



HAL
open science

Formalismes et méthodes pour le calcul de la réponse linéaire des systèmes isolés

Maxime Morinière

► **To cite this version:**

Maxime Morinière. Formalismes et méthodes pour le calcul de la réponse linéaire des systèmes isolés. Autre [cond-mat.other]. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAY096 . tel-01699343

HAL Id: tel-01699343

<https://theses.hal.science/tel-01699343v1>

Submitted on 2 Feb 2018

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : Physique de la Matière Condensée et du Rayonnement

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Maxime MORINIERE

Thèse dirigée par **Thierry DEUTSCH**, CEA

préparée au sein du **Laboratoire Modélisation et Exploration
des Matériaux**
dans l'**École Doctorale Physique**

**Formalismes et méthodes pour le calcul de
la réponse linéaire des systèmes isolés**

**Computational methodologies for the linear
response of isolated systems**

Thèse soutenue publiquement le **15 décembre 2016**,
devant le jury composé de :

Monsieur THIERRY DEUTSCH

INGENIEUR DE RECHERCHE, CEA GRENOBLE , Directeur de thèse

Madame ELEONORA LUPPI

MAITRE DE CONFERENCES, UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE,
Rapporteur

Monsieur ERIC CANCES

PROFESSEUR, ECOLE DES PONTS PARISTECH, Rapporteur

Monsieur FERNAND SPIEGELMAN

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION MIDI-PYRENEES,
Examineur

Monsieur LUIGI GENOVESE

INGENIEUR DE RECHERCHE, CEA GRENOBLE, Examineur

Monsieur MARK E. CASIDA

PROFESSEUR, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES, Président





Thèse

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Physique de la Matière Condensée et Rayonnement**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Maxime Morinière

Dirigée par **Thierry Deutsch** et

co-encadrée par **Luigi Genovese**

Préparée au sein du **Laboratoire de simulation atomistique**

dans l'École Doctorale de Physique de Grenoble

Formalismes et méthodes pour le calcul de la réponse linéaire des systèmes isolés

Thèse soutenue publiquement le **15/12/2016** devant un jury composé de :

Rapporteur	Dr. Eleonora Luppi	(UPMC - LCT, Paris)
Rapporteur	Pr. Éric Cancès	(Ecole des Ponts - ParisTech)
Examineur	Dr. Fernand Spiegelman	(LCPQ, Toulouse)
Président du jury	Pr. Mark Casida	(Université Grenoble Alpes)
Directeur de thèse	Dr. Thierry Deutsch	(CEA Grenoble, INAC, L_Sim)
Co-encadrant de thèse	Dr. Luigi Genovese	(CEA Grenoble, INAC, L_Sim)



Thèse effectuée au sein du
Laboratoire de simulation atomistique
de l'institut des nanosciences et cryogénie (INAC) du CEA Grenoble
17, avenue des Martyrs
38054 Grenoble cedex 9
France

Résumé

La réponse linéaire de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps est étudiée dans le cadre du formalisme d'ondelettes du code *BigDFT*, qui permet d'exprimer les fonctions d'onde électroniques sur une grille de simulation dans l'espace réel. L'objectif est de déterminer un spectre d'excitations de référence pour un système et un potentiel d'échange-corrélation donnés.

Il apparaît que seule une partie du spectre, concernant les transitions entre orbitales liées, peut être facilement amenée à convergence par rapport aux paramètres d'entrée de *BigDFT*, que sont l'extension de la grille de simulation et le nombre d'orbitales du continuum considérées pour le calcul des spectres. L'énergie de la dernière orbitale inoccupée utilisée dans les calculs se révèle d'ailleurs être un paramètre plus important que le nombre d'orbitales inoccupées. La justification vient de l'étude de la complétude des bases formées par les orbitales de l'état fondamental du système. Tout ceci permet de porter un regard neuf sur les résultats obtenus avec le formalisme à base de fonctions gaussiennes, tel qu'implémenté dans le code *NWChem*.

En ce qui concerne la convergence du spectre à plus haute énergie, concernant des transitions entre orbitales occupées et orbitales inoccupées du continuum, l'espoir d'une convergence se heurte au problème du tassement du continuum. Il faut alors songer à une manière différente de condenser l'information contenue dans ce continuum.

Le formalisme des états résonants, dont les fondements ont été posés lors de la première moitié du XXème siècle, est une piste très encourageante pour cela. Une étude préliminaire dans le cas du puits de potentiel carré à une dimension est donc présentée. La première étape a consisté en la détermination de ces états résonants, dont les énergies et

fonctions d'onde sont complexes. Une normalisation a notamment pu leur être attribuée. Il est ensuite montré, sous certaines conditions, que les états du continuum peuvent être efficacement remplacés par une base discrète et complète faite d'états résonants. Ces derniers sont avantageusement utilisés dans des applications numériques pour définir la fonction de Green ou encore calculer la propagation temporelle d'un paquet d'onde.

Mots-clé :

Structure électronique, états excités, réponse linéaire, TD-DFT, DFT, états résonants

**Computational methodologies for the
linear response of isolated systems**

Abstract

The linear response on the time-dependent density functional theory is studied in the wavelets formalism used in the BigDFT code, that allows the representations of electronic wave-functions on a simulation grid in real space. The goal of this study is to determine a reference excitation spectrum for a given system and exchange-correlation potential.

It appears that only one part of the spectrum can be easily brought to convergence with respect to the input parameters of BigDFT, which are the simulation grid extension and the number of unoccupied continuum orbitals considered in the spectrum calculation. The energy of the last unoccupied orbital used actually proves to be more important as a parameter than this number of unoccupied orbitals. This is justified by the study of the completeness of the basis sets made of the ground state orbitals of the system. This gives another point of view regarding spectrum obtained by using the Gaussian basis sets formalism, as the one implemented in the code NWChem.

As to the convergence of the spectrum at higher energy, concerning transitions between occupied orbitals and unoccupied orbitals of the continuum, the hope for a convergence faces the problem of the continuum collapse. One therefore has to think of another way of retrieving the data contained in this continuum.

The resonant states formalism, whose foundations were laid in the first half of the 20th century, is very encouraging in this regard. A preliminary study in the case of the one-dimension square well potential is therefore presented. The first step consisted in the determination of these resonant states, whose energies and wavefunctions are complex valued in general. Their normalization was also clearly defined. It is then shown, under

certain conditions, that the continuum states can be efficiently replaced by a discrete basis set made of resonant states. Numerical applications also show that these states can be advantageously used to define the Green's function or even compute the time propagation of a wavepacket.

Keywords :

Electronic structure, excited states, linear response, TD-DFT, DFT, resonant states

Remerciements

Après la soutenance, je tiens à remercier tous ceux qui ont, de près ou de loin, participé au bon déroulement de ces trois années de thèse à Grenoble.

Je remercie en premier lieu ceux qui ont accepté de faire partie de mon jury de thèse pour juger de la qualité de mes travaux, et en premier lieu le président du jury, Marc Casida, les deux rapporteurs Eleonora Luppi et Eric Cancès, et enfin Fernand Spiegelman. Vos questions et remarques faites au cours de la soutenance ainsi que les notes prises lors de vos lectures approfondies du présent manuscrit ont par ailleurs été bénéfiques et m'ont permis d'y apporter quelques modifications.

Je n'oublie évidemment pas les deux derniers membres du jury, qui ont été quotidiennement à mes côtés pour me guider scientifiquement, ce qui a été fait à merveille. Je remercie donc Thierry Deutsch et Luigi Genovese de m'avoir fait confiance pour travailler sur ce sujet et pour leur enthousiasme de tous les jours afin de mieux comprendre les états résonants. Vos futurs doctorants auront de la chance de pouvoir travailler avec vous. Ce travail de thèse s'est également fait en collaboration avec Boris Nectoux, du CERMICS à l'École des Ponts ParisTech : sache que je suis pressé de voir jusqu'où tu auras pu aller d'ici la fin de ta thèse ! Cette thèse a été financée par le Labex Sérénade, qui a remarqué l'intérêt de ce projet à long terme. J'ai ainsi pu apprendre beaucoup sur la toxicité des nanoparticules et ce qui est fait actuellement à ce sujet.

J'ai passé ces trois années de thèse à Grenoble au du L_Sim, dont je tiens à remercier les membres permanents, à savoir Ivan, Damien, Pascal, Yann-Michel et Frédéric, pour leur accueil et leurs conseils, ainsi que "l'Event Team" des membres non-permanents qui se sont succédés en post-doc, thèse ou stage et avec qui on a partagé de très bons moments,

souvent autour de tout aussi bons repas : Alessandro, Stephan, Laura, Jing, Elena, José-Maria, Zaiping, Dilyara, Gilles, Léo, Michael, Brian, Quentin, Alexis, auxquels j'ajoute évidemment les "voisins" de laboratoire Yu et Gabriel. J'en profite aussi pour remercier Carmelo et Charlie pour leur précieux travail au secrétariat et aussi Jérôme Planès pour l'encadrement des thèses au sein du CEA. Je suis également reconnaissant envers l'équipe des Midi Minatec, qui m'a permis de passer des vendredi midi très instructifs.

J'ai également passé une partie de ma thèse à m'impliquer dans le MOOC "À la recherche d'autres planètes habitables" de l'Université Grenoble Alpes sur la plateforme FUN. Ça a vraiment été une super expérience ! Un grand merci aux autres membres de l'équipe pédagogique et à tous ceux qui ont fait que ça se soit si bien passé pendant la préparation, les tournages, et lors de la mise en ligne du cours, et évidemment aux apprenants, toujours à l'affût du bon mot et des bons articles ou vidéos à partager sur le forum.

Je termine avec ma famille et mes amis, avec en premier lieu mes parents qui ont tout fait pour que nous réussissions du mieux possible dans nos études respectives et puissions réaliser nos rêves, mon frère et moi. Merci au frangin pour les découvertes de bons sons et de disques à chiner. Je fais des gros bisous et des gros câlins à "ma petite Lydie". Toi aussi tu seras docteure très bientôt et on pourra recommencer à vivre sous le même toit. Une pensée aussi pour le reste de la famille, avec qui il est toujours plaisant de partager des moments en Anjou ainsi qu'aux amis de longue date Quentin, Pierre, Édouard et Loïc.

Table des matières

Introduction

I Spectroscopie électronique

1- Introduction	6
2- Hartree-Fock et DFT	6
a) L'équation de Schrödinger	6
b) Théorie Hartree-Fock (HF)	7
c) Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	7
3- La dépendance en temps pour déterminer les spectres	9
a) Réponse linéaire de la DFT dépendante du temps (LR-TDDFT)	9
i) Approximation de Tamm-Dancoff (TDA)	12
b) Implémentation dans de la LR-TDDFT dans <i>BigDFT</i>	12
i) Implémentation de la LR TDDFT	12

II Calculs de réponse linéaire

1- Introduction	17
2- Un exemple de petite molécule : le diazote N₂	20
a) Calculs de LR-TDDFT avec <i>BigDFT</i> : le tassement du continuum et ses effets sur le spectre	21
i) La densité d'états et le tassement du continuum.	21
ii) Les effets du tassement du continuum sur les spectres d'excitation	23

iii)	Convergence des spectres en fonction du nombre d'orbitales occupées utilisées	26
iv)	Convergence des spectres en fonction de l'extension de la grille de simulation	30
b)	Comparaison avec la littérature et les résultats obtenus avec NWChem.	37
i)	Convergence de la DOS en fonction de la base	38
ii)	Convergence des spectres en fonction de la base.	41
3-	Un exemple de plus grande molécule : HBDMI.	54
a)	Les orbitales liées	54
b)	Le tassement du continuum	56
c)	Énergie de convergence des spectres obtenus avec <i>BigDFT</i>	57
d)	Excitations entre orbitales liées	59
i)	Convergence par rapport à l'énergie de la dernière orbitale utilisée	59
ii)	Convergence par rapport à <i>crmult</i>	60
iii)	Comparaisons avec <i>NWChem</i>	61
e)	Convergence des spectres à haute énergie.	66
f)	Conclusion pour HBDMI	67
4-	La relation de complétude.	69
a)	Définition.	69
b)	Choix de la fonction test : réponse à un champ électrique	70
c)	Relation de complétude pour N ₂	71
i)	Réponse au champ électrique	71
ii)	Évaluation de la relation de complétude	72
d)	Relation de complétude pour HBDMI	82
i)	Réponse au champ électrique	82
ii)	Évaluation de la relation de complétude	84
e)	Conclusions générales sur la relation de complétude	86

III États résonants

1-	Introduction aux états résonants	93
-----------	---------------------------------------------------	-----------

2- Position du problème et définitions importantes.	96
a) De la continuité des solutions aux matrices M et S .	97
i) Continuité des solutions de TISE	97
ii) Matrice de transmission M	98
iii) Matrice de diffusion S	98
b) États propres de H et S : vers une définition des états du continuum.	99
i) États propres de S	99
ii) États du continuum φ_L et φ_R	100
iii) États du continuum φ_+ et φ_-	101
c) États résonants, ou de Siegert.	102
i) Condition de Siegert : condition d'onde sortante.	102
ii) Normalisation des états de Siegert	104
iii) Écriture canonique des états de Siegert	105
iv) Les différents types d'états de Siegert	105
3- Relation de complétude.	108
a) Cas où la fonction test rectangulaire est située avant le puits de potentiel.	110
i) Dérivation analytique	110
ii) Tests numériques	113
b) Cas où la fonction test rectangulaire est située à l'intérieur du potentiel	115
i) Dérivation analytique	116
ii) Tests numériques	117
c) "L'opérateur zéro"	123
4- Expansion de Mittag-Leffler de la fonction de Green	125
a) Cas d'un état initial gaussien centré dans le potentiel	126
b) Cas d'un état initial rectangulaire	128
i) Cas d'un état initial centré tel que $a/l = 1/2$	128
ii) Cas d'un état initial centré tel que $a/l = 0.999$	130
iii) Cas d'un état initial centré tel que $a/l = 0.01$ et $x_c = x_{c,max} - 0.001$	132

5- Propagation temporelle d'un paquet d'onde.	.133
a) Position du problème	.133
b) Cas du puits de potentiel et implémentation numérique	.134
c) Cas d'une gaussienne centrée, sans moment initial	.138
i) Résultat « exact »	.138
ii) Expansion de Mittag-Leffler (MLE)	.141
iii) Expansion Berggren/« anti-Berggren »	.143
d) Cas d'un paquet d'onde gaussien décentré avec un moment initial.	.145

Conclusions et perspectives

A Complétude : cas du diazote, échange exact

1- Densité d'états avec ou sans champ électrique.	.156
2- Relation de complétude.	.158

B Résultats divers sur les états résonants

1- Quelques notations.	.163
2- Normalisation du continuum : cas de la particule libre	.163
3- Normalisation des états de Siegert	.165
4- Calcul des résidus	.167
a Résidus utiles pour un créneau dans la région I	.169
b Résidus utiles pour un créneau dans la région II	.169
5- Fonctions d'onde du continuum	.170
6- Relation de complétude : fonction test gaussienne	.170

Bibliographie

Introduction

Le monde de l'infiniment petit est inatteignable de manière directe. Il n'est accessible que *via* sa réponse à une source de radiations ou de particules : c'est en perturbant les systèmes d'intérêt pour l'électronique, la chimie, la biologie... qu'il est possible de les étudier, de comprendre leurs structures, leurs propriétés et leurs dynamiques. Il est particulièrement intéressant de déterminer et comprendre quelles sont les excitations électroniques (neutres) au sein d'une molécule, lors de l'absorption ou de l'émission de lumière. Le premier mécanisme correspond à la promotion d'un électron d'une orbitale basse vers une orbitale plus haute en énergie de la molécule, qui se trouve alors dans un état dit excité. Le second mécanisme est opposé, la molécule passe d'un état excité à un autre état excité de plus basse énergie ou à l'état fondamental. Le souhait est alors de prédire la longueur d'onde absorbée ou émise, avec quelle efficacité ce phénomène se passe, et quelles orbitales sont impliquées pour chaque excitation. D'un point de vue expérimental, c'est le domaine de la spectrométrie : il y a différentes manières d'obtenir des spectres, dans des domaines d'énergie très variés pour sonder les propriétés de la matière, à partir des radio-fréquences jusqu'aux rayons gamma. Ce qui a été étudié au cours de cette thèse est le point de vue théorique, et plus particulièrement la question de la simulation de ces états excités des molécules.

Il existe plusieurs possibilités pour obtenir ces informations à partir de calculs numériques, ce sera fait ici dans le cadre de la réponse linéaire de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (LR-TDDFT dans la suite, pour *Linear-Response Time-Dependent Density Functional Theory*) [1]. Cette approche est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour *Density Functional Theory*) [2, 3]. La DFT permet de déterminer la structure électronique de l'état fondamental du système d'étude ; elle est d'ailleurs devenue une méthode très largement utilisée aujourd'hui dès que la connaissance de la structure électronique est nécessaire pour répondre à un problème scienti-

rique et a d'ailleurs valu le prix Nobel de chimie à Walter Kohn en 1998. L'idée derrière la DFT est de remplacer un système d'électrons interagissant, dont la résolution est très difficile, par un problème où les électrons sont indépendants. La densité électronique, dépendant seulement des trois coordonnées d'espace, devient alors la quantité utilisée pour minimiser l'énergie, plutôt que la fonction d'onde totale du système, dépendant des 3 coordonnées d'espace de chacun des N électrons du système. Son grand succès est ainsi dû à un faible temps de calcul pour une (relative) grande précision. Il existe néanmoins un désavantage majeur à utiliser cette théorie, c'est la non-connaissance de la fonctionnelle d'échange-corrélation exacte, qui est au cœur de la DFT. Son existence théorique est prouvée et elle doit rendre compte des effets à plusieurs corps que sont l'échange et la corrélation électronique. Il existe un grand nombre d'approximations de cette fonctionnelle, et le choix de celle qui s'avère la plus pertinente pour une étude donnée requiert une certaine expérience. En sortie d'un calcul DFT, la structure électronique est donc obtenue, à savoir l'énergie de chaque orbitale et la fonction d'onde associée. La LR-TDDFT n'est au final qu'un post-traitement astucieux des résultats de DFT pour obtenir les énergies d'excitations verticales du système. Par "énergie d'excitation verticale" il faut comprendre "énergie pour passer de l'état fondamental à l'état excité pour une géométrie du système donnée". Cette précision est importante car la géométrie du système dans un état excité – c'est-à-dire les distances inter-atomiques ou les angles – ne correspond généralement pas à celle de l'état fondamental. Il est d'ailleurs possible de relaxer l'état excité dans le cadre de la LR-TDDFT : l'énergie d'excitation obtenue est alors directement comparable à l'expérience. De la même manière que la DFT a connu un grand succès, la TDDFT devient une méthode de choix, même si passer à d'autres méthodes, souvent plus coûteuses, peut s'avérer bénéfique dans certains cas, en particulier s'il y a délocalisation ou transfert de charge. En effet, en plus des approximations et inconvénients de la DFT, la TDDFT a ses approximations et inconvénients propres. En particulier, l'approximation adiabatique, qui est un fondement de la LR-TDDFT, est appliquée. Elle ne permet donc formellement que la description de phénomènes pour lesquels la réponse du système à une perturbation est instantanée.

Il existe différentes méthodes numériques pour résoudre les équations de Kohn-Sham de la DFT et exprimer les fonctions d'onde électroniques. Le choix le plus répandu pour cela est d'utiliser des bases localisées, et particulièrement constituées de fonctions gaussiennes (*Gaussian-type orbitals* en anglais) centrées sur les atomes. Un autre choix est d'utiliser des bases systématiques, sur une grille, à la manière des différences finies. Une manière de faire est d'utiliser l'espace réciproque et les ondes planes, l'autre est d'utiliser des ondelettes dans l'espace réel [4], comme il est fait dans le code *BigDFT*, un code

développé au laboratoire L_Sim. Les ondelettes ont de multiples avantages pour la DFT, puisque la grille de simulation devient le seul paramètre du calcul et la convergence des résultats selon le raffinement de cette grille est maîtrisé. Les algorithmes sont efficacement parallélisables et il est également possible d'utiliser un algorithme linéaire par rapport au nombre d'orbitales (plutôt que la variation cubique usuelle) tout en permettant l'étude de molécules comme de matériaux dans diverses symétries et simuler des grands systèmes, jusqu'à quelques dizaines de milliers d'atomes.

Cette thèse s'inscrit dans la continuité des travaux présentés en 2012 [5], suite à l'implémentation de la LR-TDDFT au sein de *BigDFT*. Comme le laissait augurer la conclusion de l'article fondateur, la problématique des travaux qui vont être présentés est intimement liée à la description du continuum d'orbitales inoccupées. En effet, le phénomène du tassement du continuum à mesure que la grille de simulation s'agrandit s'avère comme critique dans le cadre de *BigDFT*. Une présentation de ce tassement du continuum sera faite dans un premier temps, et notamment ses effets sur les spectres obtenus par résolution des équations de la LR-TDDFT. Le premier chapitre donnera ainsi lieu à un état de l'art de la LR-TDDFT, à partir de l'étude de cas de deux molécules : une très petite, N_2 et une plus grande, HBDMI ($H_{12}C_{12}N_2O_2$) lorsque le potentiel d'échange corrélation le plus simple est utilisé, à savoir celui utilisant l'approximation de la densité locale (LDA, pour *Local Density Approximation* en anglais) [citeslater51](#), [vosko80](#). À l'aide du formalisme d'ondelettes de *BigDFT*, on montrera qu'il est possible d'estimer précisément les premières énergies d'excitation – qui correspondent principalement à des transitions entre orbitales liées, d'énergie négative – et qu'il faut pour cela prendre en compte les orbitales du continuum jusqu'à de très hautes énergies. Des comparaisons avec les résultats obtenus avec le code *NWChem*, utilisant des bases localisées gaussiennes, seront également faites, ainsi qu'avec ceux déjà publiés dans la littérature. Ceci permettra d'apporter un nouvel éclairage sur les résultats présentés depuis 20 ans, et particulièrement à poser les bases sur lesquelles fournir des valeurs de référence pour la LR-TDDFT. En ce qui concerne toutes les autres excitations à plus haute énergie, on montre que la discrétisation du continuum telle qu'elle est faite aujourd'hui ne permet pas de donner un spectre de référence, alors même que cette discrétisation est suffisante pour exprimer le couplage du continuum avec les transitions les plus basses en énergie. Le constat du besoin d'une meilleure description du continuum d'orbitales inoccupées sera clairement établi à la fin de ce chapitre. Une piste de réflexion pour s'affranchir de ce continuum et fournir des spectres de référence, même à haute énergie, sera alors envisagée lors d'un second chapitre. Une première idée pour aller dans cette direction serait de développer, dans *BigDFT*, la méthode de Lanczos ou la méthode du noyau polynomial

(KPM pour *Kernel Polynomial Method* en anglais) déjà présentées dans la littérature, à la manière d'un exemple récent concernant le code *NWChem* [6]. Cela ne représente pas une finalité en soi, qui serait, selon nous, plutôt de savoir représenter le continuum d'orbitales inoccupées sous forme discrète mais complète. Les idées qui en sont le fondement datent de la première moitié du XX^{ème} siècle, et sont basées sur ce qui est communément appelé le formalisme d'états résonants, parfois nommés états de Gamow [7] ou états de Siegert [8], du nom des auteurs des articles séminaux sur ce sujet, datant respectivement de 1928 et 1939. Ce formalisme d'états résonants se base sur la mécanique quantique non-hermitienne, où les énergies et fonctions d'onde ont des parties imaginaires non nulles. Elles ont surtout fait écho dans la communauté de la physique nucléaire, même si elles ont assez récemment été appliquées dans un contexte de structure électronique pour les problèmes d'auto-ionisation de molécules [9]. Nous étudierons ici la discrétisation du continuum sous la forme d'une somme discrète d'états résonants, dans la lignée des travaux de Berggren et Lind [10–12]. Le cas d'étude de ce chapitre sera le puits de potentiel carré à une dimension, cas particulier qui est souvent présenté en introduction à la mécanique quantique. Cela montre à quel point les avancées dans ce domaine vieux de près de 90 ans se font difficilement. Avec ce modèle analytique, une définition des états résonants sera donnée, et tout particulièrement leur normalisation, un concept qui n'est pas évident à maîtriser pour des fonctions qui ne sont pas de carré sommable. La relation de complétude, bien connue et faisant appel à une intégration sur les états du continuum, pourrait ensuite être remplacée par une somme discrète sur les états résonants dans certains cas. L'application du théorème des résidus à l'intégrale sur les états du continuum permettrait de retrouver cette somme discrète sur les états résonants. Certaines hypothèses restent à vérifier, mais des études numériques sont encourageantes. Ces résultats nous mèneront ensuite à montrer, toujours numériquement, que la fonction de Green, associée à l'hamiltonien étudié, peut être également exprimée comme une somme sur les états résonants. Enfin, dans un dernier temps, des résultats préliminaires montreront que l'évolution temporelle d'un paquet d'onde pourrait également être retrouvée à l'aide des états résonants.

Il sera alors temps de conclure cette thèse comme il l'est maintenant de conclure cette introduction.

CHAPITRE I

Spectroscopie électronique : théories, méthodes et implémentation

Résumé pour le lecteur pressé

Ce court chapitre permet de mettre en place les équations de la réponse linéaire de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (LR-TDDFT) en présentant succinctement les théories sous-jacentes.

Le point de départ consiste en l'équation de Schrödinger, dont un chemin menant à sa résolution pour un système à plusieurs particules (ici, des électrons) passe par l'établissement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer la structure électronique de l'état fondamental du système étudié. Il sera montré que la LR-TDDFT n'est au final qu'un post-traitement de la DFT, permettant d'obtenir le spectre d'absorption ou d'émission du système à partir des seules énergies et fonctions d'onde de l'état fondamental calculées par DFT.

L'implémentation de la LR-TDDFT au sein du code BigDFT sera enfin présentée, notamment en ce qui concerne l'application de l'approximation de Tamm-Dancoff et la dépendance en spin de la matrice de couplage, qui est un élément important à construire lors d'un calcul de LR-TDDFT.

1- Introduction

L'introduction de cette thèse annonçait que la réponse linéaire de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (LR-TDDFT) allait être étudiée, et que cette méthode se basait sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Quelques grandes idées concernant ces théories y ont été données, mais il faut néanmoins rentrer un peu plus dans les détails pour rendre cette thèse auto-suffisante. La DFT sera donc présentée dans un premier temps, avant que la LR-TDDFT le soit à son tour. Une courte explication concernant son implémentation dans *BigDFT* sera enfin donnée.

La présentation de ces théories restera néanmoins succincte, puisqu'il existe une littérature conséquente dédiée à cela. Il y sera donc fait référence, par le biais des quelques ouvrages ou articles de notre connaissance qui ont paru les plus clairs, précis et concis.

2- Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité

a) L'équation de Schrödinger

Une équation fondamentale de la mécanique quantique est l'équation de Schrödinger dépendante du temps (TDSE pour *Time-Dependent Schrödinger Equation* en anglais), qui donne l'évolution temporelle d'un système quantique, dont l'état est défini par la fonction d'onde $|\psi(\mathbf{r}, t)\rangle$, où \mathbf{r} correspond aux coordonnées spatiales et t représente la variable temporelle :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\mathbf{r}, t)\rangle = \hat{H} |\psi(\mathbf{r}, t)\rangle \quad (\text{I.1})$$

où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien, correspondant à l'énergie totale du système.

Les opérateurs de cette équation étant linéaires, la recherche d'états stationnaires est privilégiée. Ces états sont les états propres de l'opérateur hamiltonien et solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (TISE pour *Time-Independent Schrödinger Equation* en anglais) :

$$\hat{H} |\varphi_n(\mathbf{r})\rangle = E_n |\varphi_n(\mathbf{r})\rangle \quad (\text{I.2})$$

La détermination des fonctions $\varphi_n(\mathbf{r})$ et des énergies E_n permet de fournir les états sta-

tionnaires solutions de la TDSE correspondante :

$$|\psi_n(\mathbf{r}, t)\rangle = |\varphi_n\rangle e^{-iE_n t/\hbar} \quad (\text{I.3})$$

Une solution générale de l'équation de Schrödinger, pour un hamiltonien diagonalisable, s'écrit alors comme une combinaison linéaire de ces états stationnaires :

$$|\psi(\mathbf{r}, t)\rangle = \sum_n c_n |\varphi_n(\mathbf{r})\rangle e^{-iE_n t/\hbar} \quad (\text{I.4})$$

Déterminer exactement les états stationnaires d'un système s'avère extrêmement difficile, voire impossible, en particulier lorsqu'il est constitué de plusieurs particules. Ces particules seront d'ailleurs des électrons au cours de cette thèse, et tout ce qui suit sera donc parfois abusivement réduit à ce cas.

b) Théorie Hartree-Fock (HF)

Une méthode de résolution approchée qui s'est révélée fructueuse est la théorie Hartree-Fock [13, 14], où la fonction d'onde est représentée sous la forme d'un déterminant de Slater [15]. Chaque élément de ce déterminant est solution d'un système d'équations différentielles dites de Hartree-Fock, chacune ressemblant à la TISE avec l'opérateur de Fock à la place de l'Hamiltonien. Cet opérateur de Fock dépend explicitement des solutions, il faut donc utiliser une méthode auto-cohérente jusqu'à atteindre une convergence satisfaisante de l'énergie ou de la fonction d'onde. Des méthodes dites post-Hartree-Fock ont par la suite été développées pour prendre en compte la corrélation électronique, négligée dans la formulation initiale mais pouvant provoquer des déviations significatives par rapport à l'expérience.

