (e) $v=4$; (f) $v=5$.

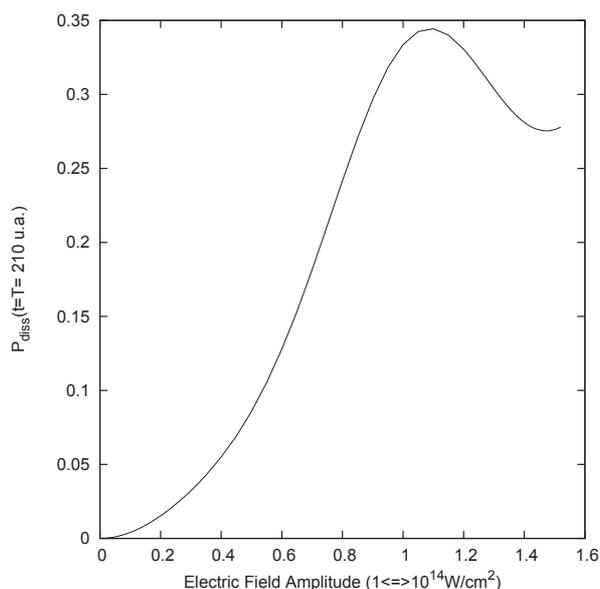


FIGURE 12.5 – Probabilité de dissociation finale en fonction de E pour $\omega = 0.360 \text{ua}$. Calcul en boucle sur l’amplitude.

logiquement à mesure que le pas δE ou $\delta \omega$ est plus faible entre deux calculs successifs. Dans le cadre de calculs sur une nappe de valeurs pour les paramètres du champ, si l’on passe d’un pas valant $\delta E = 0.1$ à un pas valant $\delta E = 0.01$, alors le nombre de propagations est multiplié par 10. Avec une méthode de propagation pas à pas il n’y a pas de possibilité de réutiliser un résultat donc l’effort de calcul est multiplié par 10. En revanche avec CATM, dans l’exemple présent l’effort de calcul n’est multiplié « que » par 7.67 ($\simeq 10 \times \frac{23}{30}$). Cet avantage reste très mesuré. Nous remarquons une saturation assez rapide de l’effet lorsque le pas sur E ou ω devient trop faible : le nombre d’itérations nécessaires ne continue pas de diminuer indéfiniment. D’un autre côté, le comportement pour des grands pas est tel que si δE ou $\delta \omega$ est trop grand, alors l’effort de calcul devient plus important en réutilisant un résultat voisin qu’en utilisant le vecteur d’essai grossier correspondant à l’état initial reproduit de façon constante sur tout l’intervalle temporel.

Donnée sur le vecteur d'essai	Nombre d'itérations jusqu'à convergence	Temps de calcul (s)
$\Psi(0) \otimes t_i$	30	15.3
Solution pour un champ proche à $\delta E =$		
0.2	37	18.5
0.1	31	15.8
0.05	28	14.3
0.01	23	11.7
0.005	22	11.2
0.001	21	10.7
Solution pour un champ proche à $\delta\omega =$		
0.01	44	22
0.005	39	19.4
0.001	31	15.8
0.0005	29	14.7
0.0001	24	12.3
0.00005	22	11.4

TABLE 12.1 – Effort de calcul jusqu'à atteindre une convergence de 10^{-12} en fonction du vecteur d'essai utilisé. Le vecteur d'essai est soit la fonction d'onde initiale reproduite sur tout l'intervalle temporel de façon constante, soit une solution obtenue lors d'un calcul pour un champ dont l'amplitude est voisine à δE près, ou dont la fréquence est voisine à $\delta\omega$ près.

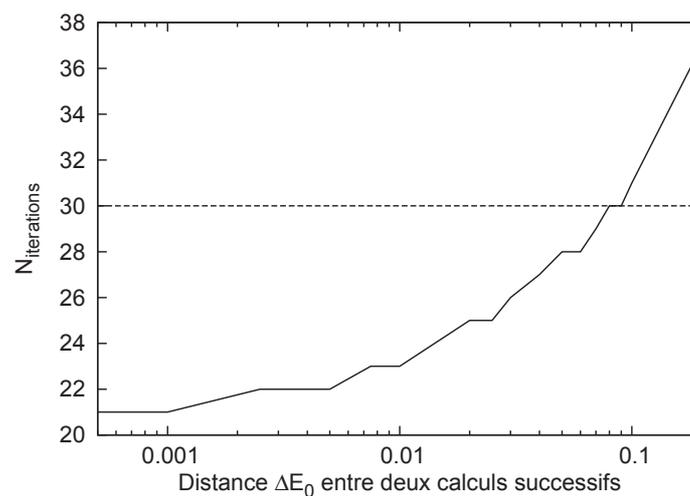


FIGURE 12.6 – Nombre d'itérations nécessaires pour atteindre une convergence à 10^{-12} , en fonction de l'écart sur l'amplitude du champ δE par rapport au calcul dont on utilise la solution comme vecteur d'essai.

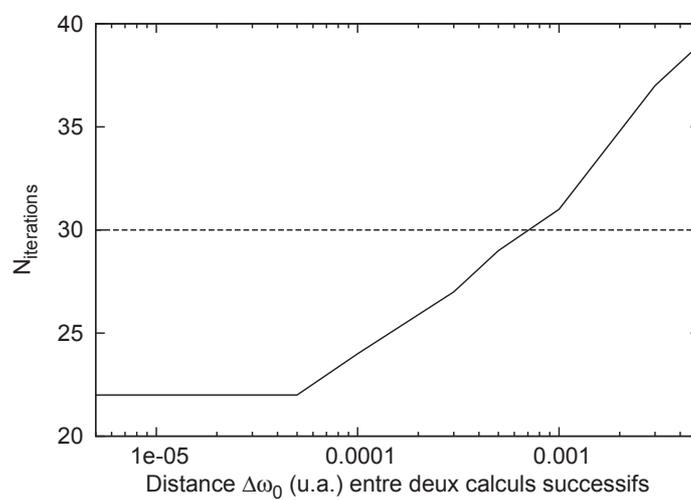


FIGURE 12.7 – Nombre d’itérations nécessaires pour atteindre une convergence à 10^{-12} , en fonction de l’écart sur la fréquence angulaire $\delta\omega$ par rapport au calcul dont on utilise la solution comme vecteur d’essai.

Troisième partie

Étude de dynamiques adiabatiques avec des hamiltoniens non hermitiens

Chapitre 13

Sur le suivi des populations adiabatiques pour les systèmes quantiques non hermitiens

Les deux chapitres qui suivent contiennent des arguments plus formels relatifs au formalisme adiabatique non hermitien. De façon indirecte, lors de l’extension des calculs effectués sur le système à deux dimensions dans l’approximation des ondes tournantes (chapitre 6) à des cas non-hermitiens, plusieurs questions se sont posées. Une réflexion a été amorcée à propos du rôle des phases géométriques dans la définition de “populations” pour l’étude du suivi adiabatique. Nous présentons ce travail dans le présent chapitre [98]. Dans le chapitre 14, nous remarquons que le facteur de phase géométrique prend deux formes différentes selon le projecteur (spectral ou orthogonal) utilisé pour le faire apparaître. Nous analysons cette incohérence qui n’est qu’apparente. Enfin le dernier chapitre revient au modèle du hamiltonien dipolaire pour H_2^+ et Na_2 , avec l’application de CATM à des dynamiques autour de points exceptionnels pour le hamiltonien de Floquet adiabatique. Ces dynamiques sont envisagées comme des schémas de contrôle pour l’inversion de la probabilité d’occupation de deux niveaux vibrationnels.

13.1 Rappel du théorème adiabatique usuel et notations

L’approximation adiabatique (dans le sens usuel) est un outil très commun pour l’étude des systèmes dynamiques quantiques [120]. Soit $s = t/T$ le temps réduit (T étant la durée totale qui est supposée très grande). Soit $|a, x(s)\rangle$ le vecteur propre instantané d’un hamiltonien auto-adjoint $H(x(s))$, associé à une valeur propre non dégénérée E_a , c’est-à-dire

$$H(x(s))|a, x(s)\rangle = E_a|a, x(s)\rangle. \quad (13.1)$$

H dépend du temps réduit s à travers certains paramètres classiques x . Partant d’un état initial $\psi(0) = |a, x(0)\rangle$, le vecteur d’état évolue selon l’équation de Schrödinger dépendante du temps

$$\frac{i\hbar}{T} \frac{\partial \psi(sT)}{\partial s} = H(x(s))\psi(sT). \quad (13.2)$$

Le théorème adiabatique standard [120, 132] indique que le système suit continuellement le même état propre $|a, x(s)\rangle$ si le hamiltonien est lentement modifié au cours du temps. Autrement dit on aura :

$$\psi(sT) = c_a(s)|a, x(s)\rangle + \sum_{b \neq a} c_b(s)|b, x(s)\rangle \quad (13.3)$$

avec

$$\forall b \neq a, \left| \frac{c_b}{c_a} \right| \ll 1, \quad (13.4)$$

$|c_a(s)|^2$ étant nommé “population” de l’état a , si le critère adiabatique qui suit est satisfait :

$$\forall b \neq a, \quad \left| \langle b, x(s) | \frac{1}{T} \frac{d}{ds} | a, x(s) \rangle \right| = \left| \frac{\langle b, x(s) | \frac{1}{T} \frac{dH}{ds} | a, x(s) \rangle}{E_a(x(s)) - E_b(x(s))} \right| \ll \min_{s \in [0,1]} |E_a(x(s)) - E_b(x(s))| \quad (13.5)$$

ce qui requiert la condition de gap suivante : $\exists g > 0, \forall s \quad |E_a(x(s)) - E_b(x(s))| > g$, ainsi que des variations lentes du hamiltonien $H(x(s))$. On aboutit alors à la fonction d’onde

$$\psi(sT) \simeq e^{-i\hbar^{-1}T \int_0^s E_a(x(s')) ds'} e^{-\int_0^s A(x(s')) ds'} |a, x(s)\rangle, \quad (13.6)$$

où $-i\hbar^{-1}T \int_0^s E_a(x(s)) ds$ est la phase dynamique et $-\int_0^s A(x(s)) ds$ la phase géométrique. Le générateur de phase géométrique est défini ainsi¹ :

$$A(x) = \langle a, x | d | a, x \rangle \Rightarrow A(x(s)) ds = \langle a, x(s) | \frac{d}{ds} | a, x(s) \rangle ds. \quad (13.7)$$

Les travaux sur l’adiabaticité et les phases géométriques ont été progressivement étendus aux systèmes dissipatifs représentés par des hamiltoniens non-auto-adjoints décrivant les phénomènes de résonance [125, 113, 180, 179, 44]. Ce chapitre concerne donc les matrices non-hermitiennes. De telles matrices peuvent être vues comme des hamiltoniens effectifs associés à des problèmes de résonance. De petites matrices non-auto-adjointes ont aussi été utilisées comme hamiltoniens pour décrire certains phénomènes de photoionisation, modélisés par des états liés couplés à des continua sans structure (ces états sont alors vus comme des résonances) [93, 112, 62]. Enfin il faut noter que le formalisme de ce chapitre pourrait être utilisé pour traiter les systèmes quantiques ouverts [160, 188] qui sont communément décrits par une équation de Lindblad

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = L(\rho)$$

où ρ est une matrice densité (matrice auto-adjointe, positive et sans trace) et où le Lindbladien L est un “superopérateur” (ici nous écrivons délibérément le facteur i). Pour un espace de Hilbert de dimension finie, $\dim \mathcal{H} = n$, l’espace des matrices densité s’identifie à un espace de Hilbert à n^2 dimensions \mathcal{L} (habituellement appelé espace de Liouville). Dans l’espace de Liouville, l’équation de Lindblad prend la forme d’une équation de Schrödinger usuelle. Si le Lindbladien se réduit à un commutateur avec un hamiltonien auto-adjoint, c’est-à-dire $L(\rho) = [H, \rho]$ alors L est un opérateur auto-adjoint de l’espace de Liouville \mathcal{L} . Cependant, en général le Lindbladien s’écrit plutôt $L(\rho) = [H, \rho] - \frac{i}{2} \sum_k (\{\Gamma_k^\dagger \Gamma_k, \rho\} + 2\Gamma_k \rho \Gamma_k^\dagger)$ (pour une dynamique Markovienne), où les opérateurs Γ_k modélisent les différents processus de décohérence ($\{.,.\}$ étant l’anticommutateur). Dans ces conditions, L est un opérateur non auto-adjoint dans \mathcal{L} . Les valeurs propres non-réelles

1. Précisons que les notations dans cette dernière équation sont abusives. Il ne s’agit pas exactement du même A à gauche de l’implication (notation générique différentielle) et à droite de celle-ci (expression du générateur de phase le long du chemin paramétré donné $s \mapsto x(s)$ en vue de réaliser son intégration sur s). Nous utilisons par la suite l’une ou l’autre de ces deux notations en fonction du contexte.

de L sont associées à la décohérence. Le présent travail peut s'appliquer à un tel système, mais pour fixer les idées nous utiliserons le terme "hamiltonien" même si cela peut représenter un Lindbladien dans l'espace de Liouville. Les réf. [159, 160] contiennent de plus amples explications sur la signification de l'approximation adiabatique et des phases géométriques dans les systèmes quantiques ouverts.

Pour des hamiltoniens non auto-adjoints, le théorème adiabatique [133, 82] inclut un critère sur le taux de dissipation du système quantique étudié (c'est-à-dire sur la partie imaginaire de la valeur propre instantanée considérée). Naïvement, nous pourrions imaginer que l'approximation adiabatique pour les systèmes quantiques dissipatifs devrait prendre la forme $\psi(sT) = \sum_b c_b(s)|b, x(s)\rangle$ avec $\forall b \neq a, \left| \frac{c_b}{c_a} \right| \ll 1$. Le paragraphe qui suit montre que cette approximation pose problème, car les "populations" $|c_b|^2$ ne sont pas bien définies. Une meilleure définition des populations instantanées est donc proposée dans la partie 13.2. Cette définition est équivalente à la condition de normalisation utilisant le c-produit (ou produit biorthogonal, décrit dans la réf. [125]) dans le cas d'un hamiltonien non-hermitien symétrique et reste valable même dans le cas non symétrique. Un exemple de système à deux niveaux dissipatif illustre ensuite le propos dans le paragraphe 13.3, avec une application à une interversion adiabatique d'état ("flip") générée par le suivi d'une boucle autour d'un point exceptionnel dans l'espace des paramètres.

13.2 Rôle des phases géométriques dans la définition des coefficients d'occupation des états propres instantanés (multiples adiabatiques)

Pour simplifier, nous considérons un hamiltonien non auto-adjoint $H(x)$ de rang 2 (la discussion peut être généralisée aux cas de plus grandes dimensions). Nous travaillons avec une base biorthogonale et nous utilisons le produit scalaire standard. Soient $\{E_1(x), E_2(x)\}$ les deux valeurs propres instantanées de $H(x)$ (supposé diagonalisable) et $\{|1, x\rangle, |2, x\rangle\}$ les deux vecteurs propres associés, et soient $\{|1^*, x\rangle, |2^*, x\rangle\}$ les deux vecteurs propres de H^\dagger constituant avec les précédents une base biorthogonale, c'est-à-dire :

$$H(x)|a, x\rangle = E_a(x)|a, x\rangle, \quad (13.8)$$

$$H(x)^\dagger|a^*, x\rangle = \overline{E_a(x)}|a^*, x\rangle, \quad (13.9)$$

$$\langle a^*, x|b, x\rangle = \delta_{ab} \quad (13.10)$$

(la barre dénote l'opération de conjugaison complexe). On peut noter que dans certains cas symétriques (lorsque $H^t = H$) le vecteur $\{|a, x\rangle\}$ et le vecteur $\{|a^*, x\rangle\}$ sont reliés par une simple règle de conjugaison complexe (certains auteurs qualifient alors le produit biorthogonal de c-produit [55, 125]).

Soit

$$A(x) = \begin{pmatrix} \langle 1^*, x|d|1, x\rangle & \langle 1^*, x|d|2, x\rangle \\ \langle 2^*, x|d|1, x\rangle & \langle 2^*, x|d|2, x\rangle \end{pmatrix} \quad (13.11)$$

la matrice du générateur des phases géométriques et des couplages non-adiabatiques. Soit

$$\psi(t) = U(t, 0)|1, x(s=0)\rangle \quad (13.12)$$

la fonction d'onde pour une évolution $s \mapsto x(s)$ ($U(t, 0)$ étant l'opérateur d'évolution). Comme dans le cas des systèmes conservatifs, nous pourrions écrire

$$\psi(sT) = c_1(s)|1, x(s)\rangle + c_2(s)|2, x(s)\rangle, \quad (13.13)$$

$|c_1(s)|^2$ étant appelé la population de l'état 1 et $|c_2(s)|^2$ la population de l'état 2 ; l'approximation adiabatique correspond au cas dans lequel $|c_2|^2$ est négligeable. Cependant une telle définition présente un inconvénient important. Contrairement au cas conservatif, dans lequel nous choisissons une base orthonormale pour représenter la dynamique, ici la convention de normalisation de la base biorthogonale est arbitraire. En effet, si $(\{|1, x\rangle, |2, x\rangle\}, \{|1^*, x\rangle, |2^*, x\rangle\})$ constitue un système de vecteurs biorthogonaux, il en est de même pour $(\{\widetilde{|1, x\rangle}, \widetilde{|2, x\rangle}\}, \{\widetilde{|1^*, x\rangle}, \widetilde{|2^*, x\rangle}\})$ avec

$$\widetilde{|a, x\rangle} = \lambda_a(x)|a, x\rangle \quad (13.14)$$

$$\widetilde{|a^*, x\rangle} = (\lambda_a(x))^{-1}|a^*, x\rangle \quad (13.15)$$

pour n'importe quelle fonction $\lambda_a(x) \in \mathbb{C}^*$. Rien ne nous empêche alors d'écrire

$$\psi(sT) = \tilde{c}_1(s)\widetilde{|1, x(s)\rangle} + \tilde{c}_2(s)\widetilde{|2, x(s)\rangle} \quad (13.16)$$

avec

$$\tilde{c}_a(s) = \frac{c_a(s)}{\lambda_a(x(s))}. \quad (13.17)$$

La population $|\tilde{c}_a|^2 = \frac{|c_a|^2}{|\lambda_a|^2}$ dépend alors de la convention arbitraire de normalisation qui peut varier en fonction de s . Le calcul des coefficients d'occupation n'a donc plus aucun sens, car c_1 peut grandir artificiellement si la norme de $|a, s\rangle$ diminue.

Afin de résoudre ce problème, nous introduisons une définition des populations instantanées qui utilise les phases géométriques. Soit

$$\psi(sT) = d_1(s)e^{-\int_0^s A_{11}(x(s'))ds'}|1, x(s)\rangle + d_2(s)e^{-\int_0^s A_{22}(x(s'))ds'}|2, x(s)\rangle \quad (13.18)$$

avec le choix de norme initial $\langle a, x(s=0)|a, x(s=0)\rangle = 1$ (ce choix initial reste arbitraire). Les populations instantanées sont maintenant définies par $|d_a(s)|^2$. Immédiatement, on note que pour le cas conservatif cette définition coïncide avec la définition standard des populations instantanées puisque $|e^{-\int_0^s A_{aa}(x(s'))ds'}|^2 = 1$ pour un système autoadjoint (A_{aa} est alors purement imaginaire ; et la définition standard des populations instantanées est invariante sous des changements de convention de phase pour les vecteurs propres). Si l'on effectue un changement arbitraire de la convention de norme, on a

$$\tilde{A}_{aa}(x) = \langle \widetilde{a^*, x} | d \widetilde{a, x} \rangle \quad (13.19)$$

$$= \frac{d\lambda_a(x)}{\lambda_a(x)} + \langle a^*, x | d | a, x \rangle \quad (13.20)$$

$$= d \ln \lambda_a(x) + A_{aa}(x). \quad (13.21)$$

On a donc

$$e^{-\int_0^s \tilde{A}_{aa}(x(s'))ds'} = \frac{\lambda_a(x(0))}{\lambda_a(x(s))} e^{-\int_0^s A_{aa}(x(s'))ds'}. \quad (13.22)$$

Pour préserver la condition initiale, nous posons $\lambda_a(x(0)) = 1$. Cela conduit à

$$\psi(sT) = d_1(s)e^{-\int_0^s \tilde{A}_{11}(x(s'))ds'}\widetilde{|1, x(s)\rangle} + d_2(s)e^{-\int_0^s \tilde{A}_{22}(x(s'))ds'}\widetilde{|2, x(s)\rangle}. \quad (13.23)$$

La définition des populations instantanées $|d_a|^2$ est maintenant invariante même dans le cas de changements arbitraire dans la convention de normalisation en cours de dynamique. Il faut

insister ici sur le fait que les coefficients d_a sont plus intrinsèques que les coefficients c_a . En raison de la dissipation, la population totale devient différente de 1 (sauf en $s = 0$). On a $1 - (|d_1|^2 + |d_2|^2) \geq 0$, mais ceci ne correspond pas exactement au taux de dissipation (c'est-à-dire que $|d_1|^2 + |d_2|^2 \neq \|\psi\|^2$). Le taux de dissipation est donné par $(1 - \|\psi(sT)\|^2)$ avec

$$\begin{aligned} \|\psi(sT)\|^2 &= \sum_{a,b} \overline{d_b(s)} d_a(s) e^{-\int_0^s (A_{aa}(x(s')) + \overline{A_{bb}(x(s'))}) ds'} \\ &\quad \times \langle b, x(s) | a, x(s) \rangle \end{aligned} \quad (13.24)$$

$$= \sum_{a,b} \overline{d_b(s)} \eta_{ba}(s) d_a(s) \quad (13.25)$$

$$= D(s)^\dagger \eta(s) D(s) \quad (13.26)$$

avec

$$D(s) = \begin{pmatrix} d_1(s) \\ d_2(s) \end{pmatrix} \quad (13.27)$$

et

$$\eta_{ba}(s) = e^{-\int_0^s (A_{aa}(x(s')) + \overline{A_{bb}(x(s'))}) ds'} \langle b, x(s) | a, x(s) \rangle. \quad (13.28)$$

η constitue un produit scalaire s -dépendant pour $D(s)$, la représentation des fonctions d'onde dans la base propre instantanée (non-orthonormale). On note que η est bien défini puisqu'in-dépendant de la convention de normalisation, $\tilde{\eta} = \eta$. La matrice du produit scalaire vérifie les équations différentielles suivantes :

$$\frac{d\eta}{ds} = \hat{A}^\dagger \eta + \eta \hat{A} \quad (13.29)$$

avec

$$\hat{A}_{ab}(s) = \langle a^*, x(s) | e^{\int_0^s A_{aa}(x(s')) ds'} \frac{d}{ds} \left(e^{-\int_0^s A_{bb}(x(s')) ds'} |b, x(s)\rangle \right). \quad (13.30)$$

En effet :

$$\begin{aligned} & \left(\hat{A}^\dagger \eta + \eta \hat{A} \right)_{ab} = \\ &= \sum_c \left\{ \overline{\langle c^*, x(s) | e^{\int_0^s A_{cc}(x(s')) ds'} \frac{d}{ds} \left(e^{-\int_0^s A_{aa}(x(s')) ds'} |a, x(s)\rangle \right)} \right. \\ &\quad \times e^{-\int_0^s A_{bb}(x(s')) + \overline{A_{cc}(x(s'))} ds'} \langle c, x(s) | b, x(s) \rangle \\ &\quad + e^{-\int_0^s A_{cc}(x(s')) + \overline{A_{aa}(x(s'))} ds'} \langle a, x(s) | c, x(s) \rangle \\ &\quad \left. \times \langle c^*, x(s) | e^{\int_0^s A_{cc}(x(s')) ds'} \frac{d}{ds} \left(e^{-\int_0^s A_{bb}(x(s')) ds'} |b, x(s)\rangle \right) \right\} \\ &= \sum_c \left\{ \overline{\langle c^* | e^{\int_0^s \overline{A_{cc}} ds'} \left(-\overline{A_{aa}} e^{-\int_0^s \overline{A_{aa}} ds'} |a\rangle + e^{-\int_0^s \overline{A_{aa}} ds'} \frac{d}{ds} |a\rangle \right)} \times e^{-\int_0^s A_{bb} + \overline{A_{cc}} ds'} \langle c | b \rangle \right. \\ &\quad \left. + e^{-\int_0^s A_{cc} + \overline{A_{aa}} ds'} \langle a | c \rangle \langle c^* | e^{\int_0^s A_{cc} ds'} \left(-A_{bb} e^{-\int_0^s A_{bb} ds'} |b\rangle + e^{-\int_0^s A_{bb} ds'} \frac{d}{ds} |b\rangle \right) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\overline{A_{aa}} e^{\int_0^s \overline{A_{aa}} ds'} e^{-\int_0^s \overline{A_{aa}} ds'} e^{-\int_0^s A_{bb} + \overline{A_{aa}} ds'} \langle a|b \rangle - A_{bb} e^{-\int_0^s A_{bb} + \overline{A_{aa}} ds'} e^{\int_0^s A_{bb} ds'} e^{-\int_0^s A_{bb} ds'} \langle a|b \rangle \\
&\quad + \sum_c \left\{ e^{-\int_0^s \overline{A_{aa}} + A_{bb} ds'} \frac{d\langle a|}{ds} |c^*\rangle \langle c|b \rangle + e^{-\int_0^s \overline{A_{aa}} - A_{bb} ds'} \langle a|c \rangle \langle c^* | \frac{d}{ds} |b \rangle \right\} \\
&= -(A_{bb} + \overline{A_{aa}}) e^{-\int_0^s A_{bb} + \overline{A_{aa}} ds'} \langle a|b \rangle \\
&\quad + e^{-\int_0^s A_{bb} + \overline{A_{aa}} ds'} \left(\frac{d\langle a|}{ds} |b \rangle + \langle a| \frac{d}{ds} |b \rangle \right) \\
&= \frac{d}{ds} \left(e^{-\int_0^s (A_{bb}(x(s')) + \overline{A_{aa}}(x(s')) ds'} \langle a, x(s) | b, x(s) \rangle \right) . \\
&= \left(\frac{d}{ds} \eta \right)_{ab} . \tag{13.31}
\end{aligned}$$

Nous pouvons alors exprimer la solution comme

$$\eta(s) = \left(\mathbb{T} e^{\int_0^s \hat{A}(s') ds'} \right)^\dagger \eta(0) \mathbb{T} e^{\int_0^s \hat{A}(s') ds'} \tag{13.32}$$

où $\mathbb{T}e$ est l'exponentielle contre-ordonnée (la série de Dyson), solution de l'équation

$$\frac{d}{ds} \left(\mathbb{T} e^{\int_0^s \hat{A}(s') ds'} \right) = \left(\mathbb{T} e^{\int_0^s \hat{A}(s') ds'} \right) A(s). \tag{13.33}$$

Enfin, si l'on souhaite que la population instantanée totale soit cohérente avec le taux de dissipation, la population instantanée doit être définie comme

$$\alpha(s) |d_a(s)|^2 \tag{13.34}$$

avec

$$\alpha = \frac{D^\dagger \eta D}{D^\dagger D}. \tag{13.35}$$

D'après cette analyse, l'approximation adiabatique cohérente est :

$$\left| \frac{d_2}{d_1} \right| \ll 1 \tag{13.36}$$

et non pas $\left| \frac{c_2}{c_1} \right| \ll 1$. De même, le critère adiabatique doit être indépendant de la convention de normalisation :

$$\begin{aligned}
&e^{\int_0^s \text{Re}(A_{bb}(x(s')) - A_{aa}(x(s')) ds'} \left| \langle b^*, x(s) | \frac{1}{T} \frac{d}{ds} | a, x(s) \rangle \right| \\
&= e^{\int_0^s \text{Re}(A_{bb}(x(s')) - A_{aa}(x(s')) ds'} \left| \frac{\langle b^*, x(s) | \frac{1}{T} \frac{dH}{ds} | a, x(s) \rangle}{E_a(x(s)) - E_b(x(s))} \right| \\
&\ll \min_{s \in [0,1]} |E_a(x(s)) - E_b(x(s))|. \tag{13.37}
\end{aligned}$$

Le ratio $|d_2/d_1|$ indique la magnitude de la déviation par rapport à un comportement parfaitement adiabatique qui suivrait l'état $|1, x(s)\rangle$. La limite pour T tendant vers l'infini correspond au théorème adiabatique [133, 82].

À partir de l'approximation adiabatique, nous pouvons aussi projeter les états adiabatiques sur la base diabatique initiale $|a, x(s=0)\rangle$. Évidemment, si l'on suppose que l'un des états propres instantanés $|a, x(s)\rangle$ est effectivement suivi par la fonction d'onde, la projection est faite en tenant compte des facteurs dynamiques et géométriques. Par exemple, si la base diabatique est orthonormale et si la dynamique est supposée suivre l'état n°1, la population du premier état diabatique est $|\langle 1, x(0)|1, x(s)\rangle|^2 |d_1(s)|^2 \exp\{-2 \int_0^s \text{Re}[A_{11}(x(s'))] ds'\}$.

Une remarque importante doit être faite à propos de la condition de transport parallèle. La définition des populations avec comme vecteurs propres de base $\{|a, x(s)\rangle_a$ et $\{|a^*, x(s)\rangle_a$ tels que

$$\langle \widehat{a^*, x(s)} | \frac{d}{ds} | \widehat{a, x(s)} \rangle = 0 \quad (13.38)$$

tient implicitement compte de la définition des populations instantanées qui inclut les phases géométriques. En effet, les vecteurs $\{|a, x(s)\rangle_a$ sont reliés à un jeu arbitraire de vecteurs propres $\{|a, x\rangle_a$ via

$$|\widehat{a, x(s)}\rangle = e^{-\int_0^s A_{aa}(x(s')) ds'} |a, x(s)\rangle. \quad (13.39)$$

Dans le cas particulier d'une matrice symétrique, les vecteurs propres gauches sont les complexes conjugués des vecteurs propres droits, de telle manière que la condition de transport parallèle est aussi équivalente à la normalisation du c-produit pour les vecteurs $|a, x(s)_{c.p.}\rangle$, fixée par [125]

$$\overline{\langle a, x(s)_{c.p.} | a, x(s)_{c.p.} \rangle} = 1. \quad (13.40)$$

Le contenu de ce chapitre peut tout aussi bien être exprimé sans référence explicite aux phases géométrique en disant que le suivi adiabatique de populations pour les systèmes non-hermitiens implique nécessairement d'imposer la condition de transport parallèle (alors que cela n'est pas nécessaire pour les systèmes hermitiens). Néanmoins, nous préférons faire apparaître explicitement les phases géométriques. En effet les $\{|a, x(s)\rangle_a$ sont définis seulement le long d'un chemin dans l'espace des paramètres défini comme $s \mapsto x(s)$; pour un chemin différent $s \mapsto x'(s)$ les vecteurs propres $\{|a, x(s)'\rangle_a$ sont différents. Il est donc plus général de considérer les vecteurs $\{|a, x\rangle_a$ (sans condition de transport parallèle) qui sont définis globalement sur tout l'espace des paramètres.

De plus, il est impossible d'utiliser la condition de transport parallèle pour définir les vecteurs propres si le chemin est fermé $x(s=0) = x(s=1)$, car alors les vecteurs propres sont doublement définis en $x(0) = x(1)$:

$$|\widehat{a, x(1)}\rangle = e^{-\int_0^1 A_{aa}(x(s)) ds} |a, x(1)\rangle \neq |a, x(0)\rangle = |\widehat{a, x(0)}\rangle. \quad (13.41)$$

L'impossibilité d'une définition simple des vecteurs propres dans la condition de transport parallèle $e^{-\int_0^1 A_{aa}(x(s)) ds} \neq 1$ est appelée holonomie du transport parallèle.

Le paragraphe qui suit illustre de quelle façon les artéfacts numériques dûs à une mauvaise définition des populations peuvent induire de fausses adiabaticités ou de fausses inversions de population dans les simulations numériques.

13.3 Exemple illustratif : fausse adiabaticité

La définition de l'éq. (13.18) est applicable aux matrices non-hermitiennes symétriques ou non. Le formalisme utilisé ici fonctionne pour des hamiltoniens de dimensions arbitrairement

grandes ou pour des hamiltoniens de Floquet, néanmoins nous étudions maintenant un exemple à deux dimensions pour lequel les données peuvent être aisément représentées. Nous travaillerons avec le hamiltonien

$$H(w, z) = \begin{pmatrix} 0 & w \\ \bar{w} & 2z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \Omega e^{i\phi} \\ \Omega e^{-i\phi} & 2\Delta - i\frac{\Gamma}{2} \end{pmatrix} \quad (13.42)$$

avec $(w, z) \in \mathbb{C}^2$. Cet hamiltonien est associé à un état quantique lié couplé à un état de résonance (de largeur de résonance Γ) par l'intermédiaire d'un champ laser d'amplitude Ω et de phase ϕ . Le champ laser est quasi-résonant pour la transition de l'état lié vers l'état de résonance, avec un désaccord égal à Δ . Nous supposons qu'il est possible de moduler les nombres complexes (w, z) afin de générer une dynamique.

Le spectre de H est

$$E_1(w, z) = z - \sqrt{|w|^2 + z^2} = z - v \quad (13.43a)$$

$$E_2(w, z) = z + \sqrt{|w|^2 + z^2} = z + v \quad (13.43b)$$

où $v = \sqrt{|w|^2 + z^2} = z\sqrt{1 + \frac{|w|^2}{z^2}}$ (nous sélectionnons le feuillet de Riemann tel que $\sqrt{z^2} = z$). Nous focalisons notre attention sur les paramètres (w, z) tels que $\text{Im}(E_2 - E_1) = 2 \text{Im}(v) < 0$ (E_1 est la moins dissipative des valeurs propres).

Il est facile de vérifier que les vecteurs propres de $H(w, z)$ sont

$$|1, w, z\rangle = \gamma_1 \begin{pmatrix} z + v \\ -\bar{w} \end{pmatrix} \quad (13.44a)$$

$$|2, w, z\rangle = \gamma_2 \begin{pmatrix} z - v \\ -\bar{w} \end{pmatrix} \quad (13.44b)$$

où γ_a dénote les facteurs appropriés pour fixer la norme initiale des vecteurs de base à 1, c'est-à-dire

$$\gamma_1 = \frac{1}{\sqrt{(|z(0) + v(0)|^2 + |w(0)|^2)}} \quad (13.45a)$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{\sqrt{(|z(0) - v(0)|^2 + |w(0)|^2)}}. \quad (13.45b)$$

La base biorthogonale associée est

$$|1^*, w, z\rangle = \frac{1}{2\bar{v}(\bar{v} + \bar{z})(\gamma_1)^2} |1, w, \bar{z}\rangle \quad (13.46a)$$

$$|2^*, w, z\rangle = \frac{1}{2\bar{v}(\bar{v} - \bar{z})(\gamma_2)^2} |2, w, \bar{z}\rangle. \quad (13.46b)$$

Les générateurs de phase géométrique associés sont

$$A_{11} = \frac{\bar{w}\dot{w} + w\dot{\bar{w}}}{4v^2} + \frac{w\dot{w}}{2v(v+z)} + \frac{(z+v)\dot{z}}{2v^2} \quad (13.47a)$$

$$A_{22} = \frac{\bar{w}\dot{w} + w\dot{\bar{w}}}{4v^2} + \frac{w\dot{w}}{2v(v-z)} - \frac{(v-z)\dot{z}}{2v^2}. \quad (13.47b)$$

Un autre état propre 1 possible s'écrit

$$|\widetilde{1}, w, z\rangle = \frac{\gamma_1}{\beta} \begin{pmatrix} w \\ z - v \end{pmatrix} \quad (13.48)$$

avec

$$|1, w, z\rangle = \beta \frac{v+z}{w} \widetilde{|1, w, z\rangle} \quad (13.49)$$

et

$$\beta = \frac{w(0)}{v(0) + z(0)}. \quad (13.50)$$

Le facteur β assure que $|1, w(0), z(0)\rangle = \widetilde{|1, w(0), z(0)\rangle}$ afin de préserver la condition initiale. Nous supposons que $\beta \neq 0$. Le vecteur propre biorthogonal associé est

$$\widetilde{|1^*, w, z\rangle} = \frac{|\beta|^2}{2\bar{v}(\bar{v} - \bar{z})\gamma_1^2} \widetilde{|1, w, \bar{z}\rangle}. \quad (13.51)$$

Le facteur de normalisation entre les deux conventions tend vers zéro à la limite $|w| \rightarrow 0$,

$$\beta \frac{w}{v+z} \xrightarrow{|w| \rightarrow 0} 0. \quad (13.52)$$

Avec une telle normalisation, le premier générateur de phase géométrique devient

$$\tilde{A}_{11} = \frac{\bar{w}\dot{w} + w\dot{\bar{w}}}{4v^2} + \frac{\bar{w}\dot{w}}{2v(v-z)} - \frac{(v-z)\dot{z}}{2v^2}. \quad (13.53)$$

Ces propriétés induisent l'analyse suivante. Soit

$$\psi(sT) = d_1(s)e^{-\int_0^s \tilde{A}_{11}(s')ds'} \widetilde{|1, w(s), z(s)\rangle} + d_2(s)e^{-\int_0^s A_{22}(s')ds'} |2, w(s), z(s)\rangle \quad (13.54)$$

la solution de l'équation de Schrödinger pour une évolution $s \mapsto (w(s), z(s))$ avec pour état initial $\psi(0) = |1, w(0), z(0)\rangle$. Nous supposons que l'approximation adiabatique est valide, c'est-à-dire $\left|\frac{d_2}{d_1}\right| \ll 1$. Si nous considérons la définition naïve de la population en posant $\psi(sT) = c_1(s)|1, w(s), z(s)\rangle + c_2(s)|2, w(s), z(s)\rangle$ alors le quotient $\left|\frac{c_1}{c_2}\right|$ devient égal à :

$$\left|\frac{c_1}{c_2}\right| = \frac{1}{\beta} \frac{|w|}{|z+v|} \left|\frac{\tilde{c}_1}{c_2}\right| \quad (13.55)$$

$$= \frac{1}{\beta} \frac{|w|}{|z+v|} \left|\frac{d_1}{d_2}\right| e^{\int_0^s \text{Re}(A_{22}(s') - \tilde{A}_{11}(s'))ds'} \quad (13.56)$$

avec $\psi(sT) = \tilde{c}_1(s) \widetilde{|1, w(s), z(s)\rangle} + c_2(s)|2, w(s), z(s)\rangle$. On note que si $\text{Im}(w) = 0$ alors $\text{Re}(A_{22} - \tilde{A}_{11}) = 0$ et $\left|\frac{c_1}{c_2}\right| = \frac{|w|}{|\beta||z+v|} \left|\frac{d_1}{d_2}\right|$. La limite de l'éq. (13.52) induit

$$|w| \ll 1 \Rightarrow \left|\frac{d_2}{d_1}\right| \ll 1 \text{ et } \left|\frac{c_1}{c_2}\right| \ll 1. \quad (13.57)$$

Nous observerons alors une fausse non-adiabaticité due simplement à une définition des coefficients d'occupation non pertinente. Dans le cas présent, cela produit une fausse inversion de population (dans le sens que la population 1 est négligeable par rapport à la population 2 en utilisant la mauvaise définition, alors que la nouvelle définition des populations donne le résultat exactement inverse).