Ces méthodes sont toutefois lourdes à traiter numériquement, et la DFT a permis de réduire les coûts en temps de calcul.

c) Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le succès de la DFT est basé d'une part sur la réduction du problème à N corps – et donc $3N$ coordonnées spatiales – à un problème à seulement 3 coordonnées spatiales et d'autre part par une reformulation du problème, nécessitant en pratique le recours à diverses approximations des effets à plusieurs corps. Tout ceci est permis par les théorèmes dits de Hohenberg-Kohn [2] et l'approche de Kohn-Sham [3].

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn dit que, pour tout système de particules interagissantes dans un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, ce potentiel est déterminé de manière unique, à une constante près, par la densité de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$. Son corollaire est que toutes les propriétés du système sont complètement déterminées par $n_0(\mathbf{r})$.

Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn dit qu'il est possible de définir, pour n'importe quel potentiel externe V_{ext} , une fonctionnelle universelle pour l'énergie $E[n]$ ¹. Pour n'importe quel potentiel externe, l'énergie exacte de l'état fondamental correspond au minimum global de cette fonctionnelle, et la densité $n(\mathbf{r})$ qui la minimise est la densité exacte de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$. Un corollaire à ce théorème est que la connaissance de la seule fonctionnelle de l'énergie est suffisante pour déterminer l'énergie et la densité de l'état fondamental.

Enfin, l'approche de Kohn-Sham est le troisième élément important ayant permis la fondation de la DFT. Elle vient à remplacer le problème initial de particules interagissantes par un problème à particules indépendantes. Tous les effets à plusieurs corps sont alors cachés dans la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$, ce qui permet la construction d'un ensemble d'équations dites de Kohn-Sham. Elles sont résolues de manière auto-cohérente jusqu'à atteindre une convergence de la densité et de l'énergie.

La forme exacte de cette fonctionnelle d'échange-corrélation reste inconnue : le succès de la DFT vient donc au prix d'une connaissance approchée de celle-ci. En proposer de plus raffinées reste aujourd'hui un sujet de recherche à part entière, dans l'esprit de l'échelle de Jacob proposée par John Perdew [16, 17]. Le premier barreau de cette échelle correspond à l'approximation de la densité de spin locale (raccourci ici en LDA² pour *Local Density Approximation* en anglais). Elle se base sur le modèle du gaz d'électron homogène. Elle sera exclusivement utilisée au cours de cette thèse, hormis en annexe A. Le deuxième barreau correspond à l'approximation des gradients généralisée (GGA pour *Generalized-Gradient Approximations* en anglais), où l'inhomogénéité des systèmes réels est prise en compte. La fonctionnelle d'échange corrélation dépend alors de la densité et de son gradient. De telles fonctionnelles portent les noms de PBE, PW91 ou encore B88. D'autres fonctionnelles sont dépendantes des orbitales (LDA+U, OEP). La fonctionnelle d'échange exacte venant de la théorie Hartree-Fock est également dépendante des orbitales, et peut être utilisée, sans fonctionnelle de corrélation. Néanmoins, une autre classe de fonctionnelles, dites hybrides, a été définie. Elles sont définies en tant que com-

1. Fonctionnelle signifie "fonction de fonction" ; ici l'énergie est fonction de la densité qui est fonction des coordonnées d'espace.

2. L'acronyme général serait plutôt LSDA, pour *Local Spin Density Approximation* en anglais, qui se trouve parfois raccourci sous la forme LSD.

binaison de la fonctionnelle d'échange exact de Hartree-Fock avec les fonctionnelles d'échange et de corrélation dépendant explicitement de la densité (c'est-à-dire LDA et GGA). Il en existe un grand nombre, faisant appel parfois à des paramètres ajustés à l'expérience. Les plus utilisées sont B3LYP et PBE0. Des fonctionnelles hybrides à séparation de portée (RSH pour *Range-Separated Hybrids* en anglais) ont également été proposées. Ainsi, l'échange est local comme en LDA ou GGA à courte portée, alors qu'il est exact à longue portée. Une présentation élégante de ce type de fonctionnelles est donnée dans la référence [18].

Le livre de Richard M. Martin sur la structure électronique [19] est conseillé pour approfondir les notions appréhendées jusqu'à maintenant. Les formulations des théorèmes d'Hohenberg-Kohn données plus haut en sont d'ailleurs largement inspirées.

Le but de cette thèse est de déterminer le spectre d'un système donné, mais les différences d'énergie $E_{virt} - E_{occ}$ entre une orbitale occupée et inoccupée (ou virtuelle) déterminées par la DFT ne donnent pas les vraies énergies d'excitation. Une solution est d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps.

3- La dépendance en temps pour déterminer les spectres

a) Réponse linéaire de la DFT dépendante du temps (LR-TDDFT)

Ce sont Runge et Gross [20] qui ont formalisé une généralisation de la DFT lorsque la dépendance en temps est requise, appelée théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT pour *Time-Dependent Density Functional Theory* en anglais). Ils ont prouvé, de manière formelle, une extension des théorèmes de Hohenberg-Kohn pour un système de particules interagissantes soumises à un potentiel externe dépendant du temps : si deux potentiels externes diffèrent par plus qu'une fonction dépendante du temps, l'évolution temporelle de la densité à partir du même état initial soumis à ces deux potentiels externes sera différente. Il y a donc correspondance entre densité et potentiel dépendant du temps : le potentiel est une fonctionnelle de la densité. La construction d'équation de Kohn-Sham dépendantes du temps est possible, et a ouvert la voie à ce qui est connu comme la théorie de la fonctionnelle de la densité en temps réel (RT-TDDFT, pour *Real-Time Time-Dependent Density Functional Theory* en anglais) [21].

Il est possible d'obtenir des spectres en faisant un traitement de l'évolution temporelle calculée avec la RT-TDDFT. La réponse linéaire de la TDDFT (LR-TDDFT pour *Linear-Response Time-Dependent Density Functional Theory* en anglais) est une autre méthode

pour arriver à ce résultat [1]. Dans cet article, une dérivation astucieuse permet d'obtenir les énergies d'excitations du système étudié, en passant par la définition de la fonction réponse de Kohn-Sham. Ainsi, à partir des énergies et fonctions d'onde de l'état fondamental seulement, les énergies d'excitation sont trouvées en tant que solution du système d'équations suivant, souvent appelées équations de Casida :

$$\begin{pmatrix} A & B \\ -B^* & -A^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \omega_I \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} \quad (\text{I.5})$$

où :

$$\begin{cases} A_{q,q'} = \delta_{q,q'}\omega_q + K_{q,q'} \\ B_{q,q'} = K_{q,q'} \\ K_{q,q'} = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \rho_q(\mathbf{r}) f_{Hxc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_{q'}^*(\mathbf{r}') \\ f_{Hxc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho_q(r)\delta\rho_{q'}(r')} \\ \rho_q(\mathbf{r}) = \psi_{a,\sigma}^*(\mathbf{r})\psi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) \end{cases} \quad (\text{I.6})$$

Le terme diagonal contient les différences d'énergie ω_q , où $q = (a, i, \sigma)$ est ici un raccourci pour trois informations : a définissant une orbitale occupée et i un état inoccupé de même spin σ . Ainsi $\omega_q = E_{a,\sigma} - E_{i,\sigma}$, où $E_{a,\sigma}$ et $E_{i,\sigma}$ correspondent respectivement à l'énergie d'une orbitale inoccupée et d'une orbitale occupée, toutes les deux de même spin σ . K est la matrice de couplage, formée du noyau f_{Hxc} . Ce dernier est composé d'un terme de Hartree (ou coulombien), $f_H = \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$ et du noyau d'échange corrélation, $f_{xc} = \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho_q\delta\rho_{q'}}$. Formellement, f_{xc} devrait dépendre de ω , mais l'approximation adiabatique est souvent faite pour que ce ne soit pas le cas. Elle est justifiée par le fait que le système retrouve instantanément son état fondamental pour des perturbations suffisamment faibles, ce qui est validé par la bonne qualité des résultats obtenus. Le recours à des fonctionnelles d'échange-corrélation prenant en compte cette dépendance est donc souvent repoussé, car difficile à traiter. Enfin, remarquons que les fonctions d'onde calculées en DFT sont réelles : la conjugaison complexe des co-densités ρ_q peut donc être oubliée dans la suite. Cela permet ainsi de ne pas avoir à considérer la conjugaison des matrices $K_{q,q'}$, A et B .

Les valeurs propres ω_I sont identifiées aux énergies d'excitation du système étudié. Ces énergies vont par paires : une positive et une négative, correspondant respectivement à une excitation et à une désexcitation. Il est alors tentant de le réécrire pour que les solutions soient le carré de ces énergies d'excitation. La première étape consiste à réécrire

le système d'équations sous la forme :

$$\begin{cases} AX + BY = \omega_I X \\ BX + AY = -\omega_I Y \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} D(X + Y) = \omega_I(X - Y) \\ C(X - Y) = \omega_I(X + Y) \end{cases} \quad (\text{I.7})$$

avec $D = A + B$ et $C = A - B$. Étant données les définitions de A et B , C est une matrice diagonale formée des différences d'énergie ω_q .

Il est alors possible de faire correspondre le système complet défini en (I.5) par un système deux fois plus petit :

$$\begin{aligned} C(X - Y) &= \omega_I(X + Y) \Leftrightarrow \\ C^{1/2}(X - Y) &= \omega_I C^{-1/2}(X + Y) \Leftrightarrow \\ \omega_I C^{1/2}(X - Y) &= \omega_I^2 C^{-1/2}(X + Y) \Leftrightarrow \\ C^{1/2} \omega_I(X - Y) &= \omega_I^2 C^{-1/2}(X + Y) \Leftrightarrow \\ C^{1/2} D(X + Y) &= \omega_I^2 C^{-1/2}(X + Y) \Leftrightarrow \\ C^{1/2} D C^{1/2} C^{-1/2}(X + Y) &= \omega_I^2 C^{-1/2}(X + Y) \Leftrightarrow \\ \Omega F &= \omega_I^2 F_I \end{aligned} \quad (\text{I.8})$$

avec $\Omega_{q,q'} = C^{1/2} D C^{1/2} = \omega_q^2 \delta_{q,q'} + 2\sqrt{\omega_q \omega_{q'}} K_{q,q'}$ et $F_I = C^{-1/2}(X + Y)$. Les énergies positives et négatives de (I.5) sont alors retrouvées en prenant les racines de chaque valeur propre ω_I^2 .

Les énergies d'excitation sont ainsi retrouvées, mais il reste encore à déterminer la probabilité d'absorption ou d'émission d'un rayonnement électromagnétique pour chacune de ces énergies d'excitation, appelées forces d'oscillateur et notées f_I . Elles sont obtenues en calculant :

$$f_I = \frac{2}{3} \omega_I (|\langle \Psi_0 | \hat{x} | \Psi_I \rangle|^2 + |\langle \Psi_0 | \hat{y} | \Psi_I \rangle|^2 + |\langle \Psi_0 | \hat{z} | \Psi_I \rangle|^2) \quad (\text{I.9})$$

où Ψ_0 et Ψ_I sont les fonctions d'onde de l'état fondamental et de l'état excité, qui permettent de calculer les moments dipolaires dans les trois directions de l'espace. Il est également possible de retrouver ces forces d'oscillateur en utilisant les vecteurs propres F_I à l'aide la formule suivante :

$$f_I = \frac{2}{3} (|x S^{-1/2} F_I|^2 + |y S^{-1/2} F_I|^2 + |z S^{-1/2} F_I|^2) / |F_I|^2 \quad (\text{I.10})$$

où $S_{q,q'} = \delta_{q,q'}/\omega_q$.

i) Approximation de Tamm-Dancoff (TDA)

Une manière de simplifier les calculs est d'appliquer l'approximation de Tamm-Dancoff. Elle est présentée en détail dans la référence [22] et revient à supposer que B dans l'équation (I.5) est une matrice nulle. L'équation à résoudre est ainsi simplifiée :

$$AX = \omega X \quad (\text{I.11})$$

Elle n'a pas eu, du moins à notre connaissance, d'autre justification que la réduction de la taille de la matrice complète (I.5) à résoudre. Étant donné que le système complet de taille réduite de l'équation (I.8) fait exactement la même dimension, cet intérêt peut être questionné. L'application de la TDA pour réduire les temps de calcul n'est en fait utile que lorsque des fonctionnelles hybrides sont utilisées, car la matrice A-B n'est alors plus diagonale. Il s'avère néanmoins que les énergies d'excitation obtenues lorsque cette approximation est appliquée sont souvent assez proches de celles obtenues lors de la résolution du système complet, en plus de mieux reproduire les énergies d'excitation d'états montrant une instabilité de spin.

Elle ne reste pourtant qu'une approximation. Étant donné que les fonctionnelles hybrides n'ont pas été utilisées au cours de cette thèse pour calculer les énergies d'excitation, il n'y a pas d'intérêt à appliquer la TDA pour réduire les temps de calcul. Néanmoins, les calculs de référence menés avec *BigDFT* [5] n'utilisaient pourtant que cette approximation. Il a donc été utile de continuer à l'appliquer lorsqu'il a fallu contrôler l'implémentation de la résolution du système complet des équations de Casida. La TDA s'est également avérée utile pour comprendre la cause de certaines différences obtenues lors de différents calculs.

b) Implémentation dans de la LR-TDDFT dans *BigDFT*

i) Implémentation de la LR TDDFT

Au cours de cette thèse, j'ai (ré-)implémenté et surtout testé la résolution du système complet des équations de Casida (I.8) en comparaison des résultats obtenus avec la TDA en résolvant l'équation (I.11). Ces deux systèmes ont une structure similaire, si bien qu'il est possible de les réduire en une seule formule :

$$M(F^n X^{1-n}) = \omega^{1+n}(F^n X^{1-n}) \quad (\text{I.12})$$

avec :

$$M_{q,q'} = \omega_q^{n+1} \delta_{q,q'} + (2\sqrt{\omega_q \omega_{q'}})^n K_{q,q'} \quad (\text{I.13})$$

Le choix du problème résolu ne dépend alors que de la valeur de l'exposant n : si $n = 0$, alors c'est le système (I.11), associé à l'approximation de Tamm-Dancoff, qui est résolu. Dans le cas où $n = 1$, c'est la résolution du système complet de taille réduite (I.8) qui est effectuée.

En remarquant ceci, une implémentation concise des deux problèmes est possible. Elle a été utilisée au cours de cette thèse pour intégrer les calculs de LR-TDDFT au sein de *BigDFT*.

La dépendance en spin de la matrice de couplage

La dépendance en spin de la matrice de couplage, et particulièrement de f_{Hxc} (en fait de f_{xc} seulement), est un point auquel il faut également faire attention lors de l'implémentation des équations de la LR-TDDFT.

En effet, f_{xc} dépend de la polarisation de spin des co-densités ρ_q . Or, dans *BigDFT*, il est possible de traiter le spin de deux manières :

1. S'il est choisi de faire un calcul "spin-moyenné", alors f_{xc} peut seulement prendre deux valeurs différentes :
 - une dans le cas où les co-densités ont de spins opposés ($f_{xc}^{\uparrow\downarrow} = f_{xc}^{\downarrow\uparrow}$),
 - une autre si les spins sont dans la même direction ($f_{xc}^{\uparrow\uparrow} = f_{xc}^{\downarrow\downarrow} \neq f_{xc}^{\uparrow\downarrow}$).
2. Sinon, si un calcul polarisé en spin est fait, il faut alors distinguer trois valeurs de f_{xc} différentes :
 - une dans le cas où les deux spins sont dans des directions opposées ($f_{xc}^{\uparrow\downarrow} = f_{xc}^{\downarrow\uparrow}$),
 - deux autres quand les spins ont la même direction ($f_{xc}^{\uparrow\uparrow} \neq f_{xc}^{\downarrow\downarrow}$).

Il faut donc faire attention à ce que les énergies d'excitation d'un système non-polarisé (tel que N_2 , qui sera étudié en détail au cours du chapitre suivant) soient indépendantes de la polarisation de spin choisie. Il est apparu que ce n'était pas le cas pour le potentiel LDA utilisé. Il a alors fallu vérifier que la définition du noyau d'échange corrélation était vérifiée numériquement :

$$\nabla V_{xc}^\tau = f_{xc}^{\sigma\tau} \nabla \rho^\sigma \quad (\text{I.14})$$

où $V_{xc}^\tau = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho^\tau}$ et E_{xc} sont respectivement le potentiel et l'énergie d'échange-corrélation, cette dernière dépendant des spins σ et τ .

Cette équation (I.14) n'était pas vérifiée dans le cas "spin-moyenné", qui était le signe d'une implémentation défectueuse dans les routines du calcul du noyau d'échange corrélation³. L'appel au calcul "spin-moyenné" pour la LDA a donc été "court-circuité" pour utiliser à la place les routines du calcul "spin-polarisé".

3. *BigDFT* utilise les routines du code ABINIT, c'est donc dans ces routines que se cachait l'erreur en LDA.

CHAPITRE II

Calculs de la réponse linéaire des systèmes isolés

Résumé pour le lecteur pressé

*Ce deuxième chapitre présente un état de l'art des calculs de LR-TDDFT, dont le but est de déterminer un spectre de référence pour un potentiel donné. Les calculs ont été menés avec deux codes, BigDFT et NWChem, chacun avec une approche différente : le premier utilise des bases systématiques alors que le second se sert de bases localisées construites à partir de fonctions gaussiennes. Les calculs ont donc été faits au niveau de théorie le plus bas en ce qui concerne la DFT, c'est-à-dire en utilisant le potentiel LDA. Deux molécules – une petite, N_2 , et une plus grande, HBDMI – ont été utilisées. On montre que, par rapport aux paramètres d'entrée des deux codes, **une seule partie du spectre peut-être considérée comme convergée** concernant les excitations correspondant à des transitions entre orbitales liées.*

*Pour BigDFT, le paramètre principal est l'**extension de la grille de simulation**, noté $crmult$. Si les énergies d'excitation ne sont pas affectées par ce facteur, alors les spectres peuvent être considérés comme convergés. Pour les excitations les plus basses en énergie, le **nombre d'orbitales du continuum** prises en compte a un rôle important sur les énergies d'excitation les plus basses, puisqu'elle ont tendance à diminuer plus ou moins fortement selon l'excitation. Pourtant, ces orbitales du continuum dépendent fortement de la valeur de $crmult$: plus elle est élevée, plus la densité d'orbitales du continuum est grande. Il faut donc en chercher de plus en plus pour atteindre de hautes énergies : c'est*

le phénomène du **tassement du continuum**. Il s'avère que c'est justement la valeur de l'énergie de la dernière orbitale inoccupée E_{max} qui importe dans les calculs de BigDFT. Pour une valeur de E_{max} fixée, les énergies d'excitations les plus basses sont identiques quelle que soit la valeur de $crmult$ dès qu'elle est suffisamment grande pour que les orbitales liées soient considérées comme convergées. Il suffit donc d'augmenter E_{max} pour atteindre une convergence et déterminer des spectres de référence. Il s'avère néanmoins difficile de l'atteindre de manière satisfaisante dès que le système s'agrandit, du fait de contraintes numériques causées par la non implémentation en parallèle de la LR-TDDFT dans BigDFT. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus avec NWChem montre qu'il vaut mieux utiliser des bases gaussiennes augmentées pour à la fois reproduire les orbitales liées et observer une même amplitude de décroissance pour chaque excitation lorsque le continuum est considéré.

Cette convergence n'est pourtant observée que pour les plus basses énergies d'excitation. La valeur de E_{max} définit aussi, pour un $crmult$ fixé, la plage d'énergie pour laquelle les spectres peuvent être considérés comme convergés. En comparant ces zones pour différentes valeurs de $crmult$, aucune convergence n'est observée. Cela ne signifie pas qu'elle n'existe pas, mais qu'elle est très délicate à observer. Il faudrait pour cela se confronter de manière brutale au tassement du continuum en augmentant encore $crmult$. Les résultats présentés ici montrent qu'il faut sans doute chercher la solution ailleurs, et ce sera l'objet du chapitre suivant.

Avant ça, il sera enfin vu que **l'importance de E_{max} dans BigDFT est expliquée par la complétude des bases constituées des orbitales liées et du continuum de l'état fondamental du système étudié**. L'évaluation de la relation de complétude permet en effet de justifier que de telles bases, obtenues pour différentes valeurs de $crmult$ mais avec une E_{max} fixée, sont toutes aussi complètes. Par "aussi complètes", il faut comprendre qu'elles permettent de reproduire de la même manière les orbitales liées du système lorsqu'elles sont perturbées par l'application d'un champ électrique, sous réserve qu'il soit suffisamment faible pour justifier l'application de la réponse linéaire.

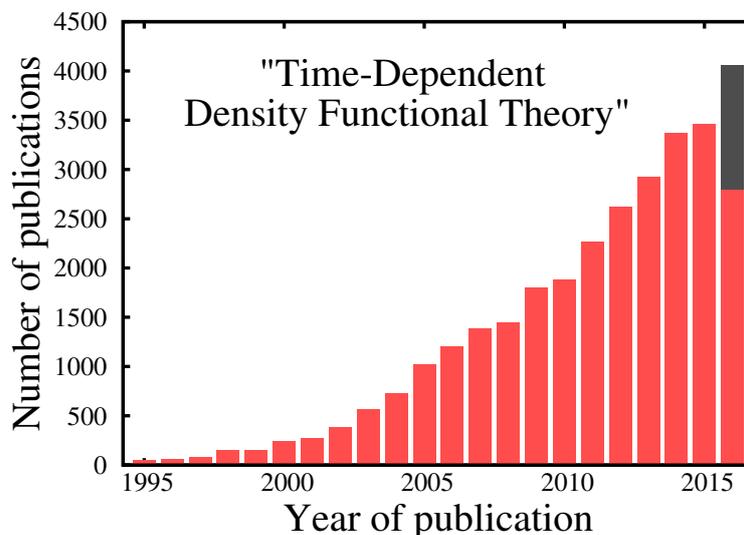


FIGURE II.1: Nombre de résultats à la recherche "Time Dependent Density Functional Theory" dans Google Scholar, au 8 septembre 2016. La partie grisée pour l'année 2016 est la projection du nombre de publications, s'il y a autant de publications par jour jusqu'à la fin de l'année.

1- Introduction

Le précédent chapitre a permis un rapide récapitulatif concernant la LR-TDDFT, qui sera utilisée dans ce chapitre pour déterminer le spectre d'excitation de molécules. Ce genre de calculs est devenu routinier, comme le montre l'indicateur choisi dans la figure II.1. Le nombre de publications concernant cette théorie est aujourd'hui proche de celui de la DFT il y a environ 20 ans.

Un constat concernant la DFT, est qu'il a fallu attendre seulement cette année pour voir apparaître une étude de la reproductibilité des résultats par différents codes [23] Kohn-Sham DFT. Ce dernier article aborde les question de la précision – déviation des résultats venant de différents codes – et de l'exactitude – déviation par rapport à l'expérience – de la DFT pour le solide. De mêmes considérations sont amenées à survenir dans le cadre de la LR-TDDFT, dans un futur plus ou moins proche. Ce premier chapitre se place en avance de phase par rapport à ces considérations. La précision des résultats étant le premier point à considérer, l'exactitude ne sera que plus légèrement évoquée.

Deux molécules ont été prises pour cas d'étude : la première est la molécule de diazote N_2 – petite, constituée de 2 atomes partageant 14 électrons, dont 4 sont considérés comme des électrons de cœur par *BigDFT*– et la deuxième est HBDMI – pour 4'-hydroxybenzylidène-2,3-diméthylimidazoline, $H_{12}C_{12}N_2O_2$ – qui est une molécule de

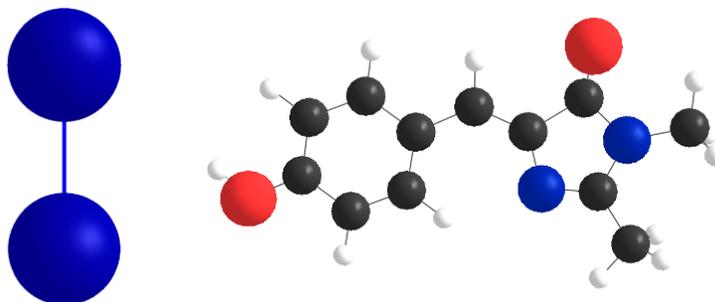


FIGURE II.2: Structure des deux molécules étudiées au cours de ce chapitre, avec N_2 à gauche et HBDMI à droite. Les atomes de carbone sont représentés en noir, ceux d'azote en bleu, ceux d'oxygène en rouge et enfin ceux d'hydrogène en blanc.

plus grande taille, 28 atomes partageant 114 électrons, dont 32 sont considérés comme des électrons de cœur. Les structures de ces deux molécules sont présentées en figure II.2.

Dans un premier temps et pour chacun de ces systèmes, on se concentrera sur l'étude des spectres obtenus en résolvant les équations de de la LR-TDDFT à l'aide du formalisme d'ondelettes utilisé dans *BigDFT*, où les fonctions d'onde sont représentées sur une grille de l'espace réel.¹ Deux paramètres d'entrée des calculs ont été variés pour obtenir ces spectres. Le premier est l'extension de la grille de simulation *crmult* (pour *Coarse Radius MULTiplying factor* en anglais), qui définit le rayon de la sphère – centrée sur chaque atome – à l'intérieur de laquelle l'espace est discrétisé. Le second est n_{virt} , le nombre d'orbitales inoccupées (ou virtuelles) utilisées dans la construction des équations de la LR-TDDFT. Le pas de grille, qui devrait être un autre paramètre important lors de la définition de la grille de simulation, a toujours été fixé à une valeur suffisamment petite pour que son influence soit négligeable : ici, nous avons choisi d'utiliser $hgrid = 0.3$ a.u. = 0.16 Å, alors que, de manière générale, prendre un $hgrid$ de 0.4 a.u. est déjà considéré comme suffisant pour des applications courantes [5].

Le choix du potentiel d'échange-corrélation est également important. Les calculs présentés ici ont été effectués au niveau *LDA*, avec une fonctionnelle de l'énergie de corrélation définie par Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [24]. Une conclusion importante sera que seules les excitations de basse énergie, celles correspondant à des transitions entre orbitales liées, peuvent être considérées comme convergées par rapport aux paramètres

1. Dans un esprit similaire, les formalismes d'onde plane utilisent l'espace réciproque.

d'entrée. Il s'avérera d'ailleurs que l'énergie de la dernière orbitale inoccupée utilisée dans la construction des équations de la LR-TDDFT, notée E_{max} , est un paramètre plus pertinent que n_{virt} .

Ces résultats seront comparés à ceux obtenus avec le code *NWChem* [25], utilisant un formalisme différent pour représenter les fonctions d'onde, à savoir une base de fonctions gaussiennes. Le choix de cette base est le paramètre d'entrée important pour ce formalisme, et une convergence à mesure que la base est systématiquement complétée doit être observée. Les calculs devenant de plus en plus coûteux à mesure que cette convergence est testée, il est souvent nécessaire de se restreindre à des bases pas trop coûteuses. Dans le but de déterminer la précision des calculs dans différents formalismes, les enseignements tirés de l'utilisation du formalisme d'ondelettes de *BigDFT* permettront de lire les résultats issus du formalisme à base gaussienne d'un œil neuf. Les résultats obtenus pour N_2 par les deux codes pourront ainsi être considérés comme convergés. Il sera également montré que le choix de bases gaussiennes dites augmentées est sans doute nécessaire et plus utile qu'ajouter des fonctions gaussiennes d'ordre supérieur (permettant de mieux représenter les fonctions d'onde typiques des couches électroniques d, f, g, ...), en particulier pour les plus grandes molécules.

Enfin, une justification de l'importance de E_{max} sera donnée en évaluant la complétude de la base d'orbitales occupées et inoccupées de l'état fondamental obtenue avec *BigDFT* sera évaluée. L'évaluation de la relation de complétude permet en effet de tester comment cette base permet de représenter les orbitales occupées perturbées par un champ électrique d'amplitude et de direction constantes. Le choix de ce type de perturbation sera d'abord discuté dans le cadre de la réponse linéaire, suivi par l'évaluation de la complétude à proprement parler, toujours en fonction de l'extension de la grille de simulation *crmult* et du nombre d'orbitales inoccupées n_{virt} . Il sera ainsi montré que les bases constituées de toutes les orbitales jusqu'à une valeur de E_{max} donnée sont toutes aussi complètes, quel que soit *crmult*. Une telle étude pourrait devenir une étape préliminaire aux calculs de LR-TDDFT avec *BigDFT* si elle permettait de déterminer des paramètres d'entrée optimaux pour atteindre une convergence des spectres de basse énergie. Aucun signal clair n'a pour l'instant été détecté pour aller dans cette direction, si ce n'est que les spectres de plus gros systèmes pourraient être considérés comme convergés en atteignant de plus faibles valeurs de E_{max} .