Inversement, soit $\psi(sT)$ [cf. éq. (13.54)] la solution de l'équation de Schrödinger pour une évolution partant d'un état initial $\psi(0) = |2, w(0), z(0)\rangle$ telle que l'approximation adiabatique ne

soit pas valable, c'est-à-dire que pour s suffisamment grand, $|d_1|$ est du même ordre de grandeur que $|d_2|$. Suivant des arguments comparables, si $|w| \ll 1$ nous obtiendrons

$$\left| \frac{d_1}{d_2} \right| \sim 1 \text{ et } \left| \frac{c_1}{c_2} \right| \ll 1. \quad (13.58)$$

Dans ce cas, nous observons une fausse adiabaticité due à la mauvaise définition des populations.

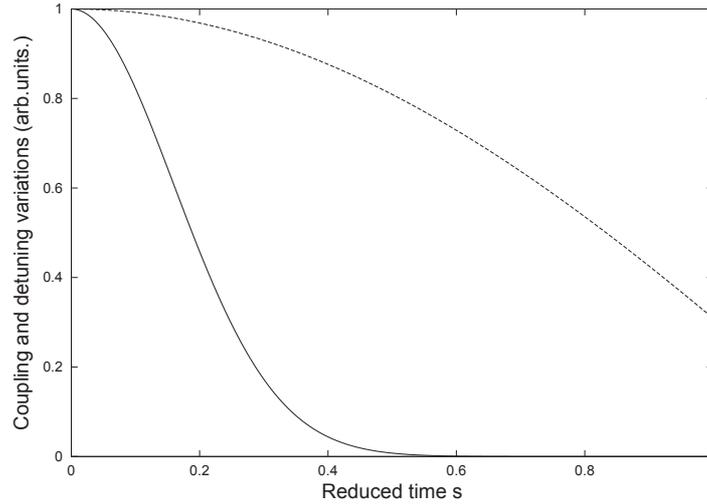


FIGURE 13.1 – Variations temporelles de la fréquence de Rabi w (ligne continue) et du désaccord $\text{Re}(z)$ (tirets).

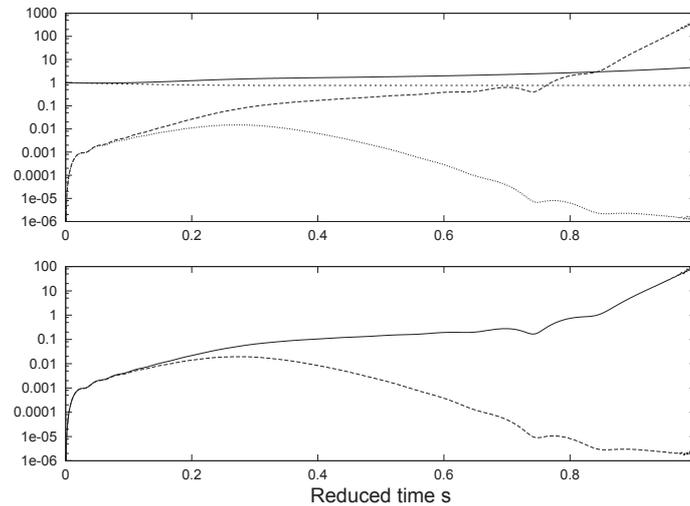


FIGURE 13.2 – En haut : $|c_1(s)|$ (ligne), $|c_2(s)|$ (tirets longs), $|d_1(s)|$ (tirets courts), $|d_2(s)|$ (pointillés); en bas : ratios $|c_2(s)/c_1(s)|$ (ligne) et $|d_2(s)/d_1(s)|$ (tirets). L'état initial était $|1, w(0), z(0)\rangle$. $\Gamma = 0.1$.

La fig. 13.1 montre un exemple simple d'une variation gaussienne pour $w(s)$ (couplages) et d'un cosinus décroissant pour $\text{Re}(z)$ (désaccord), de telle manière que $|w(t)| \simeq 0$ vers la fin de

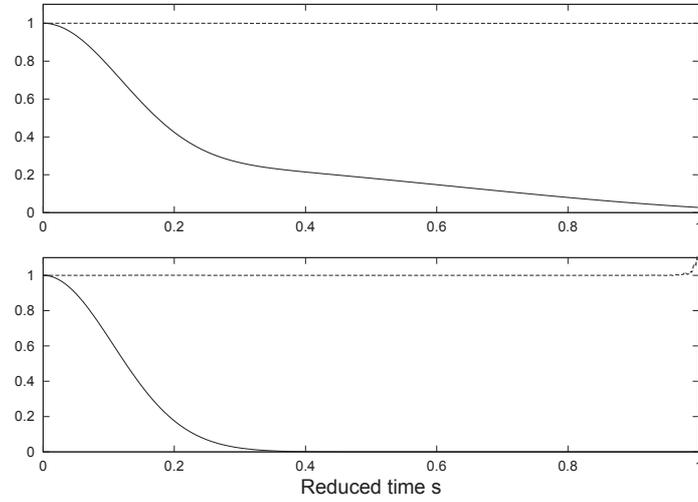


FIGURE 13.3 – En haut : $\langle 1, w, z | 1, w, z \rangle$ (ligne), $\langle 1, w, z | 1, w, z \rangle \times |e^{\int_0^s A_{11}(s') ds'}|^2$ (tirets). En bas : $\langle 2, w, z | 2, w, z \rangle$ (ligne), $\langle 2, w, z | 2, w, z \rangle \times |e^{\int_0^s A_{22}(s') ds'}|^2$ (tirets). Cela correspond au cas d’une fausse inversion de population avec $\Gamma = 0.1$.

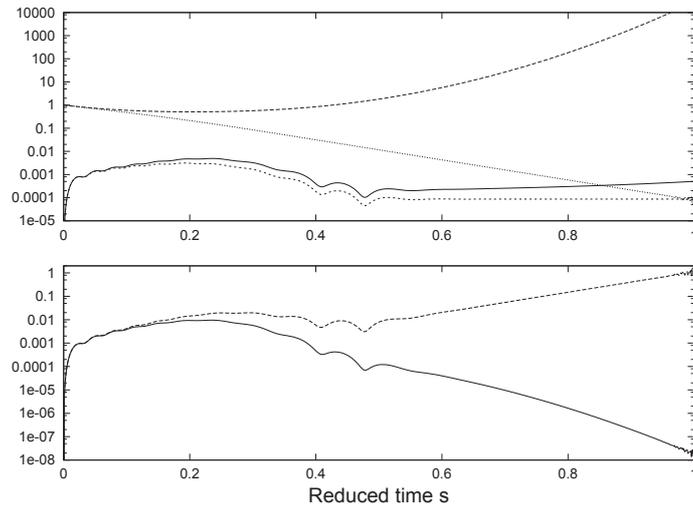


FIGURE 13.4 – En haut : $|c_1(s)|$ (ligne), $|c_2(s)|$ (tirets longs), $|d_1(s)|$ (tirets courts), $|d_2(s)|$ (pointillés); en bas : ratios $|c_1(s)/c_2(s)|$ (ligne) et $|d_1(s)/d_2(s)|$ (tirets). L’état initial était $|2, w(0), z(0)\rangle$. $\Gamma = 0.2$.

l'intervalle de temps considéré $[0, 100]$. Les fonctions choisies sont

$$w(s) = w_0 e^{-\frac{s^2}{2\sigma^2}} \quad (13.59a)$$

$$\Delta(s) = \operatorname{Re}(z(s)) = \Delta_0 \cos(0.4\pi s) \quad (13.59b)$$

avec $w_0 = 1$, $\Delta_0 = 0.5$, $\Gamma = 0.1$ ou 0.2 et $\sigma = 0.16$. Cet exemple élémentaire illustre nos affirmations. La fig. 13.2 correspond au cas d'une fausse inversion de population, en partant de l'état $|1, w(0), z(0)\rangle$. $|\frac{c_2}{c_1}|$ devient très grand lorsque $s > 0.8$, alors que $|\frac{d_2}{d_1}|$ reste très petit pour toute la durée de l'interaction (en utilisant la définition qui tient compte des phases géométriques pour compenser la norme instable des vecteurs de base). Cela est cohérent avec notre analyse puisque cette fausse inversion apparaît quand $w(s)$ devient très petit en raison de la décroissance de la fonction gaussienne. On peut aussi noter l'augmentation incontrôlée de c_1 et c_2 , atteignant l'un comme l'autre des valeurs supérieures à 1.

La fig. 13.3 montre la principale cause de ce problème (les variations incontrôlables des normes de $|1, w, z\rangle$ et de $|2, w, z\rangle$) ainsi que l'exacte compensation obtenue grâce aux exponentielles des phases géométriques, ce qui mène à deux normes unitaires et stables (car nous avons pris la précaution de fixer la norme initiale à 1).

Au contraire, la fig. 13.4 illustre le phénomène inverse de fausse adiabaticité. L'état initial est $|2, w(0), z(0)\rangle$. Ainsi le ratio $|\frac{c_1}{c_2}|$ reste inférieur à 0.01 comme si l'on avait affaire à une évolution adiabatique, alors que $|\frac{d_1}{d_2}|$ augmente, jusqu'à obtenir deux composantes du même ordre de grandeur ($d_1 \simeq d_2$) en fin d'intervalle.

13.4 Boucle fermée autour d'un point exceptionnel dans l'espace des paramètres (un tour)

13.4.1 Points exceptionnels et auto-orthogonalité

Avec un hamiltonien hermitien dépendant de paramètres, une dégénérescence de deux valeurs propres peut apparaître pour certaines valeurs des paramètres, les deux vecteurs propres associés restant linéairement indépendants. Cet type de dégénérescence est qualifié de « point diabolique » dans l'espace des paramètres. Un hamiltonien non-hermitien peut donner lieu à un type bien différent de dégénérescence, un « point exceptionnel » dans l'espace des paramètres, pour lequel non seulement les deux valeurs propres, mais aussi les vecteurs propres associés coalescent. Cela correspond à un point de branchement de type racine carrée dans le plan complexe des énergies propres. Le spectre devient incomplet en ce point. En se rapportant aux propriétés des vecteurs propres, ce phénomène est aussi qualifié d'auto-orthogonalité (*self orthogonality*). En effet, au point exceptionnel, les deux vecteurs propres (orthogonaux) ne font plus qu'un : le vecteur obtenu est alors orthogonal à lui même. Cette forme intéressante de dégénérescence intrinsèque aux problèmes non-hermitiens constitue l'objet d'étude de nombreux travaux récents, à la fois théoriques [68, 177, 26, 56, 100, 12] et expérimentaux, portant en particulier sur des résonances de micro-ondes en cavité [43, 41].

De nombreux enseignements au sujet des points exceptionnels peuvent être obtenus en étudiant un modèle élémentaire à deux niveaux. En effet, pour des problèmes de dimension finie ou infinie, un point exceptionnel isolé où coalescent deux valeurs propres peut être décrit localement par un problème à deux dimensions [69]. Pour un hamiltonien à N paramètres, un ensemble des points exceptionnels définit une surface de codimension 2 dans l'espace des paramètres (dimension $N - 2$). Une coalescence de plus de deux valeurs propres est un cas encore plus rare. Une coalescence de 3 ou 4 valeurs propres induit respectivement une structure en feuillets de Riemann

semblable à celle associée à un problème à 3 ou 4 dimensions. Cependant la phase géométrique n'est généralement pas préservée lors d'une telle réduction qui fait intervenir un changement de base dépendant des paramètres [113].

Une trace, une signature du point exceptionnel peut être observée indirectement si l'on parcourt un chemin l'entourant dans l'espace des paramètres, sans jamais passer précisément sur le point exceptionnel. Pour cela, revenons à la matrice traitée dans le paragraphe précédent. Si Γ et ϕ sont fixés, la matrice de l'éq. (13.42) possède deux points exceptionnels dans le plan des paramètres (Ω, Δ) . Ils sont situés à $(\Omega, \Delta) = (\pm\Gamma/4, 0)$. En ces points, les deux valeurs propres et les deux vecteurs propres coalescent. Formellement, avec les notations précédentes, nous avons

$$\lim_{\substack{w \rightarrow w_{EP} \\ z \rightarrow z_{EP}}} [E_1(w, z) - E_2(w, z)] = 0, \quad (13.60a)$$

$$\lim_{\substack{w \rightarrow w_{EP} \\ z \rightarrow z_{EP}}} (|1, w, z\rangle - |2, w, z\rangle) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (13.60b)$$

où l'indice EP désigne le point exceptionnel considéré. Au point de branchement,

$$|1, w_{EP}, z_{EP}\rangle = |2, w_{EP}, z_{EP}\rangle = |w_{EP}, z_{EP}\rangle, \quad (13.61a)$$

$$\langle *w_{EP}, z_{EP} | w_{EP}, z_{EP} \rangle = 0. \quad (13.61b)$$

Ce vecteur est qualifié d'état auto-orthogonal.

Si l'on parcourt un chemin fermé (un tour) encerclant un seul point exceptionnel dans l'espace des paramètres, alors la base adiabatique est transportée de telle façon que la propriété suivante est vérifiée [113] :

$$\begin{aligned} |1(s=1)\rangle &= \nu_1 |2(s=0)\rangle \\ |2(s=1)\rangle &= \nu_2 |1(s=0)\rangle \end{aligned} \quad (13.62)$$

où ν_1 et ν_2 sont des nombres complexes. Si la dynamique est adiabatique, partir de l'un des états propres $|1(s=0)\rangle$ conduit à un état final $|1(s=1)\rangle$ qui est proportionnel à $|2(s=0)\rangle$. Cet échange peut être qualifié d'interversion adiabatique d'états (*adiabatic state flip*). Plus précisément, voici comment les états propres se transforment par continuité lorsque l'on parcourt plusieurs fois un cercle entourant un point exceptionnel dans le sens direct, au voisinage du point exceptionnel. En partant des vecteurs propres $|1\rangle$ et $|2\rangle$ associés aux valeurs propres $E_{1,2}$ [125, 113] :

- au bout d'un tour les vecteurs propres sont échangés, l'un des deux avec un signe opposé, et les valeurs propres sont échangées ;
- au bout de deux tour, les vecteurs propres reviennent à leur valeur initiale au signe près, les valeurs propres reviennent à leur valeur initiale (car deux tours suffisent pour que la fonction racine revienne à sa valeur initiale) ;
- au bout de quatre tours, les vecteurs propres et les valeurs propres prennent à nouveau leur valeur initiale.

Ce comportement caractéristique est dû à la topologie des surfaces de valeurs propres au voisinage du point exceptionnel, associées à deux feuillets de Riemann de la racine carrée multivaluée dans l'éq. (13.43) [68, 180]. Les fig. 13.5 et 13.6 représentent les parties réelles et imaginaires des valeurs propres E_1 et E_2 . La structure en feuillets est bien visible. Les

parties réelles des deux valeurs propres coïncident le long de l'axe $\Delta = 0$ pour $\Omega \leq \Gamma/4$ (croisement) tandis que les parties imaginaires manifestent un croisement évité. Au contraire, toujours sur l'axe $\Delta = 0$, lorsque $\Omega \geq \Gamma/4$ les parties imaginaires des deux valeurs propres se croisent tandis que les parties réelles manifestent un croisement évité. La fig. 13.7 montre le module de la différence entre les deux valeurs propres. Cette différence s'annule au point exceptionnel (« trou » dans la surface). Sur les trois figures, seul le domaine $\Omega > 0$ a été représenté.

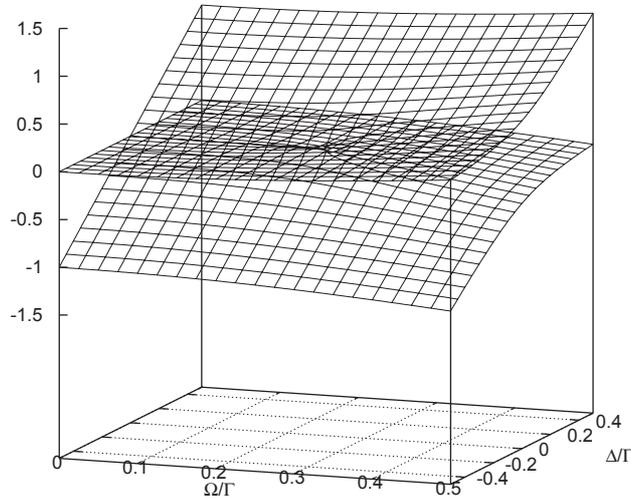


FIGURE 13.5 – $\text{Re}(E_{1,2})$ en fonction (Ω, Δ) en unités de Γ , à proximité du point exceptionnel $(\Omega = \Gamma/4, \Delta = 0)$.

Les références [177, 56] traitent une matrice symétrique et suivent la fonction d'onde en prenant en compte les couplages non-adiabatiques et en parcourant un tour dans l'espace des paramètres autour d'un point exceptionnel. Ils montrent que commencer la boucle sur l'un des états est favorable à un comportement adiabatique de la fonction d'onde, ce qui implique au final une interversion d'états, tandis que commencer avec l'autre état (le plus dissipatif) induit de forts échanges non adiabatiques (donc un échange d'état $1 \leftrightarrow 2$) pendant le processus, quelle que soit la durée de parcours. Les coefficients d'occupation des deux états ainsi que les états eux-mêmes sont échangés pendant le parcours de la boucle, ce qui mène au final à une absence d'interversion (état final proche de l'état initial). Cela semble compatible avec les conditions d'application du théorème adiabatique [133, 82]. Nous pouvons maintenant confirmer ces résultats et les étendre au cas non-symétrique en utilisant la définition (13.18).

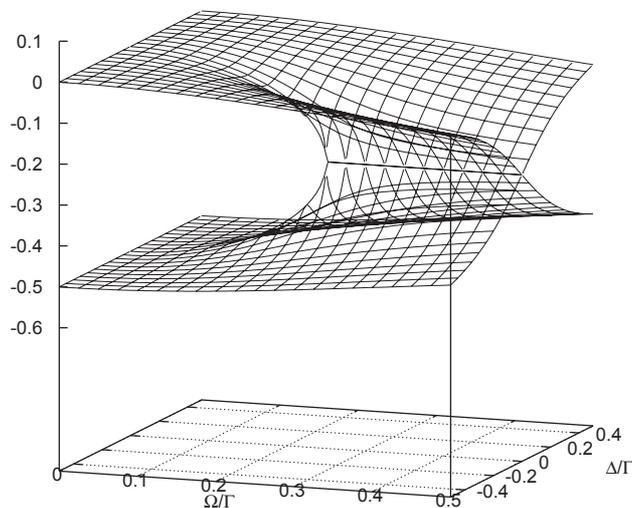


FIGURE 13.6 – $\text{Im}(E_{1,2})$ en fonction de (Ω, Δ) en unités de Γ , à proximité du point exceptionnel ($\Omega = \Gamma/4, \Delta = 0$).

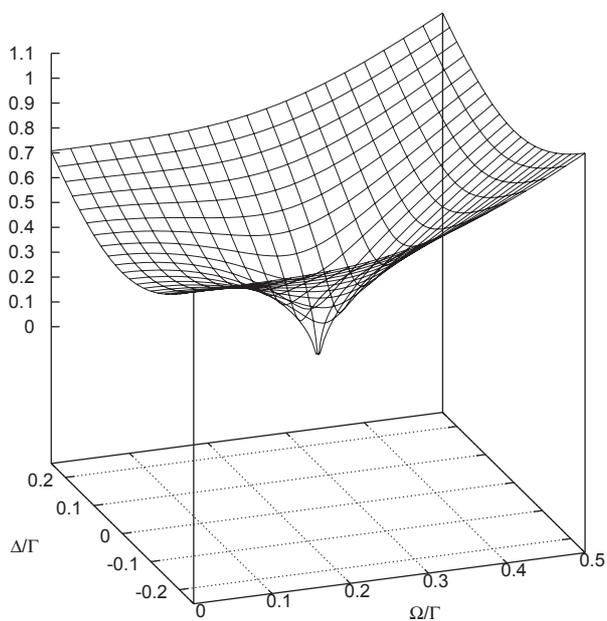


FIGURE 13.7 – $|E_1 - E_2|$ en fonction de (Ω, Δ) en unités de Γ , à proximité du point exceptionnel ($\Omega = \Gamma/4, \Delta = 0$).

13.4.2 Cas 2x2 symétrique

Nous choisissons les paramètres

$$\begin{aligned}
 T &= 100, \\
 z(s) &= \Delta - i\Gamma/4 \\
 \text{avec } \Gamma &= 0.5 \text{ et } \Delta(s) = 0.24 \Gamma \sin(2\pi s), \\
 w(s) = \Omega(s) &= \frac{\Gamma}{4} + 0.24 \Gamma \cos(2\pi s).
 \end{aligned} \tag{13.63}$$

Ce trajet circulaire est représenté dans le plan (Ω, Δ) sur la fig. 13.8. La fig. 13.9 représente l'évolution des valeurs propres adiabatiques des éq. (13.43) au cours du cycle. La fig. 13.10 montre l'évolution des vecteurs propres définis dans les éq. (13.44). Ces deux figures illustrent bien l'interversion des états propres lorsque l'on parcourt la boucle entourant le point exceptionnel. Pour leurs composantes nous utilisons ici la notation suivante :

$$|a, w, z\rangle = \begin{pmatrix} \zeta_1^{(a)} \\ \zeta_2^{(a)} \end{pmatrix}, \quad a = 1, 2 \tag{13.64}$$

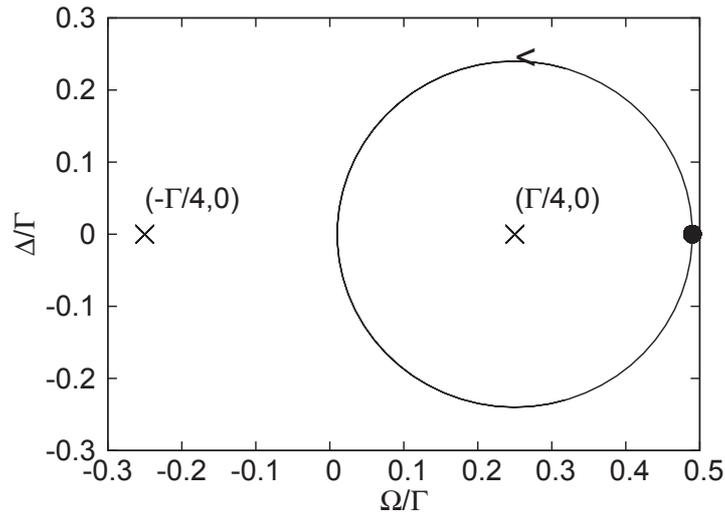


FIGURE 13.8 – Localisation des points exceptionnels et chemin circulaire suivi dans l'espace des paramètres (Ω, Δ) en unités de Γ .

Nous calculons ensuite les différents multiplicateurs adiabatiques $c_1(s)$, $c_2(s)$ et $d_1(s)$, $d_2(s)$ qui suivent les états propres en utilisant les deux conventions définies précédemment [éq. (13.13) et (13.18)]. Nous calculons aussi des coefficients relatifs à une troisième convention qui correspond à la normalisation du c-produit (13.40) et qui donne

$$e_1 = \overline{\langle 1, w(s), z(s)_{c.p.} | \psi(sT) \rangle}, \tag{13.65a}$$

$$e_2 = \overline{\langle 1, w(s), z(s)_{c.p.} | \psi(sT) \rangle} \tag{13.65b}$$

tels que

$$|\psi(sT)\rangle = e_1(s)|1, w(s), z(s)_{c.p.}\rangle + e_2(s)|2, w(s), z(s)_{c.p.}\rangle. \tag{13.66}$$

Cette normalisation c-produit est ajustée de façon à commencer avec la même condition initiale $(e_1, e_2) = (1, 0)$ (ou $(e_1, e_2) = (0, 1)$) que les deux autres. Les fig. 13.11 et 13.12 correspondent aux

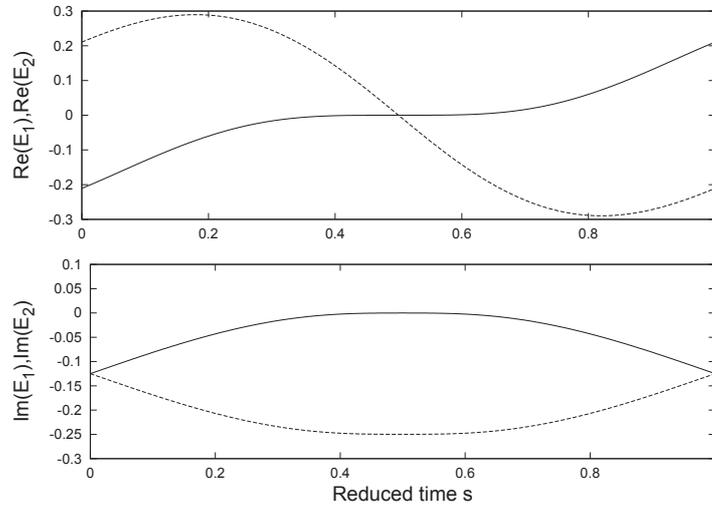


FIGURE 13.9 – En haut : évolution de $\text{Re}(E_1(s))$ (ligne continue) et $\text{Re}(E_2(s))$ (tirets); en bas : évolution de $\text{Im}(E_1(s))$ (ligne continue) et $\text{Im}(E_2(s))$ (tirets).

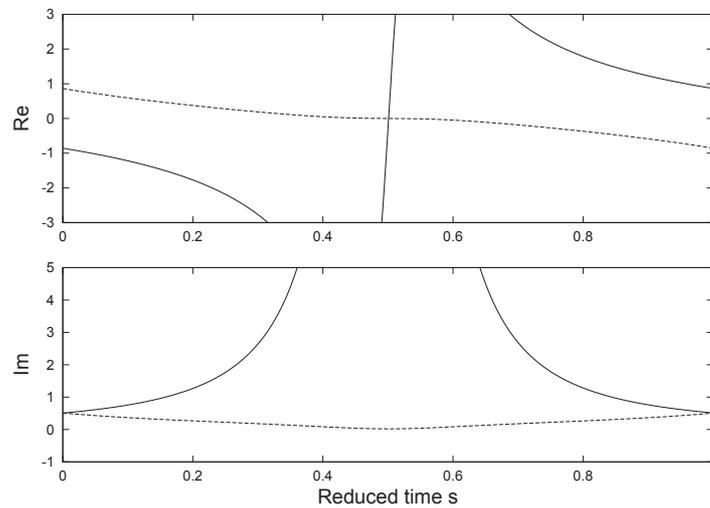


FIGURE 13.10 – En haut : évolution des composantes des vecteurs propres [notation de l'éq. (13.64)], $\text{Re}\left(\frac{\zeta_1^{(1)}}{\zeta_2^{(1)}}\right)$ (ligne continue) et $\text{Re}\left(\frac{\zeta_1^{(2)}}{\zeta_2^{(2)}}\right)$ (tirets); en bas : évolution de $\text{Im}\left(\frac{\zeta_1^{(1)}}{\zeta_2^{(1)}}\right)$ (ligne continue) et $\text{Im}\left(\frac{\zeta_1^{(2)}}{\zeta_2^{(2)}}\right)$ (tirets).

dynamiques issues des états initiaux $|1, w(0), z(0)\rangle$ et $|2, w(0), z(0)\rangle$, respectivement. Les courbes représentatives de $|c_1(s)|$ et $|c_2(s)|$ semblent indiquer un comportement non-adiabatique mais ne sont pas significatives. L'évolution de $|e_1(s)|$ et $|e_2(s)|$ est identique à l'évolution de $|d_1(s)|$ et $|d_2(s)|$. Non constatons une évolution adiabatique sur la fig. 13.11 pour la dynamique issue de $|1, w(0), z(0)\rangle$. L'état final $|1, w(1), z(1)\rangle$ est majoritairement occupé à la fin du parcours mais en raison de l'échange des états propres, nous avons bien une interversion adiabatique d'état. Lorsque l'état initial est $|2, w(0), z(0)\rangle$ (fig. 13.12), l'échange de population non-adiabatique pendant la première partie de la boucle induit un état final proche de $|1, w(1), z(1)\rangle \propto |2, w(0), z(0)\rangle$ et il n'y a pas d'interversion.

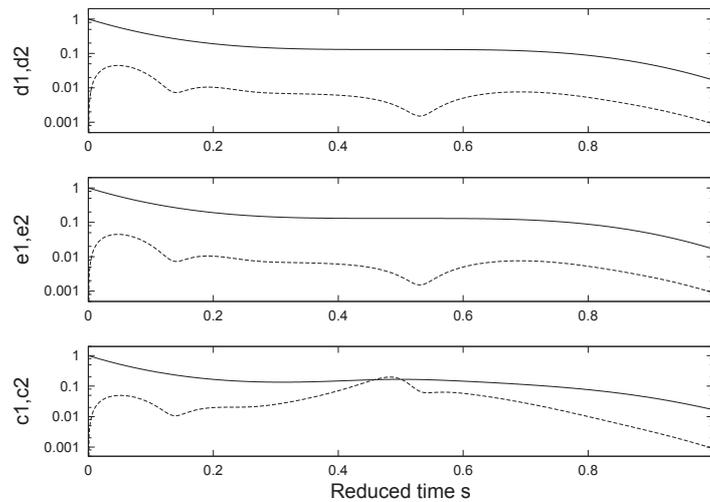


FIGURE 13.11 – En haut : $|d_1(s)|$ (ligne continue), $|d_2(s)|$ (tirets); au milieu : $|e_1(s)|$ (ligne continue), $|e_2(s)|$ (tirets); en bas : $|c_1(s)|$ (ligne continue), $|c_2(s)|$ (tirets). L'état initial est $|1, w(0), z(0)\rangle$.

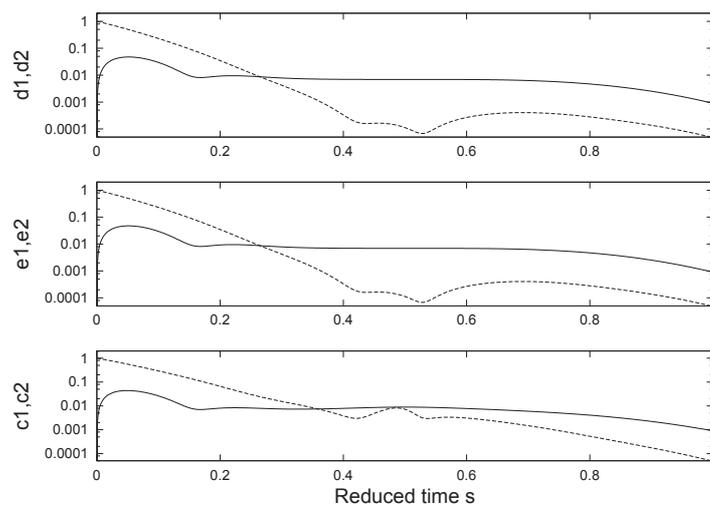


FIGURE 13.12 – Même chose que la fig. 13.11 avec pour état initial $|2, w(0), z(0)\rangle$.

13.4.3 Cas 2x2 non-symétrique

La boucle adiabatique est la même sauf que cette fois les éléments situés hors de la diagonale sont complexes conjugués l'un de l'autre, de telle façon que les vecteurs gauches ne sont plus les complexes conjugués des vecteurs droits. Nous posons

$$w(s) = \Omega(s) e^{i\phi} = \left(\frac{\Gamma}{4} + 0.24 \Gamma \cos(2\pi s) \right) e^{i\frac{\pi}{4}} \quad (13.67)$$

L'évolution des valeurs propres reste inchangée par rapport à la fig. 13.9. En revanche l'évolution des vecteurs propres est modifiée comme l'indique la fig. 13.13. On observe toujours une interversion des états entre le début et la fin du parcours.

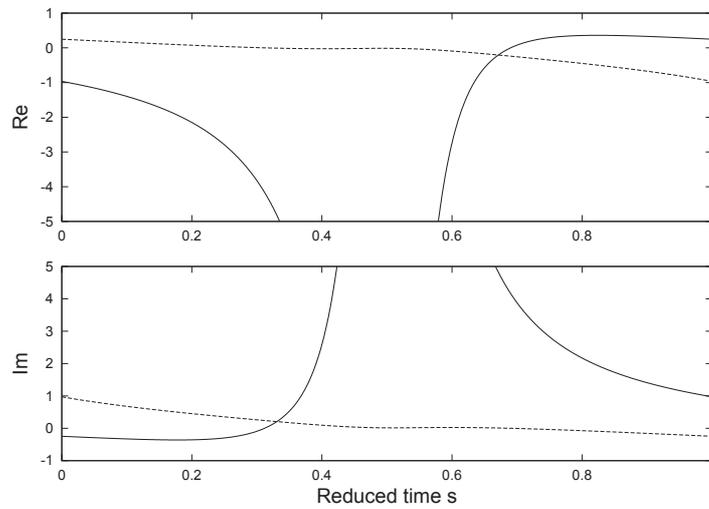


FIGURE 13.13 – En haut : évolution de $\text{Re}\left(\frac{\zeta_1^{(1)}}{\zeta_2^{(1)}}\right)$ (ligne continue) et $\text{Re}\left(\frac{\zeta_1^{(2)}}{\zeta_2^{(2)}}\right)$ (tirets) ; en bas : évolution de $\text{Im}\left(\frac{\zeta_1^{(1)}}{\zeta_2^{(1)}}\right)$ (ligne continue) et $\text{Im}\left(\frac{\zeta_1^{(2)}}{\zeta_2^{(2)}}\right)$ (tirets).

Les fig. 13.14 et 13.15 montrent l'évolution des coefficients d'occupation avec les différentes définitions, partant respectivement de l'état initial $|1, w(0), z(0)\rangle$ et $|2, w(0), z(0)\rangle$. Nous voyons clairement qu'il n'est plus possible d'utiliser une normalisation de type c-produit [l'éq. (13.65) ne peut plus être utilisée dans ce cas]. Les coefficients c_1 et c_2 restent non significatifs. Seuls les coefficients d_1 et d_2 peuvent être utilisés dans le cas présent et ils manifestent un comportement identique à celui observé dans le cas symétrique.

13.5 Remarques de conclusion

Ce chapitre doit être vu comme une simple clarification à propos de certaines difficultés que nous avons rencontrées dans l'interprétation de calculs sur les systèmes quantiques dissipatifs, décrits par des hamiltoniens non-hermitiens, dans les cas où le suivi de l'occupation des états est une grandeur importante, tout particulièrement dans le cas de phénomènes adiabatiques. Lorsque l'on travaille sur des systèmes quantiques dissipatifs, l'évolution temporelle erratique de la norme des vecteurs propres adiabatiques peut compliquer la réponse à la question : quelle est la définition correcte de la "population" d'un état ? Et encore, dans l'exemple semi-analytique

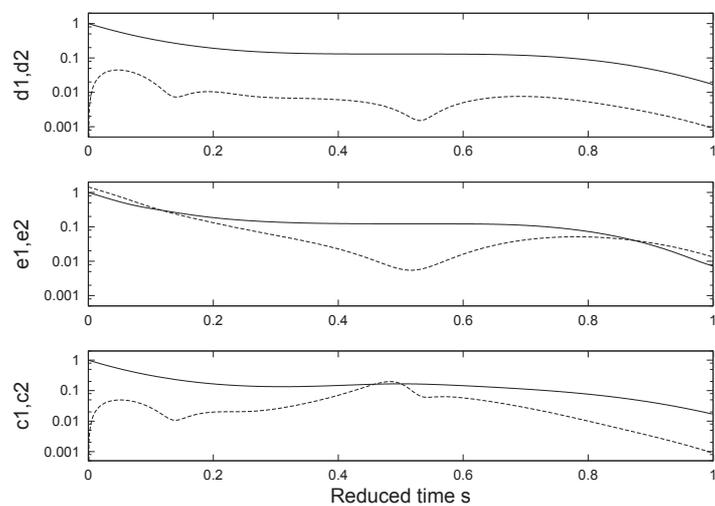


FIGURE 13.14 – En haut : $|d_1(s)|$ (ligne continue), $|d_2(s)|$ (tirets) ; au milieu : $|e_1(s)|$ (ligne continue), $|e_2(s)|$ (tirets) ; en bas : $|c_1(s)|$ (ligne continue), $|c_2(s)|$ (tirets). L'état initial est $|1, w(0), z(0)\rangle$.

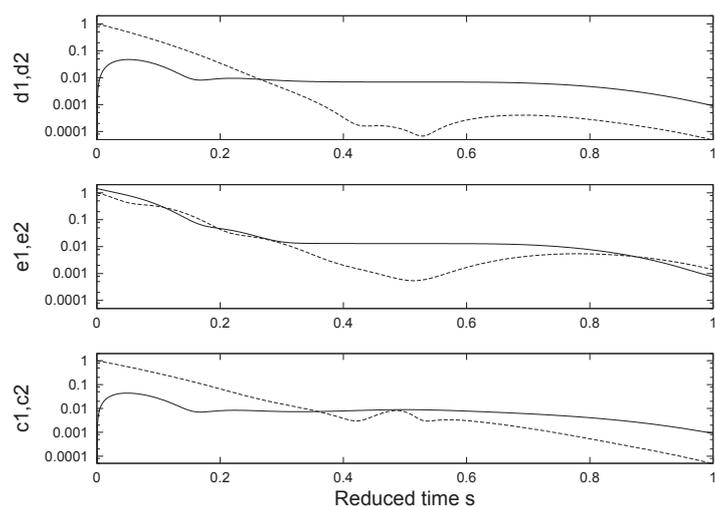


FIGURE 13.15 – Même chose que sur la fig. 13.14 avec pour état initial $|2, w(0), z(0)\rangle$.

traité ici, les vecteurs propres se transforment continuellement d'un point à l'autre dans le temps mais pour une grande matrice le problème peut se compliquer : si les vecteurs propres sont calculés entièrement numériquement, il n'y a plus aucune raison pour qu'ils se transforment continuellement d'un point à l'autre dans le temps et alors les variations de norme peuvent devenir assez imprévisibles.

La solution la plus intuitive qui consiste à normaliser artificiellement les vecteurs propres "droits" comme si nous travaillions sur une base orthogonale n'est bien sûr pas correcte. La normalisation du c-produit ne fonctionne pas lorsque le hamiltonien n'est pas symétrique. Nous avons montré qu'il est largement préférable de compenser les variations erratiques des normes de la base adiabatique en incluant les exponentielles des phases géométriques dans la décomposition sur les vecteurs de base, ce qui conduit à une définition des populations invariante sous les changements arbitraires de choix de normalisation.

Dans tous les calculs réalisés avec CATM, la matrice représentative du hamiltonien dans la base propre de la molécule isolée est symétrique. Les dynamiques calculées sont en générales non-adiabatiques. L'expression des taux d'occupation des différents états est toujours calculée de façon pertinente en utilisant une normalisation type c-produit pour les vecteurs propres de la base, en cohérence avec les éléments expliqués dans ce chapitre.

Chapitre 14

Cohérence des phases géométriques adiabatique et non adiabatique pour des hamiltoniens non auto-adjoints

Le chapitre précédent était consacré à la question de la stabilité de la convention de normalisation des vecteurs propres adiabatiques d'un hamiltonien non hermitien. Nous abordons ici un autre point relatif à la généralisation à des hamiltoniens non-hermitiens de propriétés établies pour des hamiltoniens hermitiens. Il est maintenant question du terme de phase géométrique qui apparaît lors du suivi d'une dynamique adiabatique ou encore lors d'une évolution cyclique de la fonction d'onde [181]. Pour une évolution cyclique, pas nécessairement adiabatique, le lien avec le formalisme de Floquet est rappelé dans le paragraphe 3.1.3 dans le cas d'un hamiltonien hermitien. Par ailleurs il faut noter que les dynamiques calculées par l'algorithme CATM dans la première partie de cette thèse sont rendues artificiellement périodiques : cela constitue une condition plus restrictive que la cyclicité évoquée maintenant, pour laquelle un changement de phase est « autorisé ».

Avec la même démarche de généralisation, Marzlin et Sanders ont récemment pointé une possible incohérence dans l'application du théorème adiabatique [117], résolue par la suite. Leurs travaux ont engendré des débats [185, 161, 141, 7] au sujet de l'application d'approximations adiabatiques pour des systèmes gouvernés par des hamiltoniens non auto-adjoints. Des généralisations du théorème adiabatique pour des hamiltoniens non auto-adjoints ont aussi été proposées par Nenciu et Rasche [133], Abou Salem et Fröhlich [5, 4], Joye [82] et Avron *et al* [14, 15]. Nous nous concentrons ici sur une autre incohérence apparente relative à l'expression de la phase géométrique. En effet l'approximation adiabatique pour des hamiltoniens non auto-adjoints semble induire deux expressions différentes de la phase géométrique. La phase géométrique communément utilisée dans l'approximation adiabatique ne coïncide pas avec la limite adiabatique de la phase géométrique utilisée dans le cas d'une dynamique quantique cyclique (phase de Aharonov-Anandan) [6, 138]. Nous présentons dans le paragraphe 14.1 deux expressions possibles de la phase géométrique, l'une étant issue de l'utilisation d'un projecteur spectral, l'autre étant la conséquence de l'utilisation d'un projecteur orthogonal. Le paragraphe 14.2 explique l'origine de l'incohérence apparente et montre comment réconcilier les deux expressions. La différence entre les deux phases géométriques est alors exactement compensée par une différence dans les phases dynamiques. Enfin le paragraphe 14.3 illustre numériquement les arguments théoriques.

14.1 Deux expressions de la phase géométrique

Soit $H(s)$ un hamiltonien non auto-adjoint dépendant du temps, avec $\frac{1}{2i}(H(s) - H(s)^\dagger) \leq 0$. Soit $\lambda_a(s) \in \mathbb{C}$ une valeur propre isolée non-dégénérée de H , $\phi_a(s)$ le vecteur propre (droit) associé et $\phi_a^*(s)$ le vecteur biorthogonal (gauche) associé :

$$H\phi_a = \lambda_a\phi_a \quad (14.1)$$

$$H^\dagger\phi_a^* = \overline{\lambda_a}\phi_a^* \quad (14.2)$$

avec

$$\langle \phi_a^* | \phi_b \rangle = \delta_{ab}. \quad (14.3)$$

Avec ces notations, l'approximation adiabatique consiste à dire que la fonction d'onde $\psi(s)$, solution de l'équation de Schrödinger $\frac{i\hbar}{T}\dot{\psi} = H\psi$ avec $\psi(0) = \phi_a(0)$, reste approximativement projetée sur $\text{Lin}(\phi_a)$ (Lin dénote l'enveloppe linéaire). $s = \frac{t}{T}$ est le temps réduit et T est la durée totale. La dérivation par rapport à s est notée par un point. Il existe deux projecteurs naturels sur $\text{Lin}(\phi_a)$, le projecteur orthogonal défini par :

$$P_o = \frac{|\phi_a\rangle\langle\phi_a|}{\langle\phi_a|\phi_a\rangle} \quad (14.4)$$

et le projecteur spectral (projecteur de Riesz) :

$$P_s = \frac{1}{2\pi i} \oint_{\Gamma_{\lambda_a}} (H - z)^{-1} dz = |\phi_a\rangle\langle\phi_a^*| \quad (14.5)$$

où Γ_{λ_a} est un chemin fermé dans le plan complexe entourant uniquement λ_a . Les deux projecteurs vérifient $P_o^2 = P_o$, $P_s^2 = P_s$, $P_s P_o = P_o$ et $P_o P_s = P_s$ mais $P_o^\dagger = P_o$ alors que $P_s^\dagger \neq P_s$. Les théorèmes adiabatiques de Nenciu-Rasche [133], Abou Salem-Fröhlich [5] et Joye [82] utilisent le projecteur spectral :

$$U_T(s, 0)P_s(0) = P_s(s)U_T(s, 0) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (14.6)$$

où $U_T(s, 0)$ est l'opérateur d'évolution solution de $\frac{i\hbar}{T}\dot{U}_T(s, 0) = H(s)U_T(s, 0)$ avec $U(0, 0) = 1$. L'éq. (14.6) constitue l'hypothèse fondamentale de ce chapitre. Par construction,

$$\psi(s) = U_T(s, 0)\phi_a(0) \quad (14.7)$$

$$= P_s(s)U_T(s, 0)\phi_a(0) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (14.8)$$

$$= \underbrace{\langle \phi_a^*(s) | U_T(s, 0) | \phi_a(0) \rangle}_{c(s)} \phi_a(s) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (14.9)$$

où $c(s) \in \mathbb{C}$ est un coefficient complexe dépendant du temps (contrairement au cas auto-adjoint, c n'est pas un simple facteur de phase car l'évolution n'est pas unitaire). En insérant l'expression $\psi \simeq c\phi_a$ dans l'équation de Schrödinger, nous obtenons

$$\dot{c}\phi_a \simeq -(i\hbar^{-1}T\lambda_a\phi_a + \dot{\phi}_a)c \quad (14.10)$$

En projetant l'éq. 14.10 sur $\langle \phi_a^* |$,

$$\dot{c} = -(i\hbar^{-1}\lambda_a + \langle \phi_a^* | \dot{\phi}_a \rangle)c$$

il vient

$$\begin{aligned}\psi(s) &\simeq \exp\left(-i\hbar^{-1}T \int_0^s \lambda_a ds - \int_0^s \langle \phi_a^* | \dot{\phi}_a \rangle ds\right) \phi_a(s) \\ &\equiv \psi_s(s).\end{aligned}\quad (14.11)$$

C'est l'expression que l'on trouve dans la littérature pour les phases géométriques de hamiltoniens non auto-adjoints [127, 129, 113, 119, 179]. Comme les normes ne sont pas fixées à 1, cette expression implique des changements à la fois de phase et de norme (« facteur géométrique » semblerait d'ailleurs plus approprié que « phase géométrique »). L'expression (14.11) semble plutôt naturelle puisque le théorème adiabatique utilise la projection spectrale. Néanmoins rien ne nous empêche de projeter l'éq. 14.10 sur $\frac{\langle \phi_a |}{\langle \phi_a | \phi_a \rangle}$,

$$\dot{c} = - \left(i\hbar^{-1} \lambda_a + \frac{\langle \phi_a | \dot{\phi}_a \rangle}{\langle \phi_a | \phi_a \rangle} \right) c$$

et dans ce cas nous trouvons que

$$\begin{aligned}\psi(s) &\simeq \exp\left(-i\hbar^{-1}T \int_0^s \lambda_a ds - \int_0^s \frac{\langle \phi_a | \dot{\phi}_a \rangle}{\langle \phi_a | \phi_a \rangle} ds\right) \phi_a(s) \\ &\equiv \psi_o(s).\end{aligned}\quad (14.12)$$

Cette incohérence apparente provient des phases géométriques différentes :

$$\langle \phi_a^* | \dot{\phi}_a \rangle - \frac{\langle \phi_a | \dot{\phi}_a \rangle}{\langle \phi_a | \phi_a \rangle} = \langle \phi_a^* | \dot{P}_o | \phi_a \rangle \quad (14.13)$$

$$= - \frac{\langle \phi_a | \dot{P}_s | \phi_a \rangle}{\langle \phi_a | \phi_a \rangle} \quad (14.14)$$

$$\neq 0. \quad (14.15)$$

Ce problème n'apparaît pas dans le cas auto-adjoint où $\phi_a = \phi_a^*$. La déviation est de plus croissante avec l'amplitude des couplages non-adiabatiques instantanés, cf. paragraphe 14.3. La question est donc : quelle phase géométrique adiabatique utiliser avec des hamiltoniens non auto-adjoints ? Un argument évident en faveur de la « phase géométrique adiabatique spectrale » est qu'elle est la seule compatible avec une application ultérieure de l'approximation adiabatique. En effet, posons maintenant

$$\psi(s) = \sum_b c_b(s) \phi_b(s).$$

Nous supposons que $H(s)$ est diagonalisable. En insérant cette expression dans l'équation de Schrödinger et en projetant sur $\langle \phi_a^* |$ nous trouvons

$$\dot{c}_a = -i\hbar^{-1} \lambda_a c_a - \sum_b \langle \phi_a^* | \dot{\phi}_b \rangle c_b \quad (14.16)$$

et en appliquant ensuite l'approximation adiabatique suivante (pour $b \neq a$) :

$$\langle \phi_a^* | \dot{\phi}_b \rangle = \frac{\langle \phi_a^* | \dot{H} | \phi_b \rangle}{\lambda_b - \lambda_a} \quad (14.17)$$

$$\simeq 0 \quad (14.18)$$

nous trouvons de nouveau que $\psi(s) \simeq \psi_s(s)$. En revanche, en projetant sur $\frac{\langle \phi_a |}{\langle \phi_a | \phi_a \rangle}$, comme les vecteurs propres ne sont pas orthogonaux, nous obtenons

$$\dot{c}_a = -i\hbar^{-1}T \sum_b \lambda_b c_b \frac{\langle \phi_a | \phi_b \rangle}{\langle \phi_a | \phi_a \rangle} - \sum_b c_b \frac{\langle \phi_a | \dot{\phi}_b \rangle}{\langle \phi_a | \phi_a \rangle} - \sum_{b \neq a} \dot{c}_b \frac{\langle \phi_a | \phi_b \rangle}{\langle \phi_a | \phi_a \rangle}. \quad (14.19)$$

Une approximation adiabatique semble n'être pas efficace pour traiter cette expression et ne peut être utilisée pour affirmer que $\psi(s) \simeq \psi_o(s)$. Cet argument est-il suffisant pour affirmer que la « phase géométrique adiabatique orthogonale » n'est pas pertinente? Il semble que la réponse soit non. D'abord, le théorème adiabatique rigoureux concerne l'approximation de l'éq. (14.6), pas celle de l'éq. (14.18) (de plus l'utilisation de l'approximation de l'éq. (14.18) n'est pas efficace même dans certains cas auto-adjoints, cf. [7]). Mais plus encore, la phase géométrique non-orthogonale est la limite adiabatique de la phase géométrique non-adiabatique. En effet, considérons une dynamique quantique $\frac{i\hbar}{T}\dot{\psi} = H(s)\psi(s)$ telle que $\psi(1) = \mu\psi(0)$ avec $\mu \in \mathbb{C}^*$ (une telle dynamique est qualifiée de cyclique). Soit $\underline{\psi}_T(s) \in \text{Lin}(\psi(s))$ tel que $\underline{\psi}_T(1) = \underline{\psi}_T(0) = \psi(0)$ ($\underline{\psi}_T$ est un choix arbitraire dans $\text{Lin}(\psi(s))$). Par construction, il existe $f(s) \in \mathbb{C}^*$ tel que $\underline{\psi}_T(s) = f(s)\psi(s)$. En insérant $\psi(s) = (f(s))^{-1}\underline{\psi}_T(s)$ dans l'équation de Schrödinger, nous obtenons

$$f^{-1}\dot{f}\underline{\psi}_T = i\hbar^{-1}TH\underline{\psi}_T + \dot{\underline{\psi}}_T \quad (14.20)$$

En projetant sur $\underline{\psi}_T$, cela donne

$$f^{-1}\dot{f} = i\hbar^{-1}T \frac{\langle \underline{\psi}_T | H | \underline{\psi}_T \rangle}{\langle \underline{\psi}_T | \underline{\psi}_T \rangle} + \frac{\langle \underline{\psi}_T | \dot{\underline{\psi}}_T \rangle}{\langle \underline{\psi}_T | \underline{\psi}_T \rangle} \quad (14.21)$$

et finalement

$$\psi(s) = e^{-i\hbar^{-1}T \int_0^s \frac{\langle \underline{\psi}_T | H | \underline{\psi}_T \rangle}{\langle \underline{\psi}_T | \underline{\psi}_T \rangle} ds - \int_0^s \frac{\langle \underline{\psi}_T | \dot{\underline{\psi}}_T \rangle}{\langle \underline{\psi}_T | \underline{\psi}_T \rangle} ds} \underline{\psi}_T(s). \quad (14.22)$$

Aucune approximation n'intervient dans cette expression. $\frac{\langle \underline{\psi}_T | \dot{\underline{\psi}}_T \rangle}{\langle \underline{\psi}_T | \underline{\psi}_T \rangle}$ est le générateur de phase géométrique. La phase géométrique non-adiabatique possède une importante propriété liée à la non-unitarité de l'évolution. Comme

$$\frac{d}{ds} \ln \langle \underline{\psi}_T | \underline{\psi}_T \rangle = \frac{\langle \underline{\psi}_T | \dot{\underline{\psi}}_T \rangle}{\langle \underline{\psi}_T | \underline{\psi}_T \rangle} + \overline{\frac{\langle \underline{\psi}_T | \dot{\underline{\psi}}_T \rangle}{\langle \underline{\psi}_T | \underline{\psi}_T \rangle}}, \quad (14.23)$$

il vient

$$\begin{aligned} \left| e^{-\int_0^s \frac{\langle \underline{\psi}_T | \dot{\underline{\psi}}_T \rangle}{\langle \underline{\psi}_T | \underline{\psi}_T \rangle} ds} \right|^2 &= e^{-\int_0^s \frac{\langle \underline{\psi}_T | \dot{\underline{\psi}}_T \rangle}{\langle \underline{\psi}_T | \underline{\psi}_T \rangle} ds} \overline{\left(e^{-\int_0^s \frac{\langle \underline{\psi}_T | \dot{\underline{\psi}}_T \rangle}{\langle \underline{\psi}_T | \underline{\psi}_T \rangle} ds} \right)} \\ &= e^{-\int_0^s \frac{d}{ds} \ln \langle \underline{\psi}_T | \underline{\psi}_T \rangle ds} \\ &= \frac{\langle \psi(0) | \psi(0) \rangle}{\langle \underline{\psi}_T(s) | \underline{\psi}_T(s) \rangle} \end{aligned} \quad (14.24)$$

et ainsi, en utilisant l'éq. (14.22),

$$\|\psi(s)\|^2 = \|\psi(0)\|^2 e^{2\hbar^{-1}T \int_0^s \text{Im} \frac{\langle \underline{\psi}_T | H | \underline{\psi}_T \rangle}{\langle \underline{\psi}_T | \underline{\psi}_T \rangle} ds}. \quad (14.25)$$

L'évolution de la norme (et par conséquent l'évolution de la dissipation) ne dépend ici que de la phase dynamique. À la fin du parcours, la phase géométrique non-adiabatique ne joue aucun

rôle dans le processus de dissipation, et en ce sens cela constitue une bonne généralisation de la « phase » pour une dynamique non auto-adjointe. Il s'agit bien là d'une généralisation puisqu'au cours de l'évolution $e^{-\int_0^s \frac{\langle \underline{\psi}_T | \dot{\underline{\psi}}_T \rangle}{\langle \underline{\psi}_T | \underline{\psi}_T \rangle} ds} \in \mathbb{C}^*$ et n'a pas forcément 1 pour module, cela correspond à une anholonomie pour la dynamique cyclique indépendamment de la dissipation. À la limite adiabatique $T \rightarrow +\infty$, nous pouvons choisir $\underline{\psi}_T$ de telle façon que $\lim_{T \rightarrow +\infty} \underline{\psi}_T(s) = \phi_a(s)$. Alors

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{\langle \underline{\psi}_T | \dot{\underline{\psi}}_T \rangle}{\langle \underline{\psi}_T | \underline{\psi}_T \rangle} = \frac{\langle \phi_a | \dot{\phi}_a \rangle}{\langle \phi_a | \phi_a \rangle}. \quad (14.26)$$

La phase géométrique adiabatique orthogonale possède alors la même propriété que la phase géométrique non-adiabatique : elle n'intervient pas dans le processus de dissipation et constitue une bonne généralisation d'une « phase » pour la dynamique non auto-adjointe, contrairement à la phase géométriquement spectrale pour laquelle nous obtenons

$$\|\psi(s)\|^2 \simeq \|\phi_a(0)\|^2 e^{2\hbar^{-1}T \int_0^s \text{Im} \lambda_a ds} \left| e^{-\int_0^s \langle \phi_a^* | \dot{\phi}_a \rangle ds} \right|^2 \quad (14.27)$$

avec

$$\left| e^{-\int_0^s \langle \phi_a^* | \dot{\phi}_a \rangle ds} \right|^2 = \left| e^{-\int_0^s \langle \phi_a^* | \dot{P}_o | \phi_a \rangle ds} \right|^2 \neq 1. \quad (14.28)$$

La phase géométrique adiabatique spectrale inclut une contribution géométrique à la dissipation, contribution qui correspond précisément à la différence avec la phase géométrique adiabatique orthogonale.

14.2 Cohérence entre les deux phases géométriques adiabatiques

Pour résoudre cette incohérence apparente, remarquons que l'éq. (14.20) peut être projetée sur $\chi(s)$ tel que $\langle \chi | \underline{\psi}_T \rangle \neq 0$:

$$f^{-1} \dot{f} = i\hbar^{-1}T \frac{\langle \chi | H | \underline{\psi}_T \rangle}{\langle \chi | \underline{\psi}_T \rangle} + \frac{\langle \chi | \dot{\underline{\psi}}_T \rangle}{\langle \chi | \underline{\psi}_T \rangle} \quad (14.29)$$

Cela ne pose aucun problème puisque, par construction [eq. (14.21)], quel que soit χ non-orthogonal à la dynamique,

$$i\hbar^{-1}T \frac{\langle \chi | H | \underline{\psi}_T \rangle}{\langle \chi | \underline{\psi}_T \rangle} + \frac{\langle \chi | \dot{\underline{\psi}}_T \rangle}{\langle \chi | \underline{\psi}_T \rangle} = i\hbar^{-1}T \frac{\langle \underline{\psi}_T | H | \underline{\psi}_T \rangle}{\langle \underline{\psi}_T | \underline{\psi}_T \rangle} + \frac{\langle \underline{\psi}_T | \dot{\underline{\psi}}_T \rangle}{\langle \underline{\psi}_T | \underline{\psi}_T \rangle} \quad (14.30)$$

La modification de la phase géométrique est compensée par une modification de la phase dynamique (c'est leur somme qui reste invariante). $\frac{\langle \chi | \dot{\underline{\psi}}_T \rangle}{\langle \chi | \underline{\psi}_T \rangle}$ perd la propriété de non-participation à la dissipation et ne possède pas de signification physique claire. Néanmoins si l'on choisit $\chi(s) = \phi_a^*(s)$ (pour T suffisamment grand, en appliquant l'approximation adiabatique, ϕ_a^* n'est pas orthogonal à la dynamique), le terme géométrique du membre de gauche de l'éq. (14.30) tend vers la phase géométrique adiabatique spectrale. Une incohérence semble provenir du fait que dans l'éq. (14.30), le terme géométrique du membre de droite tend vers la phase géométrique adiabatique orthogonale, alors même que les termes dynamiques de chaque côté tendent tous les deux vers $\lambda_a(s)$.

Il nous faut donc préciser le comportement de ces termes à l'approximation adiabatique en inspectant les restes. Pour résoudre cette question, remarquons que le théorème adiabatique pour des hamiltoniens non auto-adjoints (Joye [82] ou Nenciu-Rasche [133]) nécessite une « renormalisation superadiabatique ». En d'autres termes, ces théorèmes ne travaillent pas avec ϕ_a mais avec $\phi_{aT}^{(1)}$, le vecteur propre du hamiltonien renormalisé superadiabatique :

$$H_T^{(1)}(s) = H(s) - \frac{i\hbar}{T} \left(\dot{P}_s P_s + \sum_{b \neq a} \dot{Q}_{sb} Q_{sb} \right) \quad (14.31)$$

où P est le projecteur spectral sur le sous-espace propre d'intérêt et $\{Q_{sb}\}$ sont les projecteurs spectraux sur les autres sous-espaces propres. Les démonstrations des théorèmes adiabatiques pour les hamiltoniens non auto-adjoints requièrent des itérations sur la renormalisation superadiabatique ($H_T^{(n)} = H_T^{(n-1)} - \frac{i\hbar}{T} (\dot{P}_{sT}^{(n-1)} P_{sT}^{(n-1)} + \sum_{b \neq a} \dot{Q}_{sbT}^{(n-1)} Q_{sbT}^{(n-1)})$), mais dans le cas présent la première étape suffit. L'approximation adiabatique est

$$\underline{\psi}_T(s) \sim \phi_{aT}^{(1)} \quad (14.32)$$

où « \sim » désigne l'équivalence pour T au voisinage de $+\infty$. Nous appliquons la théorie des perturbations au premier ordre, pour T au voisinage de $+\infty$, la perturbation étant le deuxième terme de l'éq. (14.31) :

$$\phi_{aT}^{(1)} = \phi_a - \frac{i\hbar}{T} \sum_{b \neq a} \frac{\langle \phi_b^* | \dot{P}_s | \phi_a \rangle}{\lambda_a - \lambda_b} \phi_b + \mathcal{O}\left(\frac{1}{T^2}\right), \quad (14.33)$$

$$\phi_{aT}^{*(1)} = \phi_a^* - \frac{i\hbar}{T} \sum_{b \neq a} \frac{\langle \phi_b | \dot{P}_s^\dagger | \phi_a^* \rangle}{\lambda_a - \lambda_b} \phi_b^* + \mathcal{O}\left(\frac{1}{T^2}\right). \quad (14.34)$$

Cela donne les relations suivantes :

$$\langle \phi_{aT}^{*(1)} | \dot{\phi}_{aT}^{(1)} \rangle = \langle \phi_a^* | \dot{\phi}_a \rangle + \mathcal{O}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (14.35)$$

$$\frac{\langle \phi_{aT}^{(1)} | \dot{\phi}_{aT}^{(1)} \rangle}{\langle \phi_{aT}^{(1)} | \phi_{aT}^{(1)} \rangle} = \frac{\langle \phi_a | \dot{\phi}_a \rangle}{\langle \phi_a | \phi_a \rangle} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (14.36)$$

$$\langle \phi_{aT}^{*(1)} | H | \phi_{aT}^{(1)} \rangle = \lambda_a + \mathcal{O}\left(\frac{1}{T^2}\right) \quad (14.37)$$

$$\frac{\langle \phi_{aT}^{(1)} | H | \phi_{aT}^{(1)} \rangle}{\langle \phi_{aT}^{(1)} | \phi_{aT}^{(1)} \rangle} = \lambda_a + \frac{i\hbar}{T} \sum_{b \neq a} \frac{\langle \phi_a | \phi_b \rangle \langle \phi_b^* | \dot{P}_s | \phi_a \rangle}{\langle \phi_a | \phi_a \rangle} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{T^2}\right) \quad (14.38)$$

$$= \lambda_a + \frac{i\hbar}{T} \frac{\langle \phi_a | (1 - P_s) \dot{P}_s | \phi_a \rangle}{\langle \phi_a | \phi_a \rangle} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{T^2}\right). \quad (14.39)$$

Le projecteur vérifie $P_s^2 = P_s \Rightarrow \dot{P}_s P_s + P_s \dot{P}_s = \dot{P}_s \Rightarrow P_s \dot{P}_s P_s = 0$, d'où

$$\frac{\langle \phi_{aT}^{(1)} | H | \phi_{aT}^{(1)} \rangle}{\langle \phi_{aT}^{(1)} | \phi_{aT}^{(1)} \rangle} = \lambda_a + \frac{i\hbar}{T} \frac{\langle \phi_a | \dot{P}_s | \phi_a \rangle}{\langle \phi_a | \phi_a \rangle} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{T^2}\right). \quad (14.40)$$

Pour le générateur de phase dynamique, $\lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{\langle \underline{\psi}_T | H | \underline{\psi}_T \rangle}{\langle \underline{\psi}_T | \underline{\psi}_T \rangle} = \lambda_a$, mais d'après (14.32) et (14.40)

$$i\hbar^{-1}T \frac{\langle \underline{\psi}_T | H | \underline{\psi}_T \rangle}{\langle \underline{\psi}_T | \underline{\psi}_T \rangle} \sim i\hbar^{-1}T \lambda_a - \frac{\langle \phi_a | \dot{P}_s | \phi_a \rangle}{\langle \phi_a | \phi_a \rangle} \quad (14.41)$$

$$\sim i\hbar^{-1}T \lambda_{aT}^{eff} \quad (14.42)$$

avec $\lambda_{aT}^{eff} = \lambda_a + \frac{i\hbar}{T} \frac{\langle \phi_a | \dot{P}_s | \phi_a \rangle}{\langle \phi_a | \phi_a \rangle}$. La différence entre la phase dynamique usuelle et la phase dynamique effective est précisément égale à la différence [éq. (14.14)] entre les phases géométriques adiabatiques spectrale [éq. (14.11)] et orthogonale [éq. (14.12)]. Ainsi, nous avons

$$i\hbar^{-1}T \lambda_a + \langle \phi_a^* | \dot{\phi}_a \rangle = i\hbar^{-1}T \lambda_{aT}^{eff} + \frac{\langle \phi_a | \dot{\phi}_a \rangle}{\langle \phi_a | \phi_a \rangle}. \quad (14.43)$$

Cela résout l'incohérence apparente évoquée plus haut. Les deux phases géométriques ne sont pas égales mais leur différence est compensée par une différence entre les phases dynamiques si λ_{aT}^{eff} génère la phase dynamique associée à la phase géométrique orthogonale. λ_{aT}^{eff} est bien l'équivalent correct à la phase dynamique à associer à la phase géométrique non-adiabatique. Il est intéressant de noter que la contribution géométrique à la dissipation $\left| e^{-\int_0^s \langle \phi_a^* | \dot{P}_s | \phi_a \rangle ds} \right|^2$ peut ainsi être interprétée comme une contribution de la phase dynamique.

14.3 Exemple numérique

Pour illustrer ces arguments, nous avons étudié l'exemple simple d'un système à deux niveaux gouverné par le hamiltonien

$$H(s) = \begin{pmatrix} 0 & \Omega(s) \\ \Omega(s) & -i\frac{\Gamma}{2} \end{pmatrix} \quad (14.44)$$

avec

$$\Omega(s) = \Omega_0 e^{-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (14.45)$$

Cet hamiltonien est associé à un état quantique lié couplé avec une résonance quantique (de largeur de résonance Γ) par l'intermédiaire d'une impulsion laser gaussienne. Nous nous plaçons dans un régime de forte dissipation avec $\Omega_0 < \Gamma/4$. Nous avons calculé les vecteurs propres instantanés droits et gauches $\phi_1(s)$ et $\phi_1^*(s)$ pour différentes valeurs de Ω_0 . L'écart entre les deux valeurs propres (*gap*) $\min_t |\lambda_2(s) - \lambda_1(s)|$ dépend de Ω_0 et il y a un croisement des valeurs propres pour $\Omega_0 = \frac{\Gamma}{4}$. Comme les couplages non-adiabatiques croissent comme l'inverse du *gap*, la dynamique peut être adiabatique pour de faibles valeurs de Ω_0 et ne l'est pas pour des valeurs proches de $\frac{\Gamma}{4}$. Les fig. 14.1 et 14.2 montrent les écarts entre les deux générateurs de phase géométrique pour ce premier exemple. Pour des dynamiques qui n'approchent pas le croisement (les dynamiques les plus adiabatiques), l'écart instantané reste faible. En revanche pour des dynamiques qui s'approchent du croisement (les moins adiabatiques) l'écart augmente fortement.

Nous traçons maintenant un parcours adiabatique avec ($\hbar = 1$)

$$\begin{aligned} \Gamma &= 1 \\ T &= 100 \\ \Omega_0 &= 0.05 \\ \sigma &= 0.16 \end{aligned} \quad (14.46)$$

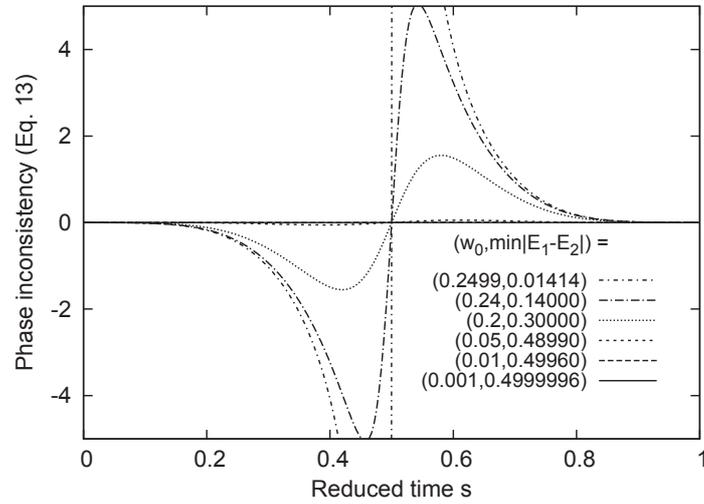


FIGURE 14.1 – $\langle \phi_1^* | \dot{\phi}_1 \rangle - \frac{\langle \phi_1 | \dot{\phi}_1 \rangle}{\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle}$ pour le hamiltonien de l'éq. (14.44), avec différentes valeurs de $w_0 = \frac{\Omega_0}{T}$. Les paramètres de la gaussienne sont $s_0 = 0.5$ et $\frac{\sigma}{T} = 0.16$, T étant la durée de l'interaction, $\hbar = 1$.

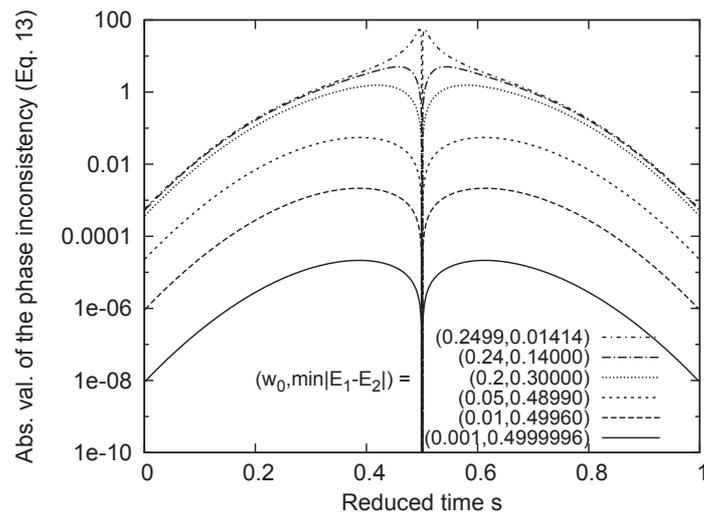


FIGURE 14.2 – Même chose que sur la fig. 14.1 mais en échelle logarithmique pour la valeur absolue de l'écart.

Nous ne disposons pas ici d'une solution strictement cyclique mais nous considérons la dynamique comme adiabatique. En effet, avec les paramètres ci-dessus, en partant de l'état initial $\psi(0) = \phi_1(0)$, le processus se termine avec un état final quasiment proportionnel à $\phi_1(1) = \phi_1(0)$. La proportion d'occupation de l'état ϕ_2 est très faible au cours de la dynamique : $|\frac{d_2(s)}{d_1(s)}| < 1\%$, d_1 et d_2 étant définis comme dans le précédent chapitre, cf. éq. (13.18). La proportion finale d'occupation de ϕ_2 est de moins de 0.001. Évidemment il ne s'agit pas d'une dynamique rigoureusement cyclique. Pour estimer $\lambda_{eff}(s)$, nous utilisons donc le quotient $\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$ à chaque instant.

La fig. 14.3 représente l'évolution des différents générateurs de phases dynamiques et géométriques pour cet exemple (la quantité la plus discutée est l'estimateur utilisé pour λ_{eff}). La fig. 14.4 rend les choses plus lisibles puisqu'elle représente les différences entre les phases dynamiques issues de λ_1 ou λ_{eff} ainsi que la différence entre les phases géométriques spectrale ou orthogonale. Ces deux différences sont quasiment les mêmes. Les signes de chacune sont en réalité opposés, de telle manière que la différence entre les deux membres de l'éq. (14.43), également représentée sur la fig. 14.4, reste faible.

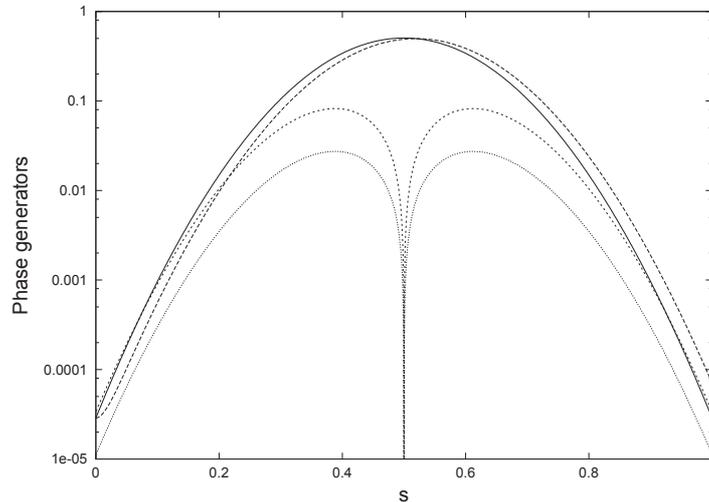


FIGURE 14.3 – Évolution de $|i\hbar^{-1}T\lambda_1(s)|$ (ligne continue), de l'estimation de $|i\hbar^{-1}T\lambda_{eff}(s)|$ (tirets longs), de $|\langle \phi_1^* | \dot{\phi}_1 \rangle|$ (tirets courts) et $|\frac{\langle \phi_1 | \dot{\phi}_1 \rangle}{\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle}|$ (pointillés)

14.4 Remarques de conclusion

Même si la phase géométrique spectrale semble plus naturelle dans le cadre du théorème adiabatique, elle n'est pas égale à la limite adiabatique de la phase géométrique non adiabatique. Elle contribue donc au processus de dissipation. Au contraire, la phase géométrique adiabatique orthogonale ne contribue pas au processus de dissipation et constitue donc un bon équivalent à une phase pour une dynamique quantique non auto-adjointe. Il n'est pas évident qu'il soit possible d'accéder à une mesure de la phase géométrique adiabatique spectrale en raison de son implication dans la perte de flux quantique. La mesure d'une phase géométrique adiabatique orthogonale pourrait être plus pertinente.

Pour terminer ce chapitre, remarquons qu'il est aussi possible d'introduire des phases géomé-

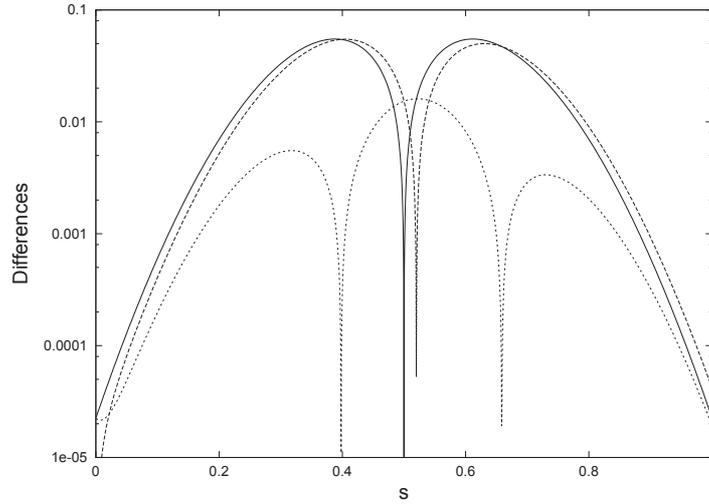


FIGURE 14.4 – Évolution de $|\langle \phi_1^* | \dot{\phi}_1 \rangle - \frac{\langle \phi_1 | \dot{\phi}_1 \rangle}{\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle}|$ (trait continu), de l'estimateur de $|i\hbar^{-1}T(\lambda_1 - \lambda_{eff})|$ (tirets longs) et de l'estimateur de $|i\hbar^{-1}T\lambda_1 + \langle \phi_1^* | \dot{\phi}_1 \rangle - \left(i\hbar^{-1}T\lambda_{eff} + \frac{\langle \phi_1 | \dot{\phi}_1 \rangle}{\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle} \right)|$ (tirets courts).

triques « non-naturelles ». Soit $\chi(s)$ un état tel que $\langle \chi | \phi_a \rangle \neq 0$. $P_\chi = \frac{|\phi_a\rangle\langle\chi|}{\langle\chi|\phi_a\rangle}$ est un projecteur sur $\text{Lin}(\phi_a)$. Une phase géométrique générée par $\frac{\langle\chi|\dot{\phi}_a\rangle}{\langle\chi|\phi_a\rangle}$ est associée avec cette projection, et $\langle \phi_a^* | \dot{\phi}_a \rangle - \frac{\langle \chi | \dot{\phi}_a \rangle}{\langle \chi | \phi_a \rangle} = \langle \phi_a^* | \dot{P}_\chi | \phi_a \rangle = -\frac{\langle \chi | \dot{P}_s | \phi_a \rangle}{\langle \chi | \phi_a \rangle}$. Les phases géométriques non-naturelles ne peuvent apparaître dans le cas auto-adjoint en raison de la condition de conservation de la norme. Dans le cas non auto-adjoint, si la phase géométrique orthogonale possède une interprétation physique (elle conserve l'évolution de la norme), donner une interprétation des phases géométriques non-naturelles n'est pas évident.

Chapitre 15

Tests de la validité de l'hypothèse adiabatique pour des dynamiques autour de points exceptionnels du hamiltonien de Floquet instantané

Ce dernier chapitre concerne des dynamiques adiabatiques autour de points exceptionnels (cf. chapitre 13, paragraphe 13.4). Il est ici question des points exceptionnels du hamiltonien de Floquet instantané (celui de la théorie adiabatique de Floquet, paragraphe 3.2.3) pour l'ion H_2^+ ou la molécule Na_2 en champ laser intense. Ce formalisme prévoit des inversions dans l'occupation des états vibrationnels lors du parcours de boucles dans l'espace des paramètres du champ (fréquence, intensité). Nous résumons ces résultats puis produisons d'autres résultats sur les mêmes exemples mais sans approximation adiabatique, en effectuant les propagations numériques de paquets d'ondes avec CATM.