Ce chapitre se conclura sur le constat que **la description du continuum d'orbitales inoccupées d'une molécule est un défi majeur pour la détermination de spectres de référence à haute énergie**. Le besoin de réfléchir à d'autres méthodes pour traiter

correctement ce continuum d'orbitales inoccupées se fait donc pressant, et une piste allant dans une telle direction sera étudiée au cours du chapitre suivant, qui sera par ailleurs le dernier de cette thèse.

2- Un exemple de petite molécule : le diazote N_2

Considérons d'abord la petite molécule de diazote N_2 . Elle fait partie des molécules de référence pour les calculs d'énergie d'excitation, en plus de permettre des comparaisons à l'expérience [26, 27]. Elle a fait l'objet de plusieurs études de référence dans le cadre de la LR-TDDFT, notamment dans le premier article implémentant les équations de Casida en 1996 [28]. Elle faisait également partie des molécules étudiées dans des articles qui ont suivi [29–35] et a permis la validation de l'implémentation de la LR-TDDFT dans *BigDFT* [5], lorsque seule l'implémentation de l'approximation de Tamm-Dancoff avait été testée. La distance inter-atomique de 111.5 pm utilisée dans ce dernier article le sera également ici, du moins dans la majeure partie de ce chapitre.

Les résultats présentés ici forment un état de l'art des calculs de LR-TDDFT dans le formalisme d'ondelettes de *BigDFT*, permis d'une part par ce qui a été modifié au sein du code au cours de cette thèse. Ces modifications permettent de mener des calculs de LR-TDDFT de manière complète (et plus seulement en appliquant l'approximation de Tamm-Dancoff), en prenant en compte la polarisation de spin (seuls les calculs "spin-moyennés" étaient précédemment possibles). Ces spectres seront donc comparés avec ceux donnés par le code *NWChem*, utilisant des bases localisées gaussiennes.

Une dernière modification dans *BigDFT* a également été d'une grande aide : il s'agit de la possibilité de reprendre une recherche d'orbitales inoccupées à partir d'un point de sauvegarde précédent. En effet, avec la méthode implémentée actuellement, l'algorithme ne converge pas lorsque n_{virt} est trop grand, typiquement plus de 100 pour les deux systèmes considérés. En effet, les fonctions d'onde et énergies calculées dès les premières itérations sont bruitées, sans aucun sens physique, empêchant ainsi une convergence rapide. Leur recherche petit à petit est maintenant possible, en augmentant le nombre d'orbitales inoccupées à calculer lorsque le calcul est relancé. Cette recherche se fait également parmi un nombre d'orbitales $n_{tot} > n_{virt}$ pour permettre une meilleure convergence de l'algorithme. Relancer plusieurs fois la recherche d'orbitales virtuelles en augmentant à chaque fois n_{virt} et n_{tot} permet de diminuer le nombre d'itérations de l'algorithme et donc de diminuer le temps de calcul. On peut par exemple commencer par déterminer les 8 orbitales inoccupées les plus basses en énergie parmi un ensemble

de 16, puis relancer le calcul pour calculer 16 orbitales parmi 24, et ainsi de suite jusqu'à ce que la valeur de n_{virt} désirée soit atteinte. Une autre manière d'accélérer les calculs est de relâcher les contraintes de convergence lors des premiers redémarrages, et d'être plus contraignant seulement lors du dernier calcul, c'est-à-dire celui avec le plus grand nombre d'orbitales inoccupées (rajoutons que les orbitales les plus basses en énergie ont continué à converger lors des précédents redémarrages, ce qui permet aussi de gagner du temps de calcul).

En pratique, on a donc commencé, pour différentes extensions de la grille de simulation *crmult*, par déterminer un grand nombre d'orbitales inoccupées, et ce n'est qu'ensuite que les équations de Casida ont été construites et résolues, pour différentes valeurs de n_{virt} .

a) Calculs de LR-TDDFT avec *BigDFT* : le tassement du continuum et ses effets sur le spectre

Quelques détails d'implémentation et d'utilisation de *BigDFT* pour la LR-TDDFT viennent d'être présentés, notamment pour calculer, par un calcul de DFT usuel, les fonctions d'onde et énergies associées aux orbitales occupées et inoccupées du système. Pour s'assurer que ce soit bien fait, il est tout d'abord nécessaire de vérifier que la grille de simulation *crmult* ne modifie pas les énergies et fonctions d'onde déterminées. Il faudrait également faire varier le pas de grille *hgrid*, mais, comme dit plus haut, il est suffisamment faible pour que son influence soit négligeable.

Un deuxième paramètre est important, mais il concerne cette fois-ci la construction des équations de la LR-TDDFT : c'est le nombre d'orbitales virtuelles (ou inoccupées) utilisées n_{virt} . Pour une extension de grille donnée, plus n_{virt} est grand et plus des orbitales virtuelles de haute énergie sont calculées. Le nombre de ces orbitales inoccupées devrait être infini, mais il est en pratique discret, du fait de la discrétisation de l'espace en une grille. Lors des calculs de LR-TDDFT, il faudrait donc en utiliser le plus possible ; on est cependant obligé de limiter n_{virt} pour des raisons de temps de calcul et de mémoire.

i) La densité d'états et le tassement du continuum

La première étape consiste à déterminer la convergence des orbitales du système en fonction de l'extension de la grille de simulation. Elles sont calculées pour différentes valeurs de *crmult* variant de 6 à 20 par pas de 2, ce qui correspond à une extension de la grille variant de 9.7 Å à 30 Å dans la direction de la liaison. On montre ce que cela

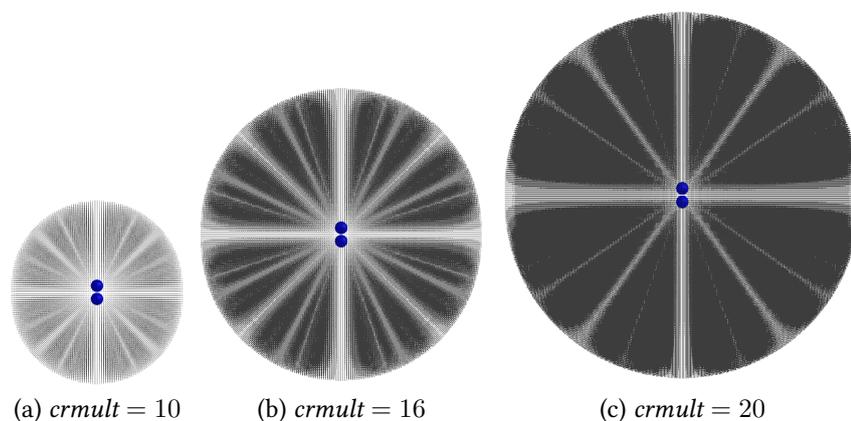


FIGURE II.3: Visualisation de l'extension de la grille autour de la molécule de diazote pour différentes valeurs de $crmult$.

représente pour en figure II.3.

Un certain nombre d'orbitales virtuelles à calculer a été fixé, $n_{virt} = 128$. Leurs énergies sont présentées en figure II.4. Les orbitales occupées sont elles présentées dans le tableau II.2. Elles sont suffisamment stables (à ± 0.01 eV près) par rapport à $crmult$ pour que l'on ne s'y intéresse qu'au moment de la comparaison avec les résultats de *NWChem*, un peu plus loin dans ce chapitre.

Les deux premières orbitales inoccupées sont liées. Leur énergie est négative, et ne varie pas à mesure que l'extension de la grille augmente. La caractéristique majeure est qu'un tassement est observé pour les orbitales du continuum, dont l'énergie est positive : plus l'extension de la grille est grande, plus les premières orbitales virtuelles se tassent aux plus basses énergies. C'est ce qui est appelé le **tassement du continuum** (notre traduction du *continuum collapse* anglais). Ce problème est bien connu pour *BigDFT*, et plus généralement dans le cas de bases systématiques, car augmenter l'extension de la grille permet de trouver des orbitales plus évanescents, qui s'accumulent donc aux petites énergies : la grille finie exerce moins de pression sur les orbitales trouvées à mesure qu'elle s'agrandit. Ainsi, à nombre d'orbitales virtuelles constant, la plage d'énergie sur laquelle on en trouve se réduit au fur et à mesure que n_{virt} augmente. Au-delà d'une certaine extension ($crmult$ entre 14 et 16), il y a même une troisième orbitale qui devient liée, ici visible pour $crmult > 16$ (diamètre de la grille de 24 Å). Son énergie n'est toujours pas stabilisée pour $crmult = 20$ (diamètre de la grille de 30 Å), ce qui signifie qu'il est nécessaire d'encore augmenter l'extension de la grille pour qu'elle soit considérée comme convergée.

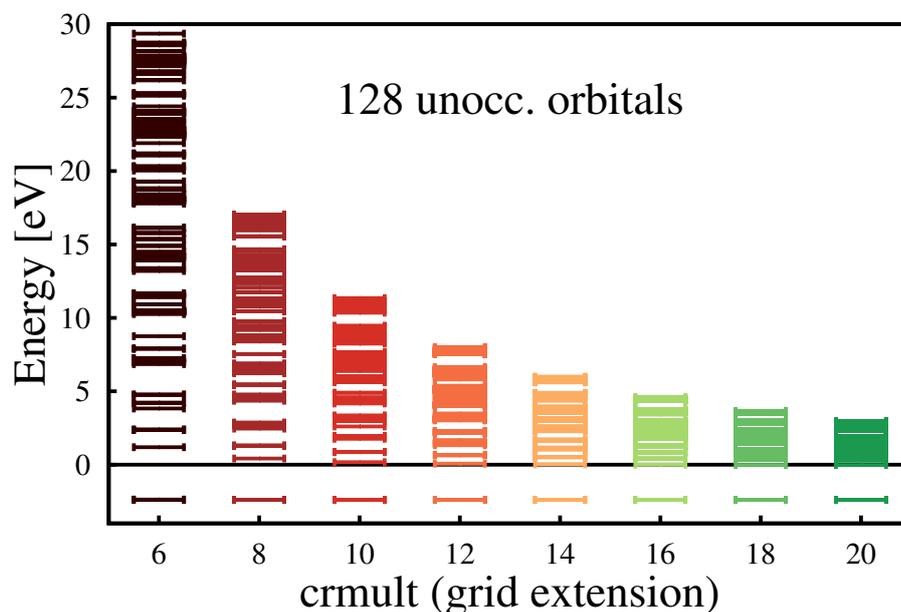


FIGURE II.4: Énergie des 128 premières orbitales inoccupées de N₂ trouvées par *BigDFT* pour différentes extensions de la grille de simulation, avec un pas de grille $h_{grid} = 0.3$ a.u..

ii) Les effets du tassement du continuum sur les spectres d'excitation

Si les orbitales inoccupées se tassent aux plus basses énergies, il faut s'attendre à ce que les spectres d'excitation se tassent également. C'est ce qui est observé en figure II.5.

Pourtant, certaines excitations (pour un type de résolution d'équations de Casida donné, c'est-à-dire en appliquant la TDA ou non) varient peu avec l'extension de la grille. Leur énergie est généralement en-dessous de 10.5 eV (voir la figure II.6 pour mieux visualiser cette partie du spectre). Elles correspondent à des transitions depuis les orbitales occupées (la plus haute est notée HOMO pour *Highest Occupied Molecular Orbital*, les autres orbitales occupées étant comptées par rapport à cette référence HOMO- i ($i \in 1, 2, 3$) vers les orbitales inoccupées liées (au nombre de deux ici; elles sont dégénérées, c'est-à-dire de même énergie, et notées LUMO et LUMO+1 pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* en anglais).

À plus haute énergie, au-dessus de 25 eV, il existe deux autres excitations qui ne varient pas en fonction de l'extension de la grille : elles correspondent à des transitions entre HOMO-4 (l'orbitale occupée de plus basse en énergie trouvée par *BigDFT*) et les deux LUMO.

On remarque cependant clairement l'effet du tassement du continuum d'orbitales inocc-

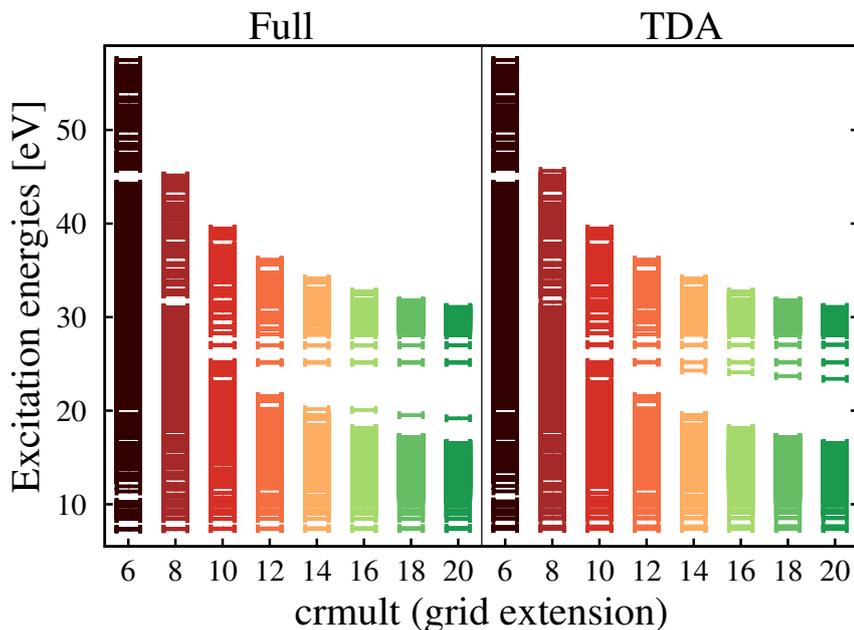


FIGURE II.5: Énergies d'excitation de N_2 trouvées par *BigDFT* en fonction de l'extension de la grille *crmult* (pour un pas de grille $h_{grid} = 0.3$ a.u.). Elles sont obtenues en appliquant la TDA ou non (ce dernier cas est représenté par le mot clé "Full", pour dire que le système de Casida complet, sans cette approximation, est résolu). Dans tous les cas, 128 orbitales virtuelles ont été utilisées.

cupées, puisque l'énergie d'excitation maximale trouvée diminue pour une extension de la grille croissante. Pour les plus grandes extensions de grille (à partir de $crmult = 12$), deux tassements du continuum sont d'ailleurs visibles : un au-dessus de 25 eV, un autre en-dessous. Ceci s'explique par le fait que les orbitales HOMO- i ($i \in 0, 1, 2, 3$) sont groupées en quelques eV (de -13.5 à -10.4 eV), alors que HOMO-4 est à plus basse énergie, 14.6 eV sous HOMO-3. Pour les grandes extensions de grille, cette différence d'énergie (entre les deux orbitales occupées les plus basses) est suffisamment grande devant l'énergie de la dernière orbitale inoccupée considérée pour que deux tassements du continuum soient différenciés. Ceci vient du fait que l'un des termes importants dans la construction des équations de Casida (cf. équation (I.5)) est le terme diagonal, construit par la différence d'énergie $E_v - E_o$ entre chaque couple "orbitale inoccupée - orbitale occupée" considéré, qui devient prépondérant pour les orbitales inoccupées les plus hautes en énergie.

Une différence de quelques dixièmes d'électron-volts sur les énergies d'excitation est attendue suivant que la TDA est appliquée ou non. Cependant, il existe une excitation dont l'énergie varie de près de 5 eV suivant ce choix. Elle est visible sur la figure II.5 pour les extensions de grille n_{virt} les plus grandes. Elle est située aux environs de 20 eV

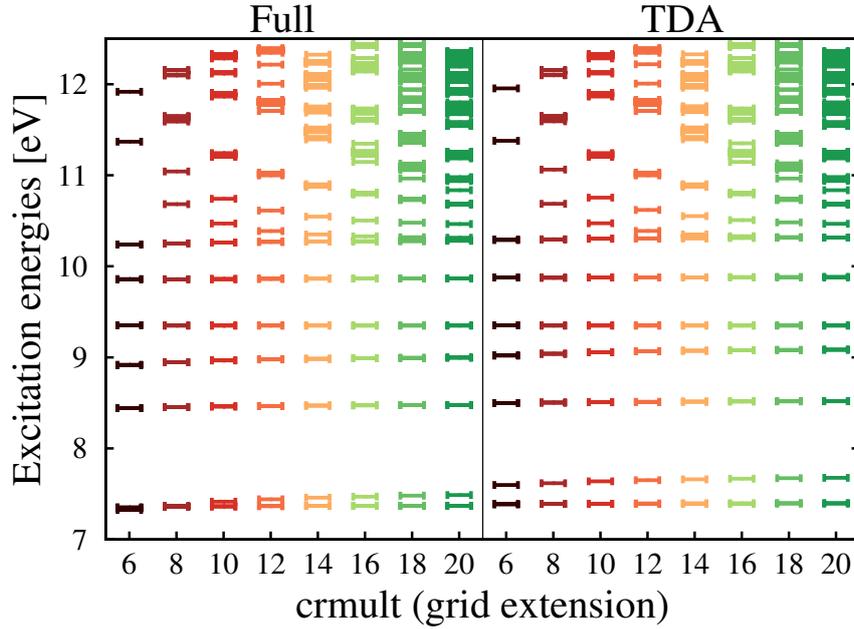


FIGURE II.6: Même figure que II.5, mais l'échelle d'énergie est réduite de manière à n'observer que les excitations de basse énergie.

lors de la résolution des équations complètes de Casida, et aux alentours de 25 eV lors la TDA est appliquée. Sa particularité est qu'elle est la plus brillante : voir la figure II.7). Ceci s'observe en traçant les spectres, c'est-à-dire en associant une force d'oscillateur f_{exc} à chaque excitation de la manière suivante :

$$\text{spectrum}(E) = \sum_{exc} f_{exc} e^{-\frac{(E_{exc}-E)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{II.1})$$

Un spectre est ainsi défini comme la somme sur toutes les excitations de fonctions gaussiennes de largeur σ^2 centrées sur chaque énergie d'excitation E_{exc} et dont la hauteur est donnée par la force d'oscillateur f_{exc} , qui est la plus grande pour cette excitation très variable selon les paramètres de calcul.

Cette excitation brillante varie en fonction de $crmult$: elle est de moins en moins brillante et apparaît à de plus hautes énergies à mesure que l'extension de la grille diminue. La variation en énergie pourrait être un effet du tassement du continuum, mais cela n'expliquerait pas la variation de la force d'oscillateur. Nous allons voir que ce pic, quand il est observé, se situe en fait dans une plage d'énergie où les spectres ne peuvent pas être

2. l'élargissement est fait pour permettre la comparaison directe de spectres à l'expérience, du fait du temps de vie de l'excitation – pour un temps de vie tendant vers l'infini, la largeur du pic est tend vers 0 – et de la résolution des spectromètres ; ici, la valeur de σ est fixée arbitrairement à 0.1 eV.

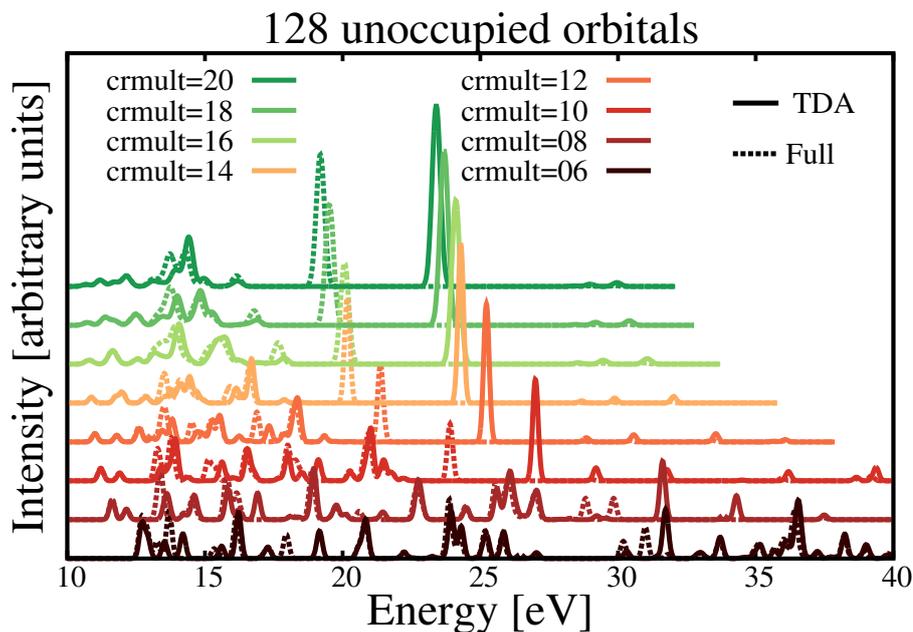


FIGURE II.7: Spectres obtenus en utilisant 128 orbitales virtuelles pour résoudre les équations de Casida (de manière complète en pointillés, avec la TDA en trait plein) pour différentes extensions de la grille de simulation $crmult$ (pour un pas de grille fixe $hgrid = 0.3$ a.u.).

considérés comme convergés.

Avant d'aborder ce point, notons seulement que l'effet du tassement du continuum est évidemment visible sur les spectres, puisqu'un spectre consiste seulement à pondérer chaque excitation par sa force d'oscillateur : le tassement des énergies d'excitation vu en Figure II.5 est donc également observable en figure II.7.

iii) Convergence des spectres en fonction du nombre d'orbitales inoccupées utilisées

Pour mettre en évidence que les variations de l'énergie d'excitation et de la force d'oscillateur associées au pic le plus brillant ne peuvent s'expliquer comme un effet du tassement du continuum, on montre que le même phénomène (énergie de plus en plus grande et force d'oscillateur diminuant pour ce pic particulier) est visible lorsque le nombre d'orbitales inoccupées utilisées est croissant pour un $crmult$ donné (ici $crmult = 10$ en figure II.8).

Plus le nombre d'orbitales inoccupées prises en compte est grand, plus l'énergie d'excitation associée à ce pic brillant est grande et plus la force d'oscillateur qui lui est associée diminue. Rappelons que ce sont toujours les mêmes orbitales inoccupées qui ont été

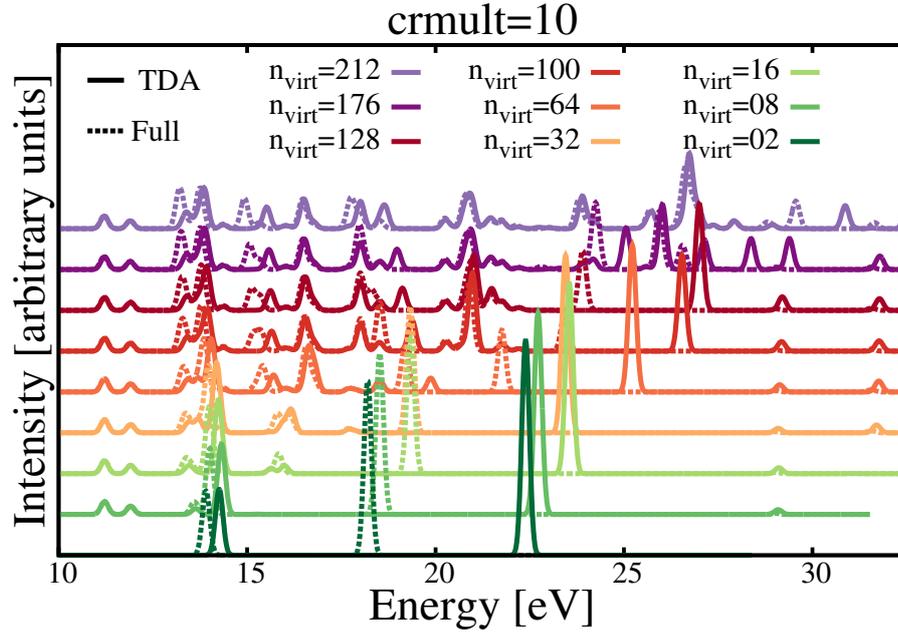


FIGURE II.8: Spectres obtenus en utilisant différents nombres d'orbitales inoccupées (notés n_{virt}) pour résoudre les équations de Casida (de manière complète en pointillés, avec la TDA en trait plein) pour une extension de la grille de simulation fixée à $crmult = 10$ (le pas de grille est toujours $hgrid = 0.3$ a.u.).

utilisées dans les différents calcul : un grand nombre de celles-ci a été déterminé préalablement, et ce n'est qu'ensuite que les équations de Casida sont construites à partir des n_{virt} orbitales inoccupées les plus basses en énergie. Pourtant, utiliser un plus grand n_{virt} à $crmult$ constant a un effet similaire à diminuer $crmult$ pour un n_{virt} fixé. Dans les deux cas, cela signifie que ce pic brillant tend à disparaître lorsque l'énergie de la dernière orbitale considérée est grande.

Cette énergie semble ainsi avoir une grande importance. Une manière de la déceler est de revenir à la figure II.8. Il y est en effet possible de déceler une convergence des spectres : tous ceux utilisant plus de 8 orbitales inoccupées semblent identiques jusqu'à des énergies de 12 eV environ ; de même, les spectres construits à partir d'au moins 16 orbitales virtuelles sont presque identiques jusqu'à des énergies de 15 eV. Des couples $[E_{max}, E_{conv}]$, définissant une énergie limite de convergence des spectres E_{conv} associée à l'énergie E_{max} de la dernière orbitale inoccupée utilisée, peuvent ainsi être constitués.

Mesurer la convergence des spectres avec la densité d'excitation

On se propose de recenser ces couples $[E_{max}, E_{conv}]$ pour différents $crmult$ et n_{virt} . La manière la plus précise d'y parvenir n'est pourtant pas en constatant la convergence des spectres, du fait des nombreuses transitions à faible force d'oscillateur et même interdites. Ce que l'on a appelé la densité d'excitation (raccourcie par *DOE* pour *Density Of Excitations* en anglais) a été préférée :

$$DOE(E) = \sum_{exc} e^{-\frac{(E_{exc}-E)^2}{2\sigma^2}} \quad (II.2)$$

C'est une manière parmi d'autres de mettre toutes les excitations sur un pied d'égalité, sans tenir compte de la force d'oscillateur. Elle a principalement été choisie car elle est très proche de la définition du spectre (II.1).

La méthode suivie pour déterminer l'énergie de convergence en fonction de l'énergie maximale a été faite pour plusieurs extensions de grille $crmult$. Pour chaque $crmult$, les densités d'excitation obtenues pour différents n_{virt} utilisés ont été superposées, comme il est présenté en figure II.9. C'est alors qu'on a pu déterminer les couples $[E_{max}, E_{conv}]$ pour différentes extensions de grille.

Pour mesurer précisément les énergies de convergence, il a seulement fallu réduire la valeur de σ dans (II.2) par rapport à celle utilisée pour la figure II.9. Une autre difficulté pour définir cette énergie de convergence vient du fait que certaines excitations varient encore sensiblement en énergie, même si elles sont dans la zone où le spectre semble globalement convergé. Ce point n'a pas été pris en compte lors de la détermination des énergies de convergence puisque cela ne concerne qu'une minorité d'excitations. Cela vient du fait que certaines excitations peuvent grandement varier selon E_{max} , comme il sera vu plus tard.

Une fois les données récoltées, il ne reste plus qu'à représenter E_{conv} en fonction de E_{max} , ce qui est fait en figure II.10.

La lecture de cette figure montre directement que l'énergie de la dernière orbitale inoccupée utilisée E_{max} est directement proportionnelle à l'énergie de convergence du spectre E_{conv} . La relation entre les deux est donnée par $E_{conv} = 1.00 \pm 0.02 E_{max} + 10.50 \pm 0.18$. Une remarque importante est que l'ordonnée à l'origine correspond à l'opposé de l'énergie de la HOMO (celle-ci est située dans la barre d'erreur). La relation $E_{conv} \simeq E_{max} - E_{HOMO}$ est donc vérifiée numériquement, et n'est valable que pour $E_{max} > 0$.