15.1 Coalescence de résonances de Floquet photo-induites

Nous reprenons ici le hamiltonien dipolaire du chapitre 1 et les notations des paragraphes 3.2.3 et 3.1.4 (qui correspondent globalement aux notations des références [100, 12, 102]). Avec les mêmes hypothèses que précédemment (Born-Oppenheimer, approximation dipolaire, champ classique, omission de la rotation), la dynamique d'un système moléculaire dont on considère seulement deux états électroniques g et u est décrite par le vecteur d'état $\chi_g(R, t)|g\rangle + \chi_u(R, t)|u\rangle$. La fonction d'onde nucléaire suit l'équation de Schrödinger [cf. éq. (1.22)] :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \chi_g(R, t) \\ \chi_u(R, t) \end{pmatrix} = \left[T_N + \begin{pmatrix} \epsilon_g(R) & 0 \\ 0 & \epsilon_u(R) \end{pmatrix} - \vec{\mu}_{gu}(R) \cdot \vec{E}(t) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \chi_g(R, t) \\ \chi_u(R, t) \end{pmatrix}. \quad (15.1)$$

Ici $\mu_{gu} = \mu_{ug}$. L'état u est supposé purement dissociatif (continuum uniquement) et l'état g supporte un continuum ainsi que des états liés. La modélisation sur intervalle fini suppose donc l'utilisation de potentiels absorbants complexes ou la rotation complexe de la coordonnée radiale, ce qui rend le hamiltonien non hermitien.

Si le champ est continu, c'est-à-dire si $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$, le hamiltonien de Floquet associé à la fréquence optique ω est pertinent pour obtenir des solutions de l'équation (15.1) (cf. chapitre

3) sous la forme :

$$\begin{pmatrix} \chi_g(R, t) \\ \chi_u(R, t) \end{pmatrix} = e^{-iE_\lambda t/\hbar} \begin{pmatrix} \lambda_g(R, t) \\ \lambda_u(R, t) \end{pmatrix}, \quad (15.2)$$

avec des solutions propres $(2\pi/\omega)$ -périodiques définies par

$$\left[H(t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] \begin{pmatrix} \lambda_g(R, t) \\ \lambda_u(R, t) \end{pmatrix} = E_\lambda \begin{pmatrix} \lambda_g(R, t) \\ \lambda_u(R, t) \end{pmatrix} \quad (15.3)$$

où $H(t)$ est le hamiltonien intervenant dans le membre de droite l'éq. (15.1). En introduisant une décomposition de Fourier $\lambda_{g,u}(R, t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\omega t} \varphi_{g,u}^n(R)$ (la périodicité considérée étant la période optique du champ oscillant), l'éq. (15.3) donne un système d'équations couplées

$$[T_N + \epsilon_g(R) + n\hbar\omega - E_\lambda] \varphi_g^n(R) = \frac{1}{2} \mu_{gu}(R) E_0 [\varphi_u^{n+1}(R) + \varphi_u^{n-1}(R)] \quad (15.4a)$$

$$[T_N + \epsilon_u(R) + n\hbar\omega - E_\lambda] \varphi_u^n(R) = \frac{1}{2} \mu_{gu}(R) E_0 [\varphi_g^{n+1}(R) + \varphi_g^{n-1}(R)] \quad (15.4b)$$

L'étude de ce système permet d'extraire des états de résonance, caractérisés par des conditions de Siegert aux frontières (ondes sortantes exponentiellement divergentes). De telles solutions ne sont pas de carré sommable mais l'utilisation d'un potentiel absorbant complexe ou de la rotation complexe permet de contourner cette difficulté en forçant les fonctions propres à tendre vers zéro lorsque R devient grand. Les résonances de Floquet sont induites par le couplage champ-matière. La plupart d'entre elles sont directement issues des états liés vibrationnels v de la molécule en champ nul.

Pour certaines valeurs des paramètres $\vec{R} = (E_0, \omega)$ [ou $(I \propto E_0^2, \lambda = 2\pi c/\omega)$], il est possible que deux des résonances de Floquet coalescent et que les vecteurs propres associés coïncident également : cette valeur correspond à un point exceptionnel dans l'espace des paramètres. Un tel point exceptionnel, comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe 13.4, peut donner lieu à une interversion des deux états propres concernés lorsqu'une boucle entourant le point exceptionnel est parcourue dans l'espace des paramètres. Si les deux résonances impliquées sont chacune issues d'un état vibrationnel différent v et v' de la molécule libre, alors il est possible d'envisager un schéma d'inversion de populations pour ces deux états. Le système est supposé initialement dans l'état v connecté à l'une des résonances associées au point exceptionnel. Les paramètres \vec{R} sont graduellement modifiés de façon à entourer le point exceptionnel. La variation est supposée assez lente pour que le système suive effectivement l'état de résonance au cours de la dynamique. En fin de parcours, le système devrait terminer dans l'état v' . Si la dynamique est purement adiabatique, alors l'inversion entre les deux états vibrationnels est parfaite. Cela permet d'envisager des schémas de refroidissement vibrationnel très efficaces qui réalisent une descente progressive de l'échelle des états vibrationnels grâce à différents trajets successifs adaptés dans l'espace des paramètres du champ.

Les réf. [100, 12, 102, 101, 10] prévoient de tels résultats pour des systèmes moléculaires (H_2^+ , Na_2) dans le cadre de l'hypothèse adiabatique. Le formalisme adiabatique de Floquet a été brièvement introduit dans le chapitre 3, à travers l'éq. (3.58). Une présentation complète se trouve dans la réf. [64]. Des impulsions sont considérées, $E(t) = E_0(t) \cos(\omega(t)t)$ mais avec une variation jugée lente des paramètres $\vec{R}(t) = (E_0(t), \omega(t))$. Le problème est donc traité en termes d'états propres de Floquet instantanés, le champ étant considéré comme constant dans une échelle de temps intermédiaire. Cependant la variation ne peut être réalisée trop lentement puisqu'il ne faut pas que la dissociation soit complète. La fraction de molécules non dissociées doit donc être

surveillée et un compromis trouvé qui permette de qualifier la dynamique d'adiabatique sans pour autant devenir si lente que la dissociation ne devienne totale.

Nous allons chercher à comparer les résultats issus de tels calculs adiabatiques à ceux obtenus par propagation de paquets d'ondes sans hypothèse adiabatique.

15.2 Utilisation des points exceptionnels pour l'échange de populations vibrationnelles ? exemple de H_2^+

15.2.1 Résultats issus de la théorie adiabatique de Floquet

R. Lefebvre, O. Atabek et leurs collaborateurs ont réalisé une étude approfondie des points exceptionnels dans le spectre de résonance de Floquet de l'ion moléculaire H_2^+ [100, 10]. Ce paragraphe résume certains de leurs résultats. Ils ont par exemple déterminé précisément que la résonance associée à l'état vibrationnel $v = 8$ coalesce avec la résonance associée à $v = 9$ lorsque $\lambda_{EP}^{8-9} = 442.26$ nm et $I_{EP}^{8-9} = 0.3949 \times 10^{13}$ W.cm $^{-2}$. Un autre point exceptionnel apparaît concernant des résonances issues des états vibrationnels $v = 9$ et $v = 10$ lorsque $\lambda_{EP}^{9-10} = 401.14$ nm et $I_{EP}^{9-10} = 0.5130 \times 10^{13}$ W.cm $^{-2}$. Ces points sont représentés sur la fig. 15.1.

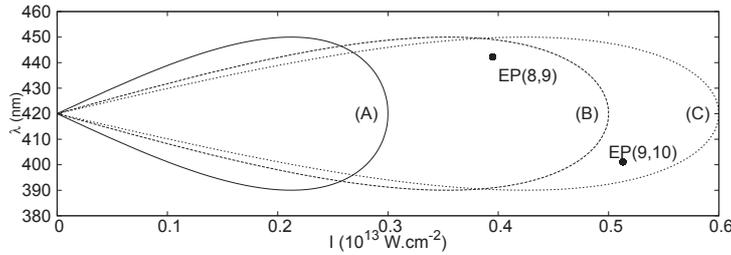


FIGURE 15.1 – Contours suivis dans le plan des paramètres (I, λ) , certains encerclant les points exceptionnels associés à $v = 8, 9$ et $v = 9, 10$. Les contours sont parcourus dans le sens indirect. Les valeurs numériques des paramètres sont données dans le tableau 15.1. (figure d'après [100])

La propriété d'interversion des états propres instantanés lorsque l'on entoure un point exceptionnel est alors mise à profit pour définir un schéma de contrôle laser des populations vibrationnelles. Des boucles sont construites dans l'espace des paramètres du champ (I, λ) , où I représente l'intensité et λ la longueur d'onde, selon les formules suivantes :

$$I = I_{\max} \sin(\phi/2), \quad \lambda = \lambda_0 + \delta\lambda \sin(\phi), \quad (15.5)$$

avec

$$\phi = 2\pi t/T_{\text{tot}}, \quad (15.6)$$

ou T_{tot} désigne la durée totale de l'impulsion laser. Ce choix correspond à un parcours dans le sens indirect des boucles tracées sur la fig. 15.1. La dynamique débute dans un état vibrationnel donné de la molécule libre (par exemple $v = 8$) qui se transforme adiabatiquement en un état propre de résonance de Floquet lorsque le champ de paramètre (I, λ) est introduit. Si le parcours choisi n'entoure pas le point exceptionnel alors le suivi adiabatique implique un retour en l'état $v = 8$ en fin de boucle. En revanche si le parcours choisi entoure le point exceptionnel associant les deux résonances de Floquet issues des états $v = 8, 9$, alors celles-ci sont interverties et l'on termine avec l'état vibrationnel $v = 9$. La fig. 15.2 montre les trajets suivis dans le plan complexe par les quasiénergies. L'interversion d'états se manifeste indirectement par l'interversion des valeurs

propres. Ce phénomène d'interversion est fortement lié à l'hypothèse adiabatique relative au suivi de ces états propres. S'appuyant des travaux antérieurs [11] qui comparent théorie adiabatique de Floquet et propagation de paquets d'ondes sur la même molécule mais avec des conditions de champ un peu différentes, une durée de $T_{\text{tot}} = 56$ fs est suggérée dans [100], soit environ 2315 u.a.

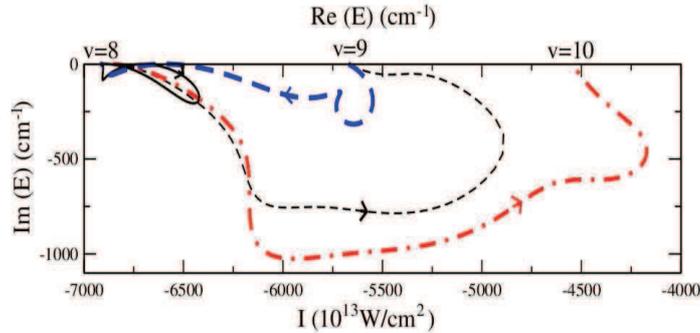


FIGURE 15.2 – Trajets des quasiénergies dans le plan complexe correspondant aux différents parcours de la fig. 15.1. Partant de $v = 8$ avec les parcours (A) : ligne continue noire, parcours (B) : tirets noirs ; partant de $v = 9$ avec le parcours (B) : tirets bleus ; partant de $v = 8$ avec le parcours (C) : tirets-points rouges. Figure tirée de [100] avec l'autorisation des auteurs. Copyright (2009) by The American Physical Society.

Une estimation de la probabilité de dissociation est calculée par la formule adiabatique

$$P_{\text{diss}}(t) = 1 - \exp \left[-\hbar^{-1} \int_0^t \Gamma(t') dt' \right] \quad (15.7)$$

où $\Gamma/2$ désigne la partie imaginaire (largeur) de la quasiénergie calculée avec les paramètres de champ à l'instant t' .

En résumé, les échanges suivants sont prévus :

- retour à l'état initial $v = 8$ avec l'impulsion (A), avec une dissociation finale de 0.75 ;
- échange de population $v = 8 \rightarrow v = 9$ en utilisant la boucle (B), dissociation d'environ 0.999 ;
- échange de population $v = 9 \rightarrow v = 8$ en utilisant la boucle (B), dissociation d'environ 0.90 ;
- échange de population $v = 8 \rightarrow v = 10$ en utilisant la boucle (C).

Une nuance a été apportée par la suite à ces prévisions [177, 56]. En effet, comme nous l'avons constaté dans le paragraphe 13.4 sur le système non hermitien à deux niveaux, un effet asymétrique important se produit lorsque les échanges non-adiabatiques sont pris en compte. Selon le caractère plus ou moins dissipatif de l'état de départ, l'évolution dynamique est effectivement adiabatique ou non. I. Gilary et ses collaborateurs reprennent l'exemple d'un trajet entourant uniquement le point exceptionnel associé aux états vibrationnels $v = 9$ et $v = 10$ [56]. Les termes de couplage non-adiabatiques entre les deux résonances de Floquet sont pris en compte à travers une décomposition du vecteur d'état sur la base des deux résonances concernées par l'interversion d'états. Ils montrent que le suivi adiabatique ne reste possible qu'en partant de l'état $v = 10$ pour terminer dans l'état $v = 9$, alors que partir de l'état $v = 9$ conduit à revenir à une projection finale sur $v = 9$. L'interversion des états est alors compensée par de forts échanges non-adiabatiques.

15.2.2 Propagation du paquet d'ondes sans hypothèse adiabatique

Les résultats numériques résumés ci-dessus et l'interprétation qui en découle supposent la validité du théorème adiabatique relatif à la base propre de Floquet instantanée. Le fait que deux des états propres instantanés de Floquet se transforment continuellement le long d'un trajet dans l'espace des paramètres, pour intervertir finalement leur valeur à champ nul, n'implique pas que la fonction d'onde suit adiabatiquement ce comportement. Ainsi l'inversion de population prévue pourrait être compensée par des échanges non-adiabatiques qui compliqueront la dynamique réelle. Une façon d'étudier cette question consiste à suivre le comportement de la fonction d'onde calculée sans hypothèse adiabatique, par propagation du paquet d'ondes soumis à l'équation de Schrödinger, avec le même trajet dans l'espace des paramètres du champ.

La propagation du paquet d'ondes est réalisée par la méthode CATM exposée précédemment. Plus précisément, nous effectuons deux calculs à chaque fois : d'abord un premier calcul avec un schéma différentiel du second ordre (SOD). Ce premier résultat est considéré comme un vecteur d'essai global pour l'algorithme CATM qui, en quelques itérations, réajuste ce vecteur pour fournir une solution convergée telle que $(H_F - E_\lambda)|\lambda\rangle \lesssim 10^{-11}$. Ici (λ, E_λ) est le couple d'éléments propres de Floquet global, $|\lambda\rangle$ étant, dans le cadre de CATM, directement proportionnel à la fonction d'onde tout au long de la trajectoire. Comme nous l'avons déjà noté, les valeurs instantanées de $|\lambda\rangle$ (global) ne sont pas confondues avec les vecteurs de Floquet instantanés introduit dans ce chapitre dans la mesure où le vecteur global n'invoque pas l'hypothèse adiabatique. Le fait d'obtenir à la sortie de SOD un vecteur d'essai qui vérifie les critères de convergence de CATM avec une précision déjà bonne constitue par ailleurs une assurance que les deux schémas dynamiques très différents ne sont pas entachés d'erreurs. Le calcul CATM est réalisé avec un échantillonnage en temps sur 8192 points, ce qui est très largement suffisant. Le tableau 15.1 résume les paramètres numériques que nous avons utilisés pour calculer l'évolution du paquet d'ondes. La fig. 15.3 représente l'impulsion (A) utilisée dans les cas (a) et (b).

Cas	Parcours	I_{\max} (10^{13}W.cm^{-2})	λ_0 (nm)	$\delta\lambda$	v initial
(a)	(A)	0.3	420	30	8
(b)	(A)	0.3	420	30	9
(c)	(B)	0.5	420	30	8
(d)	(B)	0.5	420	30	9

TABLE 15.1 – Paramètres de calcul : choix du parcours dans l'espace des paramètres du champ laser et de l'état initial (cf. éq. (15.5)).

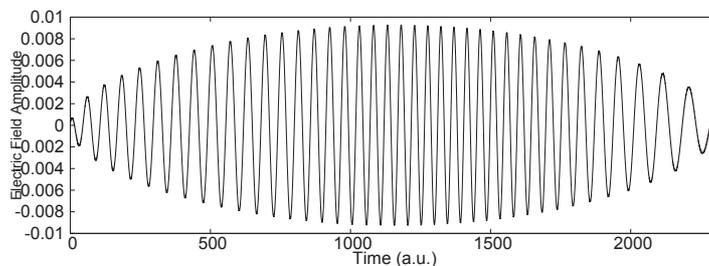


FIGURE 15.3 – Champ électrique déduit du trajet (A) de la fig. 15.1.

Il faut noter que la réf. [100] utilise la méthode de la rotation complexe pour révéler les

résonances et assurer la dynamique [124] alors que nous utilisons un modèle de potentiel absorbant complexe (cf. chapitre 4). Mais ces deux approches sont étroitement liées et leur effet sur le spectre est comparable [151, 149, 157]. Ce point constitue malgré tout une différence entre les deux modèles, même si la convergence par rapport au potentiel absorbant a été vérifiée.

Probabilités de transition et de dissociation

Le tableau 15.2 résume quelques probabilités de transition et de dissociation en fin d'interaction pour les quatre cas évoqués ci-dessus. L'ensemble de figures 15.4 représente l'évolution temporelle de ces mêmes probabilités.

Cas	(a)	(b)	(c)	(d)
P_{diss}	0.7503	0.8352	0.8640	0.9037
$P(v=0)$	1.52×10^{-17}	2.64×10^{-17}	8.22×10^{-17}	9.96×10^{-17}
$P(v=1)$	2.23×10^{-15}	4.29×10^{-16}	1.01×10^{-16}	4.87×10^{-15}
$P(v=2)$	2.68×10^{-12}	1.92×10^{-13}	6.72×10^{-12}	3.69×10^{-13}
$P(v=3)$	4.41×10^{-10}	2.55×10^{-12}	4.11×10^{-9}	6.94×10^{-11}
$P(v=4)$	1.17×10^{-7}	5.67×10^{-8}	2.80×10^{-7}	1.45×10^{-7}
$P(v=5)$	3.66×10^{-6}	1.93×10^{-6}	3.06×10^{-6}	3.35×10^{-7}
$P(v=6)$	4.12×10^{-3}	9.10×10^{-4}	1.46×10^{-3}	8.60×10^{-4}
$P(v=7)$	8.99×10^{-2}	2.49×10^{-2}	4.62×10^{-2}	2.83×10^{-2}
$P(v=8)$	3.11×10^{-2}	4.83×10^{-3}	2.37×10^{-3}	4.35×10^{-3}
$P(v=9)$	8.31×10^{-2}	0.112	5.11×10^{-2}	3.20×10^{-2}
$P(v=10)$	1.99×10^{-2}	7.23×10^{-3}	2.12×10^{-2}	4.37×10^{-4}
$P(v=11)$	3.44×10^{-3}	5.56×10^{-3}	1.02×10^{-2}	1.40×10^{-2}
$P(v=12)$	3.92×10^{-3}	2.71×10^{-3}	1.72×10^{-3}	1.05×10^{-2}

TABLE 15.2 – Valeurs finales des probabilités de dissociation et des probabilités de transition $|\langle v | \Psi(T_{\text{tot}}) \rangle|^2$ pour les 13 premiers états liés, pour les quatre cas définis dans le tableau 15.1. À chaque fois les quatre probabilités de transition les plus fortes sont indiquées en gras.

- Cas (a) : les états $v = 7, 9, 8$ sont majoritairement occupés à la fin. Les échanges non adiabatiques paraissent donc assez forts. La probabilité de dissociation finale vaut 75%.
- Cas (b) : l'état $v = 9$ reste majoritairement occupé à la fin. Même remarque que pour le cas (a) sur les échanges non-adiabatiques. L'état $v = 7$ est de nouveau assez fortement occupé en fin de dynamique.
- Cas (c) : nous constatons une légère inversion de population de $v = 8$ vers $v = 9$. Cependant les transitions vers les niveaux $v = 7, 10, 11$ de même que la probabilité de survie dans l'état initial $v = 8$ sont loin d'être négligeables. La dissociation est estimée à 86%.
- Cas (d) : l'état initial $v = 9$ reste le plus occupé en fin d'interaction. Il n'y a pas d'inversion. La probabilité de transition finale vers le niveau $v = 8$ n'est que la cinquième la plus forte et reste très inférieure à la probabilité de survie dans l'état initial.

En terme d'occupation d'états de Floquet instantanés, les résultats présentés ci-dessus signifient que des échanges non-adiabatiques ont forcément lieu. Au moins l'une des hypothèses du théorème adiabatique n'est donc pas respectée.

Dans des systèmes simples où seuls deux états propres instantanés interviennent, un comportement asymétrique est prévu en fonction des durées de vie relatives des deux états propres considérés, cf. paragraphe 13.4 et [177]. Un tel comportement a été également prévu avec le même modèle moléculaire que celui considéré ici [56] mais ne prenant en compte que les deux états propres de Floquet susceptibles d'être intervertis au cours du parcours. Cet effet asymétrique est probablement pour quelque chose dans les résultats obtenus ici mais n'explique pas les

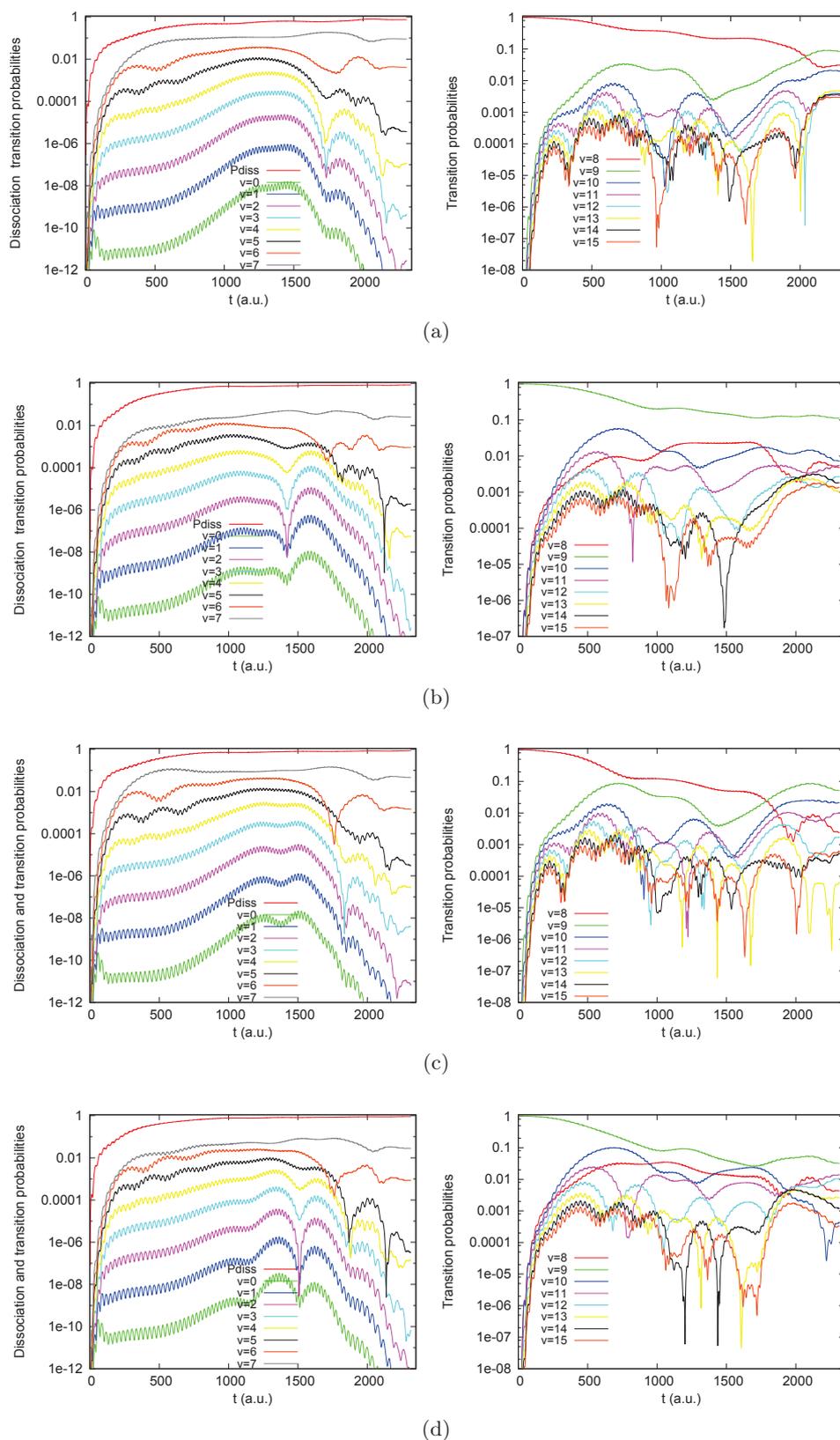


FIGURE 15.4 – Évolution des probabilités de dissociation et de transition, pour les cas (a), (b), (c) et (d) du tableau 15.1.

probabilités de transition non négligeables vers les états vibrationnels autres que vers les deux associés au point exceptionnel.

Dans le cas d'un suivi adiabatique, l'éloignement des autres valeurs propres est l'une des hypothèses de validité de l'approximation adiabatique et les échanges non-adiabatique sont peut-être liés à la proximité d'autres valeurs propres de Floquet aux alentours du point exceptionnel considéré.

Le temps de parcours est peut-être trop court. Nous avons testé un temps de parcours dix fois plus long mais alors la dissociation devient complète. Les occupations finales des états sont noyées dans les erreurs numériques et perdent toute signification, comme cela est illustré sur la fig. 15.5.

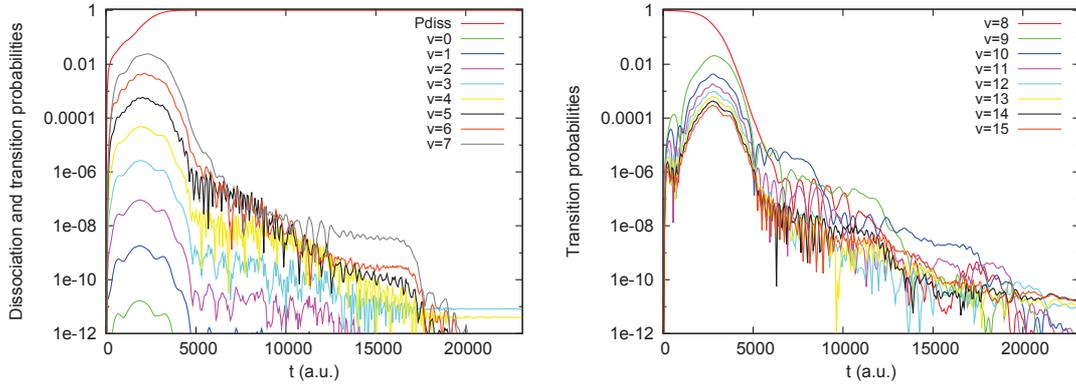


FIGURE 15.5 – Évolution des probabilités de dissociation et de transition dans le cas (a) mais avec un temps de parcours dix fois plus long.

Un compromis efficace entre dissociation et caractère adiabatique semble très difficile à trouver dans le cas présent.

Manifestations indirectes de la non-adiabaticité

Une indication du caractère adiabatique par rapport à la base propre de Floquet instantanée est apportée par la quantité

$$E_{\text{eff}}(t) = \frac{\langle i|H|\Psi(t)\rangle}{\langle i|\Psi(t)\rangle} \quad (15.8)$$

où i désigne l'état vibrationnel initial. Cette « énergie effective » est issue du formalisme de l'opérateur d'onde temporel [77].

Dans le cas d'une projection quasiment parfaite de la fonction d'onde sur un seul vecteur propre de Floquet adiabatique tel que $[H - i\hbar\frac{\partial}{\partial t}]|\lambda(t)\rangle = E_\lambda|\lambda(t)\rangle$, la quantité définie ci-dessus prend la forme

$$E_{\text{eff}} \simeq E_\lambda + i\hbar \frac{\langle i|\frac{\partial}{\partial t}\lambda(t)\rangle}{\langle i|\lambda(t)\rangle}, \quad (15.9)$$

où E_λ est en quelque sorte la partie constante de E_{eff} et $i\hbar \frac{\langle i|\frac{\partial}{\partial t}\lambda(t)\rangle}{\langle i|\lambda(t)\rangle}$ un terme correctif périodique dans le temps. E_{eff} suit alors un parcours cyclique dans le plan complexe. Par analyse perturbative, cela donne une ellipse dans le plan complexe [77] qui passe à chaque cycle sur la valeur propre de Floquet associée à $v = i$ à champ nul, comme le montre la fig. 15.6. Ce tracé d'énergie effective nous fournit donc un indicateur du caractère adiabatique de la dynamique.

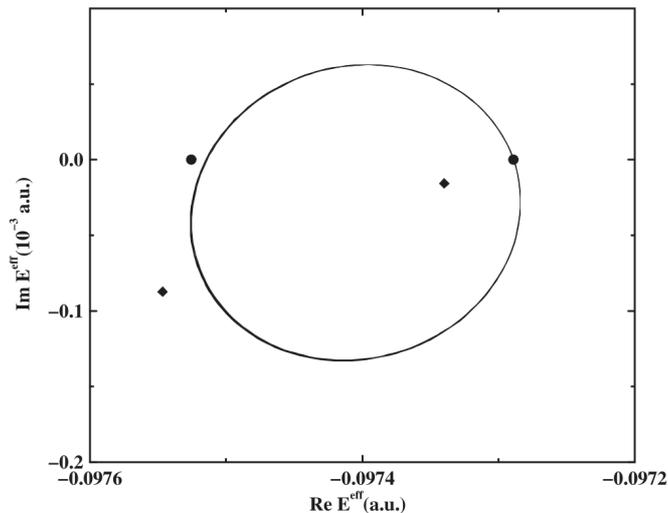


FIGURE 15.6 – Trajectoire elliptique et périodique de l'énergie effective $E_{\text{eff}}(t)$ dans le plan complexe dans le cas d'un champ oscillant avec amplitude et fréquence stabilisée lorsqu'un seul vecteur propre de Floquet est présent dans la fonction d'onde. Le point situé sur l'ellipse situe l'énergie propre non perturbée. Figure tirée de [77]. Copyright (2003) American Institute of Physics.

Nous avons calculé E_{eff} pour l'impulsion (c) et représenté la trajectoire complexe correspondante sur la fig. 15.7. Celle-ci est très agitée et constituée de courbes quasi-elliptiques qui en général ne se referment pas sur elles-mêmes pour constituer un tracé complet peu lisible, un peu à la manière d'hypotrochoïdes (courbes tracées par un spirographe). L'ensemble de figures 15.8 décompose le trajet en huit tracés partiels, ce qui permet de situer grossièrement dans le temps les portions de dynamique les moins adiabatiques, celles pendant lesquelles deux boucles successives sont très différentes l'une de l'autre. Chaque tracé correspond à environ 5 périodes optiques. Une augmentation de l'amplitude du champ se traduit par une augmentation de rayon tandis qu'un changement de fréquence fait tourner les « axes de l'ellipse ». Les changements les plus brusques se produisent en milieu et en fin d'impulsion.

Nous avons recalculé E_{eff} mais en stabilisant le champ à partir d'un instant intermédiaire, c'est-à-dire en arrêtant la variation des paramètres du champ à partir d'un instant intermédiaire T_{int} et en continuant la propagation en présence d'un champ périodique de paramètres $(I(T_{\text{int}}), \lambda(T_{\text{int}}))$. La fonction linéaire $\phi(t)$ définie dans l'éq. (15.6) est donc remplacée par une fonction du type

$$\begin{aligned} \phi_{\text{as}}(t) &= 2\pi t/T_{\text{tot}} & t \in [0, T_{\text{int}}] \\ \phi_{\text{as}}(t) &= 2\pi T_{\text{int}}/T_{\text{tot}} & t \in [T_{\text{int}}, T_{\text{tot}}] \end{aligned} \quad (15.10)$$

Pour éviter un arrêt trop brusque pour (I, λ) qui pourrait lui-même induire des effets fortement non-adiabatiques, en pratique nous avons défini la fonction $\phi(t)$ selon la formule hyperbolique

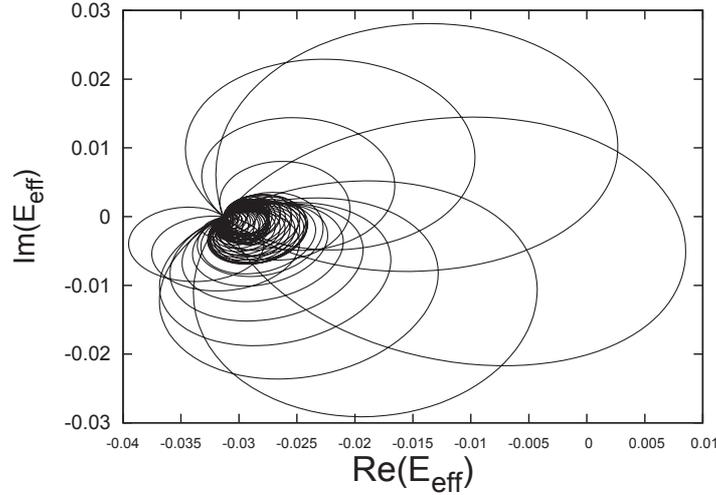


FIGURE 15.7 – Trajectoire suivie par E_{eff} dans le plan complexe [éq. (15.8)], dans le cas de l'impulsion (c), cf. tableau 15.1.

suivante¹ :

$$\phi_{\text{hyp}}(t) = \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi(t + T_{\text{int}})}{T_{\text{tot}}} - \sqrt{\left(\frac{2\pi(t + T_{\text{int}})}{T_{\text{tot}}} \right)^2 - 4 \left(\frac{4\pi^2 T_{\text{int}}}{T_{\text{tot}}^2} \times t - k \right)} \right) \quad (15.11)$$

Les asymptotes de cette fonction sont les deux fonctions linéaires de l'éq. (15.10) et la proximité de la fonction avec celles-ci est réglée par le paramètre k . Nous avons utilisé $k = 10^{-4}$.

Les figures 15.9 et 15.10 montrent l'évolution des probabilités et ce qu'il se passe pour E_{eff} pour le cas (c), avec un champ rendu périodique à partir de $T_{\text{int}} = \frac{1}{4}T_{\text{tot}}$. Le début de dynamique est identique à celui donné sur la fig. 15.4(c) jusqu'à T_{int} . À partir de cet instant, les faibles probabilités de transition sont en gros stabilisées tandis que les fortes probabilités (vers les états 8 et 9) décroissent à mesure que la dissociation augmente. Certaines probabilités intermédiaires oscillent de façon plus marquée (vers $v = 10$, $v = 11$). Mais pour mieux se rendre compte du caractère adiabatique en terme de vecteurs propres de Floquet instantanés, il est préférable de regarder la figure 15.10, sur laquelle les tracés commencent à l'instant où les paramètres du champ sont stabilisés.

E_{eff} suit grossièrement des trajectoires elliptiques qui se décalent progressivement. Plusieurs vecteurs propres de la base adiabatique de Floquet sont donc occupés mais le temps avançant l'un d'entre eux devient majoritaire.

Si la stabilisation des paramètres du champ est réalisée à $T_{\text{int}} = \frac{1}{2}T_{\text{tot}}$, nous obtenons la série de figures 15.11. Les trajectoires de E_{eff} dans l'espace des paramètres sont beaucoup moins stables, ce qui peut être considéré comme la signature d'une occupation importante de multiples états propres de Floquet instantanés.

1. Cette formule est déduite de l'expression d'une hyperbole rapportée à ses asymptotes $(y - ax - b)(y - cx - d) = k$ si les asymptotes ont pour équation $y = ax + b$ et $y = cx + d$. Le signe de k détermine les secteurs dans lesquels se trouvent les hyperboles.

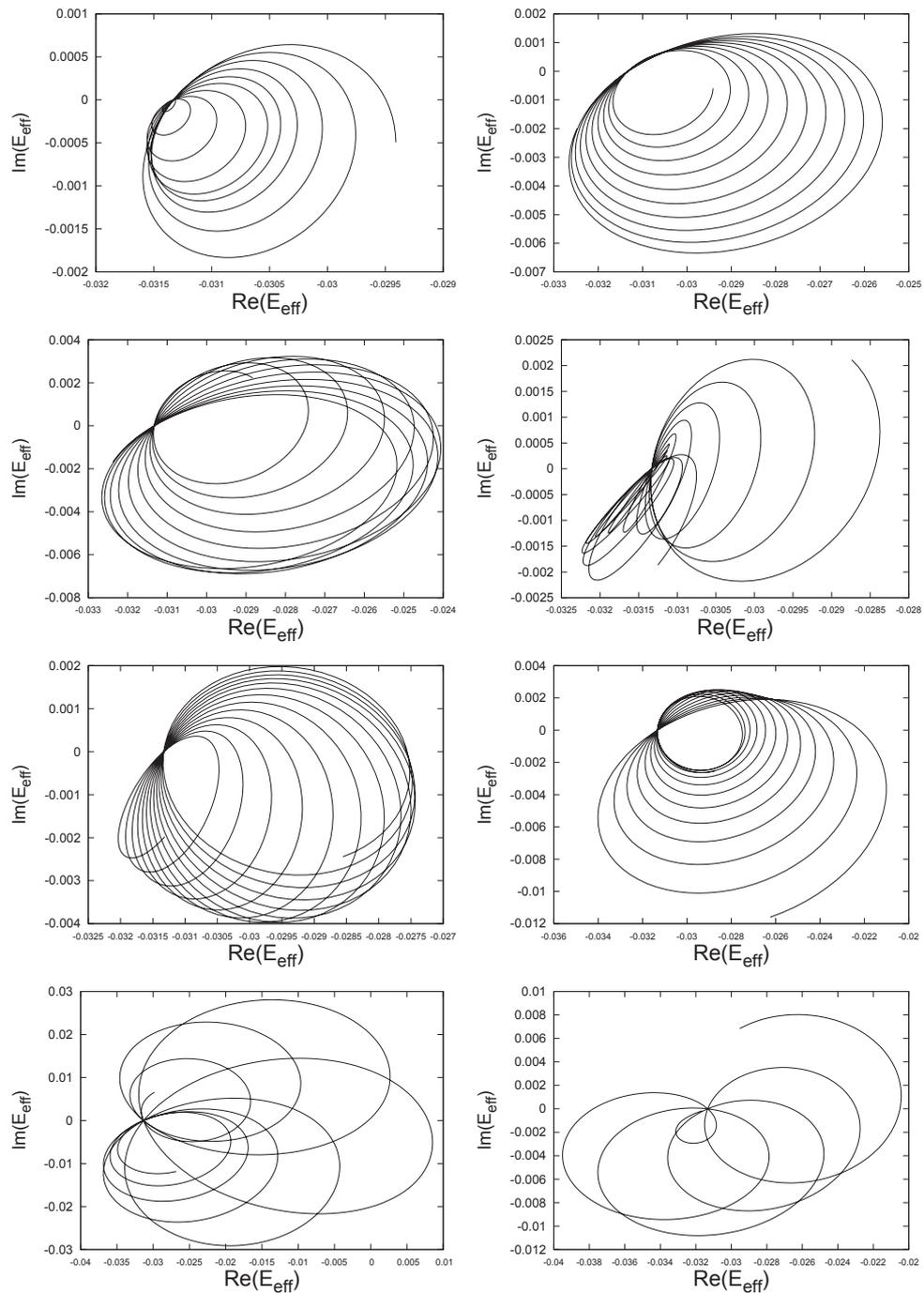


FIGURE 15.8 – Même chose que sur la fig. 15.7 mais découpé en 8 intervalles de temps. Les échelles ne sont pas les mêmes pour toutes les figures. Première figure (en haut à gauche) : intervalle $[0, \frac{1}{8}T_{\text{tot}}]$, deuxième figure (en haut à droite) : intervalle $[\frac{1}{8}T_{\text{tot}}, \frac{1}{4}T_{\text{tot}}]$, etc.