Ce résultat, remarquable, montre qu'il vaut mieux comparer des spectres pour lesquels

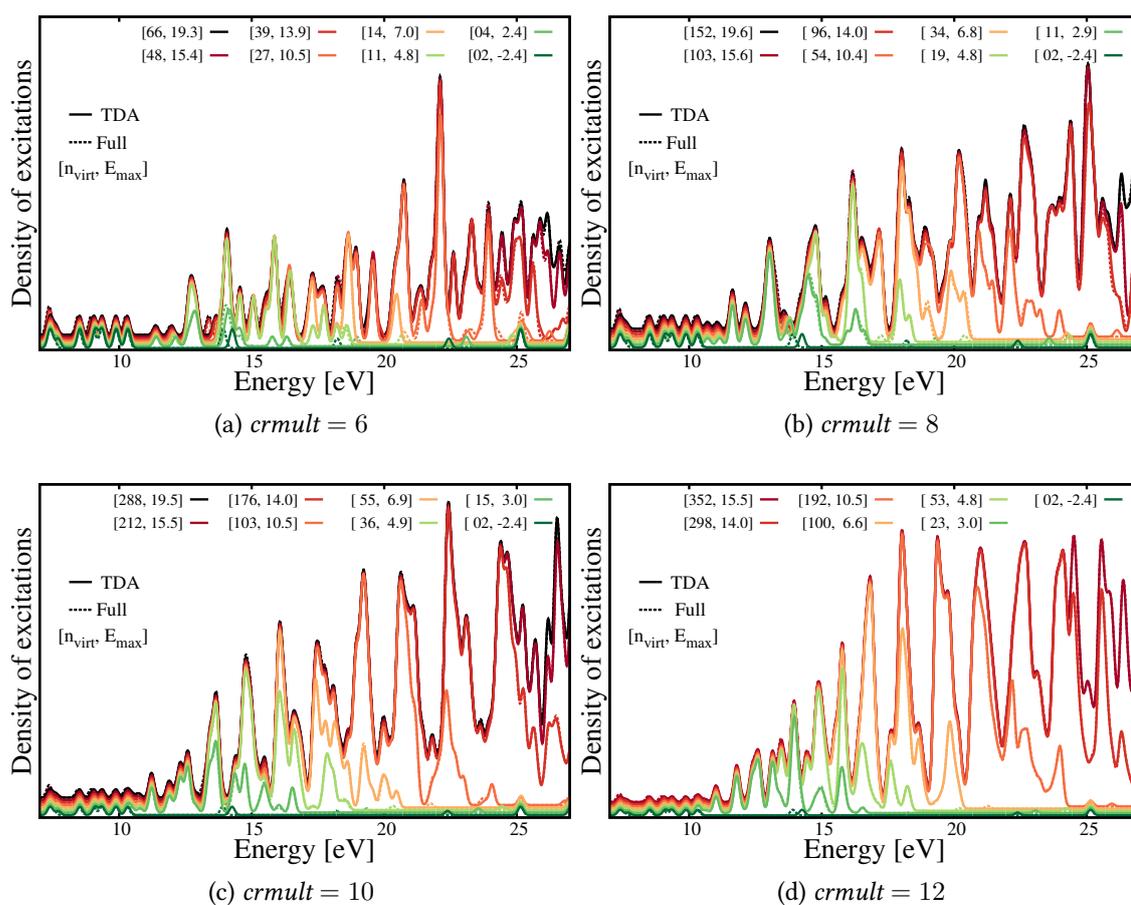


FIGURE II.9: Densité d'excitation pour différentes extensions de grille $crmult$. Pour chacune de ces extensions, différentes valeurs de n_{virt} ont été utilisées, et l'énergie de la dernière orbitale utilisée E_{max} est donnée avec n_{virt} . Il est alors possible de lire l'énergie de convergence des spectres.

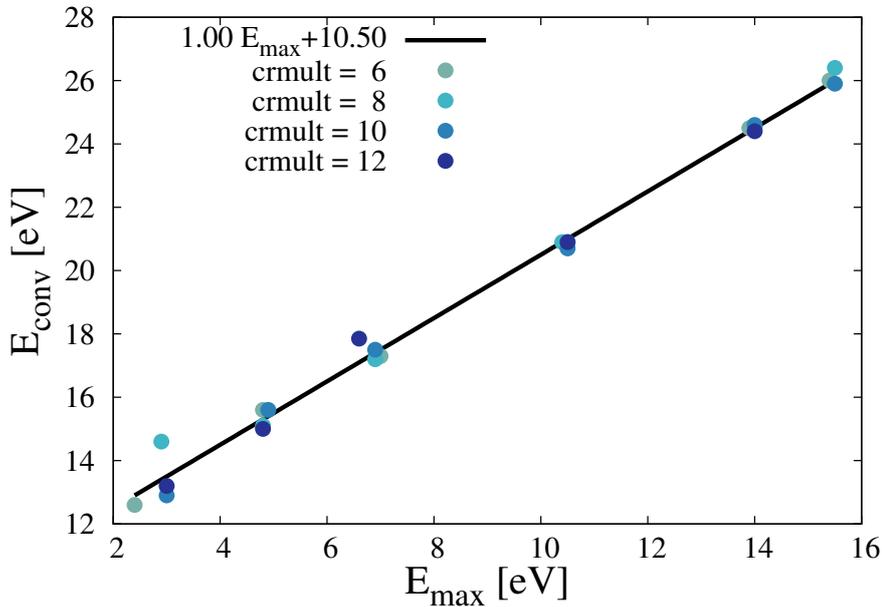


FIGURE II.10: Énergie de convergence des spectres de N_2 en fonction de l'énergie de la dernière orbitale inoccupée utilisée pour différentes extensions de grille crmult . La droite représente une courbe d'ajustement affine dont les paramètres sont donnés en légende.

E_{\max} est fixée (plutôt que n_{virt}). Surtout, **cela montre que le continuum d'orbitales inoccupées est décrit de la même manière pour toutes les extensions de grille considérées, ce qui laisse à penser que cette description est très bonne**, même pour la plus petite extension de grille utilisée ici. Enfin, ceci nous permet enfin de conclure sur le pic brillant dont il a été question plus haut : il n'est en fait présent que dans la zone non-convergée des spectres, il n'a donc pas de signification physique.

Avec cet acquis, qui permet de justifier qu'un spectre est globalement convergé en-dessous d'une certaine énergie, l'étude de la convergence des spectres en fonction de l'extension de la grille de simulation crmult est facilitée.

iv) Convergence des spectres en fonction de l'extension de la grille de simulation

Pour un calcul DFT typique avec *BigDFT*, il faut principalement s'assurer de la convergence des orbitales occupées par rapport à l'extension de la grille. C'est ce qui a très succinctement été fait plus haut, lorsqu'il a été question du tassement du continuum. De la même manière, pour déterminer un spectre de référence, il faut principalement étudier la convergence des spectres en fonction de ce paramètre. Ceci est d'autant plus facilité

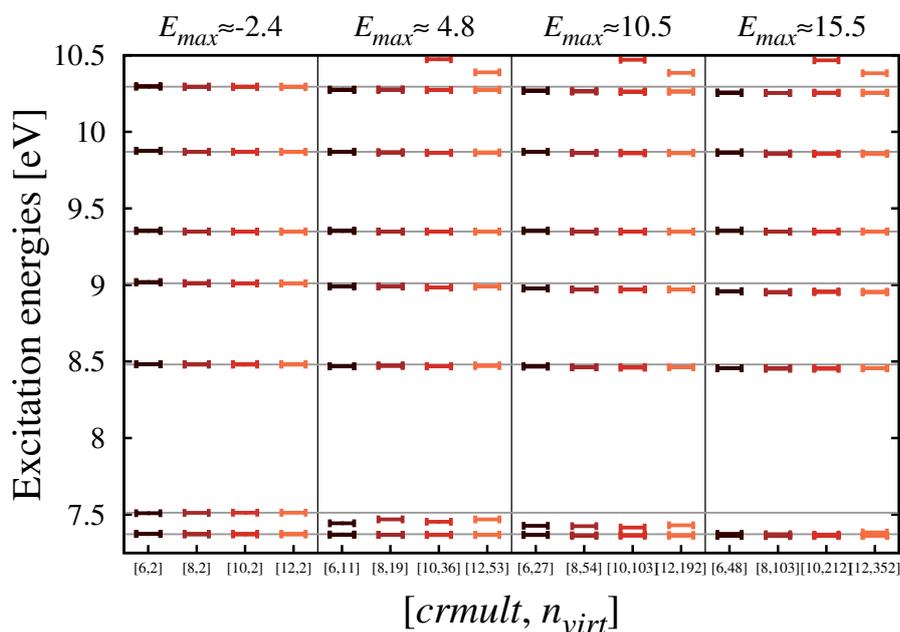


FIGURE II.11: Énergies d'excitation de N₂ calculées par *BigDFT* pour quatre $crmult$ et quatre E_{max} différents en résolvant les équations complètes de la LR-TDDFT. Les lignes horizontales grises correspondent aux énergies d'excitation trouvées lors du calcul ayant pour paramètres $[crmult, n_{virt}] = [12, 2]$.

par ce qui vient d'être appris. En effet, l'influence du nombre d'orbitales virtuelles est maintenant bien comprise, et il faut plutôt comparer les spectres obtenus lorsque l'énergie de la dernière orbitale inoccupée utilisée E_{max} est identique.

Convergence des énergies d'excitation les plus basses

Une telle comparaison est présentée en figure II.11, où les énergies d'excitation les plus basses pour quatre extensions de grille différentes et quatre énergies maximales différentes. Les valeurs de E_{max} sont indicatives, il peut y avoir des variations de ± 0.1 eV : il n'y a pas suffisamment d'orbitales libres pour permettre des comparaisons plus précises. Globalement, à E_{max} fixée, les énergies d'excitation les plus basses sont les mêmes quelle que soit l'extension de la grille. Ceci conforte une fois de plus l'idée que ce n'est pas n_{virt} mais E_{max} qui est le paramètre important pour juger jusqu'où un spectre peut-être considéré comme convergé. Cette constance des énergies d'excitation à E_{max} fixée est d'autant plus remarquable que le nombre d'orbitales inoccupées utilisées varie grandement selon $crmult$, du fait du tassement du continuum : les variations d'énergie de certaines excitations ne sont donc pas dues à la taille de la matrice à résoudre, mais bien un effet physique, montrant qu'il y a besoin d'inclure les orbitales du continuum de haute éner-

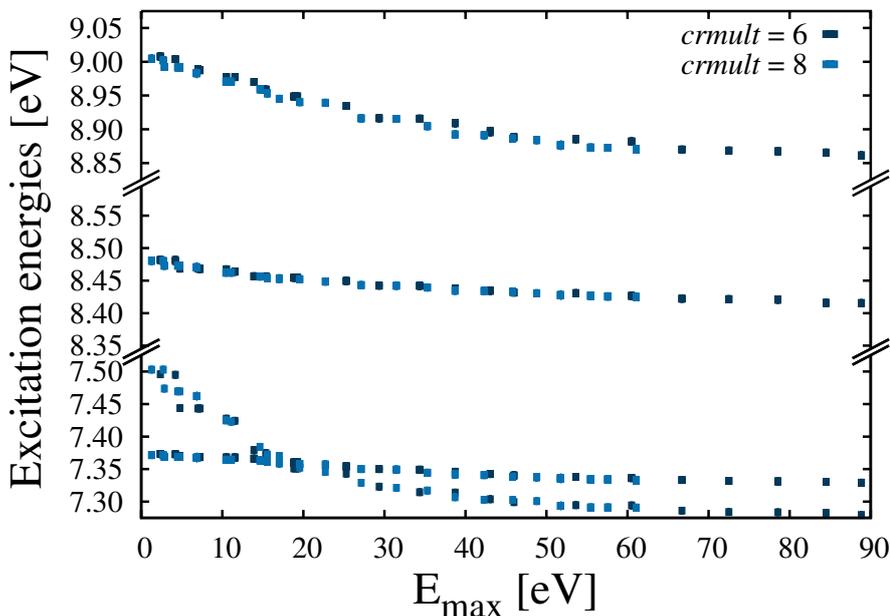


FIGURE II.12: Convergence des énergies d'excitations à mesure que E_{max} augmente pour deux extensions de grille différentes lors de la résolution complète des équations de la LR-TDDFT.

gie pour obtenir un spectre de référence pour la molécule N_2 . C'est sans doute le point le plus important qu'il faut retenir de cette figure : il faut continuer à augmenter E_{max} pour espérer atteindre une convergence des énergies d'excitation. En particulier, l'ordre des deux premières excitations tend à s'invertir lorsque E_{max} augmente.

Augmenter à nouveau E_{max} : convergence des premières excitations

Pour espérer atteindre une convergence et donner des valeurs de référence pour les premières excitations, il faut donc augmenter E_{max} . Du fait du tassement du continuum, il est plus facile d'augmenter E_{max} de manière significative pour les petites valeurs de $crmult$: c'est donc pour $crmult = 6$ et $crmult = 8$ que l'exploration des plus grandes valeurs de E_{max} a été faite, et les résultats pour quelques excitations sont montrés en figure II.12 dans le cas de la résolution complète des équations de la LR-TDDFT.

Le besoin d'atteindre la convergence des premières excitations est ici particulièrement important et visible. En effet, l'augmentation de E_{max} change l'ordre des deux premières excitations. Pour les plus petites valeurs de E_{max} , c'est une excitation dont la transition dominante va de la HOMO vers la LUMO dégénérée qui est la plus basse énergie. Pour les plus grandes valeurs de E_{max} , c'est l'excitation dont la transition dominante va de

la HOMO-1 dégénérée vers la LUMO dégénérée qui est la plus basse. Ce changement s'opère aux alentours de 20 eV, et est déjà visible pour $crmult \in \{6, 8, 10\}$ lorsque $E_{max} = 19.5$ eV. Pour constater ce croisement des énergies d'excitation, il faut donc prendre en compte le continuum d'orbitales inoccupées jusqu'à de très hautes énergies. Ceci va à l'encontre de la référence [31], où il est dit que l'effet du continuum a une importance mineure sur les énergies d'excitation de plus basse énergie.

Il y a donc besoin de décrire le continuum jusqu'à de hautes énergies, mais l'est-il suffisamment bien décrit pour les plus petites extensions de grille ? La figure II.11 montre en tout cas que jusqu'à 15.5 eV, la même évolution a lieu pour un $crmult$ allant de 6 à 12. Des résultats non montrés ici montreraient la même chose jusqu'à 19.5 eV pour les $crmult$ allant de 6 à 10. Enfin, des évolutions similaires des énergies d'excitation sont observées pour les deux $crmult$ de la figure II.12 jusqu'à $E_{max} = 90$ eV. Le continuum semble suffisamment bien décrit pour la plus petite extension de grille considérée. **Il est donc possible d'estimer une valeur limite pour chacune de ces excitations.**

Il faudrait encore augmenter la valeur de E_{max} pour les plus petites extensions de grille pour encore mieux juger de la convergence des énergies d'excitation. Néanmoins, il est possible d'ajuster une courbe sur les points issus des calculs pour déterminer une énergie limite. Pour cela, il faut connaître la loi de décroissance, ce qui n'est pas le cas. Deux types de décroissance ont néanmoins été envisagés. La première est une loi en inverse de E_{max} et notée $E_{exc,i}$, et l'autre est exponentielle et notée $E_{exc,e}$:

$$\begin{cases} E_{exc,i} = E_{lim} + \frac{E_{0,i}}{E_{max} - E_{1,i}} \\ E_{exc,e} = E_{lim} + E_{0,e}e^{-E_{max}/E_{1,e}} \end{cases} \quad (\text{II.3})$$

L'ajustement des différents paramètres a été fait à partir des valeurs d'énergie d'excitation obtenues pour $crmult = 6$ et différentes valeurs de E_{max} dans le cas de la résolution complète des équations de la LR-TDDFT. Le résultat des différents ajustements est répertorié dans le tableau II.1, où sont également reportées les énergies d'excitation pour quelques valeurs de E_{max} .

Les deux types d'ajustement donnent des valeurs d'énergie limite E_{lim} différentes, mais en accord relativement proche, à moins de 0.05 eV, sauf pour la quatrième excitation. Il est donc possible de déterminer des énergies d'excitation de référence qui tendent vers "l'exactitude chimique" de 0.05 eV [32]. Malheureusement, elles ne peuvent être déduites qu'en utilisant un grand nombre d'orbitales inoccupées, et donc limitant en temps de calcul. Si la plupart des énergies d'excitation varient de moins de 0.1 eV entre les plus

TABLEAU II.1: Énergies des premières transitions trouvées en résolvant les équations complètes de la LR-TDDFT pour une extension de grille $crmult = 6$ pour différents E_{max} . La valeur de E_{lim} pour chacune de ces excitations et pour les deux types d'ajustements étudiés (cf. équation (II.3)) est reportée.

Excitation	E_{max} [eV]						E_{lim} [eV]	
	2.36	15.36	25.29	43.06	60.50	88.84	expon.	inverse
Transition dominante								
HOMO-1/2 \rightarrow LUMO(+1)	7.37	7.36	7.35	7.34	7.34	7.33	7.32	7.29
HOMO \rightarrow LUMO(+1)	7.50	7.37	7.34	7.30	7.29	7.28	7.28	7.24
HOMO-1/2 \rightarrow LUMO(+1)	8.48	8.46	8.45	8.43	8.43	8.42	8.41	8.38
HOMO \rightarrow LUMO(+1)	9.00	8.98	8.93	8.90	8.88	8.86	8.85	8.78
HOMO-1/2 \rightarrow LUMO(+1)	9.35	9.35	9.35	9.35	9.35	9.35	9.35	9.35
HOMO-1/2 \rightarrow LUMO(+1)	9.88	9.87	9.86	9.85	9.85	9.84	9.83	9.81
HOMO-3 \rightarrow LUMO(+1)	10.29	10.27	10.24	10.23	10.22	10.21	10.20	10.18

petites valeurs de E_{max} , il existe une excitation dont l'énergie varie de plus de 0.2 eV. Il s'avère que cela peut être d'une importance cruciale, puisque, dans le cas présent, l'ordre des deux premières excitations peut être mal prédit si la valeur de E_{max} est insuffisante. Il faut également pointer le fait que ces énergies ont été trouvées en utilisant un pseudo-potentiel et pas un potentiel "tout électron". Pour les considérer comme des valeurs de référence pour N_2 avec un potentiel LDA, il faudrait montrer que l'utilisation d'un pseudo-potentiel n'a pas une grande importance sur les résultats, et aucune manière concluante de la faire n'a pu être envisagée à ce jour.

Convergence des spectres à plus haute énergie

Ces excitations à basse énergie ont des forces d'oscillateur très basses dans ce cas-ci, et ne sont donc pas visibles sur les spectres calculés pour N_2 . **Quel est donc l'effet de l'augmentation de E_{max} sur les spectres ?** Pour répondre à cette question, les spectres correspondant à différentes énergies E_{max} sont présentés en figure II.13.

Pour chaque valeur de E_{max} , des spectres calculés à différents $crmult$ sont comparés. Une zone grisée correspondant à la zone non-convergée du spectre est représentée, la limite entre les deux zones étant donnée par E_{conv} , suivant la formule $E_{conv} = E_{max} - E_{HOMO}$ vue précédemment, avec ici $E_{HOMO} = -10.40$.

Un premier constat est que les parties dites convergées par rapport à un changement de n_{virt} pour un $crmult$ fixé le sont globalement. Rappelons toutefois qu'il peut exister quelques légères variations pour certains pics dans la zone jugée convergée, mais une convergence est bien atteinte pour les grands n_{virt} : quelques excitations varient grandement selon E_{max} , même pour des transitions vers des orbitales d'énergie positive. Il

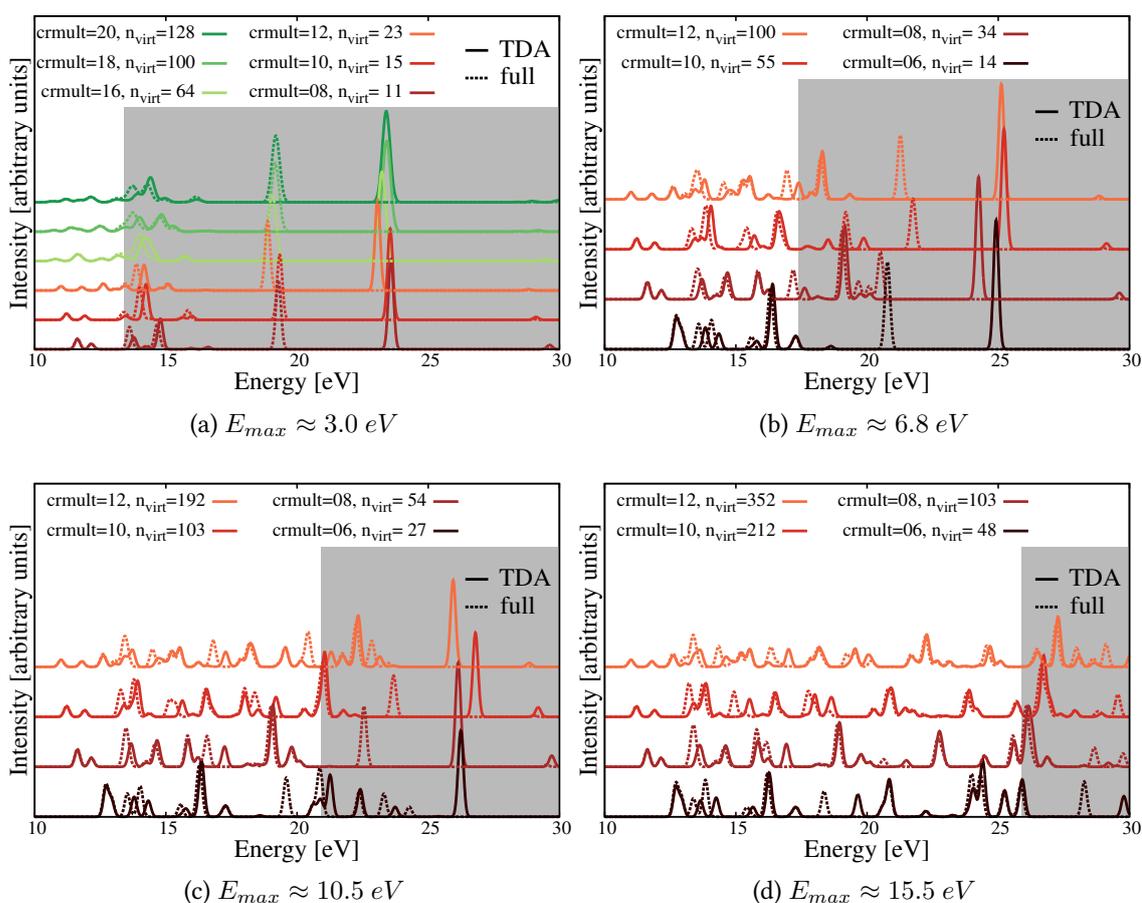


FIGURE II.13: Spectres de N₂ lorsque $crmult$ varie pour différentes valeurs de E_{max} . Les parties grisées correspondent aux zones où le spectre ne peut pas être considéré comme convergé, suivant la formule $E_{conv} = E_{max} - E_{HOMO}$.

est néanmoins important de remarquer que, même malgré les grandes différences de n_{virt} pour un $crmult$ donné – et donc les différences de taille de matrice à résoudre – les forces d’oscillateur ne sont pas grandement modifiées, alors qu’elles sont très sensibles à de petites variations des éléments non-diagonaux d’après [35]. Ainsi, il est tout à fait possible de comparer les spectres obtenus avec $E_{max} \approx 3.0$ eV pour différents $crmult$ (il a été possible d’obtenir des spectres jusqu’à $crmult = 20$). La plage d’énergie où les spectres peuvent être comparés est faible, mais existe-t-il une convergence à mesure que $crmult$ augmente ? La réponse est non : à la fois le nombre de pics, leur énergie et leur force d’oscillateur varie d’une manière substantielle en fonction de $crmult$. La convergence des spectres par rapport à ce paramètre n’est donc pas atteinte dans cette plage d’énergie, et cela même pour une extension de grille de 30 Å, dans le cas où $crmult = 20$. Pour une petite molécule comme celle-ci, il semble donc très difficile de justifier qu’un des spectres présentés doit être considéré comme une référence, même sur une plage d’énergie arbitrairement réduite.

Le spectre à ces basses énergies (quand $E_{conv} < 13$ eV) est sans doute sensible au fait que les orbitales de Rydberg ne sont pas liées en LDA. Elles sont en effet très sensibles au tassement du continuum, à tel point qu’une troisième orbitale devient liée pour les plus grandes extension de grille. Un autre potentiel que le potentiel LDA est à considérer pour mieux traiter ces orbitales-là, et donc les excitations qui y sont associées.

Il n’est néanmoins pas possible de déceler une convergence des spectres par rapport à $crmult$ à de plus hautes énergies : c’est là tout le problème de la discrétisation d’un continuum d’orbitales, pour lequel un contournement sera exploré dans le dernier chapitre de cette thèse.

Conclusions sur les spectres de N₂ déterminés par *BigDFT*

La conclusion de l’étude de la molécule de diazote avec *BigDFT* peut donc sembler décevante en regard de la détermination d’un spectre considéré comme la référence pour le potentiel LDA. Il est pourtant possible d’arriver à certaines conclusions en distinguant d’une part les excitations concernant des transitions vers des orbitales liées et d’autre part celles concernant des transitions vers des orbitales du continuum. Pour les premières, il a été montré que l’augmentation de l’extension de la grille $crmult$ n’a pas d’effet sur la valeur des énergies d’excitation, du moment que l’énergie de la dernière orbitale inoccupée considérée E_{max} est la même. Il faut alors se concentrer sur la convergence suivant l’augmentation de E_{max} . La rapidité de cette convergence ainsi que l’amplitude de la variation de l’énergie d’excitation dépendent de l’excitation considé-

rée. Il a toutefois été possible de déterminer précisément une énergie limite pour chaque excitation, après ajustement de deux lois de décroissance différente. Cette convergence se manifeste de la même manière pour une plus grande grille de simulation, ce qui tend à montrer que la qualité des orbitales de plus haute énergie est suffisante pour la plus petite grille de simulation étudiée. Pour ces excitations, une valeur de référence peut donc être donnée de manière précise, mais il faut pour cela utiliser des orbitales du continuum de très haute énergie. Pour la deuxième catégorie d'excitations, il n'y a plus de convergence par rapport à $crmult$ pour un E_{max} fixé. C'est un des effets du tassement du continuum. L'autre effet est que certaines orbitales de Rydberg – qui ne sont pas liées avec un potentiel LDA, et se retrouvent ainsi artificiellement mélangées au continuum – ont une énergie très dépendante de $crmult$, de telle sorte qu'une d'entre elles devient liée lorsque la grille est suffisamment grande. Par contre, augmenter E_{max} pour un $crmult$ donné montre une très bonne convergence des spectres. Il est ainsi possible de définir une énergie de convergence des spectres E_{conv} telle que $E_{conv} = E_{max} - E_{HOMO}$ pour $E_{max} > 0$. Une gamme d'énergie où les spectres peuvent être considérés comme convergés par rapport à n_{virt} ou E_{max} est donc clairement définie, même s'il existe certaines excitations dans cette gamme qui varient encore un peu avant de se stabiliser lorsque E_{max} augmente encore. La grande variabilité des spectres suivant l'augmentation de $crmult$ ne permet toutefois pas de déterminer clairement un spectre de référence, même sur une plage d'énergie réduite.

Tout ceci a été obtenu en utilisant *BigDFT* et tend à montrer que l'étude de N₂ en LR-TDDFT est bien plus compliquée que ce que l'on pourrait suspecter au premier abord. Pour la suite de ce chapitre, une comparaison de ces résultats avec ceux de la littérature, assez riche à ce sujet, sera faite. Pour enrichir ces données et être plus exhaustif, des calculs avec *NWChem* – qui utilise des bases localisées gaussiennes – ont également été entrepris et seront principalement étudiés.

b) Comparaison avec la littérature et les résultats obtenus avec *NWChem*

Malgré la base systématique de *BigDFT*, il n'a pas été possible de définir un spectre de référence pour N₂ parmi tous les calculs menés, sauf pour les énergies d'excitation les plus basses : changer l'extension de la grille de simulation et le nombre d'orbitales du continuum prises en compte fait énormément varier les énergies d'excitation et les forces d'oscillateur qui leur sont associées. L'ordre de certaines excitations s'en trouve même parfois changé. De nombreux calculs de LR-TDDFT pour N₂ ont été rapportés, dont une

partie au niveau LDA [28–32]. Tous ces résultats (sauf ceux de la référence [31]) utilisent un formalisme à bases localisées avec des fonctions gaussiennes. Des calculs avec le code *NWChem* – utilisant ce même formalisme – ont également été menés. Les résultats obtenus avec ce code seront tout d’abord étudiés en comparaison de ceux obtenus avec *BigDFT*. Dans un premier temps, la même distance interatomique $R_{NN} = 111.5$ pm a été utilisée.

i) Convergence de la DOS en fonction de la base

Le paramètre important à spécifier avant un calcul en base gaussienne est le choix de la base, et même plutôt un ensemble de bases. Pour cette étude, les mêmes bases que celles de la référence [5] ont été utilisées, à savoir CC-PVXZ et aug-CC-PVXZ. Les bases d-aug-CC-PVXZ (toutes avec $X \in \{d, t, q, 5, 6\}$) ont également été utilisées. Une convergence est attendue avec l’ajout de couches supplémentaires (d, f, g, ...), notées par la valeur de X pour chaque famille de base : d pour double signifiant l’utilisation des couches s, p et d, et ainsi de suite pour t (triple), q (quadruple), 5 (quintuple) et 6 (sextuple), signifiant respectivement l’utilisation supplémentaire des couches f, g, h et i. L’utilisation des bases augmentées et doublement augmentées (préfixes "aug" et "d-aug") dénote l’ajout d’une ou deux fonctions diffuses par couche électronique. Une convergence est également attendue à mesure que la base est plus augmentée.

Pour commencer, les orbitales obtenues avec *NWChem* en utilisant les quinze bases dont il vient d’être question sont comparées à celles obtenues avec *BigDFT* pour différentes extensions de grille.

Orbitales liées

Les deux codes donnent des résultats comparables pour les orbitales liées, comme le prouvent les valeurs rapportées dans le tableau II.2.