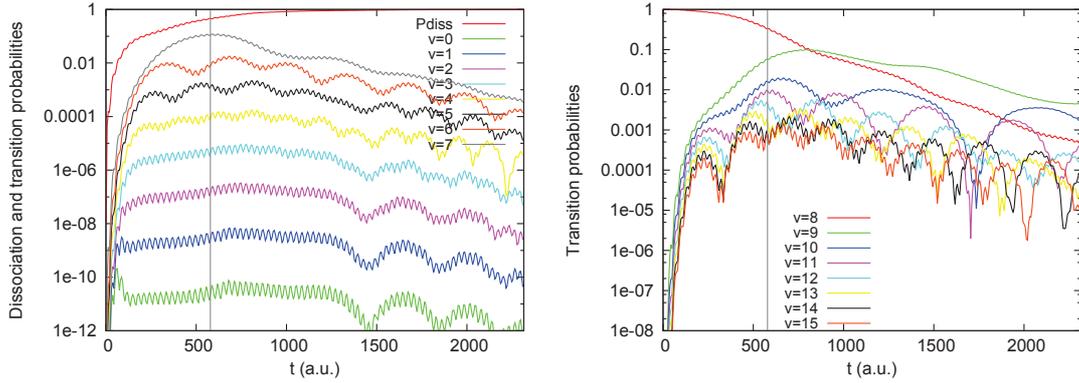


FIGURE 15.9 – Évolution des probabilités de dissociation et de transition avec le début du parcours (c) suivi d'un champ périodique stabilisé aux paramètres correspondant à $T_{\text{int}} = \frac{1}{4}T_{\text{tot}}$. La ligne verticale grise matérialise T_{int} .

15.3 Cas de Na_2

15.3.1 modèle

Comme dans les réf. [12, 102, 101], nous nous penchons maintenant sur l'exemple de la molécule Na_2 préparée dans un état vibrationnel excité de l'état électronique triplet le plus bas. Cet état électronique est indexé par $^3\Sigma_u^+(3^2S+3^2S)$ et noté simplement u . La courbe de potentiel supporte 14 niveaux vibrationnels liés. Une étude des états électroniques de Na_2 peut être trouvée dans [110]. L'état de départ choisi est proche de situations expérimentales déjà réalisées : en effet, des molécules ont été observées dans leur niveau vibrationnel le plus haut de cet état électronique après photoassociation d'atomes froids, cf réf. [48]. Ensuite l'idée de base est comparable à ce qui a été fait sur l'exemple de H_2^+ . Nous considérons un laser dont la longueur d'onde se situe dans les 560 nm et qui couple l'état u avec un état électronique excité repéré par $(1)^3\Pi_g(3^2S+3^2P)$, noté simplement g . Nous cherchons à prévoir l'évolution des populations vibrationnelles.

Nous supposons que les molécules sont alignées avec le champ, sans prendre en compte la rotation. Si seuls les premiers états rotationnels de basse énergie sont occupés, la constante de rotation étant de quelques centaines de picosecondes pour Na_2 , cela implique des périodes rotationnelles supérieures à la dizaine de picosecondes pour les premiers niveaux de rotation. Il est donc assez raisonnable de ne pas prendre en compte la rotation pendant le temps de l'impulsion qui sera d'environ 800 femtosecondes.

Nous utilisons les données numériques fournies par [110, 74] pour les potentiels de Born-Oppenheimer et le moment de transition est issu de [16, 74]. Ceux-ci sont représentés sur la fig. 15.12 en fonction de la distance internucléaire. La masse réduite de Na_2 est déduite de la masse atomique de l'isotope 23 du sodium qu'il faut diviser par deux. Nous retenons une valeur numérique de 20948.39 u.a.

Des résultats d'inversions de populations vibrationnelles similaires à ceux obtenus avec H_2^+ ont été présentés sur un tel modèle de la molécule Na_2 , grâce à l'utilisation du formalisme adiabatique de Floquet.

15.3.2 Résultats issus de la théorie adiabatique de Floquet

La position de points exceptionnels relatifs à des états de Floquet issus de différents niveaux vibrationnels de la molécule libre a été déterminée dans [12, 102, 101]. Nous résumons ici les cas

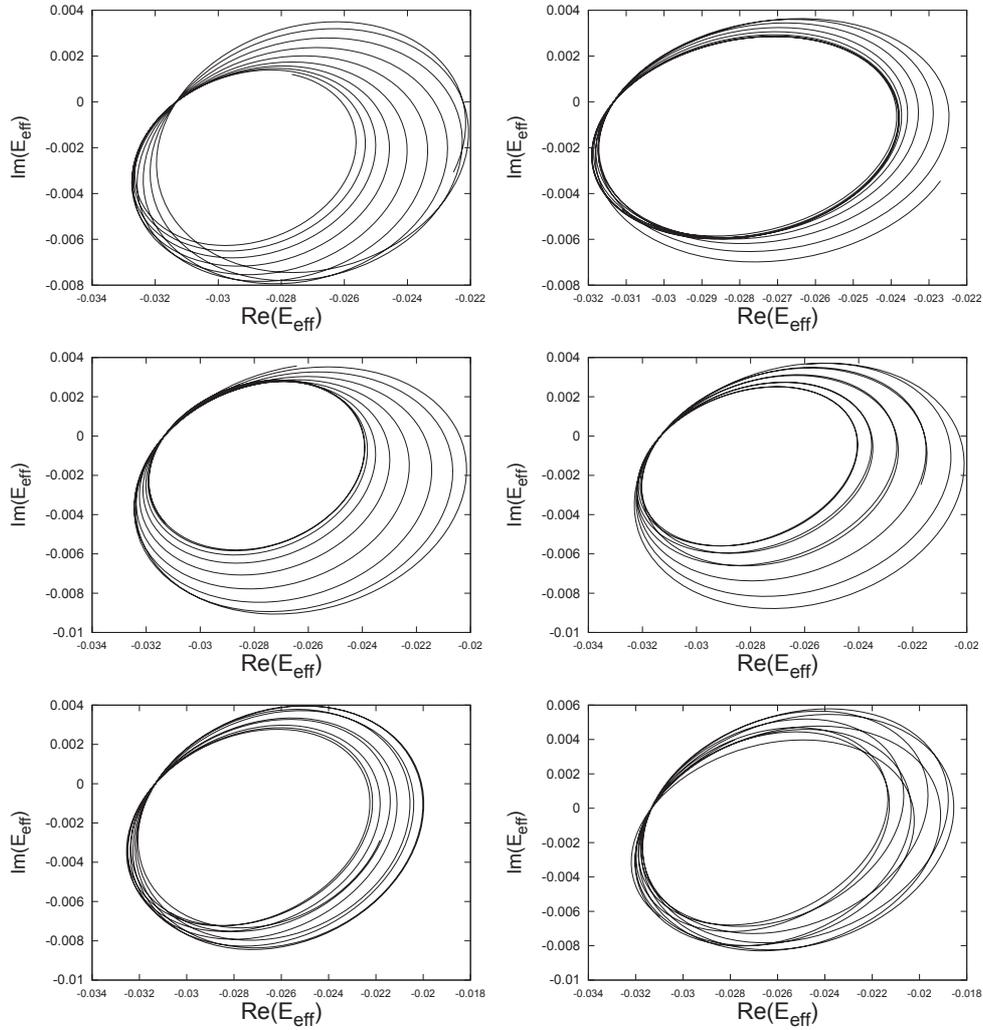


FIGURE 15.10 – Trajectoire suivi par E_{eff} dans le plan complexe [éq. (15.8)], avec le début du parcours (c) suivi d'un champ périodique stabilisé dont les paramètres correspondent à $T_{\text{int}} = \frac{1}{4}T_{\text{tot}}$. L'intervalle temporel est divisé en huit parties pour plus de lisibilité et les deux premières parties ne sont pas affichées (idem que les deux premières figures de 15.8). La première figure débute en $t = T_{\text{int}}$. Première figure (en haut à gauche) : intervalle $[\frac{1}{4}T_{\text{tot}}, \frac{3}{8}T_{\text{tot}}]$, deuxième figure (en haut à droite) : intervalle $[\frac{3}{8}T_{\text{tot}}, \frac{4}{8}T_{\text{tot}}]$, etc.

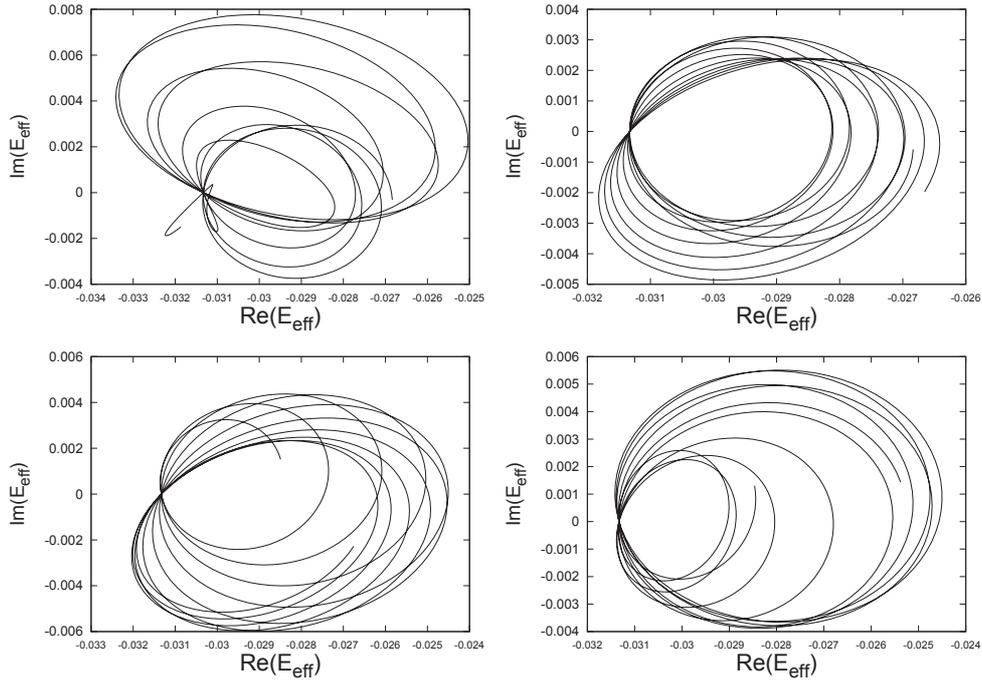


FIGURE 15.11 – Même chose que fig. 15.10 mais pour une stabilisation du champ à $T_{\text{int}} = \frac{1}{2}T_{\text{tot}}$. La première figure débute en $t = T_{\text{int}}$.

traités dans [12]. Un point exceptionnel concernant deux résonances associées à $v = 3$ et $v = 4$ se situe en $I_{EP} = 0.332 \times 10^9 \text{ W.cm}^{-2}$ et $\lambda_{EP} = 562.3 \text{ nm}$. Un autre point exceptionnel associé à $v = 2$ et $v = 3$ est localisé en $I_{EP} = 0.353 \times 10^9 \text{ W.cm}^{-2}$ et $\lambda_{EP} = 558.93 \text{ nm}$.

Des impulsions sont dessinées selon les formules de l'éq. (15.5) pour entourer chacun des points exceptionnels. Une boucle entourant les deux points est aussi tracée. Ces trajets sont illustrés sur la fig. 15.13. La fig. 15.14 représente l'évolution temporelle du champ électrique correspondant à l'un des trajets. À chaque fois, l'impulsion dure 800 fs soit environ 33073 u.a.

La fig. 15.15 résume les résultats donnés par la théorie adiabatique de Floquet :

- des inversions de populations vibrationnelles sont attendues, $v \rightarrow v - 1$ ou $v - 1 \rightarrow v$ pour les trajets entourant l'un des point exceptionnels ;
- la probabilité de dissociation est relativement faible ($P_{\text{diss}}(T_{\text{tot}}) \simeq 0.20$) dans le cas d'une inversion $v = 4 \rightarrow 3$;
- le transfert $3 \rightarrow 4$ est plus dissociatif, $P_{\text{diss}}(T_{\text{tot}}) \simeq 0.85$;
- l'application d'une impulsion entourant les deux points exceptionnels permet de passer directement de $v = 4$ à $v = 2$ et induit une dissociation finale estimée à 0.22, plus faible qu'avec le cumul de deux impulsions $v \rightarrow v - 1$ successives qui induit $P_{\text{diss}}(T_{\text{tot}}) \simeq 0.42$.

15.3.3 Propagation du paquet d'ondes sans hypothèse adiabatique

Pour une partie de ces exemples, nous avons propagé dans le temps une fonction d'onde initialement projetée sur un état vibrationnel propice à l'inversion prévue par les calculs adiabatiques. Nous utilisons la même approche que dans le cas de H_2^+ , à savoir un double calcul composé d'un schéma différentiel du second ordre et d'un calcul avec l'algorithme global CATM en un seul pas. Nous utilisons 200 points de grille DVR pour décrire l'intervalle $R = 5 - 30 \text{ u.a.}$ La validité de ce choix est vérifiée en inspectant deux séries de résultats avec respectivement 200 ou 250 points

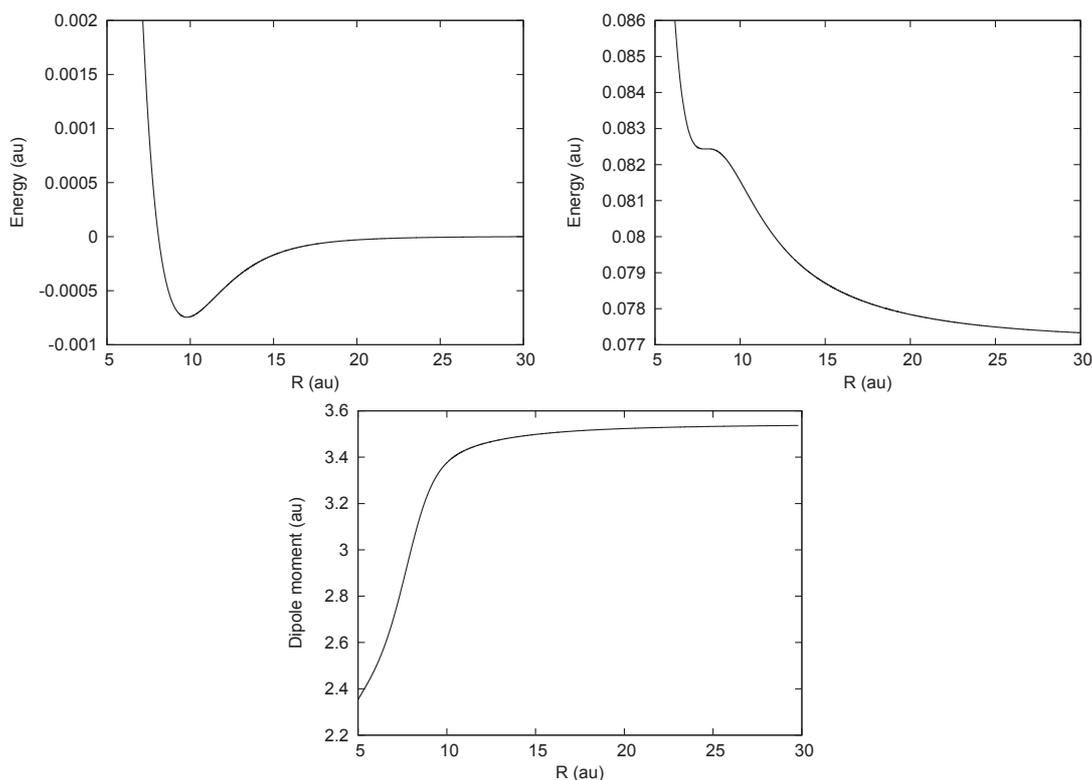


FIGURE 15.12 – Courbes de potentiel de Born-Oppenheimer ressenties par les noyaux dans les états électroniques ${}^3\Sigma_u^+$ (en haut à gauche) et $(1){}^3\Pi_g$ (en haut à droite) de Na_2 . Moment dipolaire de transition entre ces deux états (en bas). Tout est exprimé en unités atomiques.

dans la base DVR. Les différences sont assez minimes pour que l'on considère que 200 points DVR sont suffisants (différences au quatrième ou au cinquième chiffre significatif), d'autant plus qu'une augmentation du nombre de points de grille peut provoquer des erreurs numériques lors de la détermination des états propres vibrationnels du hamiltonien moléculaire non hermitien. 8192 points sont utilisés pour le calcul avec CATM. Le potentiel absorbant radial est similaire à celui utilisé pour H_2^+ . La convergence des résultats par rapport à celui-ci a été vérifiée.

Le tableau 15.3 résume les données numériques pour les différents cas traités (5 cas directement liés aux résultats de la théorie adiabatique et 2 cas de vérification).

Probabilités de transition et de dissociation

Les probabilités finales de transition et de dissociation pour les différents cas sont présentées dans le tableau 15.4. Le détail de l'évolution temporelle de ces mêmes quantités est tracé sur les fig. 15.16.

Les résultats numériques et les figures traduisent globalement un comportement quasiment adiabatique avec une fonction d'onde finale qui revient sur l'état de départ, si l'on ignore la partie qui est « montée » sur le continuum et qui sera absorbée ensuite par le potentiel absorbant complexe radial. Nous n'observons pas d'inversion vibrationnelle. Cette absence d'inversion n'est pas seulement due à un effet asymétrique de l'adiabaticité tel qu'il est constaté dans la réf. [56] puisqu'alors une inversion serait observée dans l'un des cas (a) ou (b), ou dans l'un des cas (c) ou (d). Or ce n'est pas le cas. La dissociation est supérieure à celle prévue par

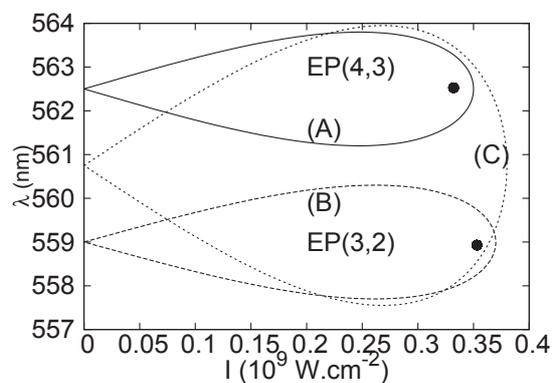


FIGURE 15.13 – Contours suivis dans le plan des paramètres (I, λ) encerclant les points exceptionnels associés à $v = 3, 4$ et $v = 2, 3$ pour Na_2 . Les contours sont parcourus dans le sens indirect. Les valeurs numériques des paramètres sont données dans le tableau 15.3. (figure d'après [12])

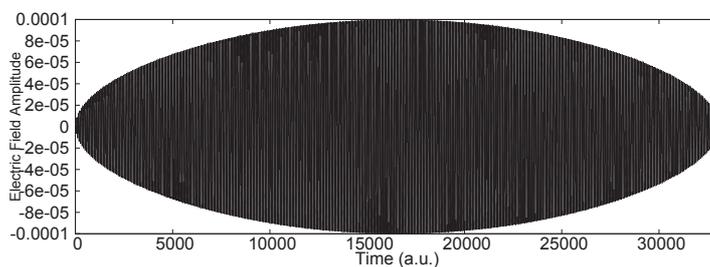


FIGURE 15.14 – Champ électrique déduit du trajet (A) de la fig. 15.13.

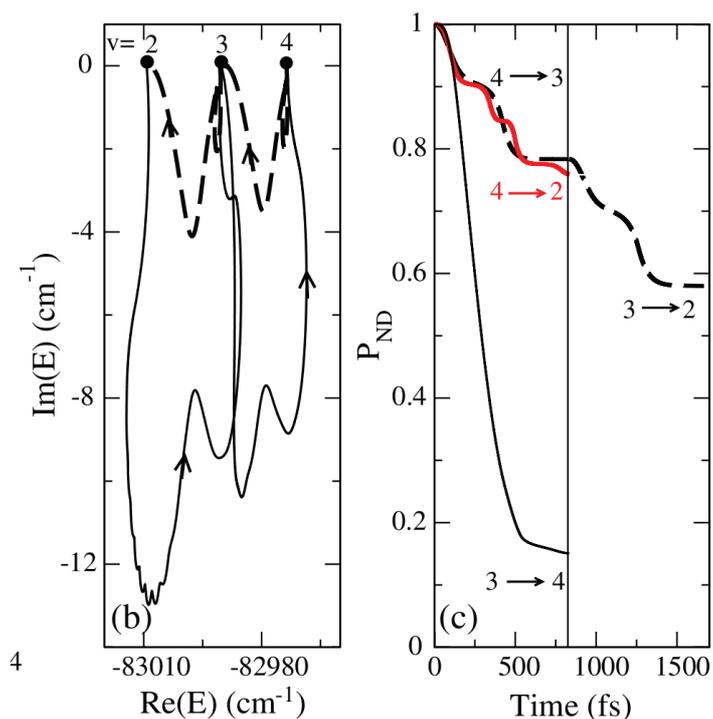


FIGURE 15.15 – À gauche : trajets des quasiénergies dans le plan complexe correspondant aux différents parcours de la fig. 15.13. Partant de $v = 4$ avec le parcours (A) et partant de $v = 3$ avec le parcours (B) : lignes continues, partant de $v = 3$ avec le parcours (A) et partant de $v = 2$ avec le parcours (B) : tirets. À droite : probabilité de non-dissociation estimée par la formule adiabatique de l'éq. (15.7), pour un transfert $v = 4 \rightarrow 2$, soit avec le trajet (A) pendant 800 fs suivi du trajet (B) pendant 800 fs (ligne discontinue), soit avec le trajet (C) pendant 800 fs (ligne continue rouge), ou pour un transfert $v = 3 \rightarrow 4$ avec le parcours (A) pendant 800 fs (ligne continue noire). Figure tirée de [100] avec l'autorisation des auteurs. Copyright (2011) by The American Physical Society.

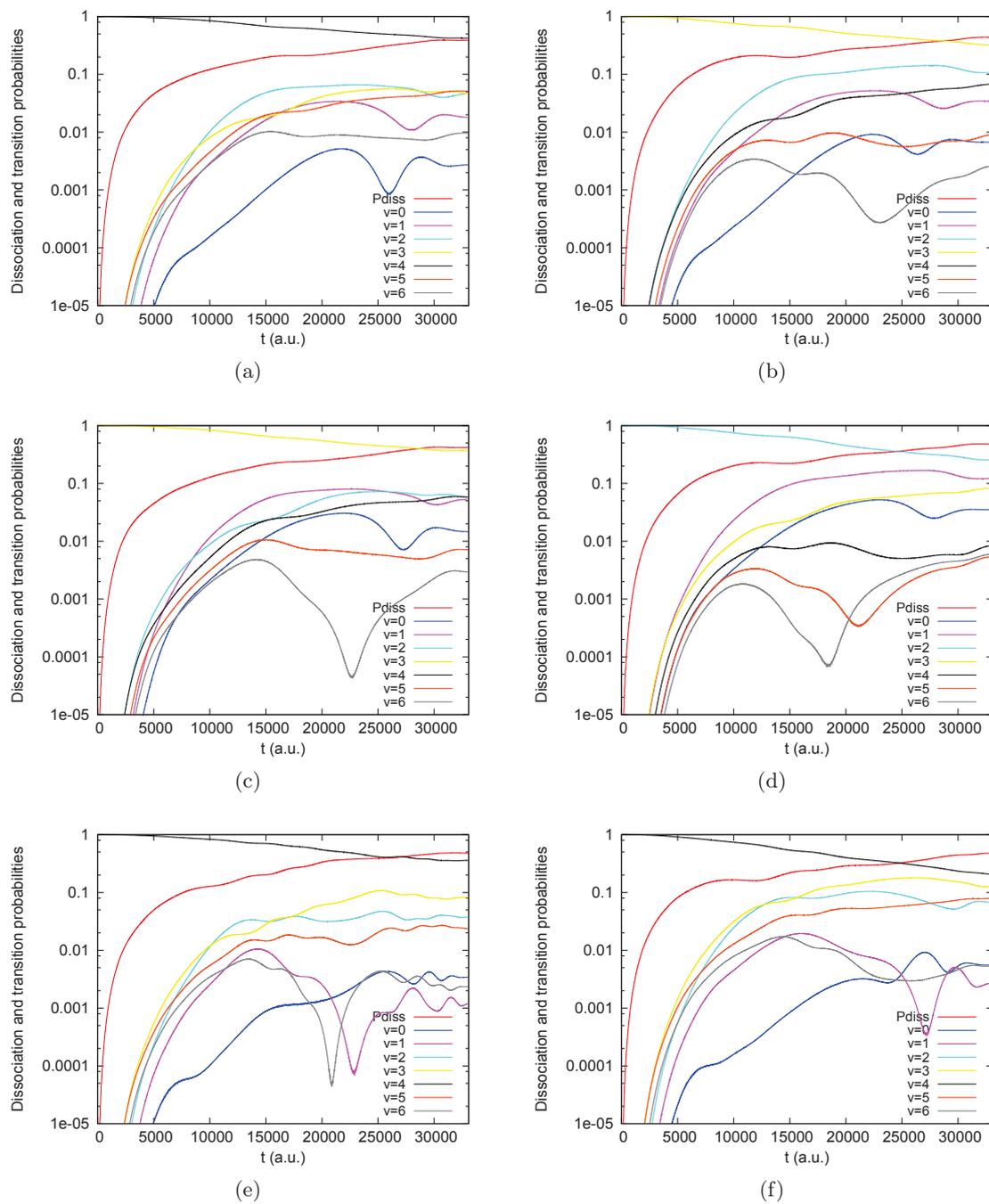


FIGURE 15.16 – Évolution des probabilités de dissociation et de transition, pour les différents cas du tableau 15.3.

Cas	Parcours	I_{\max} (10^9W.cm^{-2})	λ_0 (nm)	$\delta\lambda$ (nm)	v initial
(a)	(A)	0.35	562.5	1.3	4
(b)	(A)	0.35	562.5	1.3	3
(c)	(B)	0.37	559	1.3	3
(d)	(B)	0.37	559	1.3	2
(e)	(C)	0.38	560.75	3.2	4
(f)		0.60	562.5	2	4
(g)		0.40	562.5	1.3	4

TABLE 15.3 – Paramètres de calcul : choix du parcours dans l’espace des paramètres du champ et de l’état initial. Voir la fig. 15.13 et le texte pour des détails sur le choix des parcours.

Cas	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
P_{diss}	0.391	0.438	0.419	0.479	0.478	0.478	0.420
$P(v=0)$	2.71×10^{-3}	6.72×10^{-3}	1.47×10^{-2}	3.49×10^{-2}	3.43×10^{-3}	5.58×10^{-3}	2.19×10^{-3}
$P(v=1)$	1.80×10^{-2}	3.42×10^{-2}	5.32×10^{-2}	0.122	1.19×10^{-3}	2.72×10^{-3}	1.54×10^{-2}
$P(v=2)$	4.64×10^{-2}	0.107	5.77×10^{-2}	0.255	3.77×10^{-2}	6.69×10^{-2}	5.39×10^{-2}
$P(v=3)$	4.65×10^{-2}	0.324	0.370	8.27×10^{-2}	8.25×10^{-2}	0.128	5.65×10^{-2}
$P(v=4)$	0.423	6.77×10^{-2}	5.82×10^{-2}	8.40×10^{-3}	0.360	0.208	0.367
$P(v=5)$	5.12×10^{-2}	9.09×10^{-3}	7.11×10^{-3}	5.34×10^{-3}	2.36×10^{-2}	7.96×10^{-2}	6.10×10^{-2}
$P(v=6)$	9.59×10^{-3}	2.58×10^{-3}	2.92×10^{-3}	6.00×10^{-3}	2.36×10^{-3}	5.38×10^{-3}	1.03×10^{-2}
$P(v=7)$	1.12×10^{-3}	3.95×10^{-3}	5.52×10^{-3}	3.43×10^{-3}	7.03×10^{-3}	4.16×10^{-3}	1.16×10^{-3}

TABLE 15.4 – Valeurs finales des probabilités de dissociation et des probabilités de transition $|\langle v|\Psi(T_{\text{tot}})\rangle|^2$ pour les 8 premiers états liés, dans les quatre cas définis dans le tableau 15.3. À chaque fois les trois probabilités de transition les plus fortes sont indiquées en gras.

la théorie adiabatique de Floquet mais reste néanmoins dans les mêmes ordres de grandeur.

Un calcul a aussi été réalisé avec le parcours (a) suivi dans le sens inverse qui n’a conduit à aucune inversion (pas de figure).

Des petites variations entre les données numériques que nous utilisons et celles utilisées pour les calculs adiabatiques pourraient modifier la position prévue du point exceptionnel dans le plan (I, λ) . En guise de vérification, nous avons effectué une propagation avec un cycle plus large, atteignant une intensité maximum de 0.6 GW.cm^{-2} et utilisant $\delta\lambda = 2 \text{ nm}$ [calcul (f)]. Les résultats diffèrent peu de ceux obtenus avec la première boucle, le fait le plus notable étant une dissociation un peu plus importante. La masse réduite de Na_2 est une autre des variables entrées manuellement et il est possible que nous n’ayons pas utilisé exactement la même valeur que dans les références [12, 102, 101]. Pour vérifier ce point, nous avons reproduit le calcul (a) avec des valeurs de la masse réduite à $20948.39 \pm 5\%$, ce qui modifie la dynamique mais sans faire apparaître l’inversion de population prévue par l’approximation adiabatique.

Pour les cas (a) et (c), nous avons représenté l’évolution des paquets d’ondes sur une série d’instantanés entre $t = 0$ et $t = T_{\text{tot}}$ (fig. 15.17 et fig. 15.18). Sur le paquet d’ondes correspondant à la première impulsion (fig. 15.17), ce sont les quatrième et cinquième ventres du paquet d’ondes initial qui contribuent principalement à alimenter l’état électronique excité. La dynamique commence avec l’état vibrationnel initial $v = 4$ correspondant à l’énergie $E_{v=4} \simeq -3.351 \times 10^{-4}$ u.a. par rapport au seuil de dissociation. En additionnant à cette valeur l’énergie d’un photon à la fréquence initiale, qui vaut $\omega \simeq 8.100 \times 10^{-2}$ u.a., nous obtenons une énergie de 8.067 u.a. Sur la courbe de potentiel excitée, cette valeur d’énergie correspond à une abscisse située à la distance internucléaire $R = 11.07$ u.a., dite point de rebroussement classique. Les états du

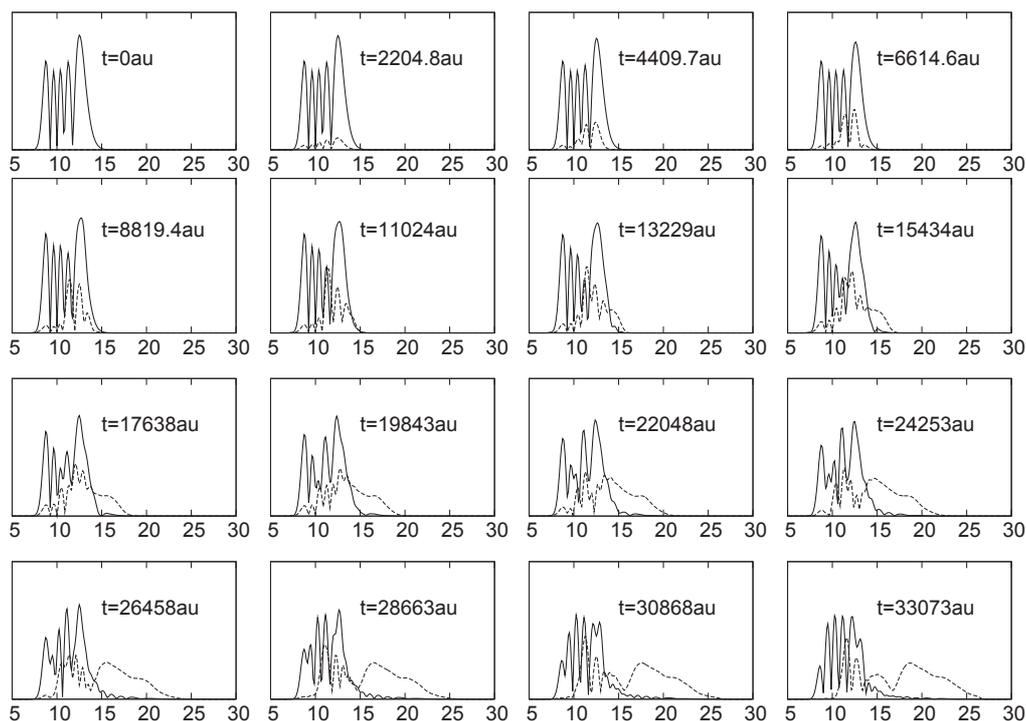


FIGURE 15.17 – Instantanés de la valeur absolue des paquets d'ondes nucléaires sur les surfaces électroniques fondamentale ${}^3\Sigma_u^+$ (ligne continue) et excitée $(1){}^3\Pi_g$ (ligne pointillée), avec l'impulsion (a) définie dans le tableau 15.3.

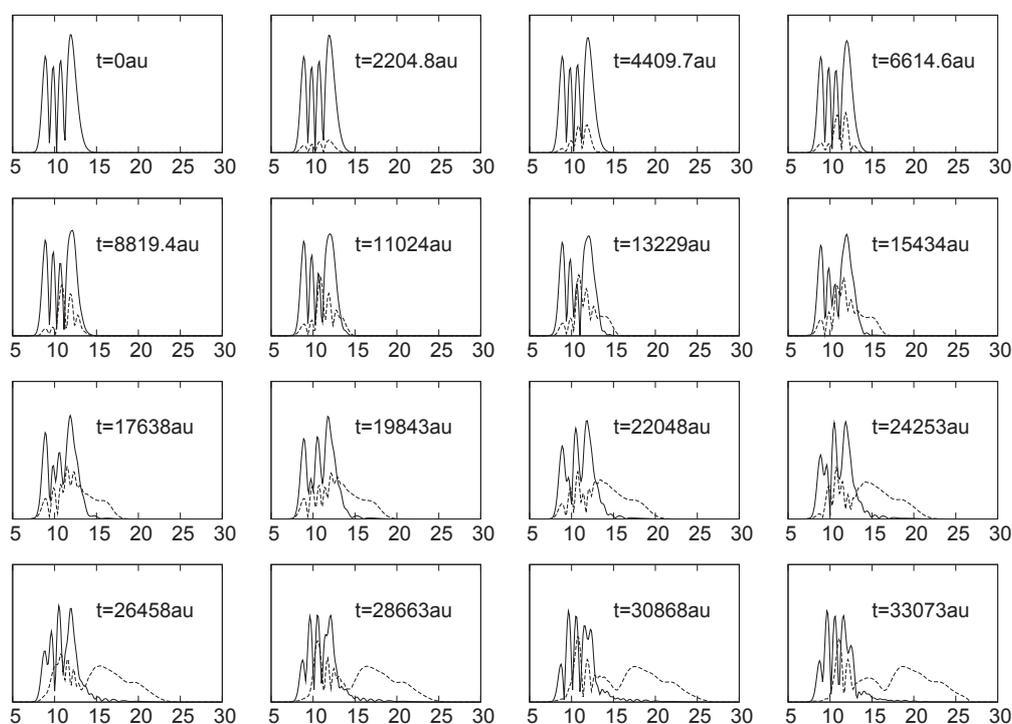


FIGURE 15.18 – Même chose que sur la fig. 15.17, avec l'impulsion (c).

pseudo-continuum qui possèdent cette valeur d'énergie propre manifestent un ventre autour du point de rebroussement classique. Le recouvrement entre l'état initial et le pseudo-état de diffusion est donc important dans cette zone et c'est là que le paquet d'ondes nucléaire sur l'état électronique excité apparaît en début de dynamique (principe de Franck-Condon). La fig. 15.19 illustre ces arguments.

Ensuite la dynamique se complique. Le paquet d'ondes nucléaire qui apparaît sur l'état électronique excité s'éloigne de la zone d'interaction. À la fin de l'impulsion, les couplages entre états sont coupés et les occupations des différents états vibrationnels de la molécule libre redeviennent significatifs. Sur les figures 15.17 et 15.18, les instantanés s'arrêtent lorsque l'impulsion est terminée mais la dynamique n'est pas terminée et toutes les composantes du paquet d'ondes sur les deux continus vont ensuite progressivement s'éloigner de la zone d'interaction pour finir absorbées par la frontière imaginaire placée en bord d'intervalle.

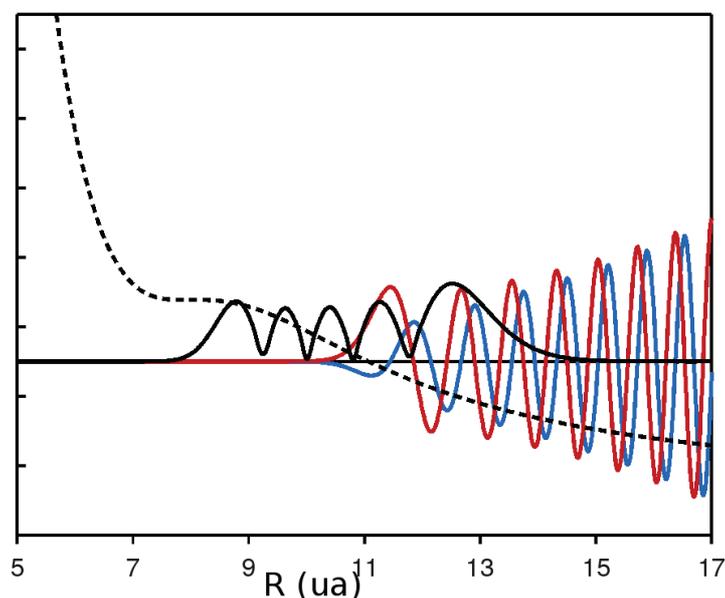


FIGURE 15.19 – Module de l'état initial (ligne continue noire) ; courbe de potentiel excitée avec un décalage énergétique de 1 photon (tirets noirs) et avec pour origine des énergies le niveau $v = 4$; Partie réelle (rouge) et partie imaginaire (bleu) de l'état n°52 du pseudo-continuum qui possède une énergie proche de $E_{v=4} + 1$ photon (voir le texte). Unités arbitraires sur l'axe des ordonnées.