Les deux orbitales HOMO-1 et HOMO-2 étant dégénérées, elles ont été regroupées dans la même colonne du tableau, notée HOMO-1/2. Il a été fait de même pour les orbitales dégénérées LUMO et LUMO+1 dans la colonne LUMO(+1). Pour toutes ces orbitales liées, les énergies obtenues avec *BigDFT* sont très proches quelle que soit la valeur de *crmult* (déviations de ± 0.01 eV au maximum). C’est d’ailleurs un des avantages des bases systématiques : une fois l’extension de la grille suffisamment grande, la convergence est assurée (au moins pour les orbitales liées). Une troisième orbitale inoccupée liée est trouvée lorsque l’extension de la grille est suffisamment grande, pour un *crmult* de 16. Ceci est

TABLEAU II.2: Énergies des orbitales liées (en eV) donnés par *BigDFT* et *NWChem* pour différents paramètres de calculs (extension de grille *crmult* pour *BigDFT*, choix de la base pour *NWChem*) pour la molécule de diazote N₂. Pour rendre compte du fait que les orbitales HOMO-1 et HOMO-2 sont dégénérées (respectivement LUMO et LUMO+1), leurs énergies sont présentées dans une même colonne notée HOMO-1/2 (resp. LUMO(+1))

		LUMO(+1)	HOMO	HOMO-1/2	HOMO-3	HOMO-4
		1 π_g	3 σ_g	1 π_u	2 σ_u	2 σ_g
<i>BigDFT</i> <i>crmult</i>	6	-2.39	-10.39	-11.74	-13.54	-28.09
	8	-2.39	-10.40	-11.74	-13.54	-28.10
	10	-2.39	-10.40	-11.74	-13.54	-28.10
	12	-2.39	-10.40	-11.74	-13.54	-28.10
<i>NWChem</i> CC-PVXZ	D	-1.87	-9.82	-11.34	-13.11	-27.74
	T	-2.23	-10.23	-11.63	-13.42	-27.89
	Q	-2.32	-10.32	-11.69	-13.49	-27.93
	5	-2.38	-10.36	-11.73	-13.52	-27.96
	6	-2.40	-10.38	-11.75	-13.54	-27.98
<i>NWChem</i> aug-CC-PVXZ	D	-2.39	-10.36	-11.74	-13.57	-28.15
	T	-2.42	-10.40	-11.76	-13.57	-28.03
	Q	-2.41	-10.40	-11.76	-13.56	-28.00
	5	-2.41	-10.40	-11.76	-13.55	-27.99
	6	-2.41	-10.40	-11.76	-13.55	-27.99
<i>NWChem</i> d-aug-CC-PVXZ	D	-2.39	-10.37	-11.74	-13.57	-28.15
	T	-2.41	-10.40	-11.76	-13.57	-28.03
	Q	-2.41	-10.40	-11.76	-13.56	-28.00
	5	-2.41	-10.40	-11.76	-13.55	-27.99
	6	-2.41	-10.40	-11.76	-13.55	-27.99

dû à la forte délocalisation de cette orbitale, qui n'est pas bien représentée lorsque le domaine de simulation n'est pas assez étendu. Des calculs ont montré qu'une extension de grille $crmult = 20$ (c'est-à-dire un domaine de simulation de 30 Å de diamètre autour de N₂) ne permettait pas de considérer cette troisième orbitale inoccupée liée comme convergée par rapport à *crmult*.

Ces énergies sont à comparer à celles obtenues avec *NWChem*. Pour les deux types de bases, une convergence des énergies est observée lorsque plus de couches sont ajoutées. Il semble néanmoins que l'augmentation ne soit pas superflue, puisque aug-CC-PVDZ donne des résultats déjà comparables à ceux venant de CC-PV5Z. Ce n'est d'ailleurs qu'à partir de la base aug-CC-PV5Z que les énergies sont aussi bien convergées que celles déterminées par *BigDFT*. Elles en sont d'ailleurs très proches. La différence la plus importante entre les deux codes est de l'ordre de 0.1 eV pour l'orbitale HOMO-4. Ceci

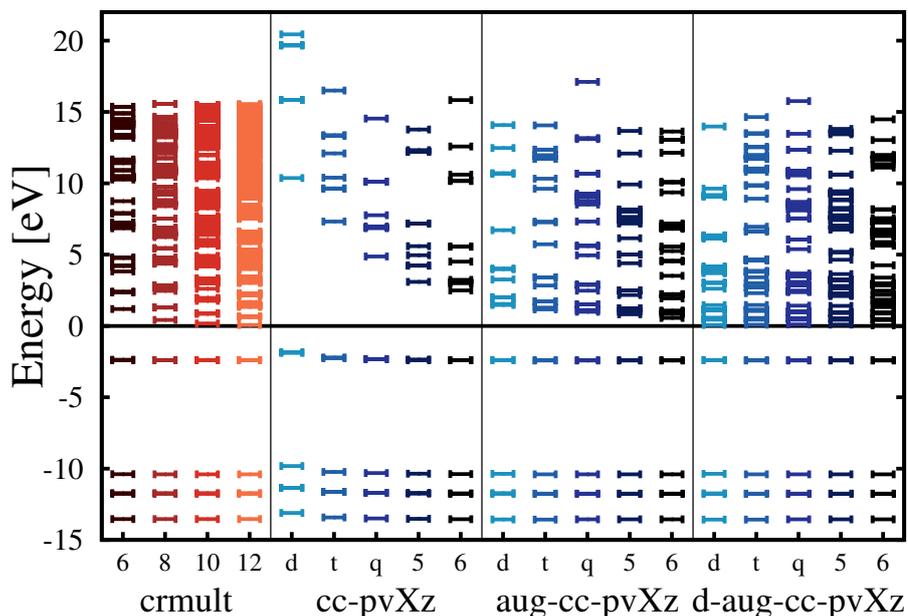


FIGURE II.14: Quelques orbitales obtenues avec *NWChem* pour les différentes bases CC-PVXZ, aug-CC-PVXZ et d-aug-CC-PVXZ (avec $X \in \{d, t, q, 5, 6\}$) comparées à celles obtenues avec *BigDFT* pour différentes combinaisons d'extension de grille *crmult* mais une énergie de la dernière orbitale inoccupée de $E_{max} = 15.5$ eV. Les énergies atteintes par *NWChem* sont plus grandes que celles présentées, qui sont celles sorties par défaut.

est sans doute due à l'utilisation de pseudo-potentiels dans *BigDFT*, alors que *NWChem* est un code tout électron. Il faut enfin remarquer que l'utilisation de bases doublement augmentées ne change rien à la détermination des orbitales liées. En particulier, cela ne permet pas de retrouver la troisième orbitale inoccupée liée trouvée par *BigDFT* pour les plus grandes extensions de la grille de simulation, et cela malgré un ajout important d'orbitales diffuses.

Orbitales du continuum

La situation montrée en Figure II.14 pour les orbitales du continuum est par contre plus difficile à juger.

Une première remarque est que les orbitales inoccupées obtenues avec *NWChem* sont généralement moins denses que celles de *BigDFT*, dans le sens où il y en a moins sur une même plage d'énergie donnée et qu'elles atteignent de hautes énergies. C'est là une des forces des bases gaussiennes : obtenir des résultats de qualité comparable avec peu d'états. Avec *BigDFT*, il faut 48 orbitales pour la plus petite extension de grille considé-

rée – $crmult = 6$ – pour atteindre des énergies d’orbitales inoccupées de 15.5 eV, et 352 orbitales pour $crmult = 12$. Pour comparaison, il n’y a que respectivement 3, 9, 12, 13 et 14 orbitales inoccupées sur cette plage d’énergie pour les bases CC-PVXZ (pour X allant de D à 6) et respectivement 14, 21, 25, 25 et 30 pour les bases augmentées, sur cette même plage d’énergie. Une deuxième remarque est que l’utilisation de bases augmentées permet de trouver des orbitales inoccupées non-liées à de plus basses énergies comparativement aux bases non-augmentées, à des énergies comparables à celles de *BigDFT*. Avec les bases doublement augmentées, il y a même une relative stabilisation de certaines orbitales en-dessous de 5 eV, dans le sens où elles semblent peu touchées par le passage de double à sextuple zeta. Il faut aussi noter que la troisième orbitale inoccupée liée trouvée par *BigDFT* pour les plus grands $crmult$ ne l’est pas avec ces bases. Enfin, il semble que l’on observe un tassement du continuum aussi avec *NWChem*. La convergence de ces orbitales en fonction de la base pour *NWChem* n’est pas plus visible que celle par rapport à l’extension de la grille pour *BigDFT* (pour les orbitales inoccupées). Une troisième augmentation changerait sans doute grandement ce qui a été présenté ici, en augmentant encore la densité d’orbitales à basse énergie. Concernant les orbitales liées, ce qui vient d’être présenté à la suite du Tableau II.2 est évidemment retrouvé, à savoir que la convergence des énergies de ces orbitales est meilleure avec l’augmentation que sans, que la double augmentation n’apporte pas de changements par rapport à une simple augmentation, et que la base aug-CC-PVDZ donne déjà des résultats très satisfaisants.

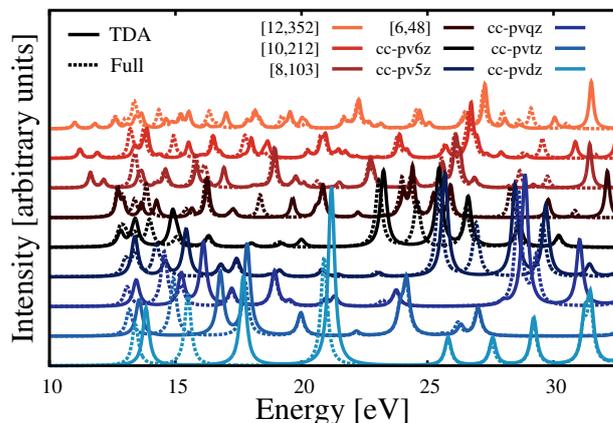
Comme pour *BigDFT*, la convergence des orbitales liées est donc facilement vérifiée, mais l’influence de la base reste grande sur les orbitales du continuum.

Qu’en est-il pour les spectres ?

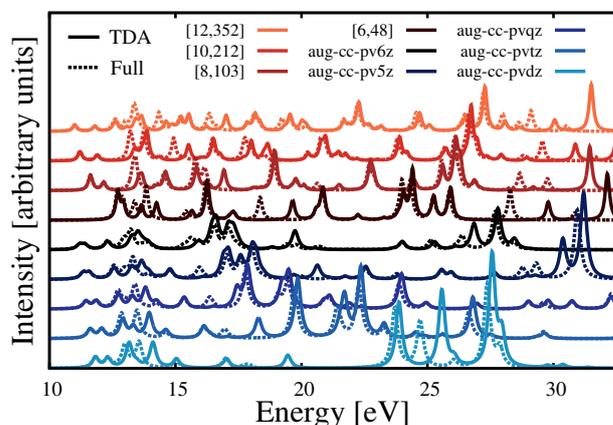
ii) Convergence des spectres en fonction de la base

Les spectres obtenus en utilisant les différentes bases gaussiennes ont été calculés et sont présentés en Figure II.15 comparativement à quelques spectres obtenus avec *BigDFT*.

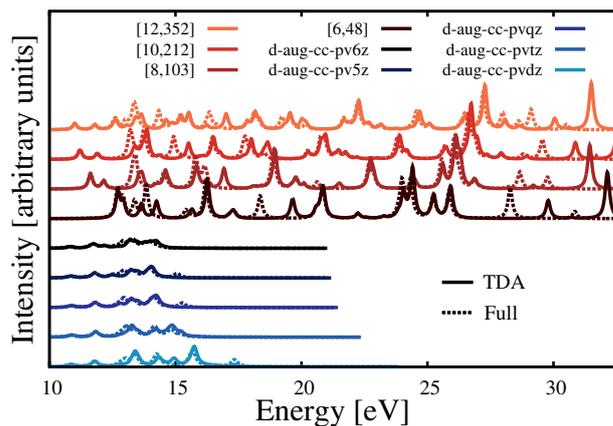
Tout comme les spectres de *BigDFT* varient beaucoup suivant l’extension de la grille, ceux obtenus avec *NWChem* sont très variables suivant la base gaussienne choisie. Il s’avère que c’est principalement l’utilisation de bases plus ou moins augmentées qui fait varier les spectres, plutôt que l’augmentation du nombre de couches électroniques incluses. Les spectres avec la base doublement augmentée sont par ailleurs ceux qui restent les plus semblables à basse énergie. Ceci n’est pas étonnant au vu des densité d’états présentées en figure II.14. Mais est-il possible de parler d’une convergence ? En effet, pas-



(a) CC-PVXZ



(b) aug-CC-PVXZ



(c) d-aug-CC-PVXZ

FIGURE II.15: Spectres obtenus avec *BigDFT* pour $E_{max} = 15.5$ eV et des *crmult* allant de 6 à 12 par pas de deux, comparés à ceux obtenus avec *NWChem* en utilisant les bases a) CC-PVXZ b) aug-CC-PVXZ c) d-aug-CC-PVXZ avec $X \in \{d, t, q, 5, 6\}$. Les spectres obtenus en utilisant la TDA sont en trait plein, et en pointillés sinon.

ser d'une simple à une double augmentation a apporté de grandes modifications, qu'en serait-il avec une triple augmentation ? Y-aurait-il d'ailleurs un intérêt à répondre à cette question ? C'est en effet le difficile problème de la discrétisation du continuum qui refait surface, et l'utilisation de bases gaussiennes par rapport au formalisme d'ondelettes de *BigDFT* n'est pas meilleure pour y faire face, en restant dans le cadre théorique utilisé jusqu'à présent. Il faut néanmoins remarquer que les forces d'oscillateur diminuent lorsque plus de fonctions gaussiennes diffuses sont utilisées, ce qui est identique à ce qui est observé pour *BigDFT* lorsque *crmult* augmente (voir II.13). Ceci tend à montrer qu'augmenter le nombre d'orbitales du continuum à basse énergie a tendance à diminuer l'intensité des spectres. Enfin, le pic brillant trouvé avec *BigDFT* pour les petits E_{max} , identifié comme vide de sens physique car il se trouve dans la zone non-convergée des spectres, n'est pas présent dans ceux calculés avec *NWChem*. Il était pourtant identifié dans la figure 4 de la référence [5] en utilisant les mêmes bases qu'ici avec le code *Demon-2k*. Dans un (long) premier temps, nous avons tenté de comprendre pourquoi ce pic variait autant avec *BigDFT* et pourquoi il n'était pas reproductible avec *NWChem*. La compréhension du phénomène avec *BigDFT* a été expliquée plus haut dans ce chapitre. Avec cette explication en tête, il faudrait n'utiliser que quelques orbitales inoccupées basses en énergie de *NWChem* pour construire puis résoudre les équations de LR-TDDFT afin de reproduire ce pic brillant avec *NWChem*. Cette hypothèse a d'ailleurs été vérifiée. Il n'avait pas été possible de déterminer un spectre de référence avec *BigDFT* du fait de la discrétisation jamais suffisante du continuum, ce même problème se produit avec *NWChem*. Comparer les spectres obtenus par les deux codes n'est donc pas chose aisée. Néanmoins, en se concentrant sur les excitations de plus basse énergie, et plus particulièrement celles qui correspondent à des transitions entre orbitales liées, un accord correct entre les deux codes est trouvé. Ces énergies d'excitation sont présentées graphiquement en figure II.16 et leurs valeurs sont également reportées dans le tableau II.3.

En pratique, ce sont ces énergies d'excitation les plus basses qui sont référencées et comparées à l'expérience [5, 28–34]. Deux groupes d'excitation vont être distinctement étudiés. Le premier concerne les excitations correspondant principalement à des transitions entre orbitales liées, dont la plupart se trouvent à des énergies en-dessous de 10.4 eV. Le deuxième concerne les excitations correspondant principalement à des transitions vers les orbitales du continuum, à partir de celle notée $E^3\Sigma_g^+$ dans le tableau II.3.

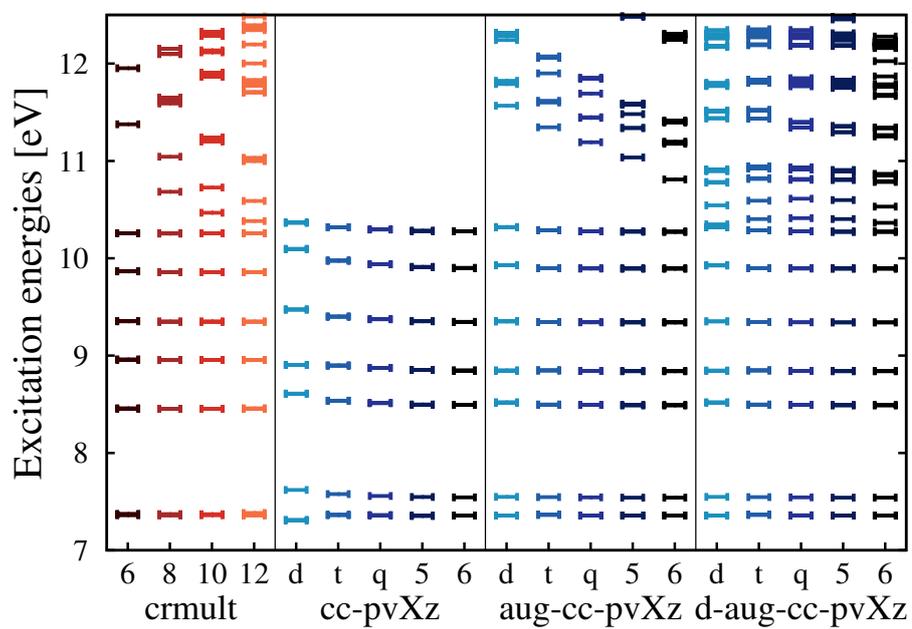


FIGURE II.16: Énergies d'excitation les plus basses trouvées pour certaines extension de grille de *BigDFT* avec $E_{max} = 15.5$ eV et pour différentes bases de *NW-Chem*. La TDA n'a pas été appliquée.

TABLEAU II.3: Énergies d'excitation de N₂ (en eV) obtenues avec *BigDFT* ou *NWChem* pour différents paramètres d'entrée. La valeur de ΔE entre parenthèses donne la différence d'énergie $E_{TDA} - E_{full}$ pour chaque excitation à paramètres d'entrée identiques. La transition dominante de chaque excitation est donnée à côté de la symétrie de l'état excité.

État	Transition	(symétries)	<i>BigDFT</i> , TDA				<i>BigDFT</i> , full			
			[6,48]	[8,103]	[10,212]	[12,352](ΔE)	[6,48]	[8,103]	[10,212]	[12,352]
B ³ Π _g	H-1/2 → L(+1)	(3σ _u ,1π _g)	7.39	7.39	7.39	7.39 (+0.03)	7.36	7.36	7.36	7.36
A ³ Σ _u ⁺	H → L	(1π _u ,1π _g)	7.62	7.62	7.62	7.62 (+0.24)	7.37	7.37	7.37	7.38
W ³ Δ _u	H-1/2 → L(+1)	(1π _u ,1π _g)	8.51	8.50	8.50	8.50 (+0.04)	8.46	8.45	8.45	8.46
a ¹ Π _g	H → L	(3σ _g ,1π _g)	9.05	9.05	9.05	9.05 (+0.10)	8.96	8.95	8.96	8.95
B ³ Σ _u ⁻	H-1/2 → L(+1)	(1π _u ,1π _g)	9.35	9.35	9.35	9.35 (=0.00)	9.35	9.35	9.35	9.35
a ¹ Σ _u ⁻	H-1/2 → L(+1)	(1π _u ,1π _g)	9.35	9.35	9.35	9.35 (=0.00)	9.35	9.35	9.35	9.35
w ¹ Δ _u	H-1/2 → L(+1)	(1π _u ,1π _g)	9.88	9.87	9.87	9.87 (+0.01)	9.87	9.86	9.86	9.86
C ³ Π _u	H-3 → L	(2σ _u ,1π _g)	10.30	10.30	10.30	10.30 (+0.04)	10.26	10.25	10.26	10.26
E ³ Σ _g ⁺	H → L+2	(3σ _u ,4σ _g)	11.38	11.69	10.47	10.39 (+0.01)	11.38	10.68	10.47	10.38

			<i>NWChem</i> , TDA				<i>NWChem</i> , full			
			D	T	Q	5 (ΔE)	D	T	Q	5
B ³ Π _g	H-1/2 → L(+1)	(3σ _g ,1π _g)	7.35	7.41	7.41	7.40 (+0.05)	7.31	7.36	7.36	7.35
A ³ Σ _u ⁺	H → L	(1π _u ,1π _g)	7.84	7.80	7.79	7.77 (+0.22)	7.62	7.58	7.56	7.55
W ³ Δ _u	H-1/2 → L(+1)	(1π _u ,1π _g)	8.66	8.60	8.58	8.56 (+0.06)	8.61	8.54	8.51	8.50
a ¹ Π _g	H → L	(3σ _g ,1π _g)	9.03	9.03	9.00	8.98 (+0.13)	8.90	8.90	8.87	8.85
B ³ Σ _u ⁻	H-1/2 → L(+1)	(1π _u ,1π _g)	9.47	9.40	9.37	9.35 (=0.00)	9.47	9.40	9.37	9.35
a ¹ Σ _u ⁻	H-1/2 → L(+1)	(1π _u ,1π _g)	9.47	9.40	9.37	9.35 (=0.00)	9.47	9.40	9.37	9.35
w ¹ Δ _u	H-1/2 → L(+1)	(1π _u ,1π _g)	10.13	10.01	9.97	9.95 (+0.04)	10.10	9.98	9.94	9.91
C ³ Π _u	H-3 → L	(2σ _u ,1π _g)	10.42	10.38	10.36	10.34 (+0.06)	10.37	10.32	10.30	10.28
E ³ Σ _g ⁺	H → L+2	(3σ _g ,4σ _g)	19.67	17.13	14.89	13.24 (+0.01)	19.65	17.12	14.88	13.23

			aug-CC-PVXZ				aug-CC-PVXZ			
			D	T	Q	5 (ΔE)	D	T	Q	5
B ³ Π _g	H-1/2 → L(+1)	(3σ _g ,1π _g)	7.40	7.41	7.40	7.40 (+0.04)	7.36	7.36	7.36	7.36
A ³ Σ _u ⁺	H → L	(1π _u ,1π _g)	7.74	7.77	7.77	7.77 (+0.23)	7.55	7.55	7.54	7.54
W ³ Δ _u	H-1/2 → L(+1)	(1π _u ,1π _g)	8.57	8.56	8.56	8.56 (+0.07)	8.51	8.50	8.49	8.49
a ¹ Π _g	H → L	(3σ _g ,1π _g)	8.97	8.97	8.96	8.96 (+0.12)	8.85	8.85	8.84	8.84
B ³ Σ _u ⁻	H-1/2 → L(+1)	(1π _u ,1π _g)	9.35	9.35	9.34	9.34 (=0.00)	9.35	9.35	9.34	9.34
a ¹ Σ _u ⁻	H-1/2 → L(+1)	(1π _u ,1π _g)	9.35	9.35	9.34	9.34 (=0.00)	9.35	9.35	9.34	9.34
w ¹ Δ _u	H-1/2 → L(+1)	(1π _u ,1π _g)	9.96	9.93	9.93	9.93 (+0.04)	9.93	9.90	9.90	9.89
C ³ Π _u	H-3 → L	(2σ _u ,1π _g)	10.38	10.35	10.34	10.33 (+0.06)	10.32	10.29	10.28	10.27
E ³ Σ _g ⁺	H → L+2	(3σ _g ,4σ _g)	11.58	11.36	11.20	11.05 (+0.01)	11.57	11.35	11.19	11.04

			d-aug-CC-PVXZ				d-aug-CC-PVXZ			
			D	T	Q	5 (ΔE)	D	T	Q	5
E ³ Σ _g ⁺	H → L+2	(3σ _g ,4σ _g)	10.35	10.40	10.42	10.41 (+0.01)	10.35	10.40	10.41	10.40

À la lecture de ce tableau, il est possible de penser que le premier groupe d'excitation présente des énergies qui sont convergées par rapport à la base pour *NWChem* : toutes ces énergies convergent lorsqu'elle est plus large, que ce soit en augmentant l'ordre zeta ou en utilisant l'augmentation. Elles sont d'ailleurs globalement assez proches de celles obtenues avec *BigDFT* (les résultats dans ce tableau correspondent à une valeur de E_{max} de 15.5 eV pour les quatre extensions de la grille de simulation). Il vaut donc mieux comparer les énergies obtenues avec *NWChem* présentées dans ce tableau avec les énergies d'excitation E_{lim} du tableau II.1. Il s'avère alors que les résultats des deux codes présentent des différences pouvant dépasser un et même deux dixièmes d'électron-volt. La question est maintenant de savoir d'où peuvent venir ces différences.

Une première idée est de se demander dans un premier temps si une décroissance des énergies d'excitation en fonction du nombre d'orbitales inoccupées utilisées dans la construction des équations de la LR-TDDFT est trouvée, et, dans un deuxième temps, si cette décroissance est du même ordre de grandeur que celle de *BigDFT* pour chaque excitation. Si la réponse à la deuxième question est négative, alors il faudra s'interroger sur la convergence de l'un ou l'autre des deux codes.

Une idée pour tester cela est de comparer d'un côté les énergies d'excitation obtenues lorsque $n_{virt} = 2$ et de l'autre les énergies d'excitation "à la limite" pour les deux codes. Pour *NWChem*, cette limite est trouvée en utilisant toutes les orbitales inoccupées obtenues avec la base choisie, et pour *BigDFT* en ajustant les courbes $E_{exc} = f(E_{max})$ comme il a été fait plus haut. Pour également permettre une discrimination de la source des différences entre les deux codes, les calculs vont être faits sans considérer les orbitales de cœur de *NWChem* et en utilisant la TDA. Le premier critère permet ainsi de comparer directement des matrices de même taille, et le second permettra de dire que, s'il y a des différences, alors elles ne peuvent être dues qu'à la matrice de couplage. En effet, rappelons qu'en TDA la matrice à résoudre est constituée de la matrice de couplage à laquelle les différences d'énergie entre orbitales inoccupées et occupées, $E_{virt} - E_{occ}$ sont ajoutées en diagonale. Sachant que ces différences d'énergie sont très proches, si ce n'est identiques, pour les deux codes, un désaccord ne pourrait alors venir que de la matrice de couplage.

Avec l'expérience accumulée jusqu'à présent, les calculs sont faits avec *NWChem* en utilisant la base aug-cc-PV5Z, et avec un *crmult* de 6 pour ceux menés avec *BigDFT*. Les résultats sont présentés dans le tableau II.4.

Les deux colonnes de droite sont là pour justifier du fait que les différences $E_{virt} - E_{occ}$ sont faibles pour les deux codes, avec des divergences d'au plus 0.03 eV.

TABLEAU II.4: Énergies d'excitations de N₂ calculées par *NWChem* et *BigDFT* en TDA dans deux cas particuliers : le premier est celui où seules deux orbitales inoccupées sont utilisées, et le second correspond au résultat obtenu à convergence (toutes les orbitales inoccupées sont utilisées par *NWChem*, et la valeur de E_{lim} est ajustée pour chaque excitation pour *BigDFT*). Les calculs avec *NWChem* sont faits dans la base aug-CC-PV5Z en sans prendre en compte les orbitales de cœur. Les calculs avec *BigDFT* sont faits pour $crmult = 6$. Les deux colonnes de droite correspondent aux différences d'énergie entre l'orbitale inoccupée et l'orbitale occupée principalement impliquées dans l'excitation.

État	Transition	(symétries)	TDA					$E_{virt} - E_{occ}$	
			<i>NWChem</i> $n_{virt} = 2$	<i>NWChem</i> all n_{virt}	<i>BigDFT</i> $n_{virt} = 2$	<i>BigDFT</i> expon. inverse		<i>NWChem</i>	<i>BigDFT</i>
B ^P i _g	H-1/2 → L(+1)	(3σ _u , 1π _g)	7.43	7.40	7.40	7.37	7.36	9.34	9.35
A ³ Σ _u ⁺	H → L	(1π _u , 1π _g)	7.86	7.77	7.69	7.58	7.56	7.98	8.01
W ³ Δ _u	H-1/2 → L(+1)	(1π _u , 1π _g)	8.60	8.56	8.52	8.48	8.47	9.34	9.35
a ¹ Π _g	H → L	(3σ _g , 1π _g)	9.10	8.96	9.11	8.97	8.93	7.98	8.01
B ³ Σ _u ⁻	H-1/2 → L(+1)	(1π _u , 1π _g)	9.34	9.34	9.35	9.35	9.35	9.34	9.35
a ¹ Σ _u ⁻	H-1/2 → L(+1)	(1π _u , 1π _g)	9.34	9.34	9.35	9.35	9.35	9.34	9.35
w ¹ Δ _u	H-1/2 → L(+1)	(1π _u , 1π _g)	9.96	9.93	9.89	9.86	9.85	9.34	9.35
C ³ Π _u	H-3 → L	(2σ _u , 1π _g)	10.39	10.33	10.33	10.27	10.26	11.14	11.15

En commençant par regarder ce qu'il se passe pour *NWChem* lorsque le nombre d'orbitales inoccupées utilisées est changé, il s'avère que de grandes variations d'énergie sont également observées entre les deux cas, et l'amplitude de ces variations dépend de l'excitation. En comparant l'amplitude de ces variations par rapport à celles observées avec *BigDFT*, elles sont tout à fait comparables, si ce n'est identiques. Ainsi, pour les deux approches, l'effet du continuum d'orbitales inoccupées sur les énergies d'excitation les plus basses sont les mêmes. Les deux codes semblent donc donner des énergies d'excitation qui peuvent être considérées comme convergées, et la différence entre les deux vient principalement de la matrice de couplage.