Manifestations indirectes de la non-adiabaticité

Comme dans le cas de H_2^+ , il est possible d'illustrer le caractère adiabatique de telle ou telle partie de la propagation par l'intermédiaire de E_{eff} définie dans l'éq. (15.8). Les fig. 15.20 et 15.21 représentent les trajets suivis dans le plan complexe par E_{eff} au cours de l'impulsion (a) en partant de l'état $v = 4$. Ces tracés montrent une déformation des ellipses beaucoup plus progressive que dans le cas de H_2^+ . La variation de fréquence et d'amplitude est en effet très lente par rapport à la période sur l'exemple présent. Les déformations des ellipses les plus rapides ont lieu en début et en fin d'interaction (première et dernière figure de la série) ainsi qu'en milieu d'intervalle (cinquième et sixième figure), ce qui traduit la sensibilité aux variations de la fréquence [c'est à ces instants que la fréquence varie le plus rapidement, cf. éq. (15.5)].

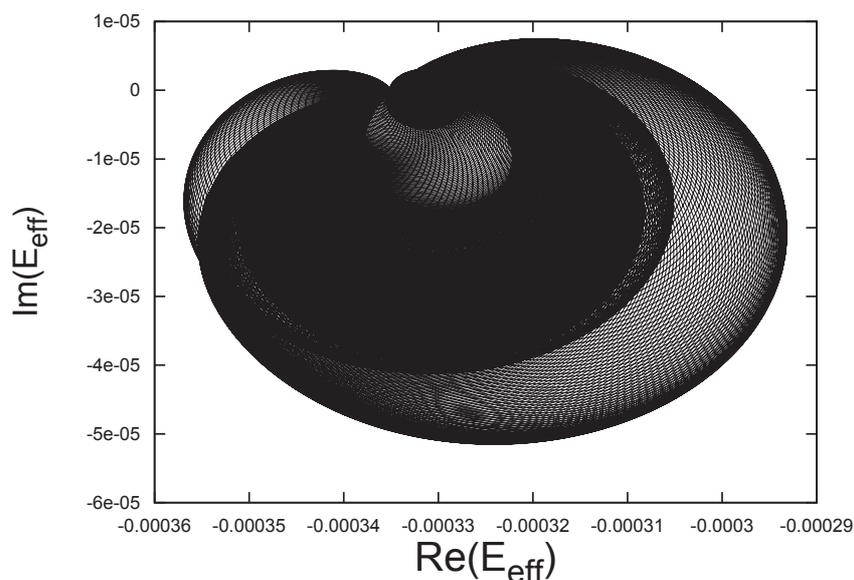


FIGURE 15.20 – Trajectoire suivi par E_{eff} dans le plan complexe [éq. (15.8)], dans le cas de l'impulsion (a) en partant de l'état $v = 4$ de Na_2 , cf. tableau 15.3.

Pour savoir si le paquet d'ondes est porté adiabatiquement par un seul vecteur propre de Floquet instantané, nous effectuons le calcul en gelant l'évolution de $I(t)$ et $\lambda(t)$ à partir d'un instant intermédiaire T_{int} , cf. fig. 15.22 et 15.23. Là encore il n'apparaît pas clairement que la fonction d'onde soit adiabatiquement reliée à un seul état propre de résonance de Floquet. En effet, lorsque les paramètres du champ laser sont stabilisés, la valeur de E_{eff} décrit des ellipses qui continuent de se déformer de façon non négligeable, même si cette déformation est moins importante que lorsque l'impulsion entière non stabilisée était appliquée.

Sur les modèles de H_2^+ et Na_2 , les propagations de paquets d'ondes à une dimension ne permettent donc pas de retrouver les résultats prévus par la théorie adiabatique de Floquet. Cependant, nous concluons ce chapitre par une nuance : ce n'est pas parce que le phénomène d'interversion relatif aux parcours autour de points exceptionnels est "masqué" dans les résultats numériques présentés ici qu'il n'existe pas. Dans les exemples choisis, les échanges non-adiabatiques semblent trop importants. Peut-être qu'un autre dessin de l'impulsion laser pourrait conduire à un résultat différent.

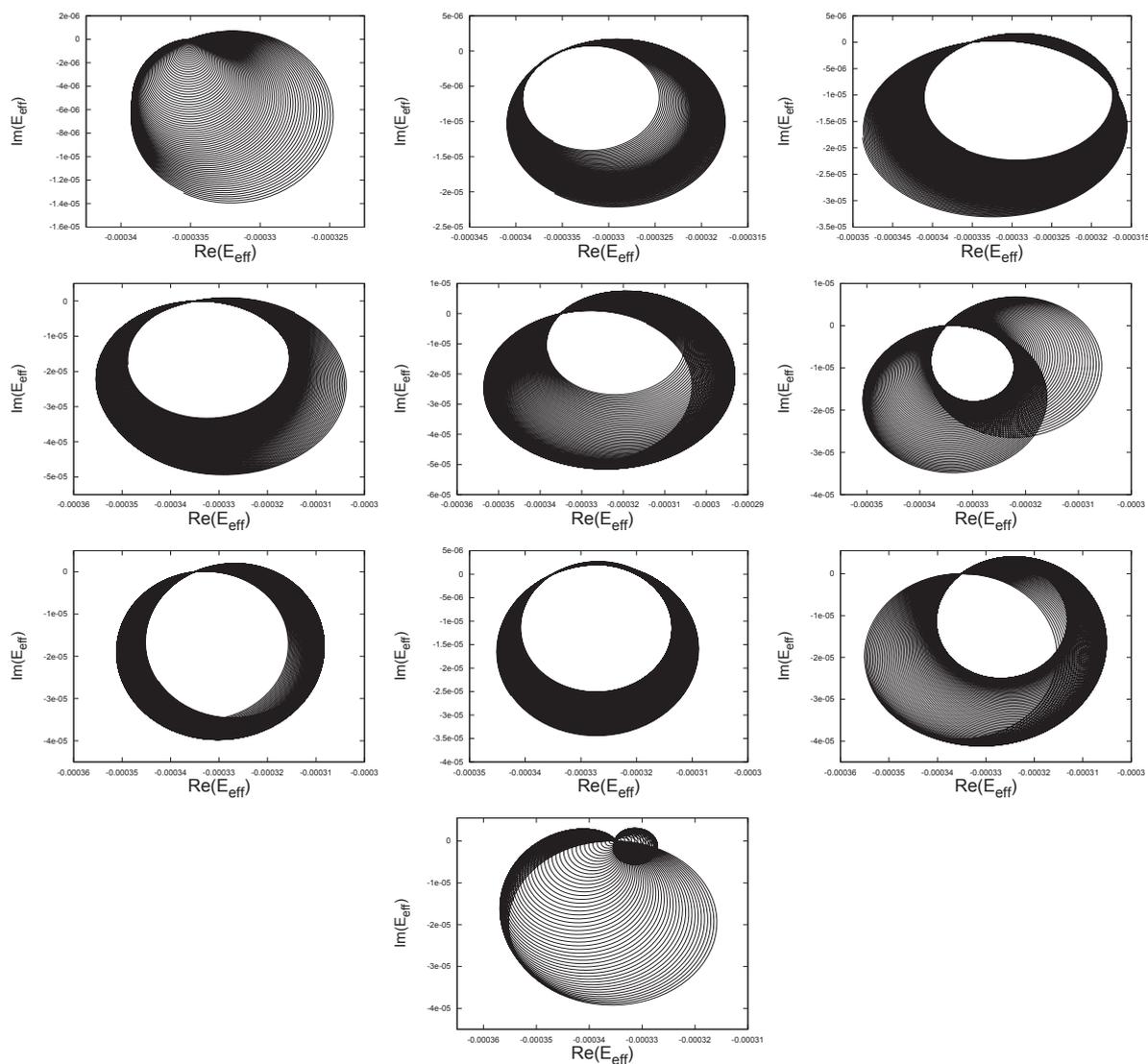


FIGURE 15.21 – Même chose que sur la fig. 15.20 mais découpé en 10 intervalles de temps.

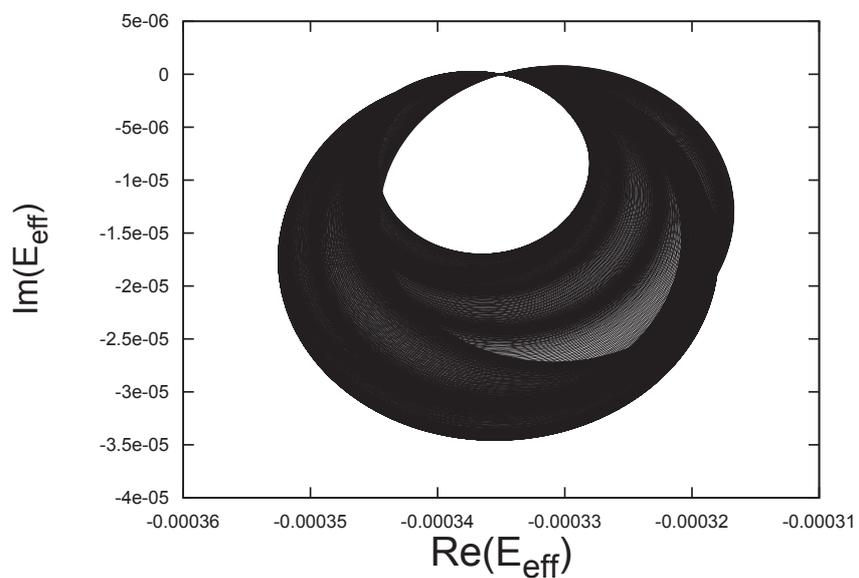


FIGURE 15.22 – Trajectoire suivi par E_{eff} dans le plan complexe [éq. (15.8)], avec le début du parcours (a) suivi d'un champ périodique stabilisé aux paramètres correspondant à $T_{\text{int}} = \frac{1}{4}T_{\text{tot}}$. Le tracé débute en $t = T_{\text{int}}$.

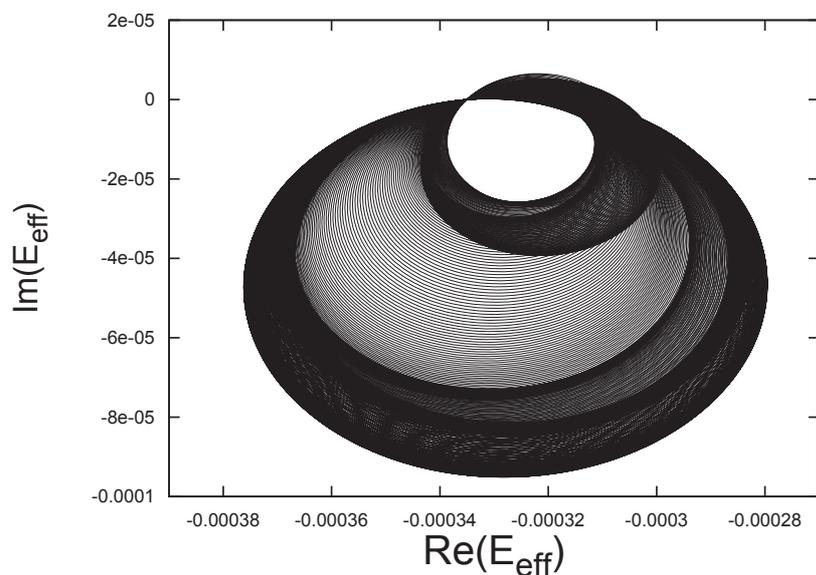


FIGURE 15.23 – Même chose que sur la fig. 15.22 mais pour une stabilisation des paramètres du champ en $T_{\text{int}} = \frac{1}{2}T_{\text{tot}}$. Le tracé débute en $t = T_{\text{int}}$.

Conclusion

Au cours de ce travail de thèse, nous avons examiné plusieurs questions importantes relatives à la dynamique de systèmes quantiques gouvernés par des hamiltoniens dépendants du temps et souvent non hermitiens. Une présentation des différents concepts utiles à l'étude de tels systèmes a permis tout d'abord de rappeler l'écriture du hamiltonien dipolaire semi-classique pertinent pour décrire les interactions molécules - champ intense, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. La revue des méthodes de propagation de paquets d'ondes a remis en lumière l'avantage que peut apporter l'utilisation de transformées de Fourier rapides dans le calcul numérique. Le formalisme de Floquet quant à lui permet d'établir un modèle de molécule habillée du champ lorsque la fréquence fondamentale considérée est la fréquence optique du champ. Cependant c'est la version généralisée de ce formalisme qui est à l'origine des développements qui suivent. La non-hermiticité des hamiltoniens que nous avons étudiés est due à la présence de potentiels absorbants complexes nécessaires pour gommer les frontières et maîtriser les conditions des solutions à ces mêmes frontières.

Ces concepts ont été mis en cohérence dans le même esprit que la théorie (t, t') , pour construire un algorithme d'intégration global pour l'équation de Schrödinger. Ainsi la partie centrale de ce travail a été consacrée à l'étude de la méthode d'intégration numérique intitulée CATM (*Constrained Adiabatic Trajectory Method*), avec la proposition d'idées d'améliorations et de nombreux essais pour inspecter l'effet de ces idées. Rappelons le principe de la méthode : l'intégralité de la durée étudiée est suivie de l'application d'un potentiel absorbant dépendant du temps. Cet intervalle hybride au complet est considéré comme une période pour un hamiltonien de Floquet global. La diagonalisation partielle du hamiltonien de Floquet modifié (un seul vecteur propre) permet de retrouver la fonction d'onde solution à l'équation de Schrödinger. Dans l'exemple d'une molécule soumise à une impulsion laser, c'est donc toute l'impulsion qui est traitée par la théorie de Floquet en prenant pour période la durée de l'impulsion additionnée du laps de temps destiné à l'opérateur absorbant.

Ici se présente l'occasion de faire une digression sur la démarche associée avec un tel développement en physique numérique. Le problème physique doit d'abord être modélisé et formalisé. En l'occurrence nous n'avons pas travaillé sur ce premier point puisque nous avons étudié des exemples de hamiltoniens connus dans le cadre d'une théorie bien établie. Une idée d'algorithme doit ensuite être avancée pour résoudre les équations. L'idée est validée par un calcul analytique qui démontre son fonctionnement potentiel et cherche à en déterminer les limites. Suit l'étape de programmation, de codage. Dans notre cas, les codes ont été écrits en langage Octave (équivalent gratuit de Matlab) pour les cas les plus simples et en langage Fortran pour les cas plus lourds. Après cela l'étape de test et de débogage peut se révéler assez fastidieuse : des erreurs évidentes laissent parfois la place à des erreurs plus insidieuses conduisant à des résultats qui peuvent paraître corrects à première vue. Étant responsables de ces erreurs, il nous revient de les détecter et de les nettoyer pour parvenir à des résultats significatifs. Pour commencer, les résultats sont d'ordre méthodologique (avec des comparaisons entre méthodes, des observations

sur la convergence, etc.) puis l'intérêt se porte sur les résultats physiques et les prévisions théoriques obtenues. Avec l'établissement initial du modèle, cette dernière partie sera jugée la plus intéressante par beaucoup ; il n'empêche que les étapes intermédiaires restent indispensables.

Revenons au sujet de la deuxième partie en précisant certains points. L'avantage du sujet présenté ici est que la recherche méthodologique n'est pas éloignée des significations physiques. Il est par exemple intellectuellement satisfaisant d'adopter comme nous le faisons le même point de vue pour le temps que pour les autres coordonnées quantiques. Par ailleurs il est intéressant de constater l'interdépendance entre les méthodes donnant accès à des états stationnaires et les méthodes de propagation de paquets d'ondes. Alors que certaines méthodes de propagation permettent d'obtenir des états stationnaires par l'intermédiaire d'une propagation en temps imaginaire ou par des méthodes de filtres (techniques dont nous n'avons pas parlé), avec CATM c'est l'inverse que nous réalisons. La méthode CATM permet en effet de déterminer la solution d'un problème dynamique en le transformant en problème « stationnaire » dans un espace de Hilbert incluant le temps et en faisant appel à une technique de diagonalisation itérative partielle.

Nous avons tout d'abord présenté le principe de CATM dans le cas simple d'un état initial propre du système libre. Le potentiel absorbant requis dans ce cas pour maîtriser les conditions initiales prend une forme simple. Nous avons examiné son effet sur le spectre de Floquet en constatant l'éclatement de celui-ci en termes de parties imaginaires, ce qui a permis de distinguer l'état propre de Floquet porteur de l'information sur la fonction d'onde : c'est celui dont la partie imaginaire est la plus proche de zéro. Des tests d'erreurs sur des systèmes à deux ou trois niveaux ont confirmé que l'erreur est principalement due à la non-complétude des bases finies utilisées ainsi qu'à l'imperfection du potentiel absorbant dépendant du temps utilisé pour contrôler les conditions initiales (l'erreur décroît exponentiellement avec l'amplitude de cet opérateur absorbant, il n'est toutefois pas possible d'augmenter arbitrairement cette amplitude sans créer de difficultés numériques). Quelques comparaisons avec un schéma différentiel ou la technique des opérateurs fractionnés ont montré que l'avantage d'une telle approche reste parfois mesuré dans certains cas mais s'avère efficace sur d'autres exemples. Après cela nous avons exploré quelques pistes pour améliorer la convergence de l'algorithme d'opérateur d'onde de Bloch utilisé pour déterminer la solution propre. Un algorithme du type « sous-espaces de Krylov » de dimension croissante a été appliqué en parallèle de l'algorithme RDWA développé précédemment pour ce type de problème. L'effet du potentiel imaginaire sur la convergence a également été inspecté. Ces deux points (Krylov et potentiel absorbant) améliorent dans une certaine mesure la convergence mais les deux effets bénéfiques ne s'additionnent malheureusement pas. Nous avons ensuite résolu la principale limitation de principe de CATM en écrivant une forme d'opérateur absorbant efficace pour imposer une condition initiale quelconque au vecteur propre de Floquet. Cette écriture est passée par un raisonnement dans une base non-orthogonale dont l'un des vecteur était remplacé par l'état initial. Par ailleurs ceci nous a permis de calculer des dynamiques en plusieurs pas de temps. Un tel algorithme à pas multiples pourrait se révéler efficace pour l'étude de trains d'impulsions en consacrant un pas CATM pour chaque impulsion. Quelques difficultés sont apparues en raison de termes discontinus en temps dans le potentiel absorbant et aussi du fait que l'on préfère ramener à zéro la majorité des termes du hamiltonien physique durant la phase d'absorption. Ces discontinuités sont peu compatibles avec les nombreuses transformées de Fourier utilisées dans le programme. L'utilisation de représentations intermédiaires a permis de résoudre en partie ce problème tout en améliorant légèrement la convergence. À titre d'exemple, l'étude de la photodissociation de H_2^+ subissant une impulsion laser de fréquence et d'amplitude variables a révélé des structures résonantes fortement dissociatives entrecoupées de vallées synonymes de faible dissociation.

Différents points permettent de caractériser et de mesurer la qualité d'un schéma d'intégra-

tion, en voici quelques-uns appliqués à CATM : CATM demande de la ressource mémoire pour stocker les vecteurs de l'espace étendu (surtout si le pas à traiter est long) ; la méthode est assez complexe à mettre en œuvre ; la convergence est assez rapide mais dans un domaine limité (cela dépend bien sûr de l'algorithme de diagonalisation partiel choisi et du vecteur d'essai proposé) ; le contrôle de l'erreur est facile ; les normes sont stables (si le hamiltonien est hermitien, évidemment) ; il n'y a pas *a priori* de restriction formelle sur le hamiltonien. Résumons également quelques autres caractéristiques importantes propres à l'algorithme étudié dans la deuxième partie :

- la solution est calculée globalement sur tout l'intervalle de temps ;
- la dépendance temporelle est décrite sur une base grille DVR ou la base FBR de Fourier associée ;
- il n'y a pas d'accumulation d'erreur comme dans une méthode pas à pas ;
- le calcul global se prête à des calculs répétés ;
- la méthode est compatible avec une représentation intermédiaire.

Au vu de la simplicité des modèles effectivement étudiés, on peut se poser la question de la compatibilité et de l'efficacité de CATM avec des problèmes comportant un plus grand nombre de degrés de liberté. Comme nous nous sommes concentrés principalement sur le processus de propagation dans le temps, nous soupçonnons que l'étude d'exemples de plus grande dimension n'apportera pas d'information méthodologique essentielle sur CATM. Toutefois l'application à des systèmes plus larges reste à faire et constitue une piste à suivre à moyen terme. Par ailleurs les caractéristiques énumérées ci-dessus montrent bien que la structure du programme diffère des méthodes standards par de nombreux aspects. Il est donc envisageable d'appliquer CATM à des problèmes pour lesquels les autres techniques manifestent des difficultés. Par exemple, il serait possible d'appliquer un schéma global aux équations de la théorie de la fonctionnelle densité dépendante du temps (TDDFT) [154]. CATM pourrait également s'avérer particulièrement efficace dans l'étude des collisions de molécules froides de part sa capacité à intégrer des processus quasiment adiabatiques, sur de longs pas de temps.

La troisième et dernière partie a été consacrée à l'étude de dynamiques comportant un caractère adiabatique au sens plus ordinaire. Cette partie peut paraître quelque peu déconnectée de ce qui précède mais elle ne l'est pas tant. L'interprétation des résultats obtenus avec des hamiltoniens non hermitiens tels que ceux utilisés dans la deuxième partie n'est pas toujours évidente. Les bases propres pertinentes sont biorthogonales et les termes de phase deviennent des facteurs complexes de module variable. Dans la troisième partie nous avons donc consacré du temps à réfléchir plus précisément à deux points. D'abord nous expliquons quel sens nous donnons aux coefficients de la décomposition du vecteur d'état sur une base adiabatique biorthogonale. Le terme de phase géométrique est associé au vecteur de base, ce qui permet de s'affranchir de variations erratiques de normes dans la base, pour garder une signification en terme d'occupation d'états propres instantanés. En second lieu nous remarquons que la phase géométrique peut être définie de deux manières différentes selon que l'on utilise un projecteur spectral ou orthogonal. Les arguments en faveur de l'une ou l'autre ont été présentés. Heureusement l'incohérence n'est qu'apparente et il est possible de réconcilier les deux expressions à la limite adiabatique.

Ces arguments sont illustrés par des exemples simples avec en particulier l'étude de dynamiques adiabatiques autour de points exceptionnels de l'espace des paramètres. Nous avons confirmé que de telles dynamiques donnent lieu à des interversions d'états mais avec un fort effet asymétrique relatif à la qualité dissipative de l'état de départ. Dans le cas d'un système à deux niveaux, les échanges non-adiabatiques rendent impossible l'intervention adiabatique d'états propres en partant de l'état propre le plus dissipatif.

Les parcours entourant des points exceptionnels sont aussi le support des schémas de contrôle

étudiés dans le dernier chapitre, qui concerne à nouveau H_2^+ et Na_2 en champ intense. À travers des propagations de paquets d'ondes utilisant CATM, nous avons constaté que de forts échanges non-adiabatiques semblent rendre peu efficaces les schémas de contrôle destinés au refroidissement vibrationnel. Ces schémas sont basés sur des points exceptionnels relatifs aux états de Floquet instantanés et sur une hypothèse adiabatique relative à ces états propres. Avec H_2^+ et dans une moindre mesure avec Na_2 , de fortes contaminations non-adiabatiques sont présentes.

Nous devons donc maintenant chercher dans quelle mesure il est possible d'améliorer le façonnage des impulsions laser, de façon à révéler les transferts de populations prévus par la théorie adiabatique de Floquet. Il serait donc intéressant de prolonger cette étude en se plaçant dans un sous-espace constitué des vecteurs propres de Floquet qui participent aux échanges, pour détecter plus précisément les sources de non-adiabaticité et voir s'il est possible de limiter leur effet. Le formalisme des opérateurs d'onde dépendants du temps est l'outil adéquat pour cette analyse. D'autre part, pour réaliser une inversion vibrationnelle contrôlée, la recherche et l'utilisation des points exceptionnels n'est pas la voie unique. L'adiabaticité n'est en effet pas forcément nécessaire à un transfert contrôlé de population, une cyclicité est en principe suffisante. Nous proposons de remplacer le schéma adiabatique construit sur la base des vecteurs propres de Floquet instantanés et consistant à entourer les points exceptionnels par la résolution d'un problème inverse stationnaire. Celui-ci revient à rechercher les variations cycliques des paramètres adiabatiques du champ laser qui font que deux vecteurs propres de Floquet généralisés se projettent à l'instant $t = 0$ exclusivement sur les deux vecteurs propres du hamiltonien moléculaire $|j\rangle$ et $|j'\rangle$ concernés par l'inversion. Se basant sur une cyclicité relative à ce sous-espace d'intérêt, il est possible d'imaginer un vecteur d'état décrit uniquement par ces deux vecteurs propres de Floquet globaux associés au sous-espace. Un tel vecteur d'état évoluerait pour se retrouver en fin d'interaction de nouveau entièrement projeté dans le sous-espace de départ mais avec une expression différente dans la base moléculaire, passant éventuellement de l'état $|j\rangle$ à l'état $|j'\rangle$.

Annexes

Annexe A

Opérateur d'onde de Bloch

Un problème de la diagonalisation partielle peut être résolu en utilisant l'opérateur d'onde de Bloch. Le terme « opérateur d'onde » se rapporte en physique à plusieurs concepts et techniques assez différents. Pour un problème de diffusion, il est par exemple possible d'utiliser un opérateur formel qui transforme une fonction d'onde incidente en une fonction d'onde diffusée. C'est l'objet de l'opérateur d'onde de Møller de la théorie de la diffusion [126], qui agit sur l'intervalle de temps $[-\infty, 0]$ et transforme un état non perturbé en un état perturbé en $t = 0$. L'opérateur d'onde de Bloch, lui, a pour objectif d'aider à la détermination d'états propres dans un problème stationnaire [29]. Le problème posé est celui de la diagonalisation partielle d'une matrice H de grande dimension $N \times N$. Dans de nombreuses situations, un relativement petit nombre M de vecteurs propres est recherché, par exemple un petit nombre d'états liés de basse énergie. Dans le cadre de nos travaux, il s'agit de rechercher des états propres de Floquet.

Suivant l'explication de la réf. [84], imaginons que nous recherchons les M valeurs propres les plus basses de H . Supposons que les éléments de H sont rangés de telle manière que les éléments diagonaux sont placés dans l'ordre croissant. Si seule la partie projetée de H correspondant aux M premières fonctions de la base est diagonalisée, cela fournit des solutions approchées pour les M premiers états propres, mais les couplages avec les $(N - M)$ autres fonctions de la base sont alors négligés et leur prise en compte peut modifier grandement ces résultats. Nous souhaitons donc modifier les éléments de la petite matrice $M \times M$ en tenant compte des couplages avec l'espace complémentaire de façon à obtenir les vraies M premières valeurs propres de la matrice $N \times N$ originale. En physique moléculaire la petite matrice modifiée est qualifiée de hamiltonien effectif. Il en existe une infinité reliées entre elles par des transformations de similarité. Le fait que l'on recherche aussi les M premiers vecteurs propres associés constitue une contrainte supplémentaire au problème. Nous supposons alors l'existence d'un opérateur d'onde Ω qui, lorsqu'il agit sur les M composantes de chaque vecteur propre trouvé par diagonalisation de la matrice effective $M \times M$, donne l'expression complète des N composantes des M vecteurs propres de la matrice entière $N \times N$. Comme nous allons le voir, un tel opérateur doit obéir à une équation non linéaire.

Nous écrivons le problème aux valeurs propres pour une matrice H de dimensions $N \times N$, H pouvant représenter un hamiltonien ou un hamiltonien de Floquet dans une base finie donnée. Nous considérons un sous-espace associé à un certain nombre M de vecteurs de base appelé espace actif, associé à la lettre A . Le sous-espace complémentaire est indicé par la lettre B . Cela permet une notation compacte et claire. Sous forme partitionnée, chaque couple de vecteur

propre $\begin{pmatrix} V \\ W \end{pmatrix}$ et valeur propre E vérifie

$$\begin{pmatrix} H(AA) & H(AB) \\ H(BA) & H(BB) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V \\ W \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} V \\ W \end{pmatrix}, \quad (\text{A.1})$$

où $H(\dots)$ représente un bloc matriciel. Les différents éléments ont pour dimensions

$$\begin{aligned} H(AA) &: M \times M, \\ H(AB) &: M \times (N - M), \\ H(BA) &: (N - M) \times M, \\ H(BB) &: (N - M) \times (N - M), \\ V &: M \times 1, \\ W &: (N - M) \times 1. \end{aligned}$$

L'éq. (A.1) est équivalente au système d'équations matricielles

$$H(AA)V + H(AB)W = EV, \quad (\text{A.2a})$$

$$H(BA)V + H(BB)W = EW. \quad (\text{A.2b})$$

Parmi les approches variées décrites dans la référence [84], nous retenons ici la méthode de transformation matricielle. Commençons par éliminer W en considérant que V et W sont liés par la relation

$$W = X(BA)V, \quad (\text{A.3})$$

$X(BA)$ restant à déterminer. Le système ci-dessus se réécrit

$$H(AA)V + H(AB)X(BA)V = EV \quad (\text{A.4a})$$

$$H(BA)V + H(BB)X(BA)V = EX(BA)V. \quad (\text{A.4b})$$

Si l'on note la matrice identité par la lettre I (dans la dimension appropriée), cette équation s'écrit matriciellement sous la forme

$$\begin{pmatrix} H(AA) & H(AB) \\ H(BA) & H(BB) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & 0 \\ X & I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V \\ 0 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} I & 0 \\ X & I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.5})$$

Une matrice de la forme

$$T(X) = \begin{pmatrix} I & 0 \\ X & I \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

vérifie $T(X)T(Y) = T(X+Y)$, donc $(T(X))^{-1} = T(-X)$. La matrice définie par $T(-X)HT(X)$ est donc similaire à H et possède les mêmes valeurs propres. Nous multiplions donc l'éq. (A.5) à gauche par $T(-X)$ pour obtenir

$$T(-X)HT(X) \begin{pmatrix} V \\ 0 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} V \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.7})$$

avec pour la matrice transformée les blocs suivants :

$$T(-X)HT(X) = \begin{pmatrix} H(AA) + H(AB)X & H(AB) \\ H(BA) + H(BB)X - X(H(AA) + H(AB)X) & H(BB) - XH(AB) \end{pmatrix}. \quad (\text{A.8})$$

Si X est choisi tel que le bloc BA de cette matrice est nul, c'est-à-dire

$$H(BA) + H(BB)X - XH(AA) - XH(AB)X = 0 \quad (\text{A.9})$$

alors le bloc AA se trouve découplé du sous-espace complémentaire. Nous qualifions ce bloc de hamiltonien effectif

$$H_{\text{eff}} = H(AA) + H(AB)X. \quad (\text{A.10})$$

La structure triangulaire par blocs que prend $T(-X)HT(X)$ si la condition (A.9) est réalisée implique que les valeurs propres du hamiltonien effectif sont aussi des valeurs propres du problème original. L'éq. (A.5) indique que les vecteurs propres du problème original sont obtenus comme

$$\begin{pmatrix} V \\ W \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V \\ XV \end{pmatrix}. \quad (\text{A.11})$$

Une façon concise de résumer ces équations est obtenue en définissant les projecteurs

$$P_0 = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad Q_0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix} \quad (\text{A.12})$$

et l'opérateur d'onde de Bloch

$$\Omega = \begin{pmatrix} I & 0 \\ X & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.13})$$

Au passage, notons que ces opérateurs vérifient les relations

$$\Omega Q_0 = 0 \quad ; \quad P_0 \Omega = P_0 \quad ; \quad \Omega P_0 = \Omega \quad ; \quad \Omega^2 = \Omega. \quad (\text{A.14})$$

La condition (A.9) est équivalente à l'équation non linéaire dite équation de Bloch

$$H\Omega = \Omega H\Omega, \quad (\text{A.15})$$

$$\Leftrightarrow \begin{pmatrix} H(AA) + H(AB)X & 0 \\ H(BA) + H(BB)X & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H(AA) + H(AB)X & 0 \\ X(H(AA) + H(AB)X) & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.16})$$

L'équation de Bloch est aussi souvent écrite sous la forme

$$H\Omega = \Omega H_{\text{eff}}. \quad (\text{A.17})$$

La résolution de l'équation de Bloch pour Ω permet d'exprimer explicitement la matrice effective de petite dimension H_{eff} . Celle-ci est diagonalisée par une méthode directe et l'éq. (A.11), qu'il est possible d'exprimer sous la forme

$$\begin{pmatrix} V \\ W \end{pmatrix} = \Omega V, \quad (\text{A.18})$$

donne accès aux vecteurs propres associés. En pratique la résolution explicite n'est pas simple et nécessite en général une approche itérative. Différentes techniques permettent d'obtenir Ω , parmi lesquelles nous pouvons citer l'algorithme RDWA (*Recursive Distorted Wave Approximation*) et la méthode *Single Cycle*.

Nous présentons ici quelques détails sur la procédure de détermination de l'opérateur d'onde de Bloch, en utilisant les projecteurs pour faire le lien avec les notations du paragraphe 8.1.1.

La traduction se fait ainsi entre les différentes notations : $H(AA) = P_0HP_0$, $H(AB) = P_0HQ_0$, etc. Par exemple on a $X = Q_0XP_0$, ou encore $H_{\text{eff}} = P_0H_{\text{eff}}P_0$. L'éq. (A.15) peut s'écrire :

$$H(P_0 + X) = (P_0 + X)H(P_0 + X) \quad (\text{A.19})$$

$$\text{soit } H(P_0 + X) = (P_0 + X)H_{\text{eff}}. \quad (\text{A.20})$$

En multipliant par Q_0 on obtient

$$Q_0H(P_0 + X) = XH_{\text{eff}}. \quad (\text{A.21})$$

Nous ajoutons maintenant à chaque membre un terme $(-H'X)$, où H' est une matrice diagonale inscrite dans l'espace complémentaire, c'est-à-dire $H' = Q_0H'Q_0$:

$$XH_{\text{eff}} - H'X = Q_0(H - H')X + Q_0HP_0. \quad (\text{A.22})$$

En projetant à gauche sur un état $|f\rangle$ de l'espace complémentaire, il vient, en tenant compte du caractère diagonal de H' :

$$\langle f|XH_{\text{eff}} - \langle f|H'|f\rangle\langle f|X = \langle f|(H - H')X + \langle f|HP_0, \quad (\text{A.23})$$

soit

$$\langle f|X (H_{\text{eff}} - \langle f|H'|f\rangle P_0) = \langle f|(H - H')X + \langle f|HP_0. \quad (\text{A.24})$$

Nous obtenons donc l'équation

$$\langle f|XP_0 = (\langle f|[H - H']X + \langle f|HP_0) \times (P_0H_{\text{eff}}P_0 - \langle f|H'|f\rangle P_0)^{-1}. \quad (\text{A.25})$$

avec H' une matrice diagonale arbitraire de l'espace complémentaire et $|f\rangle$ un vecteur de la représentation finie tel que $Q_0|f\rangle = |f\rangle$. Le choix particulier de H' conduit à différents algorithmes itératifs permettant de résoudre l'éq. (A.25). Un opérateur d'onde d'essai $X^{(0)}$ est modifié graduellement, comme cela est expliqué dans le paragraphe 8.1.1 concernant l'algorithme RDWA.

Annexe B

Représentation sur des bases DVR-FBR

Nous rappelons ici succinctement quelques formules essentielles sur les représentations en base finie (*Finite Basis Representation*, FBR) et à variable discrète (*Discrete Variable Representation*, DVR) des fonctions d'un espace de Hilbert de dimension N . La réf. [63] constitue un résumé dont s'inspire ce paragraphe. La revue [105] et l'annexe de [22] contiennent de plus amples explications sur les différentes bases DVR et leurs applications en dynamique quantique. Dans les exemples numériques traités dans le présent travail, de telles bases sont utilisées pour décrire la distance internucléaire lors de l'étude de la photodissociation de H_2^+ et Na_2 et pour décrire la coordonnée temporelle lors des calculs de dynamique utilisant la méthode CATM.

Représentation sur une Base Finie (FBR)

Nous cherchons à représenter numériquement une fonction complexe Ψ d'une coordonnée réelle t (d'espace ou de temps). L'intervalle fini considéré est $[0, T]$. Si l'intervalle ne débute pas à zéro mais à t_{\min} , un simple changement de variable $t' = t - t_{\min}$ est préalablement appliqué. Deux points de vue peuvent être adoptés pour la représentation. Le premier consiste à développer la fonction sur une base complète connue $\{\phi_k\}$, *a priori* infinie

$$\Psi_{\text{exacte}}(t) = \sum_k a_k \phi_k(t). \quad (\text{B.1})$$

Un choix judicieux consiste à travailler sur une base orthonormale vérifiant

$$\langle \phi_k | \phi_l \rangle = \int_0^T \overline{\phi_k(t)} \phi_l(t) dt = \delta_{kl}. \quad (\text{B.2})$$

Une approximation de la fonction exacte est obtenue en la développant sur une telle base tronquée à l'ordre N . La fonction est donc approchée par

$$\Psi_{\text{exacte}}(t) \simeq \Psi(t) = \sum_{k=1}^N \psi_{\text{FBR}}^k \phi_k(t) \quad (\text{B.3})$$

avec

$$\psi_{\text{FBR}}^k = \langle \phi_k | \Psi \rangle. \quad (\text{B.4})$$

Cette représentation est construite pour obtenir une ressemblance globale entre la fonction exacte et sa représentation finie. Le choix de la base dépend du problème traité et se fait en général de telle façon que la base choisie diagonalise l'un des opérateurs linéaires présents dans le hamiltonien. Des polynômes orthogonaux peuvent être utilisés comme fonctions de la base finie, aussi bien que des fonctions de Fourier. Les polynômes d'Hermite seront utilisés pour des calculs relatifs à des oscillateurs harmoniques ou utilisant des coordonnées normales ; les polynômes de Legendre permettent d'exprimer les harmoniques sphériques décrivant un rotateur rigide ; Les polynômes de Laguerre apparaissent dans les solutions liées de l'oscillateur de Morse. La représentation en série de Fourier est appropriée pour calculer des opérateurs de dérivation simples.

Règle de quadrature

Les fonctions de l'espace de Hilbert décrites numériquement par une représentation finie interviennent dans des produits scalaires et des intégrales. Une règle de quadrature pour un ensemble de points $\{t_j \in [0, T]\}$ et pour un jeu de poids $|c_j|^2$, $c_j \in \mathbb{C}$, est définie par [63] :

$$\int_0^T \bar{\Phi}(t)\Psi(t)dt = \sum_{j=1}^N |c_j|^2 \bar{\Phi}(t_j)\Psi(t_j). \quad (\text{B.5})$$

Les valeurs discrètes t_j intervenant dans la formule de quadrature sont appelés points de collocation. La combinaison avec la base FBR définie dans le paragraphe précédent permet en outre d'écrire deux règles de quadrature équivalentes :

$$\int_0^T \bar{\Phi}(t)\Psi(t)dt = \sum_{j=1}^N |c_j|^2 \bar{\Phi}(t_j)\Psi(t_j), \quad (\text{B.6})$$

$$\int_0^T \bar{\phi}_k(t)\phi_l(t)dt = \sum_{j=1}^N |c_j|^2 \bar{\phi}_k(t_j)\phi_l(t_j). \quad (\text{B.7})$$

Les deux relations de fermeture suivantes sont vérifiées en raison de l'orthonormalité de la base :

$$\sum_{j=1}^N |c_j|^2 \bar{\phi}_k(t_j)\phi_l(t_j) = \delta_{kl}, \quad (\text{B.8})$$

$$c_i \bar{c}_j \sum_{k=1}^N \phi_k(t_i)\bar{\phi}_k(t_j) = \delta_{ij}. \quad (\text{B.9})$$

L'éq. (B.8) revient à dire que la matrice carrée R de dimension N définie par $R_{jk} = c_j \phi_k(x_j)$ vérifie $R^\dagger R = \mathbf{1}$. Si R est inversible, alors elle est unitaire : $R^\dagger R = RR^\dagger = \mathbf{1}$. L'éq. (B.9) exprime la seconde égalité. Pour $i \neq j$ l'éq. (B.9) donne

$$\sum_{k=1}^N \phi_k(t_i)\bar{\phi}_k(t_j) = 0. \quad (\text{B.10})$$

Ce système non linéaire peut servir à déterminer les points de collocations $\{t_i\}$ pour un jeu de fonctions donné. Si les points de collocation sont déterminés, pour $i = j$ l'éq. (B.9) permet de calculer les poids associés :

$$|c_j|^2 = \left(\sum_{k=1}^N |\phi_k(t_j)|^2 \right)^{-1}. \quad (\text{B.11})$$

La phase des c_j reste indéterminée, ils peuvent donc être choisis réels, ce que nous ferons.

Les règles de quadrature associées à des polynômes orthogonaux [105] peuvent être considérées comme un cas particulier de ce formalisme général. Nous n'en parlerons pas de façon détaillée ici.

Représentation à Variable Discrète (DVR) et construction à partir d'une FBR

Les fonctions de base d'une représentation DVR sont localisées sur certaines valeurs discrètes de la variable dont l'ensemble constitue une « grille ». Une représentation DVR implique également que les opérateurs « multiplication par une fonction des coordonnées » sont supposés être représentés par une matrice diagonale dont les éléments sont les valeurs prises par la fonction aux points de la discrétisation. Ceci constitue en général une approximation et n'est exact que dans certaines conditions relatives au nombre de fonctions présentes dans la base. Il est possible d'associer à une base FBR une base DVR possédant ces qualités.

Nous demandons donc une base de fonctions $\{u_j\}$ qui vérifie

$$u_j(t_i) = \delta_{ij} \quad (\text{B.12})$$

Bien que les fonctions de base soient focalisées sur les points de grille, elles ne le sont donc pas parfaitement. Chaque fonction possède une extension sur tout l'intervalle $[0, T]$. Mais chaque fonction vaut 1 en un des points de grille et vaut zéro aux autres points, avec des valeurs non nulles entre les points de grille. On peut considérer la fonction de la base DVR associée au point t_j comme une approximation de la distribution de Dirac en ce point $\delta(t_j)$. Une telle définition permet donc de décomposer une fonction selon le développement

$$\Psi(t) = \sum_{j=1}^N \psi_{\text{DVR}}^j u_j(t) \quad (\text{B.13})$$

dans lequel chaque composante (contravariante) ψ_{DVR}^j prend simplement la valeur prise par la fonction lorsqu'on l'évalue au point de grille correspondant (ou point de collocation) :

$$\begin{aligned} \Psi(t_j) &= \sum_{i=1}^N \psi_{\text{DVR}}^i \delta_{ij} \\ &= \psi_{\text{DVR}}^j. \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

Partant d'une base FBR orthonormée avec des poids c_j réels, une base DVR respectant la condition (B.12) est construite de la façon suivante :

$$|u_j\rangle = c_j^2 \sum_{k=1}^N \overline{\phi_k(t_j)} |\phi_k\rangle. \quad (\text{B.15})$$

En effet, avec cette définition

$$\begin{aligned}
 u_j(t_i) &= c_j^2 \sum_{k=1}^N \overline{\phi_k}(t_j) \phi_k(t_i) \\
 &= c_j^2 \frac{\delta_{ij}}{c_i c_j} \\
 &= \delta_{ij}.
 \end{aligned} \tag{B.16}$$

La base DVR ainsi construite est orthogonale mais pas normée. Elle vérifie la relation de fermeture

$$\sum_{j=1}^N \frac{1}{c_j^2} |u_j\rangle \langle u_j| = \mathbb{1}. \tag{B.17}$$

Dans la base DVR, une fonction peut aussi être représentée par ses composantes covariantes définies par

$$\psi_j^{\text{DVR}} = \langle u_j | \Psi \rangle \tag{B.18}$$

Celles-ci sont reliées aux composantes contravariantes en utilisant

$$|\Psi\rangle = \sum_{j=1}^N \psi_{\text{DVR}}^j |u_j\rangle = \sum_{j=1}^N \frac{1}{c_j^2} |u_j\rangle \langle u_j | \Psi \rangle = \sum_{j=1}^N \frac{1}{c_j^2} \psi_j^{\text{DVR}} |u_j\rangle. \tag{B.19}$$

soit

$$(\text{composante contravariante}) \psi_{\text{DVR}}^j = \frac{1}{c_j^2} \psi_j^{\text{DVR}} (\text{composante covariante}). \tag{B.20}$$

Il est possible de passer de la base FBR à la base DVR en utilisant la matrice de passage :

$$\psi_{\text{FBR}}^k = \sum_{j=1}^N \psi_{\text{DVR}}^j T_{jk} \tag{B.21a}$$

$$\psi_{\text{DVR}}^j = \sum_{k=1}^N \psi_{\text{FBR}}^k T_{kj}^{-1} \tag{B.21b}$$

$$\text{avec } T_{jk} = c_j^2 \overline{\phi_k}(t_j). \tag{B.21c}$$

Enfin, une base DVR orthonormée est obtenue en remplaçant la définition (B.15) par

$$|\tilde{u}_j\rangle = c_j \sum_{k=1}^N \overline{\phi_k}(t_j) |\phi_k\rangle. \tag{B.22}$$

Alors la relation (B.12) est remplacée par

$$\tilde{u}_j(t_i) = \frac{\delta_{ij}}{c_i}. \tag{B.23}$$

Cela fait coïncider les composantes covariantes et contravariante $\psi_j^{\text{DVR}} = \psi_{\text{DVR}}^j = \langle \tilde{u}_j | \Psi \rangle$. En revanche ces composantes ne représentent plus directement les valeurs prises par la fonction représentée puisqu'alors l'éq. (B.14) est remplacée par

$$\psi_{\text{DVR}}^i = c_i \Psi(t_i). \tag{B.24}$$

Base FBR de Fourier et base DVR correspondante

Nous ne mentionnons ici que l'exemple que nous avons principalement utilisé, à savoir la base périodique FBR de Fourier [106, 116]. En pratique, la base FBR est définie sur l'intervalle réel $t \in [0, T]$ comme

$$\phi_k(t) = \frac{1}{\sqrt{T}} e^{i\omega_k t}, \quad (\text{B.25})$$

avec $k = 1, \dots, N$ (N est choisi pair) et les fréquences sont définies comme

$$\begin{aligned} \omega_k &= \frac{2\pi}{T}(k-1) & \text{si } k \leq \frac{N}{2}, \\ \omega_k &= \frac{2\pi}{T}(k-1-N) & \text{si } k > \frac{N}{2}. \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

Avec cette définition, les fréquences négatives sont rangées après les fréquences positives. Dans un vecteur $(\psi_{\text{FBR}}^k, k = 1, \dots, N)$ représentant une fonction, les basses fréquences sont rangées au début du vecteur, les composantes sont ensuite associées à des fréquences croissantes jusqu'à la composante n° $N/2$ liée à la fréquence positive la plus grande. Celle-ci est suivie immédiatement de la composante n° $N/2 + 1$ associée à la fréquence négative de plus grand module puis les fréquences associées décroissent jusqu'à la dernière composante. De telles fonctions de base sont intrinsèquement liées à des conditions aux bords périodiques qu'elles reproduiront obligatoirement. Les parties réelles des fonctions de la base FBR sont représentées sur la fig. B.1.

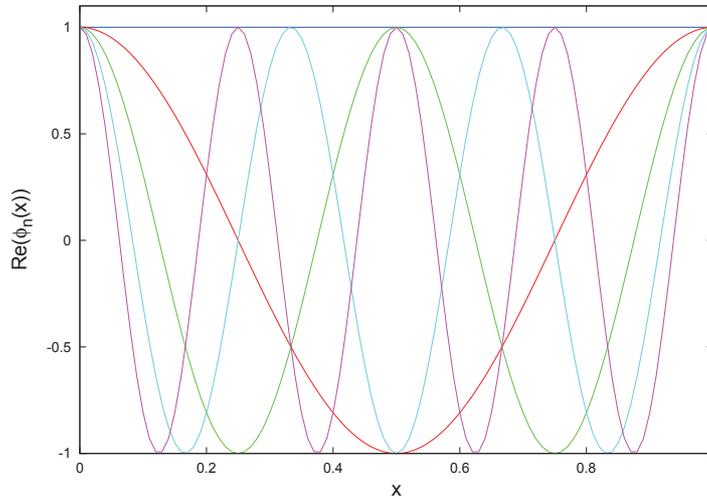


FIGURE B.1 – Parties réelles des premières fonctions de la base FBR de Fourier $\text{Re}(\phi_k(t))$ pour $k = 1, \dots, 5$ sur l'intervalle $[0, 1]$.

La discrétisation

$$t_j = \frac{T}{N}(j-1), \quad j = 1, \dots, N \quad (\text{B.27})$$

associée aux poids constants

$$c_j = \sqrt{\frac{T}{N}} \quad (\text{B.28})$$

vérifie la condition de l'éq. (B.8). En effet

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^N |c_j|^2 \overline{\phi_k}(t_j) \phi_l(t_j) &= \sum_{j=1}^N \frac{T}{N} \frac{1}{\sqrt{T}} e^{i\omega_k t_j/T} \frac{1}{\sqrt{T}} e^{-i\omega_l t_j/T} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{2\pi i(k-l)(j-1)/N} \text{ ou } \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{2\pi i(k-l \pm N)(j-1)/N}. \end{aligned}$$

Si $k = l$ alors la somme vaut N . Si $k \neq l$ alors il s'agit de la somme des termes d'une suite géométrique de premier terme 1 et de raison $e^{2\pi i(k-l)/N}$ qui vaut

$$\frac{1 - (e^{2\pi i(k-l)/N})^N}{1 - e^{2\pi i(k-l)/N}} = 0.$$

Nous retrouvons bien $\sum_{j=1}^N |c_j|^2 \overline{\phi_k}(t_j) \phi_l(t_j) = \delta_{kl}$.

L'application de l'éq.(B.15) indique que la base DVR correspondant à ces points de grille est définie par

$$u_j(t) = \langle t | u_j \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N e^{i\omega_n(t-t_j)}. \quad (\text{B.29})$$

La fig. B.2 illustre bien la localisation caractéristique de chacune des fonctions de la base sur un point de la grille. La relation de fermeture est dans ce cas

$$\sum_{j=1}^N \frac{N}{T} |u_j\rangle \langle u_j| = \mathbb{1}. \quad (\text{B.30})$$

L'utilisation des bases de Fourier nous permet de mentionner le théorème de Shannon-Nyquist relatif à l'échantillonnage. Celui-ci indique que $\Psi(t)$ est échantillonnée sans perte d'information si la fréquence d'échantillonnage ω_e est au moins le double de la plus haute fréquence ω_{\max} présente dans la fonction. Cela permet d'estimer le nombre de points ou de fonctions de Fourier nécessaire à la description d'un problème. La relation de quadrature est exacte lorsque la fonction à intégrer est périodique sans harmoniques de pulsation supérieure à $\omega_{\max} = N\pi/T$.

Le choix *a priori* compliqué du rangement des fréquences ω_n permet d'obtenir une relation très simple entre les composantes dans les bases FBR/DVR. Dans le cas présent, l'éq. (B.21) donne

$$\begin{aligned} \psi_{\text{FBR}}^k &= \sum_{j=1}^N \psi_{\text{DVR}}^j \frac{T}{N} \frac{1}{\sqrt{T}} e^{-i\omega_k t_j/T} \\ &= \frac{\sqrt{T}}{N} \left(\sum_{j=1}^{N/2} \psi_{\text{DVR}}^j e^{-i(k-1)(j-1)\frac{T}{N}\frac{2\pi}{T}} + \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^N \psi_{\text{DVR}}^j e^{-i(k-1-N)(j-1)\frac{T}{N}\frac{2\pi}{T}} \right) \\ &= \frac{\sqrt{T}}{N} \left(\sum_{j=1}^{N/2} \psi_{\text{DVR}}^j e^{-i(k-1)(j-1)\frac{2\pi}{N}} + \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^N \psi_{\text{DVR}}^j e^{-i(k-1)(j-1)\frac{2\pi}{N}} e^{i2\pi(j-1)} \right) \\ &= \sqrt{\frac{T}{N}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{N}} \left(\sum_{j=1}^N \psi_{\text{DVR}}^j e^{-i(k-1)(j-1)\frac{2\pi}{N}} \right) \right\}. \end{aligned}$$

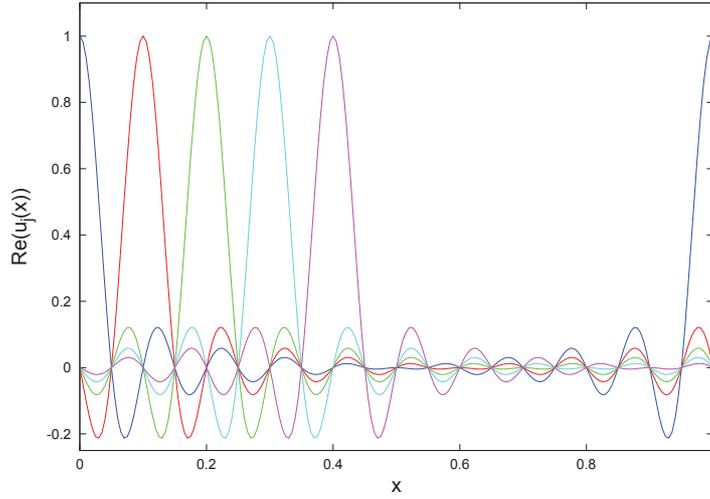


FIGURE B.2 – Parties réelles des premières fonctions de la base DVR de Fourier $\text{Re}(u_j(t))$, $j = 1, \dots, 5$ sur l'intervalle $[0, 1]$.

Ainsi il est possible de passer directement des composantes DVR aux composantes FBR par une transformée de Fourier discrète, définie dans l'appendice C (en notant que dans l'algorithme de FFT les indices vont de 0 à $(N - 1)$) :

$$\psi_{\text{FBR}}^k = \sqrt{\frac{T}{N}} \text{FFT}_k(\psi_{\text{DVR}}^j) \quad (\text{B.31a})$$

$$\psi_{\text{DVR}}^j = \sqrt{\frac{N}{T}} \text{FFT}_j^{-1}(\psi_{\text{FBR}}^k). \quad (\text{B.31b})$$

$\text{FFT}_k(\psi_{\text{DVR}}^j)$ désigne la $k^{\text{ième}}$ composante du tableau contenant la transformée de Fourier discrète du tableau contenant ψ_{DVR}^j , $j = 1, \dots, N$.

Remarque sur la normalisation

Il est à noter que dans le cas du produit scalaire concernant des vecteurs propres de Floquet à intégrer sur la dimension temporelle, la normalisation à adopter est un peu différente de celle nécessaire dans le cas d'une normalisation sur une coordonnée d'espace. En effet, sur un intervalle de la coordonnée d'espace $[0, x_{\text{max}}]$, les fonctions d'onde sont normalisées par

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int_0^{x_{\text{max}}} \bar{\psi}(x) \psi(x) dx = 1 \quad (\text{B.32})$$

(au moins à l'instant initial, si de la dissipation se produit par la suite, la norme peut diminuer). Ainsi les composantes spatiales à l'instant initial sont normalisées de la façon suivante en base FBR :

$$\sum_{k=1}^N |\psi_{\text{FBR}}^k|^2 = 1 \quad (\text{B.33})$$

et en base DVR

$$\sum_{j=1}^N |\psi_{\text{DVR}}^j|^2 = \frac{x_{\text{max}}}{N} \quad (\text{B.34})$$

(composantes contravariantes).

En revanche, le produit scalaire sur la dimension temporelle est défini par

$$\langle \lambda | \lambda' \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \bar{\lambda}(t) \lambda'(t) dt. \quad (\text{B.35})$$

Ainsi, lors des calculs numériques, les composantes de $|\lambda\rangle$ en fonction du temps (pour une valeur donnée des coordonnées moléculaires) pourraient être normalisées en base FBR par $\sum_{j=1}^N |\lambda_{\text{FBR}}^j|^2 = T$ et en base DVR par $\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |\lambda_{\text{DVR}}^j|^2 = 1$ (composantes contravariantes). Cette normalisation peut avoir un intérêt numérique lors de calculs intermédiaires mais n'est pas vraiment justifiée. Plus encore, lorsqu'un problème est traité par CATM, on considère alors pour l'espace de Hilbert étendu au temps une base produit, constituée d'une base moléculaire et de la base grille telle que définie ci-dessus pour le temps. La base moléculaire peut même être biorthogonale s'il s'agit de la base des vecteurs propres d'un hamiltonien moléculaire utilisant un potentiel absorbant complexe. Il s'agit donc de normaliser un vecteur exprimé sur une base produit d'une base temporelle orthogonale avec une base moléculaire biorthogonale. La normalisation doit alors être effectuée de façon classique [éq. (B.32)] sur le vecteur projeté à l'instant initial, celui-ci étant exprimé en base DVR pour ce qui concerne le temps. Ensuite le même facteur de proportionnalité est appliqué sur l'ensemble des composantes du vecteur à tous les autres instants.

Action d'un potentiel

En base DVR l'opérateur de multiplication par une fonction $V(t)$ possède une représentation presque diagonale :

$$\sum_{j=1}^N \frac{1}{c_j^2} V(t_j) |u_j\rangle \langle u_j|. \quad (\text{B.36})$$

Le sens précis du mot « presque » dépend des fonctions de base utilisées. L'approximation est valable pour N suffisamment grand. Dans le cas des bases de Fourier, le critère de Shannon-Nyquist évoqué ci-dessus est appliqué. La multiplication par une fonction $V(t)$ est donc très simple en base DVR, par exemple pour calculer l'action d'un potentiel. Il suffit de multiplier chaque composante par la valeur prise par la fonction au point de collocation correspondant. Avec les notations qui précèdent pour les composantes,

$$(V|\Psi)_{\text{DVR}}^j = V(t_j) \psi_{\text{DVR}}^j. \quad (\text{B.37})$$

En base FBR, un tel opérateur n'est pas diagonal mais se calcule par transformation de Fourier. En effet,

$$(V|\Psi)_{\text{FBR}}^k = \sum_{j=1}^N V_{kl}^{\text{FBR}} \psi_{\text{FBR}}^l \quad (\text{B.38})$$

avec

$$\begin{aligned}
V_{kl}^{FBR} &= \langle \phi_k | V | \phi_l \rangle \\
&= \sum_{j=1}^N \frac{T}{N} \frac{1}{\sqrt{T}} e^{-i\omega_k t_j} V(t_j) \frac{1}{\sqrt{T}} e^{i\omega_l t_j} \\
&= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N V(t_j) e^{-i\frac{2\pi}{N}(j-1)(k-l \pm N)} \\
&= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N V(t_j) e^{-i\frac{2\pi}{N}(j-1)(k-l)} \\
V_{kl}^{FBR} &= \frac{1}{\sqrt{N}} FFT_{k-l}(V(t_j)). \tag{B.39}
\end{aligned}$$

Action d'une dérivée

Une dérivée première possède une représentation diagonale en base FBR puisque :

$$\frac{d}{dt} \phi_k(t) = \frac{d}{dt} \frac{1}{\sqrt{T}} e^{i\omega_k t} = i\omega_k \phi_k(t). \tag{B.40}$$

Autrement dit

$$\left(\frac{d}{dt} \Psi \right)_{\text{FBR}}^k = i\omega_k \psi_{\text{FBR}}^k. \tag{B.41}$$

Ceci est utile pour le calcul de l'action du hamiltonien de Floquet sur un vecteur de l'espace étendu. La transformation vers la base DVR est la suivante. La distinction entre composantes contravariantes et covariante doit être observée sur la base DVR car nous l'avons définie non-normée. D'abord,

$$\frac{d}{dt} |\Psi\rangle = \sum_j \frac{N}{T} |u_j\rangle \langle u_j | \frac{d}{dt} \sum_k \frac{N}{T} |u_k\rangle \langle u_k | \Psi\rangle. \tag{B.42}$$

Comme $\psi_{\text{DVR}}^k = \Psi(t_k) = \frac{N}{T} \langle u_k | \Psi\rangle$, la $j^{\text{ième}}$ composante contravariante de $\frac{d}{dt} |\Psi\rangle$ est

$$\left(\frac{d}{dt} |\Psi\rangle \right)_{\text{DVR}}^j = \frac{N}{T} \left(\sum_l \langle u_j | \frac{d}{dt} |u_l\rangle \psi_{\text{DVR}}^l \right). \tag{B.43}$$

Pour rendre cela plus explicite, calculons $\langle u_j | \frac{d}{dt} |u_l\rangle$. Définissons le vecteur de composantes contravariantes $I_l = \delta_{lj}$, $j = 1, \dots, N$ représentant $|u_l\rangle$ en base DVR. Toutes les composantes sont nulles sauf la composante n° l . Nous traduisons ce vecteur en base FBR en utilisant l'éq. (B.31)

$$(|u_l\rangle)_{\text{FBR}}^k = \sqrt{\frac{T}{N}} FFT_k(I_l). \tag{B.44}$$

L'opérateur $\frac{d}{dt}$ agissant sur ce vecteur donne le vecteur

$$i\omega_k \sqrt{\frac{T}{N}} FFT_k(I_l). \tag{B.45}$$

Nous revenons à la base DVR *via* la transformation inverse [éq. (B.31)] pour obtenir les composantes contravariantes :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{dt} |u_l\rangle \right)_{\text{DVR}}^j &= \sqrt{\frac{N}{T}} FFT_j^{-1} \left(i\omega_k \sqrt{\frac{T}{N}} FFT_k(I_l) \right) \\ &= FFT_j^{-1} (i\omega_k FFT_k(I_l)) \end{aligned} \quad (\text{B.46})$$

La composante covariante est

$$\langle u_j | \frac{d}{dt} |u_l\rangle = \left(\frac{d}{dt} |u_l\rangle \right)_{\text{DVR}}^j \times \frac{T}{N}. \quad (\text{B.47})$$

La $j^{\text{ième}}$ composante contravariante de $\frac{d}{dt}\Psi$ en base DVR est donc donnée par [éq. (B.43)]

$$\left(\frac{d}{dt} |\Psi\rangle \right)_{\text{DVR}}^j = \sum_l FFT_j^{-1} (i\omega_k FFT_k(I_l)) \times \psi_{\text{DVR}}^l, \quad (\text{B.48})$$

où $\psi_{\text{DVR}}^l = \Psi(t_l)$.

Une dérivée $n^{\text{ième}}$ possède également une représentation diagonale en base FBR. En particulier,

$$\left(\frac{d^2}{dt^2} \Psi \right)_{\text{FBR}}^k = -\omega_k^2 \psi_{\text{FBR}}^k. \quad (\text{B.49})$$

Selon le même raisonnement que ci-dessus,

$$\left(\frac{d^2}{dt^2} |\Psi\rangle \right)_{\text{DVR}}^j = \sum_l FFT_j^{-1} (-\omega_k^2 FFT_k(I_l)) \times \psi_{\text{DVR}}^l. \quad (\text{B.50})$$

Ceci est utile pour le calcul de l'action du terme cinétique du hamiltonien de H_2^+ ou Na_2 lors de sa diagonalisation.

Annexe C

Transformées de Fourier rapides

Nous utilisons un programme standard de calcul de transformées de Fourier rapides issu d'une librairie NAG (Numerical Algorithms Group) [1]. Dans notre cas, les points de collocation (points de grille) sur le temps sont $t_j = jT/N_F$ avec $j = 0, 1, \dots, N_F - 1$ et nous exprimons une fonction du temps $f(t)$ comme un vecteur contenant la valeur de la fonction en ces points, $z_j = f(t_j)$. Étant donnée un vecteur de N_F composantes complexes z_j , pour $j = 0, 1, \dots, N_F - 1$, la transformée de Fourier discrète est définie par

$$\hat{z}_k = \frac{1}{\sqrt{N_F}} \sum_{j=0}^{N_F-1} z_j \times \exp\left(-i\frac{2\pi jk}{N_F}\right), \quad k = 0, 1, \dots, N_F - 1. \quad (\text{C.1})$$

La transformée inverse définie par

$$\hat{w}_k = \frac{1}{\sqrt{N_F}} \sum_{j=0}^{N_F-1} z_j \times \exp\left(+i\frac{2\pi jk}{N_F}\right), \quad k = 0, 1, \dots, N_F - 1, \quad (\text{C.2})$$

est calculée avec le même programme mais en précédant et en suivant son appel de conjugaisons complexes sur z_j et \hat{z}_k . Le programme utilise l'algorithme de FFT de la référence [30]. Le temps de calcul suit une loi du type $N_F \log(N_F)$ et le programme est un peu plus rapide que d'ordinaire si les facteurs premiers de N_F sont 2, 3 ou 5, le cas le plus rapide correspondant à $N_F = 2^n$.

La FFT fournit bien sûr une approximation de la transformée de Fourier continue puisque c'est pour cela qu'elle est construite. Soit $f(t)$ une fonction négligeable en dehors d'un intervalle $[0, T]$. Nous définissons sa transformée de Fourier par

$$F(s) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \exp(-i2\pi st) dt. \quad (\text{C.3})$$

La transformée continue est estimée approximativement sur l'intervalle $[0, N_F/T]$ grâce à la transformée discrète selon la relation

$$F(s) \simeq \frac{T}{N_F} \sum_{j=0}^{N_F-1} f_j \exp(-i2\pi sjT/N_F), \quad (\text{C.4})$$

avec $f_j = f(jT/N_F)$, et en particulier $F_k = F(k/T) \simeq \frac{T}{N_F} \sum_{j=0}^{N_F-1} f_j e^{-i2\pi jk/N_F}$ pour $k = 0, 1, \dots, N_F - 1$.

Nous utilisons plusieurs fois un décalage dans les indices de la $FFT(f(t))$ pour évaluer $FFT(f(t) \times e^{\alpha t})$. Nous avons besoin d'évaluer

$$\hat{z}'_k = \frac{1}{\sqrt{N_F}} \sum_{j=0}^{N_F-1} z_j e^{\alpha t_j} \times e^{-i \frac{2\pi j k}{N_F}}, \quad k = 0, 1, \dots, N_F - 1; \quad t_j = jT/N_F. \quad (\text{C.5})$$

autrement dit

$$\hat{z}'_k = \frac{1}{\sqrt{N_F}} \sum_{j=0}^{N_F-1} z_j e^{\frac{j}{N_F} [-i2\pi(k - \frac{\alpha T}{i2\pi})]}. \quad (\text{C.6})$$

Si α est imaginaire pur (c'est-à-dire $(E_j - E_i) \in \mathbb{R}$ dans le cas du paragraphe 10.2 traitant des représentations intermédiaires), alors \hat{z}'_k correspond approximativement à $\hat{z}_{\tilde{k}}$ où $\tilde{k} = k - \frac{\alpha T}{i2\pi}$. Si $\alpha = a + ib \in \mathbb{C}$, alors une telle approximation est impossible puisqu'alors la somme fait intervenir une exponentielle réelle,

$$\hat{z}'_k = \frac{1}{\sqrt{N_F}} \sum_{j=0}^{N_F-1} z_j e^{ja/N_F} e^{\frac{j}{N_F} [-i2\pi(k - \frac{bT}{2\pi})]}. \quad (\text{C.7})$$

Nous utiliserons une version exacte du décalage d'indice qui s'applique lorsque $\alpha = -in2\pi/T$ avec $n \in \mathbb{Z}$. Alors on a

$$\hat{z}'_k = \frac{1}{\sqrt{N_F}} \sum_{j=0}^{N_F-1} z_j e^{-i2\pi j(k+n)/N_F} = \hat{z}_{\tilde{k}} \text{ avec } \tilde{k} = k + n. \quad (\text{C.8})$$

Si $\tilde{k} < 0$ ou $\tilde{k} > N_F - 1$, on retombe dans l'intervalle autorisé $[0, N - 1]$ en utilisant le fait que

$$\hat{z}_{k \pm N_F} = \frac{1}{\sqrt{N_F}} \sum_{j=0}^{N_F-1} z_j e^{-i2\pi j(k \pm N_F)/N_F} = \frac{1}{\sqrt{N_F}} \sum_{j=0}^{N_F-1} z_j e^{-i2\pi jk/N_F} \times 1 = \hat{z}_k, \quad (\text{C.9})$$

c'est-à-dire en translatant l'indice de $\pm N_F$.

Annexe D

Propriétés de propagateurs dissipatifs

Considérons un Hamiltonien sans trace dépendant du temps et dissipatif H_T , c'est-à-dire possédant des éléments diagonaux complexes (avec des parties imaginaires non nulles) et devenant auto-adjoint lorsqu'on le restreint à ses éléments hors diagonale. Le propagateur correspondant est $U_{H_T}(t, t_0) : i \frac{\partial}{\partial t} U_{H_T}(t, t_0) = H_T U_{H_T}(t, t_0)$, et son adjoint H_T^\dagger correspond au propagateur $U_{H_T^\dagger}(t, t_0)$. Ils vérifient (formule de Liouville) :

$$\det[U_{H_T}(t, t_0)] = \det[U_{H_T^\dagger}(t, t_0)] = 1. \quad (\text{D.1})$$

D'après la définition des propagateurs, on obtient $\frac{\partial}{\partial t}[U_{H_T^\dagger}^\dagger(t, t_0)U_{H_T}(t, t_0)] = 0$, c'est-à-dire

$$U_{H_T^\dagger}^\dagger(t, t_0)U_{H_T}(t, t_0) = \mathbb{1}. \quad (\text{D.2})$$

Dans le cas du système à deux niveaux de Hamiltonien

$$H = \begin{pmatrix} \Delta_1 & \Omega \\ \bar{\Omega} & \Delta_2 \end{pmatrix} \quad (\text{D.3})$$

avec en général Δ_1 et Δ_2 complexes et dépendants du temps : $\Delta_j \equiv \Delta_j(t)$, $\Omega \equiv \Omega(t)$, il est possible de le décomposer en un terme proportionnel à l'identité et un terme sans trace :

$$H = \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{2} \mathbb{1} + H_T. \quad (\text{D.4})$$

avec

$$H_T = \begin{pmatrix} -\frac{\Delta_2 - \Delta_1}{2} & \Omega \\ \frac{\Delta_2 - \Delta_1}{2} & \end{pmatrix}. \quad (\text{D.5})$$

Le propagateur pour H s'écrit

$$U_H(t, t_0) = e^{-i \frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt' (\Delta_1(t') + \Delta_2(t'))} U_{H_T}(t, t_0). \quad (\text{D.6})$$

Si Δ_1 et Δ_2 sont réels (Hamiltonien non-dissipatif, auto-adjoint), alors le propagateur $U_{H_T}(t, t_0)$ est unitaire et prend la forme :

$$U_{H_T}(t, t_0) = \begin{pmatrix} a & -\bar{b} \\ b & \bar{a} \end{pmatrix}. \quad (\text{D.7})$$

Dans le cas général où Δ_1 et Δ_2 sont complexes, cela n'est plus vrai. Écrivons le propagateur comme

$$U_{H_T}(t, t_0) = \begin{pmatrix} a & c \\ b & d \end{pmatrix}, \quad ad - bc = 1. \quad (\text{D.8})$$

Pour l'adjoint de H :

$$H^\dagger = \frac{\bar{\Delta}_1 + \bar{\Delta}_2}{2} \mathbb{1} + H_T^\dagger, \quad (\text{D.9})$$

le propagateur s'écrit

$$U_{H^\dagger}(t, t_0) = e^{-i\frac{1}{2} \int_0^t dt' (\bar{\Delta}_1(t') + \bar{\Delta}_2(t'))} U_{H_T^\dagger}(t, t_0), \quad (\text{D.10})$$

où $U_{H_T^\dagger}(t, t_0)$ est relié à $U_{H_T}(t, t_0)$ suivant

$$U_{H_T^\dagger}(t, t_0) = \begin{pmatrix} \bar{d} & -\bar{b} \\ -\bar{c} & \bar{a} \end{pmatrix}. \quad (\text{D.11})$$

Ces propriétés sont utilisées pour obtenir une relation entre les deux fonctions d'onde issues de deux états initiaux orthogonaux $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ et régies respectivement par H et H^\dagger ,

c'est-à-dire $U_{H_T}(t, t_0) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ et $U_{H_T^\dagger}(t, t_0) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\bar{b} \\ \bar{a} \end{pmatrix}$. Ainsi

$$U_H(t, 0) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} e^{-i\frac{1}{2} \int_0^t dt' (\Delta_1 + \Delta_2)} \quad (\text{D.12a})$$

$$U_{H^\dagger}(t, 0) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\bar{b} \\ \bar{a} \end{pmatrix} e^{-i\frac{1}{2} \int_0^t dt' (\bar{\Delta}_1 + \bar{\Delta}_2)} \quad (\text{D.12b})$$

Annexe E

Unités atomiques et conversions

Nous rappelons ici la valeur des unités atomiques dans le système international d'après le bureau international des poids et mesures [2]. Ces valeurs sont déterminées expérimentalement. Les chiffres entre parenthèses indiquent l'incertitude standard sur les deux derniers chiffres significatifs.

Quantité	Nom de l'unité	Symbole	Dans le système international
charge	charge élémentaire	e	$1.60217653(14) \times 10^{-19}$ C
masse	masse de l'électron	m_e	$9.1093826(16) \times 10^{-31}$ kg
action	constante de Planck réduite	\hbar	$1.05457168(18) \times 10^{-34}$ J.s
longueur	rayon de Bohr	a_0	$0.5291772108(18) \times 10^{-10}$ m
énergie	énergie de Hartree	E_h	$4.35974417(75) \times 10^{-18}$ J
temps (unité dérivée)		\hbar/E_h	$2.418884326505(16) \times 10^{-17}$ s

TABLE E.1 – Conversion entre les unités atomiques et les unités du système international.

Pour les applications aux systèmes photodynamiques, lorsque nous parlons de fréquence ω il s'agit de la fréquence angulaire (pulsation). La correspondance entre fréquence angulaire ω exprimée en unités atomiques et la longueur d'onde dans le vide λ exprimée en nanomètres est :

$$\lambda_{(\text{nm})} = 45.56335253 \times \frac{1}{\omega_{(\text{ua})}} \quad (\text{E.1a})$$

Nous parlons aussi d'amplitude du champ électrique E et d'intensité lumineuse I par abus de langage pour l'éclairement énergétique. De façon générale ils sont reliés par l'équation

$$I = \frac{cn\epsilon_0}{2} |E|^2 \quad (\text{E.2})$$

avec I en W.m^{-2} (l'unité W.cm^{-2} est plus usuelle), E en V.m^{-1} , $c = 299792458 \text{ m.s}^{-1}$, n l'indice optique du milieu valant 1 dans le vide, $\epsilon_0 = 8.85418782 \times 10^{-12} \text{ m}^{-3}\text{kg}^{-1}\text{s}^4\text{A}^2$ la permittivité diélectrique du vide.

Une unité atomique de champ électrique peut être dérivée des unités de base du tableau E.1 et vaut

$$1 \text{ ua de champ} = \frac{E_h}{ea_0} = 5.14220643 \times 10^{11} \text{ V.m}^{-1}$$

On ne peut définir d'unité atomique pour l'éclairement énergétique qui soit compatible à la fois avec les unités d'énergie, de longueur et de temps et avec l'unité de champ que l'on vient

d'évoquer. En effet, l'intensité correspondant à un champ d'une unité atomique vaut

$$I_1 = \frac{c\epsilon_0}{2}(5.14220643 \times 10^{11})^2 \simeq 3.50944509 \times 10^{20} \text{ W.m}^{-2}$$

alors que l'intensité déduite des unités de base vaut

$$I_2 = \frac{E_h}{a_0^2(\hbar/E_h)} = 6.43640911 \times 10^{19} \text{ W.m}^{-2}$$

Nous utiliserons donc la correspondance suivante entre champ électrique E exprimé en unités atomiques et intensité I exprimée en W.cm^{-2} :

$$E_{(\text{ua})} = 5.33802710 \times 10^{-9} \sqrt{I_{(\text{W.cm}^{-2})}} \quad (\text{E.3a})$$

$$I_{(\text{W.cm}^{-2})} = 3.50944509 \times 10^{16} E_{(\text{ua})}^2 \quad (\text{E.3b})$$

Pour simplifier l'écriture des données numériques, nous utilisons aussi souvent pour le champ électrique une unité spécifique d'amplitude telle qu'une amplitude de 1 corresponde à une intensité de $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$.