Il reste maintenant à comprendre ce qui cause cette différence du calcul de la matrice de couplage. L'hypothèse envisagée est que l'utilisation de pseudo-potentiels par *BigDFT* en est la cause, mais elle reste à tester.

Revenons maintenant au tableau II.3, et plus particulièrement au deuxième groupe d'excitations. Il est ici composé de la seule excitation E³Σ_g⁺ car il est difficile de clairement les identifier, particulièrement avec *BigDFT* puisqu'il n'y a pas la possibilité de distinguer les symétries des orbitales. Ce n'est d'ailleurs que la comparaison avec les résultats de *NWChem* et la littérature qui nous a permis d'identifier le premier groupe d'excitation. Ainsi, seule l'excitation notée E³Σ_g⁺ dans le tableau II.3 a pu être identifiée avec un très haut degré de confiance. L'énergie de cette excitation est très sensible à l'extension de la

grille de simulation ou à l'augmentation des bases choisies, du fait du tassement à plus basse énergie de l'orbitale inoccupée. Ceci est un problème bien connu et inhérent à la LDA, qui ne permet pas de lier suffisamment d'orbitales inoccupées pour retrouver une série de Rydberg correcte. Ainsi, ces orbitales se tassent près de l'énergie nulle lorsque la grille est agrandie ou que l'augmentation est utilisée. Elles sont alors trop près des orbitales occupées de plus basse énergie, et les énergies d'excitation principalement associées à des transitions vers ces orbitales sont donc malencontreusement trop faibles, comparativement à l'expérience. Ceci n'est pas sans créer un problème, puisque les comparaisons à l'expérience sont meilleures lorsque *crmult* est petit ou que la base n'est pas augmentée. Les résultats obtenus au niveau LDA pour les énergies d'excitation vers de telles orbitales ne doivent donc pas être considérées avec trop d'importance, quelle que soit la méthode utilisée.

Enfin, il est également possible de comparer l'effet de l'application de la TDA par rapport à la résolution complète des équations de la LR-TDDFT dans le tableau II.3. Pour aider la lecture, la valeur de $\Delta E = E_{TDA} - E_{full}$ a été reportée pour un paramètre d'entrée de *BigDFT* et de *NWChem*. S'il s'avère que certaines énergies d'excitation varient de plus de 0.2 eV entre chacun des deux codes, l'effet de l'application de la TDA est quasiment le même pour les deux codes, à paramètres d'entrée constants. Son application est facile mais le fondement physique de cette approximation nous échappe encore, nous n'essaierons donc pas de commenter ce point plus que cela. Tout au plus dirons-nous que cela justifie la bonne implémentation de la distinction entre résolution complète ou approximée des équations de la LR-TDDFT dans *BigDFT*.

Comparaison avec la littérature : influence de la distance inter-atomique

Il reste maintenant à comparer les résultats obtenus avec ceux de la littérature, et ils présentent d'assez grandes déviations par rapport à ceux présentés ici. Il va être montré que la cause de ces différences est principalement due au choix de la distance inter-atomique de N_2 . En effet, les calculs menés dans le cadre de cette thèse ont été faits avec une distance inter-atomique de N_2 fixée à 111.5 pm, et ce n'est pas toujours celle qui est utilisée dans la littérature, lorsqu'elle est citée.

La référence expérimentale toujours citée vient de la référence [27]. Le calcul des énergies d'excitation verticales y est fait à partir des énergies d'excitation expérimentales venant de [26] et la méthode est brièvement expliquée dans [36] comme venant des solutions numériques de l'équation de Schrödinger par une méthode présentée dans la référence [37]. Les énergies d'excitation verticales "expérimentales" ainsi obtenues semblent

être associées à une distance inter-atomique de 2.068 a.u., soit 109.434 pm. Il n'est pas explicitement dit à quoi correspond cette distance inter-atomique, mais ce ne peut être la valeur expérimentale pour l'état fondamental, qui vaut 109.77 pm. Cette distance inter-atomique expérimentale est par ailleurs utilisée dans deux articles de référence sur le calcul par LR-TDDFT des excitations du diazote [29, 31]. Ce sera la deuxième distance utilisée dans la suite de cette thèse.

Si les données expérimentales correspondent aux énergies d'excitation verticales lorsque la séparation des atomes d'azote est celle de l'état fondamental, il est intéressant de faire les calculs de LR-TDDFT en partant de l'état fondamental obtenu en utilisant le potentiel LDA. Une optimisation de la géométrie a donc été menée grâce à *BigDFT*, de manière à minimiser les forces. Il s'avère que la distance optimale est de 109.342 pm, qui est très proche de ma valeur expérimentale. Que la DFT donne de bons résultats pour la structure de l'état fondamental, même au niveau LDA, n'est pas surprenant. Ce sera donc la dernière distance utilisée.

Les énergies d'excitation obtenues avec *BigDFT* et *NWChem* sont présentées dans le tableau II.5 à côté des valeurs "expérimentales" dont il a été question. Pour *BigDFT*, les valeurs reportées sont celles obtenues après détermination de de l'énergie limite par un ajustement exponentiel; pour *NWChem*, la base aug-CC-PVDZ a été choisie car elle est suffisamment proche des valeurs convergées pour un temps de calcul réduit. Les résultats publiés dans la littérature au niveau LDA sont répertoriés pour comparaison.

La première remarque est que changer la distance inter-atomique R_{NN} modifie les énergies d'excitation de manière non négligeable. La cause majeure de ces différences vient des différences d'énergie $E_{virt} - E_{occ}$, grandement modifiées par le changement de distance inter-atomique. Cette dernière a un impact moins fort sur la matrice de couplage, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que les fonctions d'onde ne sont qu'assez peu modifiées, car leur symétrie n'est pas grandement modifiée. Ainsi, en comparant les résultats de *BigDFT* et *NWChem*, il s'avère que les différences observées pour $R_{NN} = 111.5$ pm se retrouvent pour les deux autres distances inter-atomiques.

L'évolution des énergies d'excitation en fonction de la distance inter-atomique – elles diminuent lorsque R_{NN} augmente – s'explique naturellement avec le diagramme des orbitales moléculaire de N₂. Les orbitales occupées les plus hautes en énergie dans ce diagramme sont en effet liantes et totalement occupées, alors que les premières orbitales inoccupées sont toutes antiliantes. Pour les plus petites énergies d'excitation, promouvoir un électron d'une orbitale occupée vers une orbitale inoccupée revient donc à peupler une orbitale antiliante au détriment d'une orbitale liante : la distance de la liaison est

TABLEAU II.5: Énergies d'excitation entre orbitales liées de N_2 (en eV) obtenues avec *BigDFT* (énergies "limite" ajustées avec une loi de décroissance exponentielle) et *NWChem* (base aug-CC-PVDZ) sans appliquer la TDA pour différentes distances inter-atomiques R_{NN} comparativement aux valeurs expérimentales de la référence [27]. Des valeurs trouvées dans la littérature sont également rapportées, toutes sans appliquer la TDA sauf mention contraire.

État	Transition	(symétries)	$R_{NN} = 111.5$ pm		$R_{NN} = 109.77$ pm		$R_{NN} = 109.342$ pm		Exp. [27]
			<i>BigDFT</i>	<i>NWChem</i>	<i>BigDFT</i>	<i>NWChem</i>	<i>BigDFT</i>	<i>NWChem</i>	
$A^3\Sigma_u^+$	H \rightarrow L	$(1\pi_u, 1\pi_g)$	7.28	7.55	7.65	7.91	7.73	7.98	7.75
$B^3\Pi_g$	H-1/2 \rightarrow L(+1)	$(3\sigma_g, 1\pi_g)$	7.32	7.36	7.54	7.57	7.59	7.61	8.04
$W^3\Delta_u$	H-1/2 \rightarrow L(+1)	$(1\pi_u, 1\pi_g)$	8.41	8.52	8.76	8.86	8.85	8.93	8.88
$a^1\Pi_g$	H \rightarrow L	$(3\sigma_g, 1\pi_g)$	8.85	8.85	9.08	9.07	9.14	9.11	9.31
$B^3\Sigma_u^-$	H-1/2 \rightarrow L(+1)	$(1\pi_u, 1\pi_g)$	9.35	9.35	9.69	9.69	9.78	9.76	9.67
$a^1\Sigma_u^-$	H-1/2 \rightarrow L(+1)	$(1\pi_u, 1\pi_g)$	9.35	9.35	9.69	9.69	9.78	9.76	9.92
$w^1\Delta_u$	H-1/2 \rightarrow L(+1)	$(1\pi_u, 1\pi_g)$	9.83	9.93	10.17	10.25	10.25	10.33	10.27
$C^3\Pi_u$	H-3 \rightarrow L	$(2\sigma_u, 1\pi_g)$	10.20	10.32	10.29	10.41	10.32	10.42	11.19
État	Transition	(symétries)	[5] ^a	[5] ^a	[29] ^b	[31] ^c	[28] ^d	[28] ^d	Exp. [27]
$A^3\Sigma_u^+$	H \rightarrow L	$(1\pi_u, 1\pi_g)$	7.93	8.43	7.86	8.07	7.84	7.88	7.75
$B^3\Pi_g$	H-1/2 \rightarrow L(+1)	$(3\sigma_g, 1\pi_g)$	7.58	7.83	7.54	7.62	7.53	7.60	8.04
$W^3\Delta_u$	H-1/2 \rightarrow L(+1)	$(1\pi_u, 1\pi_g)$	8.88	8.60	8.82	8.91	8.80	8.83	8.88
$a^1\Pi_g$	H \rightarrow L	$(3\sigma_g, 1\pi_g)$	9.13	9.10	9.05	9.23	9.04	9.10	9.31
$B^3\Sigma_u^-$	H-1/2 \rightarrow L(+1)	$(1\pi_u, 1\pi_g)$	9.74	9.36	9.65	9.68	9.63	9.66	9.67
$a^1\Sigma_u^-$	H-1/2 \rightarrow L(+1)	$(1\pi_u, 1\pi_g)$	9.74	9.36	9.65	9.68	9.63	9.66	9.92
$w^1\Delta_u$	H-1/2 \rightarrow L(+1)	$(1\pi_u, 1\pi_g)$	10.31	9.99	10.22	10.27	10.20	10.22	10.27
$C^3\Pi_u$	H-3 \rightarrow L	$(2\sigma_u, 1\pi_g)$	10.40	10.38	10.36	10.44	10.36	10.36	11.19

^a Résultats du code *deMon-2k*, respectivement sans et avec TDA, utilisant une base non spécifiée et $R_{NN} = 111.5$ pm

^b Résultat de TURBOMOLE pour la base Sadlej, $R_{NN} = 109.77$ pm

^c Résultat du code sans base à deux dimensions $X\alpha$, $R_{NN} = 109.77$ pm

^d Résultats du code *deMon-DynaRho* pour deux bases, respectivement Sadlej et 106CGTO, R_{NN} inconnu

ainsi plus grande dans cet état excité. C'est ce qui est trouvé expérimentalement et avec les calculs de gradients en TDDFT, qui optimisent la structure des états excités [32]. Les distances expérimentales pour quelques états excités sont entre 121 et 128 pm. Dans le cas de N_2 , il serait facile de faire des calculs pour différentes distances R_{NN} et trouver le minimum pour chaque excitation et comparer directement aux valeurs expérimentales, mais ce n'est pas l'intérêt de cette thèse.

La comparaison avec les résultats de la littérature est également fructueuse. Pour la distance inter-atomique R_{NN} de 109.77 pm, les valeurs de la référence [29] sont en très bon accord avec les résultats de *NWChem*. Celles de la référence [31] ont été obtenues en négligeant le continuum, ce qui explique que les énergies d'excitation soient plus hautes. Un calcul avec *NWChem* pour $n_{virt} = 2$ donne des valeurs très proches pour chaque excitation, à moins de 0.04 eV près. La comparaison avec les résultats obtenus dans la référence [5] pour $R_{NN} = 111.5$ pm est plus difficile à faire. Une première remarque vient du fait que les valeurs des énergies d'excitation $B^3\Sigma_u^-$ et $a^1\Sigma_u^-$ ne sont pas changées par

l'application de la TDA ou non à la fois pour *BigDFT* et *NWChem*, et elles correspondent exactement à $E_{virt} - E_{occ}$. Il n'y a aucune raison que cela soit différent avec *deMon-2k*, et il semble probable que les deux calculs aient été faits pour des distances inter-atomiques différentes. Les valeurs obtenues sans appliquer la TDA correspondraient ainsi à un calcul où la distance inter-atomique a été optimisée en LDA, proche de $R_{NN} = 109.34$ pm : il s'avère que les comparaisons avec les énergies d'excitation obtenues avec *NWChem* pour cette distance sont alors très bonnes. Les valeurs obtenues en appliquant la TDA semblent par contre avoir été obtenues pour $R_{NN} = 111.5$ pm, comme annoncé, mais seules les orbitales inoccupées liées ont dû être utilisées. La comparaison avec les énergies d'excitation obtenues avec *NWChem* pour $n_{virt} = 2$ du tableau II.4 est parlante. On pense même pouvoir déceler une faute de frappe pour l'énergie de l'excitation $A^3\Sigma_u^+$, annoncée à 8.43 eV, mais qui devait plutôt être de 7.43 eV. Enfin, les calculs de la référence [28] semblent avoir été menés pour une distance proche de 109.77 pm, ce qui ne serait pas surprenant à la lecture des remerciements de [29]. Les énergies d'excitation obtenues sont en tout cas très cohérentes avec celles obtenues au cours de cette thèse et celles des deux références [29, 31].

La dernière remarque concerne la comparaison à l'expérience. Les données expérimentales citées dans la littérature sont sans doute déterminées comme les énergies d'excitation verticales obtenues à partir de la distance expérimentale. Plutôt que comparer les résultats expérimentaux avec les calculs menés pour la distance expérimentale de l'état fondamental, il a été préféré de le faire à partir de l'état fondamental déterminé pour le potentiel LDA étudié ici. Les comparaisons aux données expérimentales montrent que la LDA permet une très bonne description. Il faut néanmoins apporter plusieurs nuances sur ces très bons résultats.

La première nuance concerne le fait qu'il y a une compensation d'erreur connue pour la LDA, qui donne des résultats pas trop mauvais mais pour de mauvaises raisons, ce qui n'est pas satisfaisant.

La deuxième est que l'ordre des deux premières excitations n'est pas le bon, que ce soit avec *BigDFT* et *NWChem*. La différence de 0.25 eV entre les deux codes pour l'état $A^3\Sigma_g^+$ joue en faveur de *BigDFT*, puisque l'écart entre les deux excitations se réduit tout en approchant l'état $A^3\Sigma_g^+$ de la valeur expérimentale, mais il se peut que ce ne soit dû qu'à l'utilisation d'un pseudo-potentiel.

Enfin, la dernière nuance concerne les valeurs des forces d'oscillateur de ces premières excitations, dont il n'a été que très peu question jusqu'à présent. Elles sont en effet très faibles et grandement variables selon la valeur de n_{virt} dans *BigDFT* (jusqu'à un ordre

de grandeur), et cette variation n'est pas monotone comme les énergies d'excitation. Il faudrait pouvoir les comparer à l'expérience et à d'autres résultats, mais ça n'a pourtant pas été fait dans la littérature à notre connaissance.

Conclusion sur les calculs de LR-TDDFT pour N_2

Nous avons donné une vue d'ensemble des résultats en base gaussienne ou en base d'ondelettes pour N_2 . Il a été montré qu'il n'est toujours pas possible de déterminer un spectre de référence pour le diazote en utilisant le formalisme d'ondelettes de *BigDFT*. Des conclusions fortes peuvent néanmoins être données pour les excitations correspondant à des transitions entre orbitales liées. Les valeurs obtenues dans la littérature sont alors bien comprises, même lorsque le détail des calcul n'est pas donné précisément.

Une étude de la convergence des spectres obtenus avec *BigDFT* a été menée par rapport aux deux paramètres d'entrée des calculs : l'extension de la grille *crmult* et le nombre d'orbitales inoccupées utilisées dans la construction des équations de la LR-TDDFT n_{virt} . Lorsque *crmult* est fixé, les spectres peuvent être considérés comme convergés à de plus hautes énergies à mesure que n_{virt} augmente. Il a été montré que l'énergie E_{conv} , celle en-dessous de laquelle le spectre peut être considéré comme convergé, est en fait directement proportionnelle à l'énergie E_{max} de la dernière orbitale inoccupée utilisée. Ceci se vérifie quelle que soit la valeur de *crmult*, même s'il existe certaines excitations dont l'énergie varie alors qu'elles sont dans la zone convergée du spectre, pour lesquelles il faut atteindre de grandes valeurs de E_{max} pour constater une convergence. Il est donc possible de déterminer, pour des spectres obtenus pour différentes valeurs de *crmult*, sur quelle plage d'énergie d'excitation des comparaisons sont possibles. Il s'avère qu'il est alors impossible de donner un spectre de référence, car aucune convergence n'a encore pu être observée par rapport à *crmult*. De la même manière, les spectres obtenus avec *NWChem* sont très dépendants du choix de la base, et tout particulièrement de l'augmentation, qui ajoute des fonctions diffuses. Obtenir de manière brute un spectre de référence reste donc hors de portée des calculs actuels car l'information contenue dans le continuum n'est pas suffisamment bien exprimée.

Ceci n'est néanmoins valable que pour les plus hautes énergies, car il est possible d'avoir des conclusions fortes pour les excitations correspondant principalement à des transitions entre orbitales liées. Il a notamment été montré avec *BigDFT* que l'augmentation de E_{max} fait diminuer les énergies d'excitation trouvées, chacune avec une amplitude différente : le continuum d'orbitales inoccupées a une très grande importance sur les excitations de plus basse énergie. Lorsque E_{max} augmente suffisamment, une convergence

est observée et une énergie limite est alors déterminée et peut être considérée comme une référence pour le potentiel utilisé. Avec *NWChem*, une telle décroissance est également observée, et elle est de même amplitude pour chaque excitation. Le continuum a donc le même effet pour les deux approches, ce qui permet de justifier que les résultats de *NWChem* sont bien convergés par rapport au choix de la base, chose qui pouvait toujours être contestée auparavant. Il reste alors un problème dû à la différence de certaines énergies d'excitation convergées obtenues par *BigDFT* et *NWChem*, ces différences pouvant dépasser 0.2 eV. Il s'avère que ces différences proviennent principalement de la matrice de couplage. L'hypothèse est que cela viendrait du pseudo-potentiel utilisé par *BigDFT*, dont l'importance pourrait être non-négligeable pour ce système, mais elle reste à tester. La question de donner une référence sur les excitations de basse énergie pour ce système reste donc ouverte, mais les progrès dans la compréhension des spectres nous semblent substantiels, et permettent de penser que fournir des énergies d'excitation de référence est à la portée de *BigDFT*.

Toutes ces conclusions ne concernent cependant que le cas du diazote, **qu'en est-il pour une autre molécule?**

TABLEAU II.6: Énergies (en eV) de quelques orbitales liées de la molécule HBDMI trouvées par *BigDFT* et *NWChem* pour différents paramètres de calculs (extension de grille *crmult* pour *BigDFT*, choix de la base pour *NWChem*) pour une même géométrie initiale.

		LUMO+7	LUMO+2	LUMO+1	LUMO	HOMO	HOMO-1	HOMO-2
<i>BigDFT</i> <i>crmult</i>	6	0.37	-0.82	-1.62	-3.00	-5.24	-5.86	-6.29
	8	0.04	-0.84	-1.62	-3.00	-5.24	-5.87	-6.29
	10	-0.05	-0.87	-1.62	-3.00	-5.24	-5.87	-6.29
	12	-0.08	-0.87	-1.62	-3.00	-5.24	-5.87	-6.29
	14	-0.09	-0.87	-1.62	-3.00	-5.24	-5.87	-6.29
	16	-0.10	-0.87	-1.62	-3.00	-5.24	-5.87	-6.29
	18	-0.10	-0.87	-1.62	-3.00	-5.24	-5.87	-6.29
<i>NWChem</i> Basis set	6-31G*	2.16	-0.25	-1.05	-2.57	-4.84	-5.43	-5.88
	CC-PVDZ	1.79	-0.41	-1.26	-2.70	-4.95	-5.53	-6.00
	CC-PVTZ	1.22	-0.68	-1.52	-2.92	-5.17	-5.79	-6.22
	CC-PVQZ	0.84	-0.76	-1.59	-2.98	-5.22	-5.84	-6.27
	aug-CC-PVDZ	-0.01	-0.87	-1.63	-3.00	-5.23	-5.83	-6.28

3- Un exemple de plus grande molécule : HBDMI

Après l'étude d'une petite molécule, on va se concentrer sur une plus grande : HBDMI (pour 4'-hydroxybenzylidène-2,3-diméthylimidazoline, $H_{12}C_{12}N_2O_2$), dont la structure a été présentée en figure II.2 à la page 18. Au cours des prochaines pages, le même type d'étude que pour le cas du diazote sera donc mené, à savoir l'extraction des orbitales occupées et inoccupées puis la détermination de spectres pour cette molécule par résolution des équations de LR-TDDFT, le tout en utilisant les deux codes *BigDFT* et *NWChem*. L'expérience gagnée lors de l'étude du diazote permettra d'aller plus rapidement aux résultats importants, et il sera notamment vu qu'il est plus facile de déterminer les spectres de systèmes plus grands, du fait du plus grand nombre d'orbitales liées déterminées.

a) Les orbitales liées

Il faut d'abord se concentrer sur la détermination des orbitales occupées et inoccupées de ce système, et ce pour chacun des deux codes et avec différents paramètres d'entrée. Les énergies de quelques orbitales, proches des HOMO et LUMO, sont rapportées dans le tableau II.6. Plus d'orbitales sont présentées en figure II.17.

Comme pour N_2 , les orbitales occupées liées trouvées par *BigDFT* ne varient généralement qu'assez peu suivant l'extension de la grille de simulation. Seules certaines orbitales inoccupées liées convergent difficilement avec *crmult*, du fait de leur forte délocalisation. Il n'y a ainsi que six orbitales inoccupées liées pour la plus petite extension de grille considérée, $crmult = 6$, puis sept pour $crmult = 8$ et huit pour $crmult \geq 10$. Les deux

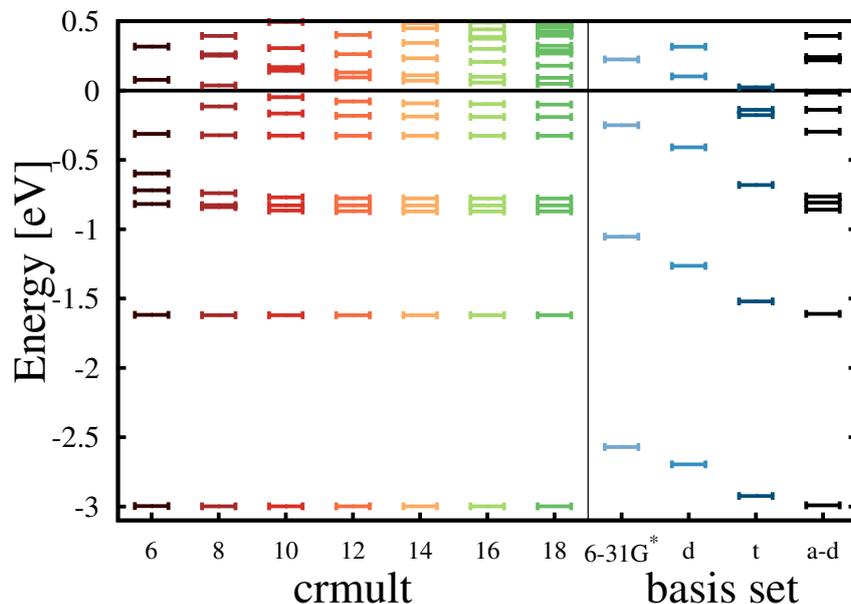


FIGURE II.17: Énergies (en eV) des orbitales inoccupées liées données par *BigDFT* et *NWChem* pour différents paramètres de calculs (extension de grille *crmult* pour *BigDFT*, choix de la base pour *NWChem*; 'd' pour CC-PVDZ, 't' pour CC-PVTZ et 'a-d' pour aug-CC-PVDZ) pour la molécule HBDMI.

premières orbitales inoccupées liées et la LUMO+5 sont déjà presque convergées pour la plus petite extension de grille considérée.

La convergence des résultats obtenus avec *NWChem* est peut-être plus surprenante. En ne considérant que le nombre d'orbitales déterminées suivant la base utilisée, l'ordre serait 6-31-G* (248 orbitales) < CC-PVDZ (284) < aug-CC-PVDZ (466) < CC-PVTZ (648). La base CC-PVTZ semble plus complète que la base augmentée. Il s'avère pourtant que c'est la base augmentée qui reproduit le mieux les orbitales liées déterminées avec *BigDFT*, qu'elles soient occupées ou non. L'accord des orbitales occupées calculées avec *NWChem*, par rapport à celles obtenues avec *BigDFT*, est en effet très bon pour la base augmentée considérée : les différences d'énergie entre *BigDFT* et *NWChem* restent alors globalement inférieures à 0.05 eV. Les orbitales liées les plus basses en énergie sont plus liées pour *NWChem* que pour *BigDFT*, mais c'est l'opposé pour les plus hautes, et il y a un très bon accord pour les orbitales intermédiaires. Si les énergies sont globalement trop hautes pour les bases non-augmentées (entre 0.2 et 0.6 eV pour la base 6-31G*, moins de 0.15 eV pour la base CC-PVTZ), les différences d'énergie entre orbitales semblent plutôt bien reproduites, ce qui devrait donc avoir un impact réduit sur les énergies d'excitation obtenues. Pour les orbitales inoccupées liées, l'accord entre *BigDFT* et *NWChem* est très bon lorsque la base augmentée aug-CC-PVDZ est utilisée – même si augmenter l'ordre

de zeta sans ajouter de fonctions diffuses améliore aussi légèrement les résultats – et lorsque $crmult \geq 10$. Ce constat n'est pas surprenant et conforte ce qui avait été vu pour N_2 : augmenter l'extension de la grille ou utiliser une base augmentée permet de mieux décrire des orbitales diffuses, c'est-à-dire très évanescentes, et donc de faible énergie négative. **L'utilisation des bases simplement augmentées devrait ainsi être préférée à celle des bases à zeta élevé sans augmentation.** Il faut pourtant remarquer que la base 6-31G* est utilisée pour HBDMI dans la référence [6], alors que la base CC-PVDZ est également utilisée pour une plus grosse molécule. Les résultats qui y sont présentés utilisent le potentiel d'échange-corrélation PBE, différent de celui utilisé ici, mais pour lequel une dépendance à la base est également attendue [34]. Dans l'état de l'art, il serait ainsi suffisant de se contenter de ces bases là pour obtenir le spectre de ce type de molécules. Les résultats qui viennent d'être présentés semblent indiquer que ce n'est pas suffisant, car les orbitales liées, et particulièrement celles qui sont inoccupées, ne sont pas toutes très bien décrites.

Il faut tout de même retenir que les énergies des orbitales liées obtenues avec *NWChem* et *BigDFT* concordent, mais il faut pour cela utiliser des paramètres d'entrée du calcul plus contraignants que dans le cas de N_2 , pour lequel il était facile, en terme de temps de calcul et de mémoire nécessaire, d'augmenter la qualité des calculs. Passons maintenant aux orbitales du continuum.

b) Le tassement du continuum

Les énergies de chacune des 128 plus basses orbitales inoccupées, calculées à l'aide de *BigDFT* pour différentes valeurs de $crmult$, sont présentées en Figure II.18. Les énergies des orbitales inoccupées obtenues avec *NWChem* pour différentes bases sont également reportées, ainsi que les énergies de quelques orbitales occupées, toutes d'énergie inférieure à 5 eV.

Le tassement du continuum d'orbitales inoccupées est toujours observé pour *BigDFT*. La densité d'états au dessus de zéro est par contre plus grande que pour N_2 à la fois pour *BigDFT* et *NWChem* : sur une même plage d'énergie, le nombre d'orbitales inoccupées est bien supérieur. Une des conséquences sera une valeur de E_{max} atteignable considérablement restreinte par rapport au système précédent ; ce sera d'ailleurs amplifié par le plus grand nombre d'orbitales occupées à prendre en compte.