ω (ua)	λ (nm)
0.05	911.3
0.10	455.6
0.15	303.8
0.20	227.8
0.25	182.3
0.30	151.9
0.35	130.2
0.40	113.9
0.45	101.3
0.50	91.1

TABLE E.2 – Conversion entre fréquence angulaire en ua et longueur d'onde en nm

Champ E (unité spéciale)	E (ua)	intensité (W.cm^{-2})
0.1	5.34×10^{-3}	1.00×10^{12}
0.2	1.07×10^{-2}	4.00×10^{12}
0.3	1.60×10^{-2}	9.00×10^{12}
0.4	2.14×10^{-2}	1.60×10^{13}
0.5	2.67×10^{-2}	2.50×10^{13}
0.6	3.20×10^{-2}	3.60×10^{13}
0.7	3.74×10^{-2}	4.90×10^{13}
0.8	4.27×10^{-2}	6.40×10^{13}
0.9	4.80×10^{-2}	8.10×10^{13}
1.0	5.34×10^{-2}	1.00×10^{14}
1.1	5.87×10^{-2}	1.21×10^{14}
1.2	6.41×10^{-2}	1.44×10^{14}

TABLE E.3 – Conversion entre amplitude de champ électrique en ua ou unité spéciale et intensité en W.cm^{-2}

Références bibliographiques

- [1] *The NAG Fortran Library Manual*, chapitre C06. <http://www.nag.co.uk/>, 2006.
- [2] *Le système international d'unités*, chapitre 4, pages 34–40. Bureau International des Poids et Mesures, Paris, huitième édition, 2006.
- [3] H. ABOU-RACHID, T.T. NGUYEN-DANG, R.K. CHAUDHURY et X. HE : Nonperturbative wave packet dynamics of the photodissociation of H_2^+ in ultrashort laser pulses. *J. Chem. Phys.*, 97:5497, 1992.
- [4] W. ABOU SALEM : On the quasi-static evolution of nonequilibrium steady states. *Ann. H. Poincaré*, 8:569596, 2007.
- [5] W.K. ABOU SALEM et J. FRÖHLICH : Adiabatic theorems for quantum resonances. *Commun. Math. Phys.*, 273:651, 2007.
- [6] Y. AHARONOV et J. ANANDAN : Phase change during a cyclic quantum evolution. *Phys. Rev. Lett.*, 58:1593, 1987.
- [7] M.H.S. AMIN : Consistency of the adiabatic theorem. *Phys. Rev. Lett.*, 102:220401, 2009.
- [8] W.E. ARNOLDI : The principle of minimized iterations in the solution of the matrix eigenvalue problem. *Quarterly of Applied Math.*, 9:17, 1951.
- [9] A. ASKAR et A.S. ÇAKMAK : Explicit integration method for the time-dependent Schrödinger equation for collision problems. *J. Chem. Phys.*, 68:2794, 1978.
- [10] O. ATABEK et R. LEFEBVRE : Laser control of vibrational transfer based on exceptional points. *J. Phys. Chem.*, 114:3031, 2010.
- [11] O. ATABEK, R. LEFEBVRE, C. LEFEBVRE et T.T. NGUYEN-DANG : Intense-field zero-width resonances and control of molecular photodissociation. *Phys. Rev. A*, 77:043413, 2008.
- [12] O. ATABEK, R. LEFEBVRE, M. LEPERS, A. JAOUADI, O. DULIEU et V. KOKOULINE : Proposal for a laser control of vibrational cooling in Na_2 using resonance coalescence. *Phys. Rev. Lett.*, 106:173002, 2011.
- [13] O. ATABEK, R. LEFEBVRE et T.T. NGUYEN-DANG : Unstable states in laser assisted and controlled molecular processes. In *Unstable states in the continuous spectra, part I : analysis, concepts, methods, and results*, volume 60 de *Advances in Quantum Chemistry*, pages 51 – 104. Academic Press, 2010.
- [14] J.E. AVRON, M. FRAAS, G.M. GRAF et P. GRECH : Landau-Zener tunneling for dephasing Lindblad evolutions. *Comm. Math. Phys.*, 305:633, 2011.
- [15] J.E. AVRON, M. FRAAS, G.M. GRAF et O. KENNETH : Quantum response of dephasing open systems. *New J. Phys.*, 13:053042, 2011.

- [16] M. AYMAR et O. DULIEU : Calculation of accurate permanent dipole moments of the lowest $1,3\Sigma^+$ states of heteronuclear alkali dimers using extended basis sets. *J. Chem. Phys.*, 122:204302, 2005.
- [17] N. BALAKRISHNAN, C. KALYANARAMAN et N. SATHYAMURTHY : Time-dependent quantum mechanical approach to reactive scattering and related processes. *Phys. Rep.*, 280:79, 1997.
- [18] A.D. BANDRAUK et H. SHEN : Improved exponential split operator method for solving the time-dependent Schrödinger equation. *Chem. Phys. Lett.*, 176:428, 1991.
- [19] S.R. BARONE, M.A. NARCOWICH et F.J. NARCOWICH : Floquet theory and applications. *Phys. Rev. A*, 15:1109, 1977.
- [20] D.R. BATES : The oscillator strength of H_2^+ , $1s\sigma-2p\sigma$. *J. Chem. Phys.*, 19:1122, 1951.
- [21] D.R. BATES, K. LEDSHAM et A.L. STEWART : Wave functions of the hydrogen molecular ion. *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 246:215, 1953.
- [22] M.H. BECK, A. JÄCKLE, G.A. WORTH et H.-D. MEYER : The multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) method : a highly efficient algorithm for propagating wave-packets. *Phys. Rep.*, 324:1, 2000.
- [23] M.H. BECK et H.D. MEYER : An efficient and robust integration scheme for the equation of motion of the multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) method. *Z. Phys. D*, 42:113, 1997.
- [24] I. BEN-ITZHAK, P.Q. WANG, J.F. XIA, A.M. SAYLER, M.A. SMITH, K.D. CARNES et B.D. ESRY : Dissociation and ionization of H_2^+ by ultrashort intense Laser pulses probed by coincidence 3D momentum imaging. *Phys. Rev. Lett.*, 95:073002, 2005.
- [25] J.-P. BERENGER : A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves. *J. Comp. Phys.*, 114:185, 1994.
- [26] M.V. BERRY et R. UZDIN : Slow non-Hermitian cycling : exact solutions and the Stokes phenomenon. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 44:435303, 2011.
- [27] I. BIALYNICKI-BIRULA et Z. BIALYNICKE-BIRULA : Quantum electrodynamics of intense photon beams. New approximation method. *Phys. Rev. A*, 14:1101, 1976.
- [28] S. BLANES, F. CASAS, J.A. OTEO et J. ROS : The Magnus expansion and some of its applications. *Phys. Rep.*, 470:151, 2009.
- [29] C. BLOCH : Sur la théorie des perturbations des états liés. *Nucl. Phys.*, 6:329, 1958.
- [30] E.O. BRIGHAM : *The fast fourier transform*. Prentice-Hall, 1974.
- [31] S. BROUARD, D. MACIAS et J.G. MUGA : Perfect absorbers for stationary and wavepacket scattering. *J. Phys. A*, 27:L439, 1994.
- [32] P.H. BUCKSBAUM, A. ZAVRIYEV, H.G. MULLER et D.W. SCHUMACHER : Softening of the H_2^+ molecular bond in intense laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, 64:1883, 1990.
- [33] F.V. BUNKIN et I.I. TUGOV : Multiphoton processes in homopolar diatomic molecules. *Phys. Rev. A*, 8(2):601, 1973.
- [34] C. CERJAN, D. KOSLOFF, R. KOSLOFF et M. RESHEF : A non reflecting boundary condition for discrete acoustic and elastic wave equations. *Geophysics*, 50:705, 1985.
- [35] Shih-I CHU et D. A. TELNOV : Beyond the Floquet theorem : generalized Floquet formalisms and quasienergy methods for atomic and molecular multiphoton processes in intense laser fields. *Phys. Rep.*, 390:1, 2003.

- [36] F. CHÂTEAUNEUF, T.-T. NGUYEN-DANG, N. OUELLET et O. ATABEK : Dynamical quenching of field-induced dissociation of H_2^+ in intense infrared laser. *J. Chem. Phys.*, 108:3974, 1998.
- [37] C. COHEN-TANNOUJJI, J. DUPONT-ROC et G. GRYNBERG : *Photons et atomes - Introduction à l'électrodynamique quantique*, chapitre 4. EDP Sciences et CNRS éditions, 2001.
- [38] J. CRANK et P. NICOLSON : A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 43:50, 1947.
- [39] M.T. CVITAS et S. ALTHORPE : State-to-state reactive scattering in six dimensions using reactant-product decoupling. *J. Chem. Phys.*, 134:024309, 2011.
- [40] E.R. DAVIDSON : The Iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices. *J. Comp. Phys.*, 17:87, 1975.
- [41] C. DEMBOWSKI, H.D. GRÄF, H.L. HARNEY, A. HEINE, W.D. HEISS, H. REHFELD et A. RICHTER : Experimental observation of the topological structure of exceptional points. *Phys. Rev. Lett.*, 86:787, 2001.
- [42] H.A. Van der VORST : *Iterative Krylov methods for large linear systems*. Cambridge University Press, 2010.
- [43] B. DIETZ, H.L. HARNEY, O.N. KIRILLOV, M. MISKI-OGLU, A. RICHTER et F. SCHÄFER : Exceptional points in a microwave billiard with time-reversal invariance violation. *Phys. Rev. Lett.*, 106:150403, 2011.
- [44] G. DRIDI, S. GUÉRIN, H.R. JAUSLIN, D. VIENNOT et G. JOLICARD : Adiabatic approximation for quantum dissipative systems : Formulation, topology, and superadiabatic tracking. *Phys. Rev. A*, 82:022109, 2010.
- [45] G.H. DUNN : Photodissociation of H_2^+ and D_2^+ : theory. *Phys. Rev.*, 172:1, 1968.
- [46] P. DURAND : Direct determination of effective hamiltonians by wave-operator methods. I. General formalism. *Phys. Rev. A*, 28(6):3184, 1983.
- [47] P. DURAND, F.X. GADÉA et I. PAIDAROVA : Computational determination of wave operators from large hamiltonian matrices. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2:2829, 2000.
- [48] F.K. FATEMI, K.M. JONES, P.D. LETT et E. TIESINGA : Ultracold ground-state molecule production in sodium. *Phys. Rev. A*, 66:053401, 2002.
- [49] M.D. FEIT, J. A. FLECK et A. STEIGER : Solution of the Schrödinger equation by a spectral method. *J. Comp. Phys.*, 47:412, 1982.
- [50] M.D. FEIT et J.A. FLECK : Solution of the Schrödinger equation by a spectral method ii : Vibrational energy levels of triatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, 78:301, 1983.
- [51] H. FESHBACH : Unified theory of nuclear reactions. *Ann. Phys.*, 5:357, 1958.
H. FESHBACH : A unified theory of nuclear reactions II. *Ann. Phys.*, 19:287, 1962.
- [52] B. FEUERSTEIN et U. THUMM : Fragmentation of H_2^+ in strong 800-nm laser pulses : Initial-vibrational-state dependence. *Phys. Rev. A*, 67:043405, 2003.
- [53] G. FLOQUET : Sur les équations différentielles linéaires à coefficients périodiques. *Ann. De l'Ecole Norm. Sup.*, 12:47, 1883.
- [54] G.N. GIBSON, M. LI, C. GUO et J. NEIRA : Strong-field dissociation and ionization of H_2^+ using ultrashort Laser pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 79:2022, 1997.

- [55] I. GILARY, A. FLEISHER et N. MOISEYEV : Calculations of time-dependent observables in non-Hermitian quantum mechanics : The problem and a possible solution. *Phys. Rev. A*, 72:012117, 2005.
- [56] I. GILARY et N. MOISEYEV : Asymmetric effect of slowly varying chirped laser pulses on the adiabatic state exchange of a molecule. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 45:051002, 2012.
- [57] A. GIUSTI-SUZOR, X. HE, O. ATABEK et F.H. MIES : Above-threshold dissociation of H_2^+ in intense laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, 64:515, 1990.
- [58] A. GIUSTI-SUZOR et F.H. MIES : Vibrational trapping and suppression of dissociation in intense laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, 68:3869, 1992.
- [59] A. GIUSTI-SUZOR, F.H. MIES, L.F. DIMAURO, E. CHARRON et B. YANG : Dynamics of H_2^+ in intense laser fields. *J. Phys. B*, 28:309, 1995.
- [60] M. GÖPPERT-MAYER : Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen. *Ann. Phys.*, 9(401):273, 1931.
- [61] S.K. GRAY et J.M. VEROSKY : Classical hamiltonian structures in wave packet dynamics. *J. Chem. Phys.*, 100:5011, 1994.
- [62] E.B. GRYZLOVA, A.I. MAGUNOV, I. ROTTER et S.I. STRAKHOVA : Laser polarization control of autoionization in the helium atom. *Las. Phys.*, 15:1568, 2005.
- [63] S. GUÉRIN et H.R. JAUSLIN : Grid methods and Hilbert space basis for simulation of quantum dynamics. *Comp. Phys. Comm.*, 121:496, 1999.
- [64] S. GUÉRIN et H.R. JAUSLIN : Control of quantum dynamics by laser pulses : adiabatic floquet theory. *Advances in Chem. Phys.*, 125:147, 2003.
- [65] S. GUÉRIN : *Contrôle de processus moléculaires par impulsions laser intenses*. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 1996.
- [66] H.F. HARMUTH : On the solution of the Schrödinger and the Klein Gordon equations by digital computers. *MIT J. of Math. And Phys.*, 36:269, 1957.
- [67] H.X. HE, R.F. LU, P.Y. ZHANG, K.L. HAN et G.Z. HE : Dissociation and ionization competing processes for H_2^+ in intense laser field : which one is larger? *J. Chem. Phys.*, 136:024311, 2012.
- [68] W.D. HEISS : Repulsion of resonance states and exceptional points. *Phys. Rev. E*, 61:929, 2000.
- [69] W.D. HEISS et W.H. STEEB : Avoided level crossings and Riemann sheet structure. *J. Math. Phys.*, 32:3003, 1991.
- [70] T.S. HO et S.I. CHU : Semiclassical many-mode Floquet theory. *Chem. Phys. Lett.*, 96:464, 1983.
- T.S. HO et S.I. CHU : Semiclassical many-mode Floquet theory. II. Non-linear multiphoton dynamics of a two-level system in a strong bichromatic field. *J. Phys. B*, 17:2101, 1984.
- [71] D.K. HOFFMAN, O. SHARAFEDDIN, R.S. JUDSON et D.J. KOURI : Time-dependent treatment of scattering : Integral equation approaches using the time-dependent amplitude density. *J. Chem. Phys.*, 92:4167, 1990.
- [72] J.S. HOWLAND : Stationary scattering theory for time-dependent hamiltonians. *Math. Ann.*, 207:315, 1974.
- [73] A.N. HUSSAIN et G. ROBERTS : Procedure for absorbing time-dependent wave functions at low kinetic energies and large bandwidths. *Phys. Rev. A*, 63:012703, 2000.

- [74] A. JAOUADI : Private communication. 2012.
- [75] H.R. JAUSLIN et J.L. LEBOWITZ : Spectral and stability aspects of quantum chaos. *Chaos*, 1:114, 1991.
- [76] G. JOLICARD et O. ATABEK : Above-threshold-dissociation dynamics of H_2^+ with short intense laser pulses. *Phys. Rev. A*, 46:5845, 1992.
- [77] G. JOLICARD, O. ATABEK, M.L. DUBERNET-TUCKEY et N. BALAKRISHNAN : Nonadiabatic molecular response to short, intense laser pulses : a wave operator generalized Floquet approach. *J. Phys. B*, 36:2777, 2003.
- [78] G. JOLICARD et E. AUSTIN : Optical potential stabilisation method for predicting resonance levels. *Chem. Phys. Lett.*, 121:106, 1985.
- [79] G. JOLICARD et J.P. KILLINGBECK : The Bloch wave operator : generalizations and applications : ii. The time-dependent case. *J. Phys. A*, 36(40):R411–R473, 2003.
- [80] G. JOLICARD, C. LEFORESTIER et E. J. AUSTIN : Resonance states using the optical potential model. Study of Feshbach resonances and broad shape resonances. *J. Chem. Phys.*, 88:1026, 1988.
- [81] G. JOLICARD, D. VIENNOT et J.P. KILLINGBECK : Constrained adiabatic trajectory method. *J. Phys. Chem. A*, 108(41):8580–8589, 2004.
- [82] A. JOYE : General adiabatic evolution with a gap condition. *Comm. Math. Phys.*, 275:139, 2007.
- [83] A. JÄCKLE et H.-D. MEYER : Time-dependent calculation of reactive flux employing complex absorbing potentials : General aspects and application within the multiconfiguration time-dependent Hartree wave approach. *J. Chem. Phys.*, 105:6778, 1996.
- [84] J.P. KILLINGBECK et G. JOLICARD : The Bloch wave operator : generalizations and applications : Part i. The time-independent case. *J. of Physics A*, 36(20):R105–R180, 2003.
- [85] K. KORMANN, S. HOLMGREN et H. O. KARLSSON : Accurate time propagation for the Schrödinger equation with an explicitly time-dependent hamiltonian. *J. Chem. Phys.*, 128:184101, 2008.
- [86] D. KOSLOFF et R. KOSLOFF : A Fourier method solution for the time dependent Schrödinger equation as a tool in molecular dynamics. *J. Comp. Phys.*, 52:35, 1983.
- [87] R. KOSLOFF : Time-dependent quantum-mechanical methods for molecular dynamics. *J. Phys. Chem.*, 92:2087, 1988.
- [88] R. KOSLOFF : Propagation methods for quantum molecular dynamics. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 45:145, 1994.
- [89] R. KOSLOFF et C. CERJAN : Dynamical atom/surface effects : Quantum mechanical scattering and desorption. *J. Chem. Phys.*, 81:3722, 1984.
- [90] R. KOSLOFF et D. KOSLOFF : Absorbing boundaries for wave propagation problems. *J. Comp. Phys.*, 63:363, 1986.
- [91] J.L. KRAUSE, K.J. SCHAFER et K.C. KULANDER : Calculation of photoemission from atoms subject to intense laser fields. *Phys. Rev. A*, 45:4998, 1992.
- [92] W. KUTTA : Beitrag zur näherungsweise Integration totaler Differentialgleichungen. *Zeitschrift für Mathematik und Physik*, 46:435, 1901.
- [93] N.J. KYLSTRA et C.J. JOACHAIN : Double poles of the S matrix in laser-assisted electron-atom scattering. *Phys. Rev. A*, 57:412, 1998.

- [94] C. LANCZOS : An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators. *J. of Research of the Nat. Bur. Of Standards*, 45(4):255, 1950.
- [95] A. LECLERC, S. GUÉRIN, G. JOLICARD et J.P. KILLINGBECK : Quantum dynamics by the constrained adiabatic trajectory method. *Phys. Rev. A*, 83:032113, 2011.
- [96] A. LECLERC, G. JOLICARD et J.P. KILLINGBECK : Development of a general time-dependent absorbing potential for the constrained adiabatic trajectory method. *J. Chem. Phys.*, 134:194111, 2011.
- [97] A. LECLERC, G. JOLICARD, D. VIENNOT et J.P. KILLINGBECK : Constrained adiabatic trajectory method : A global integrator for explicitly time-dependent Hamiltonians. *J. Chem. Phys.*, 136:014106, 2012.
- [98] A. LECLERC, D. VIENNOT et G. JOLICARD : The role of the adiabatic phases in adiabatic population tracking for non-Hermitian Hamiltonians. *J. Phys. A*, 45:415201, 2012.
- [99] C. LEFEBVRE : *Stratégies de contrôle laser de la dynamique moléculaire*. Thèse de doctorat, Université Laval, Québec, 2008.
- [100] R. LEFEBVRE, O. ATABEK, M. ŠINDELKA et N. MOISEYEV : Resonance Coalescence in Molecular Photodissociation. *Phys. Rev. Lett.*, 103:123003, 2009.
- [101] R. LEFEBVRE, A. JAOUADI et O. ATABEK : Clusters of exceptional points for a laser control of selective vibrational transfer. *Chem. Phys.*, 399:111, 2012.
- [102] R. LEFEBVRE, A. JAOUADI, O. DULIEU et O. ATABEK : Laser cooling of the vibrational motion of Na₂ combining the effects of zero-width resonances and exceptional points. *Phys. Rev. A*, 84:043428, 2011.
- [103] R. LEFEBVRE, M. SINDELKA et N. MOISEYEV : Resonance positions and lifetimes for flexible complex absorbing potentials. *Phys. Rev. A*, 72:052704, 2005.
- [104] 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 et R. KOSLOFF : A comparison of different propagation schemes for the time dependent Schrödinger equation. *J. Comp. Phys.*, 94:59, 1991.
- [105] J.C. LIGHT et T. CARRINGTON : Discrete-variable representations and their utilization. *Adv. In Chem. Phys.*, 114:263, 2000.
- [106] J.C. LIGHT, I.P. HAMILTON et J.V. LILL : Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics. *J. Chem. Phys.*, 82:1400, 1985.
- [107] C.L. LOPREORE et R.E. WYATT : Quantum wave packet dynamics with trajectories. *Phys. Rev. Lett.*, 82:5190, 1999.
- [108] D.W. LUPO et M. QUACK : IR-laser photochemistry. *Chem. Rev.*, 87:181, 1987.
- [109] D. MACIAS, S. BROUARD et J.G. MUGA : Optimization of absorbing potentials. *Chem. Phys. Lett.*, 228:672, 1994.
- [110] S. MAGNIER, P. MILLIÉ, O. DULIEU et F. MASNOU-SEEUWS : Potential curves for the ground and excited states of the Na₂ molecule up to the (3s+5p) dissociation limit : Results of two different effective potential calculations. *J. Chem. Phys.*, 98:7113, 1993.
- [111] W. MAGNUS : On the exponential solution of differential equations for a linear operator. *Comm. Pure and Appl. Math.*, 7:649, 1954.
- [112] A.I. MAGUNOV, I. ROTTER et S.I. STRAKHOVA : Strong laser field effects in autoionization. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 32:1489, 1999.

- [113] A.A. MAILYBAEV, O.N. KIRILLOV et A.P. SEYRANIAN : Geometric phase around exceptional points. *Phys. Rev. A*, 72:014104, 2005.
- [114] S. MANOLI et T.T. NGUYEN-DANG : Laser-induced resonance calculations for the photodissociation of H_2^+ in an adiabatic electronic-field representation using the radiation-field gauge. *Phys. Rev. A*, 48:4307, 1993.
- [115] D.E. MANOLOPOULOS : Derivation and reflection properties of a transmission-free absorbing potential. *J. Chem. Phys.*, 117:9552, 2002.
- [116] C.C. MARSTON et G.G. BALINT-KURTI : The Fourier grid hamiltonian method for bound state eigenvalues and eigenfunctions. *J. Chem. Phys.*, 91(6):3571, 1989.
- [117] K.P. MARZLIN et B.C. SANDERS : Inconsistency in the application of the adiabatic theorem. *Phys. Rev. Lett.*, 93:160408, 2004.
- [118] E.A. MCCULLOUGH et R.E. WYATT : Quantum dynamics of the collinear (H,H₂) reaction. *J. Chem. Phys.*, 51:1253, 1969.
- [119] H. MEHRI-DEHNAVI et A. MOSTAFAZADEH : Geometric phase for non-hermitian hamiltonians and its holonomy interpretation. *J. Math. Phys.*, 49:082105, 2008.
- [120] A. MESSIAH : *Quantum Mechanics*. Dunod, Paris, 1959.
- [121] H.-D. MEYER, U. MANTHE et L.S. CEDERBAUM : The multi-configurational time-dependent Hartree approach. *Chem. Phys. Lett.*, 165:73, 1990.
- [122] H.-D. MEYER, G.A. WORTH et F. GATTI, éditeurs. *Multidimensional quantum dynamics : MCTDH theory and applications*. Wiley-VCH, 2009.
- [123] N. MOISEYEV : Derivations of universal exact complex absorption potentials by the generalized complex coordinate method. *J. Phys. B*, 31:1431, 1998.
- [124] N. MOISEYEV : Quantum theory of resonances : calculating energies, widths and cross-sections by complex scaling. *Phys. Rep.*, 302:211, 1998.
- [125] N. MOISEYEV : *Non-Hermitian Quantum Mechanics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2011.
- [126] C. MØLLER : General properties of the characteristic matrix in the theory of elementary particles I. *Det. K. Danske Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd.*, 23(1):1, 1945.
- [127] A. MONDRAGÓN et A. HERNÁNDEZ : Berry phase of a resonant state. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 29:2567, 1996.
- [128] D.J. MOORE : Berry phases and hamiltonian time dependence. *J. Phys. A*, 23:5523, 1990.
 D.J. MOORE : Floquet theory and the non-adiabatic Berry phase. *J. Phys. A*, 23:L665, 1990.
 D.J. MOORE : The calculation of non-adiabatic Berry phases. *Phys. Rep.*, 210:1, 1991.
 D.J. MOORE et G.E. STEDMAN : Non-adiabatic Berry phase for periodic hamiltonians. *J. Phys. A*, 23:2049, 1990.
- [129] A. MOSTAFAZADEH : A new class of adiabatic cyclic states and geometric phases for non-hermitian hamiltonians. *Phys. Lett. A*, 264:11, 1999.
- [130] J.G. MUGA, J.P. PALAO et C.R. LEAVENS : Arrival time distributions and perfect absorption in classical and quantum mechanics. *Phys. Lett. A*, 253:21, 1999.
- [131] J.G. MUGA, J.P. PALAO, B. NAVARRO et I.L. EGUSQUIZA : Complex absorbing potentials. *Phys. Rep.*, 395:357, 2004.

- [132] G. NENCIU : On the adiabatic theorem of quantum mechanics. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 13:L15, 1980.
- [133] G. NENCIU et G. RASCHE : On the adiabatic theorem for nonself-adjoint hamiltonians. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 25:5741, 1992.
- [134] M. NEST, T. KLAMROTH et P. SAALFRANK : The multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock method for quantum chemical calculations. *J. Chem. Phys.*, 122:124102, 2005.
- [135] D. NEUHAUSER et M. BAER : The application of wave packets to reactive atom-diatom systems : a new approach. *J. Chem. Phys.*, 91:4651, 1989.
- [136] T.T. NGUYEN-DANG, M. PETERS, S.-M. WANG, E. SINELNIKOV et F. DION : Nonvariational time-dependent multiconfiguration self-consistent field equations for electronic dynamics in laser-driven molecules. *J. Chem. Phys.*, 127:174107, 2007.
- [137] M. PADOVANI, D. GALLI et A.E. GLASSGOLD : Cosmic-ray ionization of molecular clouds. *Astronomy and Astrophysics*, 501:619, 2009.
- [138] D.N. PAGE : Geometrical description of Berry's phase. *Phys. Rev. A*, 36:3479, 1987.
- [139] J.P. PALAO et J.G. MUGA : Comparison of complex potentials : absorption width and robustness. *J. Phys. Chem.*, 102:9464, 1998.
- [140] T.J. PARK et J.C. LIGHT : Unitary quantum time evolution by iterative Lanczos reduction. *J. Chem. Phys.*, 85:5870, 1986.
- [141] A.K. PATI et A.K. RAJAGOPAL : Inconsistencies of the adiabatic theorem and the Berry phase. *arXiv*, pages quant-ph/0405129, 2005.
- [142] U. PESKIN, O.E. ALON et N. MOISEYEV : The solution of the time-dependent Schrödinger equation by the (t, t') method : Multiphoton ionization/dissociation probabilities in different gauges of the electromagnetic potentials. *J. Chem. Phys.*, 100:7310, 1994.
- [143] U. PESKIN et W.H. MILLER : Reactive scattering theory for molecular transitions in time-dependents fields. *J. Chem. Phys.*, 102:4084, 1995.
- [144] U. PESKIN, W.H. MILLER et A. EDLUND : Quantum time evolution in time-dependent fields and time-independent reactive-scattering calculations via an efficient Fourier grid preconditioner. *J. Chem. Phys.*, 103:10030, 1995.
- [145] U. PESKIN et N. MOISEYEV : The solution of the time-dependent Schrödinger equation by the (t, t') method : Theory, computational algorithm and applications. *J. Chem. Phys.*, 99(6):4590–4596, 1993.
- [146] B. POIRIER et T. CARRINGTON : Semiclassically optimized complex absorbing potentials of polynomial form. i. Pure imaginary case. *J. Chem. Phys.*, 118(1):17, 2003.
B. POIRIER et T. CARRINGTON : Semiclassically optimized complex absorbing potentials of polynomial form. ii. Complex case. *J. Chem. Phys.*, 119:77, 2003.
- [147] J.H. POSTHUMUS : The dynamics of small molecules in intense laser fields. *Rep. Prog. Phys.*, 67:623, 2004.
- [148] M. QUACK : Theory of unimolecular reactions induced by monochromatic infrared radiation. *J. Chem. Phys.*, 69:1282, 1978.
- [149] U.V. RISS et H.D. MEYER : Calculation of resonance energies and widths using the complex absorbing potential method. *J. Phys. B*, 26:4503, 1993.
- [150] U.V. RISS et H.D. MEYER : Investigation on the reflection and transmission properties of complex absorbing potentials. *J. Chem. Phys.*, 105:1409, 1996.

- [151] N ROM, N. LIPKIN et N. MOISEYEV : Optical potentials by the complex coordinate method. *Chem. Phys.*, 151:199, 1991.
- [152] R.J. Le ROY et W. K. LIU : Energies and widths of quasibound levels (orbiting resonances) for spherical potentials. *J. Chem. Phys.*, 69:3622, 1978.
- [153] C. RUNGE : Über die numerische Auflösung von Differentialgleichungen. *mathematische Annalen*, 46:167, 1895.
- [154] E. RUNGE et E.K.U. GROSS : Density functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.*, 52:997, 1984.
- [155] Y. SAJEEV, V. VYSOTSKIY, L. S. CEDERBAUM et N. MOISEYEV : Continuum remover-complex absorbing potential : Efficient removal of the nonphysical stabilization points. *J. Chem. Phys.*, 131:211102, 2009.
- [156] H. SAMBE : Steady states and quasienergies of a quantum-mechanical system in an oscillating field. *Phys. Rev. A*, 7:2203, 1973.
- [157] R. SANTRA : Why complex absorbing potentials work : A discrete-variable-representation perspective. *Phys. Rev. A*, 74:034701, 2006.
- [158] J.M. SANZ-SERNA et A. PORTILLO : Classical numerical integrators for wave-packet dynamics. *J. Chem. Phys.*, 104:2349, 1995.
- [159] M.S. SARANDY et D.A. LIDAR : Adiabatic approximation in open quantum systems. *Phys. Rev. A*, 71:012331, 2005.
- [160] M.S. SARANDY et D.A. LIDAR : Abelian and non-Abelian geometric phases in adiabatic open quantum systems. *Phys. Rev. A*, 73:062101, 2006.
- [161] M.S. SARANDY, L.A. WU et D.A. LIDAR : Consistency of the adiabatic theorem. *Quantum Information Processing*, 3:331, 2004.
- [162] S. SCHEIT, H.-D. MEYER, N. MOISEYEV et L. S. CEDERBAUM : On the unphysical impact of complex absorbing potentials on the hamiltonian and its remedy. *J. Chem. Phys.*, 124:034102, 2006.
- [163] E. SCHRÖDINGER : Quantisierung ales Eigenwertproblem. *Ann. Phys.*, 79:361, 1926.
 E. SCHRÖDINGER : Quantisierung ales Eigenwertproblem. *Ann. Phys.*, 79:489, 1926.
 E. SCHRÖDINGER : Quantisierung ales Eigenwertproblem. *Ann. Phys.*, 80:437, 1926.
- [164] E. SCHRÖDINGER : Quantisierung ales Eigenwertproblem. *Ann. Phys.*, 81:109, 1926.
- [165] L.F. SHAMPINE et M.K. GORDON : *Computer solution of ordinary differential equations : the initial value problem*. Freeman, San Francisco, 1975.
- [166] O.A. SHARAFEDDIN, R.S. JUDSON, D.J. KOURI et D.K. HOFFMAN : Time-dependent treatment of scattering : ii. Novel integral equation approach to quantum wave packets. *J. Chem. Phys.*, 93:5580, 1990.
- [167] O. SHEMER, D. BRISKER et N. MOISEYEV : Optimal reflection-free complex absorbing potentials for quantum propagation of wave packets. *Phys. Rev. A*, 71:032716, 2005.
- [168] J.H. SHIRLEY : Solution of the Schrödinger equation with a hamiltonian periodic in time. *Phys. Rev.*, 138(4B):B979–B987, 1965.
- [169] B.W. SHORE : Coherent manipulation of atoms using laser light. *Acta Physica Slovaca*, 58(3):243–486, 2008.
- [170] N. SISOURAT : *Etude théorique de phénomènes d'interférences au cours de collisions atomiques et moléculaires*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2008.

- [171] N. SISOURAT, J. CAILLAT, A. DUBOIS et P.-D. FAINSTEIN : Coherent electron emission from molecules induced by swift ion impact. *Phys. Rev. A*, 76:012718, 2007.
- [172] Z. SUN, S.Y. LEE, H. GUO et D.H. ZHANG : Comparison of second-order split operator and Chebyshev propagator in wave packet based state-to-state reactive scattering calculations. *J. Chem. Phys.*, 130:174102, 2009.
- [173] Z. SUN, W. YANG et D.H. ZHANG : Higher-order split operator schemes for solving the Schrödinger equation in the time-dependent wave packet method : applications to triatomic reactive scattering calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:1827, 2012.
- [174] H. TAL-EZER et R. KOSLOFF : An accurate and efficient scheme for propagating the time-dependent Schrödinger equation. *J. Chem. Phys.*, 81:3967, 1984.
- [175] T. IITAKA : Solving the time-dependent Schrödinger equation numerically. *Phys. Rev. E*, 49:4684, 1994.
- [176] L. TOURRETTE : Artificial boundary conditions for the linearized compressible Navier-Stokes equations. *J. Comp. Phys.*, 137:1, 1997.
- [177] R. UZDIN, A. MAILYBAEV et N. MOISEYEV : On the observability and asymmetry of adiabatic state flips generated by exceptional points. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 44:435302, 2011.
- [178] D. VIENNOT : *Géométrie et adiabaticité des systèmes photodynamiques quantiques*. Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 2005.
- [179] D. VIENNOT : The need for a flat higher gauge structure to describe a Berry phase associated with some resonance phenomena. *J. Math. Phys.*, 50:052101, 2009.
- [180] D. VIENNOT, G. JOLICARD et J.P. KILLINGBECK : The topology of the adiabatic passage process for molecular photodissociative dynamics. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 41:145303, 2008.
- [181] D. VIENNOT, A. LECLERC, G. JOLICARD et J.P. KILLINGBECK : Consistency between adiabatic and non-adiabatic geometric phases for non-self-adjoint Hamiltonians. *J. Phys. A*, 45:335301, 2012.
- [182] N. V. VITANOV, T. HALFMANN, B. W. SHORE et K. BERGMANN : Laser-induced population transfer by adiabatic passage techniques. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 52:763, 2001.
- [183] R.M. WILCOX : Exponential operators and parameter differentiation in quantum physics. *J. Math. Phys.*, 8:962, 1967.
- [184] G.A. WORTH, H.-D. MEYER, H. KÖPPEL, L.S. CEDERBAUM et I. BURGHARDT : Using the MCTDH wavepacket propagation method to describe multimode nonadiabatic dynamics. *Int. Rev. Of Phys. Chem.*, 27(3):569, 2008.
- [185] Z. WU et H. YANG : Validity of the quantum adiabatic theorem. *Phys. Rev. A*, 72:012114, 2005.
- [186] R.E. WYATT : *Quantum dynamics with trajectories : introduction to quantum hydrodynamics*. Springer, New York, 2005.
- [187] L.P. YATSENKO, S. GUÉRIN et H.R. JAUSLIN : Topology of adiabatic passage. *Phys. Rev. A*, 65:043407, 2002.
- [188] X.X. YI, D.M. TONG, L.C. KWEK et C.H. OH : Adiabatic approximation in open systems : an alternative approach. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 40:281, 2007.
- [189] Y. ZHANG, J. ZHANG, H. ZHANG, Q. ZHANG et J.Z.H. ZHANG : Time-dependent wave packet calculation for state-to-state reaction of Cl+H₂ using the reactant-product decoupling approach. *J. Chem. Phys.*, 115:8455, 2001.

- [190] T. ZUO et A.D. BANDRAUK : Charge-resonance-enhanced ionization of diatomic molecular ions by intense lasers. *Phys. Rev. A*, 52:R2511, 1995.

Thèse d'Arnaud Leclerc
Titres, résumés, mots-clés

Élaboration d'un propagateur global pour l'équation de Schrödinger & Application à la photodynamique

La Méthode de la Trajectoire Adiabatique Contrainte est développée dans le but de résoudre globalement l'équation de Schrödinger. Cette méthode utilise le formalisme de Floquet et une décomposition de Fourier pour décrire les dépendances temporelles. Elle transforme ainsi un problème dynamique en un problème aux valeurs propres partiel dans un espace de Hilbert étendu au temps. Cette manipulation requiert l'application de contraintes sur les conditions initiales de l'état propre de Floquet recherché. Les contraintes sont appliquées par l'intermédiaire d'un opérateur absorbant artificiel. Cet algorithme est adapté à la description de systèmes dirigés par des hamiltoniens dépendant explicitement du temps. Il ne souffre pas de l'accumulation d'erreurs au cours du temps puisqu'il fournit une solution globale ; les erreurs éventuelles proviennent de la non-complétude des bases finies utilisées pour la description moléculaire ou temporelle et de l'imperfection du potentiel absorbant dépendant du temps nécessaire pour fixer les conditions initiales. Une forme générale de potentiel absorbant a été développée pour être en mesure d'intégrer un problème avec une condition initiale quelconque. Des arguments relatifs au suivi adiabatique dans le cas de Hamiltoniens non-hermitiens sont également présentés. Nous insistons sur le rôle des facteurs de phase géométrique. Les méthodes développées sont appliquées à des systèmes atomiques ou moléculaires soumis à des impulsions laser intenses, en relation avec la problématique du contrôle moléculaire. Nous considérons plusieurs exemples : modèles d'atomes à deux ou trois niveaux, ion moléculaire hydrogène et molécules froides de sodium.

Mots-clés : mécanique quantique, physique moléculaire, méthode numérique, propagation de paquets d'ondes, interactions molécules-champ, photodissociation, adiabaticité, formalisme de Floquet, contrôle

Development of a global propagator for the Schrödinger equation & Application to photodynamics

The Constrained Adiabatic Trajectory Method (CATM) allows us to compute global solutions of the time-dependent Schrödinger equation using the Floquet formalism and Fourier decomposition. The dynamical problem is thus transformed into a "static" problem, in the sense that the time will be included in an extended Hilbert space. This approach requires that suitable constraints are applied to the initial conditions for the relevant Floquet eigenstate. The CATM is well suited to the description of systems driven by Hamiltonians with explicit and complicated time variations. This method does not have cumulative errors and the only error sources are the non-completeness of the finite molecular and temporal basis sets used, and the imperfection of the time-dependent absorbing potential which is essential to impose the correct initial conditions. A general form is derived for the absorbing potential, which can reproduce any dispersed boundary conditions. Arguments on adiabatic tracking in the case of non-hermitian Hamiltonians are also presented. We insist on the role of geometric phase factors. The methods are applied to atomic and molecular systems illuminated by intense laser pulses, in connection with molecular control problems. We study several examples : two or three-level atomic models, hydrogen molecular ion, cold sodium molecules.

Key words : quantum mechanics, chemical physics, numerical method, wavepacket propagation, molecule-field interactions, photodissociation, adiabaticity, Floquet theory, control