Ainsi, d'un côté le continuum d'orbitales inoccupées liées de *BigDFT* n'atteint pas d'aussi hautes énergies que pour N_2 , et, de l'autre, un très bon accord est trouvé entre les deux codes pour les orbitales liées, mais seulement lorsque $crmult \geq 10$ pour *BigDFT* et en uti-

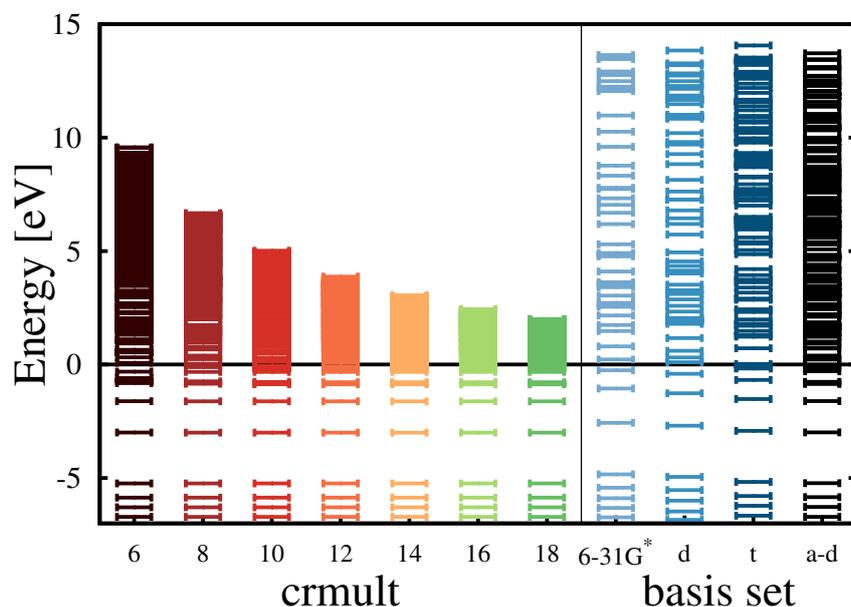


FIGURE II.18: Énergie (en eV) des 128 premières orbitales inoccupées et de quelques orbitales occupées de HBDMI trouvées par *BigDFT* pour différentes extensions de la grille de simulation (avec pour pas de grille $hgrid = 0.3$ a.u.) comparées aux énergies des orbitales données par *NWChem* pour les quatre mêmes bases qu'à la figure II.17.

lisant une base augmentée pour *NWChem*. Il faut également souligner que l'implémentation de la LR-TDDFT dans *BigDFT* n'est pour l'instant pas faite en parallèle : l'obtention des spectres en utilisant des orbitales inoccupées hautes en énergie ou des fonctions d'onde lorsque $crmult > 12$ est, pour l'instant, hors de portée. De la même manière, il n'a pas été possible de déterminer les spectres sur une large plage d'énergie avec *NWChem* pour des limitations en temps de calcul et en mémoire : seuls des spectres pour les bases les moins complètes ont pu être obtenus. Malgré ces points d'achoppement, des spectres sont obtenus et il est tout à fait possible d'en retirer des informations.

c) Énergie de convergence des spectres obtenus avec *BigDFT*

Dans le cas de N_2 , un des points importants qui a permis une bonne compréhension des spectres est la relation $E_{conv} \simeq E_{max} - E_{HOMO}$, où E_{conv} est l'énergie jusqu'à laquelle le spectre peut être considéré comme globalement convergé, E_{max} est l'énergie de la dernière orbitale inoccupée utilisée dans la construction et la résolution de l'équation de la LR-TDDFT, et enfin E_{HOMO} est l'énergie de l'orbitale occupée de plus haute énergie. La figure II.19 montre que cette relation est toujours vérifiée dans le cas de la molécule

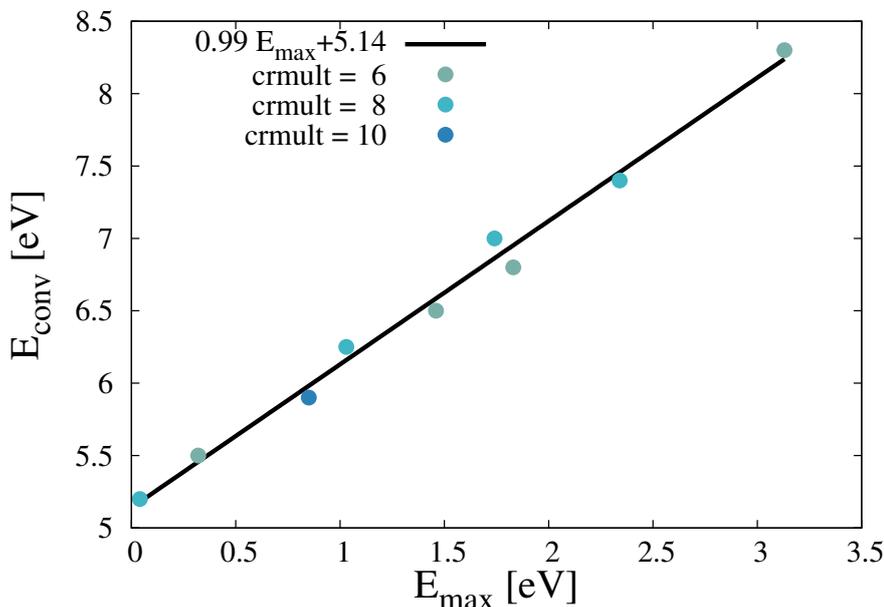


FIGURE II.19: Énergie de convergence des spectres de HBDMI en fonction de l'énergie de la dernière orbitale inoccupée utilisée pour différentes extensions de grille $crmult$. La droite représente une courbe d'ajustement affine dont les paramètres sont donnés en légende.

HBDMI.

L'amplitude de E_{max} sur laquelle cette relation a pu être testée est considérablement réduite par rapport au cas de N_2 , mais l'accord est déjà très bon, avec $E_{conv} = 0.99 \pm 0.04 E_{max} + 5.14 \pm 0.06$, toutes les énergies étant en eV. Il n'y a que la valeur de $E_{HOMO} = 5.24$ eV qui n'est pas encore retrouvée correctement, mais c'est déjà très encourageant. Avec *BigDFT*, cette relation se vérifie donc pour toutes les extensions de grille testées, et pour les deux systèmes étudiés. Cette relation pourrait être valide dans un grand nombre de cas, et ce n'est pas surprenant : si le facteur de proportionnalité était plus petit (resp. plus grand) que 1, cela signifierait que connaître les orbitales de plus haute énergie ferait converger le spectre sur une plage réduite (resp. large) d'énergie. Vérifier cette relation peut même devenir un test routinier sur la bonne convergence des orbitales du continuum pour un $crmult$ donné. Néanmoins, les résultats présentés ici n'ont pas exhibé de difficultés particulières à vérifier cette relation, même pour les plus petites extensions de grille considérées : tester la convergence des orbitales liées par rapport à $crmult$ reste un indicateur fiable et plus pratique.

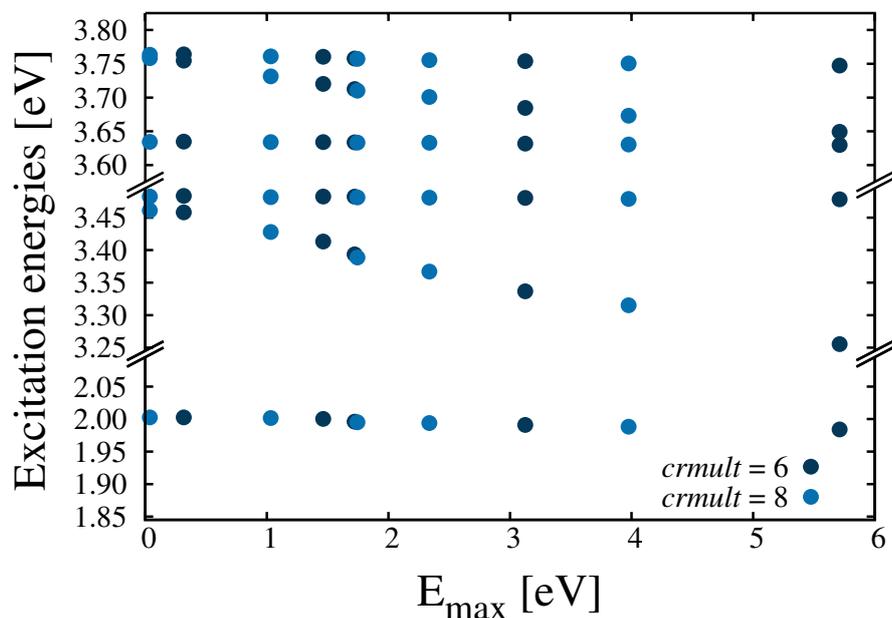


FIGURE II.20: Convergence de quelques énergies d'excitation de HBDMI en fonction de E_{max} pour deux extensions de grille différentes lors de la résolution des équations complètes de la LR-TDDFT.

d) Excitations entre orbitales liées

Avec ce qui vient d'être vu pour HBDMI, et en se rappelant ce qui a été observé pour N_2 , il serait possible de passer directement à la comparaison des énergies d'excitation de basse énergie obtenues par *NWChem* et *BigDFT*. Il y a néanmoins quelques remarques à faire en ce qui concerne la convergence de ces énergies d'excitation par rapport aux deux paramètres d'entrée de *BigDFT*, à savoir n_{virt} – et donc E_{max} – et $crmult$.

i) Convergence par rapport à l'énergie de la dernière orbitale utilisée

La figure II.20 montre que les énergies d'excitation les plus basses convergent par rapport à E_{max} .

En effet, une décroissance des énergies d'excitation est toujours observée lorsque E_{max} augmente. Elle est majoritairement d'amplitude très faible, d'ailleurs négligeable devant la précision chimique désirée de 0.05 eV. Pourtant, de même que pour N_2 , quelques énergies d'excitation varient de quelques dixièmes d'eV, même sur cette faible plage de E_{max} qui ne permet pas d'ajuster les énergies d'excitation limite à l'aide d'un loi de décroissance.

Cette figure ne concerne que la résolution complète des équations de Casida, mais la

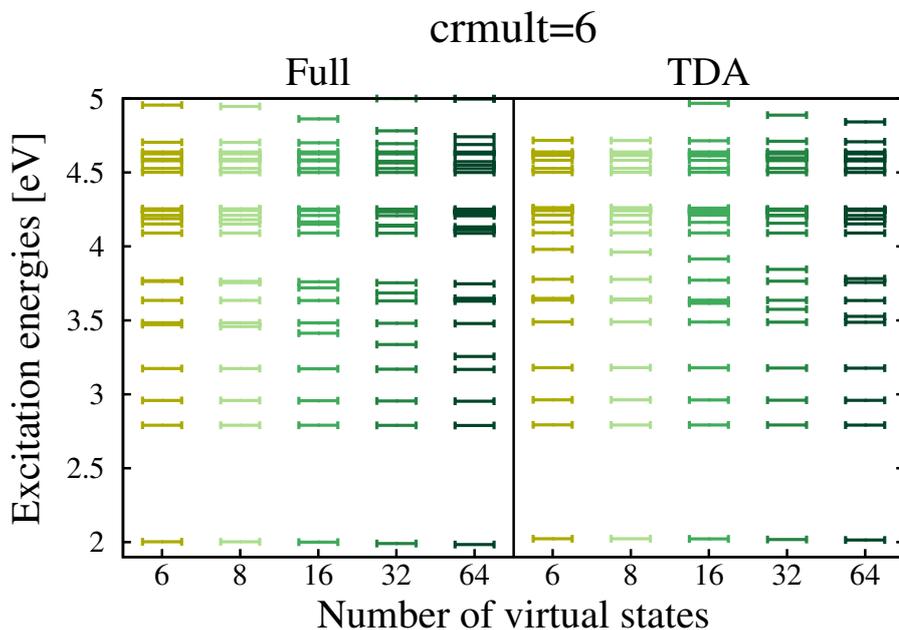


FIGURE II.21: Influence de l'application de la TDA ou non (Full) sur les énergies d'excitation les plus basses obtenues avec *BigDFT* pour HBDMI lorsque $crmult = 6$.

même chose est observée en appliquant la TDA. Il avait été vu dans le cas de N_2 que l'application de cette dernière approximation pouvait avoir un impact sur certaines énergies d'excitation, la même chose est constatée pour HBDMI en figure II.21. Pour une extension de grille $crmult = 6$, les énergies d'excitation obtenues pour différents nombres d'orbitales inoccupées n_{virt} selon que la TDA soit appliquée ou non.

Il s'avère en effet que l'application de la TDA ne modifie qu'assez peu les énergies d'excitation les plus basses, mais certaines énergies d'excitation sont affectées par ce changement et varient de plusieurs dixièmes d'eV. Ce sont d'ailleurs celles qui dépendent le plus de E_{max} dans les deux cas. Ce n'est sans doute pas une coïncidence, car le même phénomène a lieu pour N_2 , mais la cause en reste pour l'instant inconnue.

Il n'y a donc pas de grandes nouveautés pour HBDMI lors de l'augmentation de E_{max} , comparativement au cas du diazote. La convergence des énergies d'excitation les plus basses n'a cependant pas pu être observée, ni estimée, du fait de la faible plage de E_{max} accessible actuellement.

ii) Convergence par rapport à $crmult$

La convergence des énergies d'excitation par rapport à $crmult$ apporte par contre une nouveauté par rapport au cas de N_2 . Certaines orbitales inoccupées liées nécessitant d'atteindre des $crmult$ d'au moins 12 pour être considérées comme convergées, il n'est

en effet pas étonnant que cela impacte la convergence des excitations associées à ces orbitales, comme il est montré en figure II.22.

Les deux sous-figures montrent la convergence des énergies d'excitation en fonction de $crmult$ pour deux valeurs de E_{max} fixées. Pour les deux cas, les énergies obtenues après l'application de la TDA ou non sont présentées. La première sous-figure présente le cas où seules les orbitales inoccupées liées sont incluses dans le calcul, c'est-à-dire comme si E_{max} était nulle ; il y a donc respectivement 6, 7, 8 et 8 orbitales inoccupées liées pour les $crmult$ allant de 6 à 12 par pas de 2. En grande majorité, il n'y a pas de dépendance par rapport à $crmult$, comme dans le cas de N_2 , ce qui est rassurant. Il existe néanmoins quelques excitations dont l'énergie dépend de la valeur de $crmult$, ici visibles entre 4.25 et 4.5 eV. Cela vient de la convergence de certaines orbitales inoccupées liées par rapport à $crmult$ qui a été présentée plus haut : certaines ne sont pas trouvées, ou alors elles ne sont pas liées, pour les plus petits $crmult$; l'excitation qui leur correspond est donc surestimée ou absente, et une convergence n'est atteinte que pour les plus grandes extensions de grille, ici pour $crmult = 12$. C'est également visible sur la deuxième sous-figure, pour une valeur de E_{max} de 1.75 eV. C'est donc un nouveau phénomène par rapport à N_2 , mais il est facilement décelable et bien compris. Il faut d'ailleurs ajouter une remarque importante : dans le cas de N_2 , l'absence de convergence par rapport à $crmult$ avait empêché de déterminer un spectre convergé pour les plus hautes énergies. La situation est ici bien différente : la valeur de $crmult$ a bien un effet sur les plus petites énergies d'excitation, mais une convergence est observée. La détermination d'énergies d'excitation de référence à basse énergie n'est donc pas remise en cause, mais il faut pour cela atteindre des $crmult$ assez grands, tout en utilisant un grand nombre d'orbitales inoccupées.

iii) Comparaisons avec NWChem

Passons maintenant à la comparaison des résultats obtenus avec *NWChem* et *BigDFT*.

Comparaisons sans le continuum

Sachant qu'il n'a pas été possible d'atteindre la convergence par rapport à E_{max} avec *BigDFT*, il est plus intéressant de commencer par comparer les spectres obtenus sans le continuum. Même sans ça, il est possible de retirer un certain nombre d'informations. Cela avait été le cas pour le diazote : il s'est avéré que si les énergies d'excitation à convergence pour les deux codes différaient, ces différences, pouvant atteindre quelques dixièmes d'eV, étaient déjà visibles lorsque les seules orbitales inoccupées liées étaient utilisées pour la construction des équations de la LR-TDDFT. Pour le cas de HBDMI, les

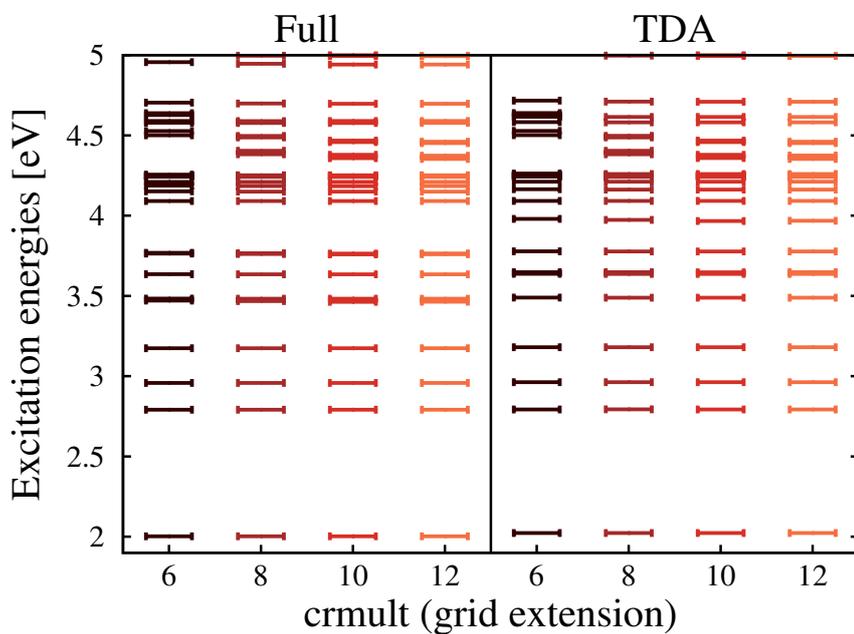
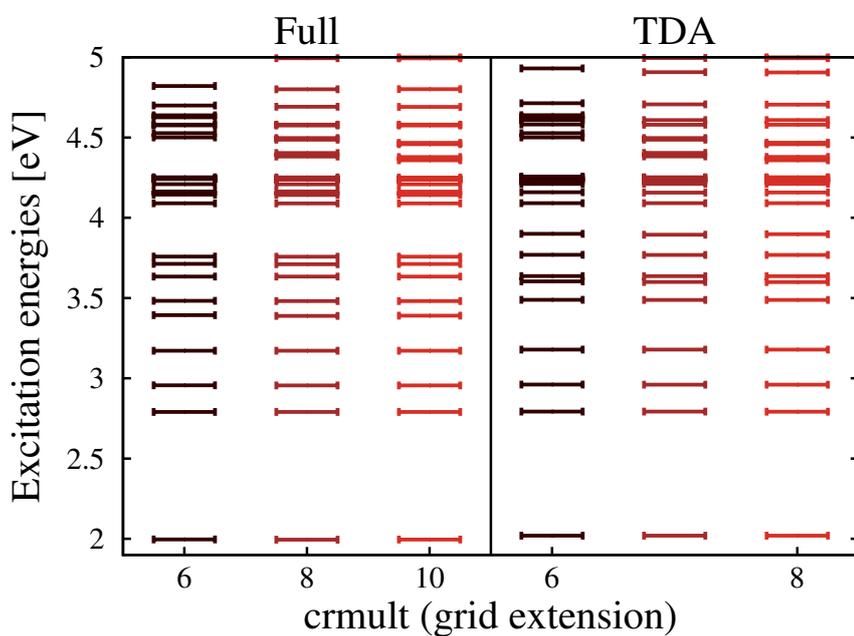
(a) Orbitales inoccupées liées seulement (" $E_{max} = 0$ eV")(b) $E_{max} = 1.75$ eV

FIGURE II.22: Convergence des énergies d'excitation obtenues avec *BigDFT* en fonction de $crmult$ pour une valeur de E_{max} fixée à : a) 0 eV, c'est-à-dire en ne prenant en compte que les orbitales inoccupées liées ; b) 1.75 eV. Ces énergies sont obtenues en appliquant la TDA ou non ("Full").

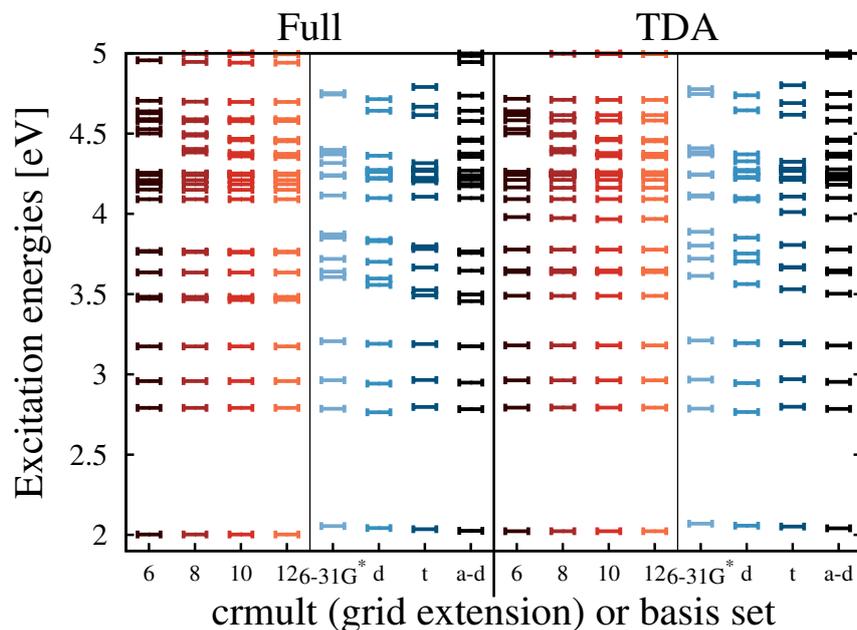


FIGURE II.23: Énergies d'excitation obtenues avec *BigDFT* pour différentes valeurs de *crmult* et avec *NWChem* pour différentes bases lorsque le continuum d'orbitales inoccupées n'est pas pris en compte dans la construction des équation de la LR-TDDFT, à la fois lorsque la TDA est appliquée ou non ("Full")

différences sont beaucoup plus faibles lorsque les orbitales du continuum ne sont pas prises en compte, que la TDA soit appliquée ou non, comme cela peut être observé en figure II.23.

Les énergies d'excitation obtenues avec *BigDFT* sont les mêmes que celles reportées dans la première sous-figure de la figure II.22, les conclusions sont donc inchangées. En ce qui concerne les résultats de *NWChem*, les énergies d'excitation peuvent être très variables suivant la base. Certaines excitations ne sont d'ailleurs observées que lorsque la base augmentée est utilisée : ce sont celles juste en-dessous de 4.5 eV, qui semblent être convergées par rapport à l'extension de la grille pour $crmult = 12$ avec *BigDFT*. Étant donné la convergence des orbitales inoccupées liées vue en figure II.17, ce n'est pas surprenant. Ce qui est particulièrement marquant, en comparaison avec le diazote, c'est que les différences d'énergie d'excitation pour ces deux calculs ($crmult = 12$ et base aug-CC-PVDZ) soient si faibles, toujours inférieures à 0.05 eV dans cette gamme d'énergie. Sans l'expérience gagnée avec l'étude de N_2 , il serait même difficile d'assurer que les différences obtenues entre ces deux calculs sont principalement dues à la matrice de couplage plutôt qu'à la différence d'énergie $E_{virt} - E_{occ}$. La cause du désaccord entre les deux codes, particulièrement visible dans le cas de N_2 , reste donc à déterminer, mais il semble qu'elle s'estompe lorsque la molécule est plus grande.

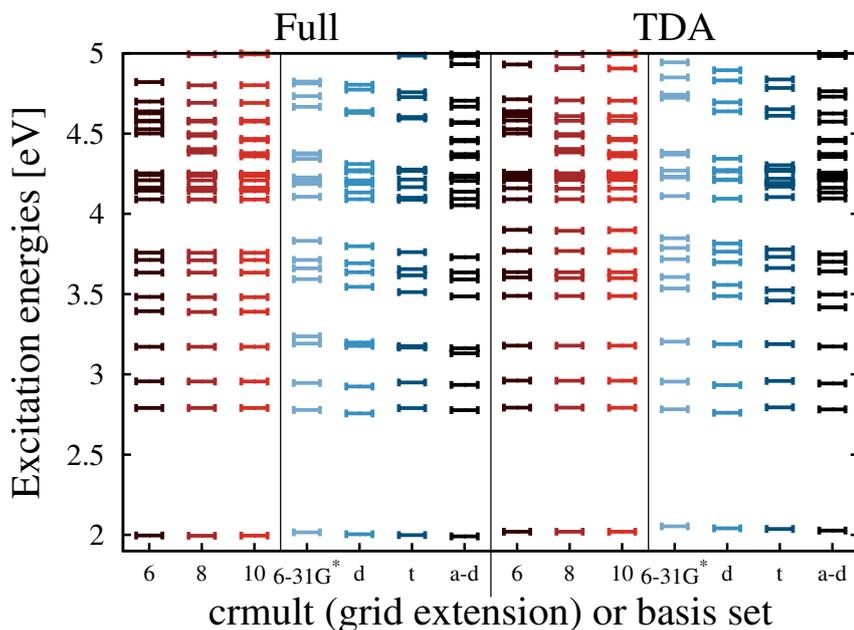


FIGURE II.24: Énergies d'excitation basses en énergie de HBDMI obtenues avec *BigDFT* pour différents *crmult* et $E_{max} = 1.75$ eV et *NWChem* pour différentes bases et en utilisant toutes les orbitales inoccupées à disposition. La TDA est appliquée ou non ("Full").

Comparaisons avec le continuum

L'influence du continuum sur les énergies d'excitation les plus basses est présentée en figure II.24. Pour *BigDFT*, les énergies d'excitation sont obtenues avec différents *crmult* et $E_{max} = 1.75$ eV, donc sans que la convergence soit atteinte, alors que pour *NWChem*, elles sont obtenues en utilisant toutes les orbitales du continuum à disposition pour chacune des bases (248, 284, 648 et 466 pour respectivement 6-31G*, CC-PVDZ, CC-PVTZ et aug-CC-PVDZ).

Les énergies d'excitation obtenues avec *BigDFT* sont celles de la deuxième sous-figure de la figure II.22, les remarques qui avaient été faites alors restent les mêmes. La variabilité des résultats de *NWChem* suivant le choix de la base est encore présente. En particulier, l'ordre des quatrième et cinquième excitations (dont une est un triplet, l'autre un singulet) n'est pas clairement identifiable : le triplet est à plus haute énergie pour les bases CC-PVDZ et aug-CC-PVDZ, mais pas pour les deux autres.

Il faudrait donc encore augmenter l'ordre de zeta de la base augmentée ou bien utiliser la double augmentation pour justifier la convergence des énergies d'excitation trouvées avec la base aug-cc-PVDZ. Des calculs avec la base aug-cc-PVTZ et la base d-aug-CC-

PVDZ ont donc été tentés. Les besoins en mémoire excédaient les ressources du cluster du CEA utilisé pour faire ces calculs, ce qui a d'ailleurs causé une panne³; dans le second cas, les énergies des orbitales obtenues lors du calcul DFT préalable à la TDDFT n'avaient aucun sens, suite à une instabilité numérique. Les résultats obtenus avec *BigDFT* ne permettent pas d'éclaircir ce point, toujours à cause de la trop faible plage de E_{max} accessible. Néanmoins, les excitations dont l'énergie varie le plus semblent être les mêmes que pour *NWChem*, où des variations de près de 0.3 eV ont été observées par rapport au calcul sans continuum.

Pour conclure sur ces énergies d'excitation les plus basses, il n'a pas été possible, pour les deux codes, de s'assurer de leur convergence par rapport aux paramètres d'entrée. Les faibles différences observées lorsque le continuum n'est pas pris en compte laissent pourtant présager qu'elles auraient pu être très proches. Il aurait pour cela fallu augmenter E_{max} pour les calculs faits avec *BigDFT*, et utiliser des bases encore plus complètes avec *NWChem*, et observer si une même amplitude de décroissance était observée entre les deux codes pour chaque excitation. Il faut d'ailleurs remarquer que ce n'est qu'avec *BigDFT* (ou tout autre code à base systématique) comme référence que les résultats de *NWChem* peuvent être considérés comme convergés, puisque rien ne permet d'assurer qu'utiliser une base plus complète est suffisant. L'exemple ici est que les excitations entre 4.25 et 4.5 eV ne sont trouvées qu'avec la base aug-CC-PVDZ. Sans ça, les calculs avec la base CC-PVTZ auraient très bien pu être considérés comme convergés car très proches de ceux obtenus avec la base CC-PVDZ à basse énergie, alors que certaines excitations sont tout simplement oubliées. Paralléliser *BigDFT* s'avère sans doute important pour atteindre de hautes valeurs de E_{max} . Il faudrait néanmoins pouvoir atteindre de hautes valeurs de E_{max} pour un *crmult* au moins égal à 10, voire 12, pour que les résultats soient considérés comme référence pour *BigDFT* (c'est-à-dire convergés à la fois par rapport à *crmult* et E_{max}) : il faudrait alors utiliser des fonctions d'onde de plus en plus "lourdes" en terme de mémoire, puisque *crmult* augmente, et il en faudrait encore plus du fait du tassement du continuum. C'est là une des plus importantes conclusions de ce chapitre de thèse : **le tassement du continuum pose de grandes difficultés dans la recherche d'un spectre de référence**, même lorsqu'il s'agit de ne s'intéresser qu'aux excitations de plus basse énergie.

3. La panne était due à un trop grand nombre de lecture/écriture sur disque demandé par *NWChem*.

e) Convergence des spectres à haute énergie

Le dernier point concernant HBDMI consisterait en l'étude des spectres jusqu'à de hautes énergies. Comme pour N_2 , il faudrait atteindre de hautes valeurs de E_{max} pour différents $crmult$ et observer une convergence des spectres à haute énergie. Malheureusement, les valeurs de E_{max} atteintes sont trop faibles, et il n'est donc pas possible d'apporter une réponse concluante sur ce point. Il faudrait même qu'elles soient bien plus hautes que dans le cas de N_2 . En effet, il y avait une telle différence d'énergie entre les orbitales HOMO à HOMO-3 et l'orbitale HOMO-4 de N_2 qu'il était facile de séparer les excitations entre orbitales liées de celles entre orbitales occupées liées et orbitales inoccupées du continuum sur la plage d'énergie allant de 10 à 25 eV. Pour HBDMI, ces deux types d'excitation ne sont pas aussi clairement séparées, et il sera sans doute plus difficile de faire la distinction entre les deux, et donc de se prononcer. Les résultats vus pour N_2 laissent penser qu'il sera tout aussi difficile d'observer cette convergence pour HBDMI.

Les calculs de spectres avec *NWChem* pour les bases les plus complètes deviennent longs, voire infaisables. Il faut en effet se limiter à la recherche des excitations sur une petite plage d'énergie tout en prenant en compte toutes les orbitales du continuum. Même si une convergence était observée en fonction de la base, il faudrait de toute façon observer une même convergence avec un code à base systématique comme *BigDFT*.

Bien que les spectres obtenus pour HBDMI ne puissent pas être considérés comme convergés pour les deux codes et à hautes énergies, il y a quelques informations à retirer de ceux présentes en figure II.25.

Les spectres obtenus avec *NWChem* sont très semblables jusqu'à 6 eV, même s'ils se tassent vers les plus basses énergies, du fait de la convergence des orbitales inoccupées liées à mesure que la base est plus complète. Ceux obtenus avec *BigDFT* sont également très semblables sur cette même plage d'énergie. Tout ceci n'est pas surprenant vu ce qui avait été observé pour les énergies d'excitation en figure II.24. Les différences entre les spectres obtenus avec les deux codes sur cette plage d'énergie sont donc principalement reliés à la faible valeur de E_{max} dans les calculs de *BigDFT*. Néanmoins, pour $crmult = 6$, des spectres ont été obtenus jusqu'à $E_{max} = 5.5$ eV. Leur évolution à mesure que ce paramètre augmente montre une tendance à se rapprocher des résultats de *NWChem*, particulièrement pour les deux premiers pics, ce qui est encourageant.

Enfin, les spectres trouvés avec *BigDFT* varient de manière non-négligeable au-delà de 6 eV lorsque $crmult$ augmente. Cela pourrait signifier une non-convergence des spectres à haute énergie lorsque $crmult$ augmente, mais il vient d'être expliqué qu'il est sans doute

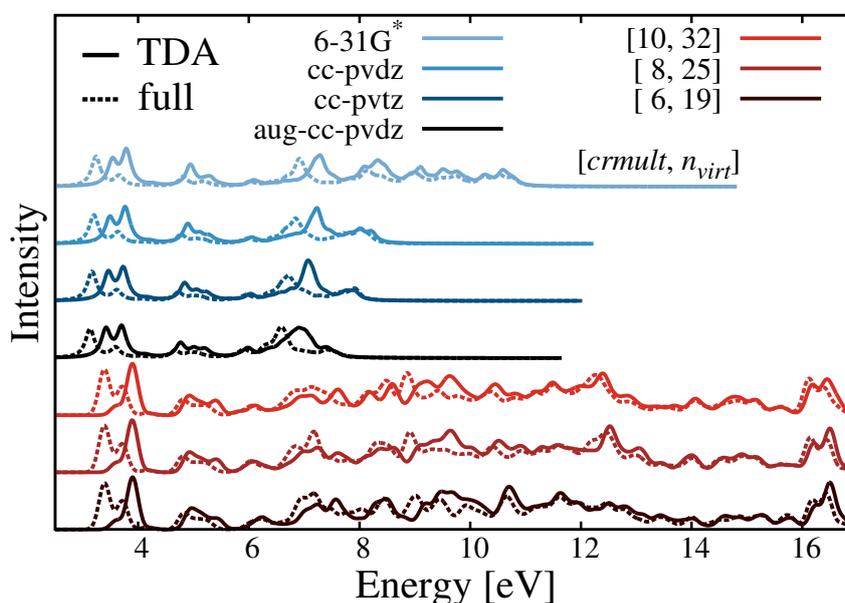


FIGURE II.25: Spectres obtenus avec *BigDFT* pour $E_{max} = 1.75$ eV comparés à ceux obtenus avec *NWChem* pour différentes bases en utilisant toutes les orbitales du continuum mais en ne faisant converger qu'un petit nombre d'excitations les plus basses en énergie.

trop tôt pour s'en assurer.

f) Conclusion pour HBDMI

L'étude de HBDMI est donc intéressante. Les orbitales liées obtenues par les deux codes ne concordent que pour des paramètres de calcul contraignants, c'est-à-dire lorsqu'une base augmentée est utilisée avec *NWChem* et lorsque $crm \geq 10$ pour *BigDFT*. Néanmoins, même pour des paramètres d'entrée des calculs de faible qualité, les spectres sont globalement comparables à basse énergie. Les bases les moins complètes de *NWChem* donnent donc des résultats tout à fait satisfaisants, mais il faut toutefois remarquer que certaines excitations peuvent être erronées de plusieurs dixièmes d'eV, et d'autre peuvent même être absentes.

S'il fallait dire quel spectre est le plus à même de devenir une référence pour HBDMI concernant les excitations de basse énergie, qui correspondent à des transitions entre orbitales liées, ce serait celui obtenu avec la base aug-CC-PVDZ de *NWChem*. Il faudrait toutefois pouvoir le confirmer en montrant qu'une même décroissance des énergies d'excitation est retrouvée avec *BigDFT*, comparativement aux calculs faits sans prise en compte du continuum.

Pour les excitations à plus haute énergie, c'est-à-dire celles faisant intervenir des transitions entre orbitales occupées et orbitales inoccupées du continuum, la détermination d'un spectre de référence reste pour l'instant hors d'atteinte, car les calculs menés ne sont pas suffisamment exhaustifs. Pour cela, il faudrait pouvoir tester des bases gaussiennes plus sophistiquées ou des extensions de grille plus grandes, tout en atteignant de fortes valeurs de E_{max} , et c'est très demandant en ressources de calcul. Les résultats obtenus pour N_2 laissent à penser que la discrétisation numérique du continuum d'orbitales inoccupées était intrinsèquement insuffisante pour exprimer les excitations de plus haute énergie. Quelques signaux laissent penser que c'est encore le cas pour HBDMI, même si la plus forte densité du continuum d'orbitales du continuum obtenues avec HBDMI pourrait être un facteur aidant à la convergence de cette partie du spectre. Le fait qu'il soit si difficile de l'observer – puisqu'il faudrait augmenter $crmult$ tout en atteignant des valeurs de E_{max} suffisamment hautes, et donc se confronter au tassement du continuum – est suffisant pour justifier le besoin d'une alternative, car la force brute risque de ne pas s'avérer suffisante.

4- La relation de complétude

Avant de s'attaquer à une alternative à l'utilisation des orbitales du continuum, il faut prendre le temps d'apporter une justification à l'importance de E_{max} au sein de *BigDFT*. Ce sera fait à l'aide de l'évaluation de la relation de complétude. Grâce à celle-ci, il est en effet possible d'observer comment la prise en compte de plus d'orbitales dans les calculs modifie la complétude de la base formée par ces orbitales. Il pourrait également être intéressant de relier cette mesure à l'énergie au-delà de laquelle il n'est plus utile de considérer le continuum d'orbitales inoccupées pour déterminer les énergies d'excitation les plus basses.

Cette étude est permise par l'exactitude des orbitales obtenues avec *BigDFT*, dans le sens où elles sont des états propres de l'hamiltonien étudié et que l'erreur est définie par l'utilisateur avec un paramètre d'entrée du calcul, et donc contrôlée.

a) Définition

Comme déjà annoncé, la relation de complétude permet de vérifier si une base est complète. Dans le contexte de la LR-TDDFT, le but est de déterminer à quel point la base orthonormale formée par les orbitales occupées et inoccupées est complète.

Pour une fonction d'onde test f appartenant au même espace que les orbitales occupées et inoccupées (respectivement notées φ_o et φ_v), on a la relation suivante :

$$\langle x|f\rangle = \sum_{o,v} \langle x|\varphi_{o,v}\rangle \langle \varphi_{o,v}|f\rangle \quad (\text{II.4})$$

La majeure partie des orbitales inoccupées φ_v forme un continuum, qu'il vaut mieux présenter sous la forme d'une intégrale. Néanmoins, d'un point de vue numérique, ce continuum est toujours discrétisé, d'où l'utilisation de cette somme discrète.

La relation de complétude (abrégée *CR* dans la suite, pour *Completeness Relation* en anglais) est alors définie comme suit :

$$\langle f|f\rangle = \sum_{o,v} |\langle \varphi_{o,v}|f\rangle|^2 \quad (\text{II.5})$$

Pour une base complète, la somme de cette dernière équation (II.5) vaut 1, après division par $\langle f|f\rangle$. Sachant que le nombre d'orbitales inoccupées n_{virt} déterminées par *BigDFT* est nécessairement petit par rapport au nombre d'orbitales qui pourraient être déterminées,

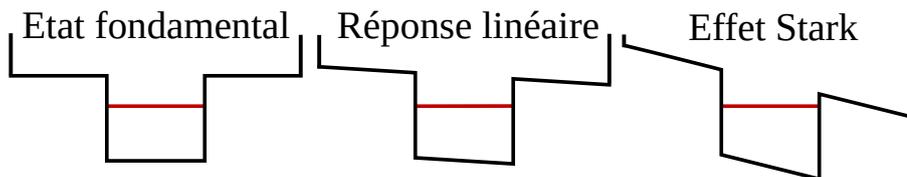


FIGURE II.26: Vue schématique présentant : à gauche, une orbitale d'un système (potentiel) à une dimension; au centre, le même système soumis à un champ électrique de faible amplitude de manière à ce que l'orbitale reste liée; à droite, toujours le même système, soumis à un champ électrique plus fort, de manière à ce que l'orbitale ne soit plus liée (par effet tunnel). Les droites verticales en bord de potentiel pour chacun des cas représentent l'effet de l'extension finie de la grille de simulation de *BigDFT* : les électrons sont confinés dans le domaine de simulation.

cette somme est toujours tronquée, et le résultat inférieur à 1. Le but de cette étude est d'observer la convergence de la CR à mesure que plus d'orbitales sont utilisées dans la somme de l'équation (II.5)

b) Choix de la fonction test : réponse à un champ électrique

Pour utiliser numériquement la relation de complétude, il manque pour l'instant un ingrédient : la fonction test f . Il faut pour cela se rappeler que le but est de déterminer si la base d'orbitales occupées et inoccupées de l'état fondamental du système est suffisamment complète pour être utilisée dans un calcul de LR-TDDFT. Cette base doit alors être capable de reproduire l'effet d'une perturbation typique de la LR-TDDFT sur la densité électronique du système.

Dans un régime de réponse linéaire, la perturbation la plus simple à prendre en compte est de nature dipolaire. Ce type de perturbation peut être mimé en appliquant un champ électrique uniforme. L'extension de grille finie utilisée dans *BigDFT* permet d'éviter que le potentiel tende linéairement vers l'infini, et confine ainsi les électrons dans le domaine de simulation. Il faut toutefois s'assurer que l'amplitude du champ électrique ne soit pas trop forte, afin de rester dans un régime de réponse linéaire. En effet, si le champ électrique est trop fort, des électrons vont s'échapper du système (c'est l'effet Stark, avec l'apparition d'énergies complexes et la notion de temps de vie, pour un potentiel non-confiné). Une schématisation est donnée en figure II.26.

Ainsi, pour une amplitude de champ électrique donnée, le régime de réponse linéaire dépend de $crmult$, puisque plus $crmult$ augmente, plus le potentiel en bord de grille est grand en valeur absolue. Il existe donc, pour une amplitude de champ électrique donnée,

une extension de grille limite $crm_{mult_{max}}$ telle qu'une particule s'échappe du système pour toutes les extensions $crm_{mult} > crm_{mult_{max}}$. Dans ces cas là, le régime de réponse linéaire ne pourrait plus être considéré. Il faudra donc vérifier que les amplitudes de champ électrique et les extensions de la grille de simulation considérées sont telles que le régime de réponse linéaire peut toujours être envisagé.

Sachant que les orbitales φ_o et φ_v du système sont déjà déterminées avant de mener un calcul de LR-TDDFT, il ne reste plus qu'à appliquer un champ électrique et obtenir les orbitales occupées du système, qui feront office de fonctions test. L'évaluation de la CR pourra alors être faite, d'abord pour N_2 puis pour HBDMI.

c) Relation de complétude pour N_2

i) Réponse au champ électrique

Étant donné la symétrie de N_2 , des champs électriques ont été appliqués dans deux directions seulement : selon l'axe de la molécule (choisi comme étant l'axe z) et perpendiculairement à la liaison entre les deux atomes d'azote (axe $x = y$).

Les énergies obtenues après application d'un champ électrique de différentes directions et amplitudes (0.001, 0.005 et 0.01 Ha/bohr, soit environ 0.05, 0.026 et 0.51 eV/Å) et pour de multiples valeurs de crm_{mult} sont reportées dans le tableau II.7. Pour limiter la taille de ce tableau, chaque case contient à gauche (resp. à droite) l'énergie de l'orbitale lorsque le champ est selon l'axe $x = y$ (resp. z). Les valeurs sans champ électrique obtenues pour $crm_{mult} = 18$ sont reportées pour comparaison.

Il y a plusieurs remarques à faire. Tout d'abord, plus l'extension de la grille de simulation augmente, plus l'énergie des orbitales occupées augmente. Cette augmentation est linéaire. Ceci est dû à l'élargissement de la grille de simulation ainsi qu'au choix de l'énergie de référence : plus crm_{mult} est grand, plus l'effet du champ électrique se fait sentir loin de la molécule, et donc plus l'énergie minimale en bord de grille de simulation (qui est prise pour référence) décroît. De la même manière, pour une extension de grille donnée, l'augmentation de l'amplitude du champ électrique cause une augmentation linéaire de l'énergie des orbitales liées. Enfin, les différences d'énergie entre orbitales sont très peu modifiées par l'application d'un champ électrique et aucune des orbitales occupées ne devient libre puisqu'aucune n'a une énergie positive : il est donc toujours possible de considérer le régime de réponse linéaire comme valide pour ces amplitudes ce champ électrique et ces extensions de grille.

TABLEAU II.7: Énergies (en eV) des orbitales occupées de N₂ sous un champ électrique (CE) dont l'amplitude prend trois valeurs (0.001, 0.005 et 0.01 Ha/bohr) pour différentes extensions de grille de simulation. Lorsqu'il y a deux valeurs dans la même case, la valeur de gauche (resp. droite) correspond au cas où le CE est perpendiculaire (resp. parallèle) à la liaison entre les deux atomes d'azote. On reporte, pour comparaison, ces mêmes énergies lorsqu'il n'y a pas de CE appliqué pour le cas où *crmult* = 18.

Amplitude du CE	<i>crmult</i>	Orbitale			
		HOMO	HOMO-1/2	HOMO-3	HOMO-4
0 Ha/bohr	18	-10.40	-11.74	-13.54	-28.10
0.001 Ha/bohr	6	-10.08 / -10.14	-11.42 / -11.49	-13.23 / -13.29	-27.78 / -27.85
	8	-9.97 / -10.07	-11.32 / -11.41	-13.12 / -13.22	-27.68 / -27.77
	10	-9.87 / -10.00	-11.21 / -11.34	-13.02 / -13.14	-27.57 / -27.70
	12	-9.77 / -9.92	-11.11 / -11.27	-12.91 / -13.06	-27.47 / -27.62
	14	-9.66 / -9.85	-11.01 / -11.19	-12.81 / -12.99	-27.36 / -27.55
	16	-9.55 / -9.77	-10.90 / -11.12	-12.70 / -12.92	-27.25 / -27.47
	18	-9.45 / -9.70	-10.79 / -11.04	-12.59 / -12.84	-27.15 / -27.40
0.005 Ha/bohr	6	-8.84 / -9.15	-10.18 / -10.50	-11.98 / -12.30	-26.54 / -26.85
	8	-8.29 / -8.76	-9.64 / -10.11	-11.44 / -11.91	-25.99 / -26.47
	10	-7.77 / -8.40	-9.12 / -9.74	-10.92 / -11.55	-25.47 / -26.10
	12	-7.25 / -8.02	-8.60 / -9.38	-10.40 / -11.18	-24.95 / -25.73
	14	-6.73 / -7.66	-8.08 / -9.01	-9.88 / -10.81	-24.43 / -25.36
	16	-6.18 / -7.27	-7.53 / -8.62	-9.33 / -10.42	-23.88 / -24.98
	18	-5.66 / -6.91	-7.01 / -8.25	-8.81 / -10.06	-23.37 / -24.61
0.01 Ha/bohr	6	-7.28 / -7.90	-8.63 / -9.26	-10.43 / -11.07	-24.99 / -25.61
	8	-6.19 / -7.13	-7.54 / -8.49	-9.24 / -10.30	-23.89 / -24.84
	10	-5.15 / -6.39	-6.50 / -7.74	-8.30 / -9.56	-22.85 / -24.11
	12	-4.11 / -5.66	-5.46 / -7.02	-7.26 / -8.83	-21.81 / -23.37
	14	-3.07 / -4.92	-4.42 / -6.28	-6.22 / -8.09	-20.77 / -22.64
	16	-1.97 / -4.15	-3.32 / -5.51	-5.12 / -7.32	-19.68 / -21.86
	18	-0.93 / -3.41	-2.28 / -4.77	-4.08 / -6.58	-18.64 / -21.13

ii) Évaluation de la relation de complétude

Une fois les orbitales occupées φ_o et inoccupées φ_v sans champ électrique déterminées, la vérification numérique de la relation de complétude avec pour fonction test chacune des orbitales occupées perturbées par le champ électrique est effectuée comme suit :

$$\langle \varphi_i^{EF} | \varphi_i^{EF} \rangle = 1 \stackrel{?}{=} \sum_{o,v} \langle \varphi_{o,v} | \varphi_i^{EF} \rangle^2 \quad (\text{II.6})$$

où les orbitales occupées perturbées par les différents champs électriques sont notées φ_i^{EF} , avec *EF* pour signifier *electric field*, soit champ électrique en anglais, et *i* pour différencier les orbitales, à savoir HOMO, HOMO-1, ..., HOMO-4 ici.

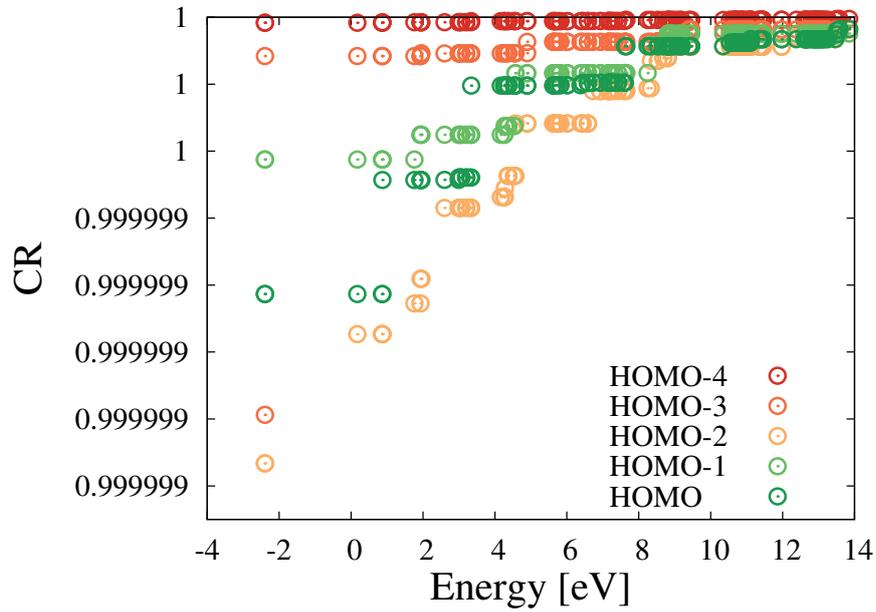


FIGURE II.27: Vérification de la relation de complétude dans le cas où $crmult = 10$ avec un champ électrique d'amplitude 0.001 Ha/bohr dans la direction $x = y$. Chaque couleur correspond à une orbitale perturbée différente, notées φ_i^{EF} dans l'équation (II.6). Pour chaque orbitale perturbée, un point est donné par, en abscisse, l'énergie d'une orbitale inoccupée et, en ordonnée, la valeur de la somme $\sum_{o,v} \langle \varphi_{o,v} | \varphi_i^{EF} \rangle^2$ tronquée après l'addition du terme correspondant à cette orbitale.

Résultats pour une extension de grille donnée

Première amplitude de champ électrique

L'égalité (II.6) est tout d'abord étudiée dans le cas où $crmult = 10$ avec un champ électrique d'amplitude $EF = 0.001$ Ha/bohr dans la direction $x = y$ et les résultats présentés en figure II.27).

Ce type de graphique sera largement utilisé jusqu'à la fin de cette thèse, il faut donc prendre le temps d'expliquer comment ils ont été construits et comment les lire. Chaque point sur cette figure a pour abscisse l'énergie d'une orbitale inoccupée φ_v , venant du calcul non perturbé par un champ électrique présenté au début de ce chapitre, et pour ordonnée la valeur de la somme $\sum_{o,v} \langle \varphi_{o,v} | \varphi_i^{EF} \rangle^2$ tronquée après l'addition du terme correspondant à cette orbitale.

Ainsi, les cinq points tout à gauche (ceux superposés à énergie négative) sont placés à l'énergie de la LUMO de N_2 (notée $\varphi_{v,1}$). Parmi ces cinq points, celui le plus bas a pour ordonnée la valeur de la somme $\sum_o \langle \varphi_o | \varphi_{HOMO-2}^{EF} \rangle^2 + \langle \varphi_{v,1} | \varphi_{HOMO-2}^{EF} \rangle^2$. Le point

juste au-dessus a pour abscisse la somme $\sum_o \langle \varphi_o | \varphi_{HOMO-3}^{EF} \rangle^2 + \langle \varphi_{v,1} | \varphi_{HOMO-3}^{EF} \rangle^2$. Les ordonnées des trois autres points du dessus sont donnés par une relation similaire mais pour les autres orbitales occupées perturbées.

Les cinq points suivants ont pour abscisse l'énergie de $\varphi_{v,2}$, c'est-à-dire celle de la LUMO+1 ; ils sont donc à la même énergie que les cinq premiers points. Leur ordonnée est donnée par $\sum_o \langle \varphi_o | \varphi_i^{EF} \rangle^2 + \langle \varphi_{v,1} | \varphi_i^{EF} \rangle^2 + \langle \varphi_{v,2} | \varphi_i^{EF} \rangle^2$. Ils ne se distinguent pas des cinq premiers points car $\langle \varphi_{v,2} | \varphi_i^{EF} \rangle^2$ est très petit.

Les cinq points suivant sont les premiers à énergie positive. Ils ont pour abscisse l'énergie de $\varphi_{v,3}$, c'est-à-dire LUMO+3, et pour ordonnée $\sum_o \langle \varphi_o | \varphi_i^{EF} \rangle^2 + \langle \varphi_{v,1} | \varphi_i^{EF} \rangle^2 + \langle \varphi_{v,2} | \varphi_i^{EF} \rangle^2 + \langle \varphi_{v,3} | \varphi_i^{EF} \rangle^2$.

Tous les autres points du graphique sont construits par cette procédure de somme cumulative, jusqu'à avoir considéré toutes les orbitales inoccupées φ_v déterminées lorsqu'il n'y avait pas de champ électrique.

Il est alors possible de commenter cette figure. Ce qui est le plus marquant est que la relation de complétude est presque vérifiée. Les valeurs sont d'ailleurs déjà très proches de 1 en ne considérant que la somme sur les orbitales liées. C'est dû au régime de réponse linéaire, car les orbitales perturbées sont très semblables à celles sans perturbation. Il faut aussi remarquer que ce n'est pas la HOMO qui est le plus perturbée par le champ électrique dans cette direction $x = y$, mais HOMO-2. D'ailleurs, bien que HOMO-1 et HOMO-2 soient dégénérées, ces orbitales ne sont pas perturbées de la même manière.

Du fait des ordonnées très proches de 1, ce graphique n'est cependant pas très lisible, et il est préférable de représenter la convergence de $1 - \sum_{o,v} \langle \varphi_{o,v} | \varphi_i^{EF} \rangle^2$ à mesure que plus d'orbitales non perturbées sont incluses dans la somme. Les valeurs tendront donc vers 0.

Ce résultat concernait une extension de grille et un champ électrique dans une direction et une amplitude données. Quel est l'effet du changement de l'amplitude de ce champ électrique ?

Deuxième amplitude de champ électrique

La convergence vers 0 de la relation de complétude soustraite à 1 (notée "1-CR" par la suite) pour deux amplitudes de champ électrique différentes, à savoir 0.001 et 0.01 Ha/bohr, est donnée en figure II.28. La direction du champ électrique est toujours suivant l'axe $x = y$, et $crmult = 10$

La convergence dans les deux cas semble être très proche, mais les valeurs diffèrent d'un facteur 100 : pour un champ électrique d'amplitude 10 fois plus grande, l'écart à la

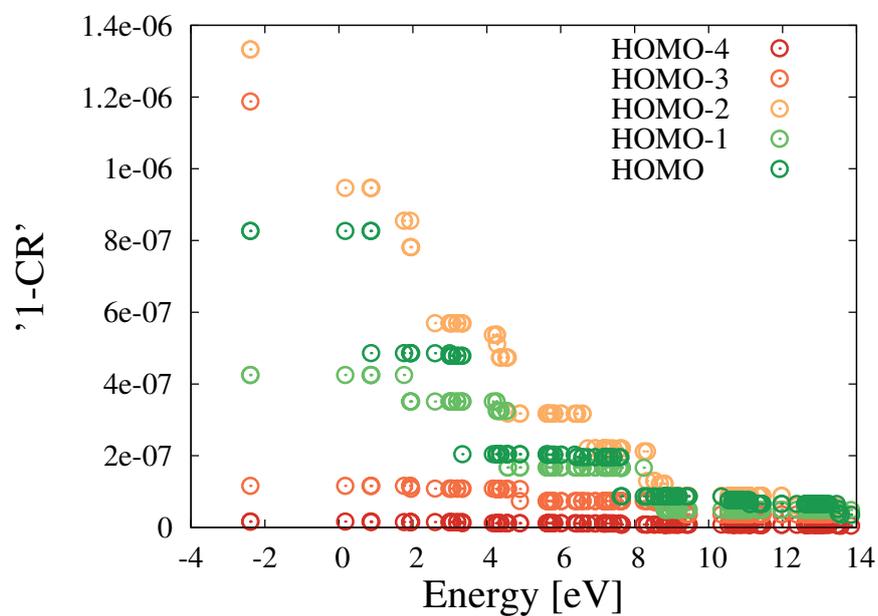
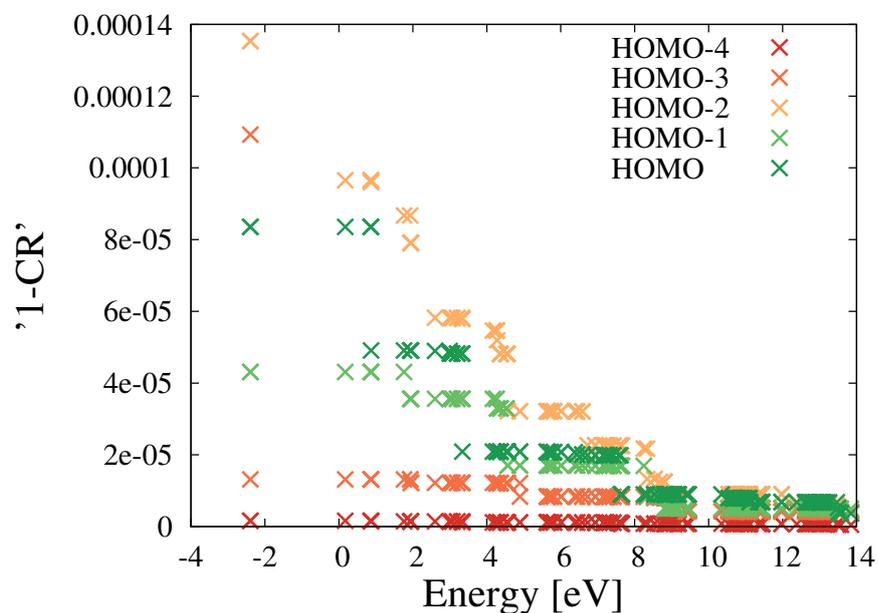
(a) Champ électrique d'amplitude 0.001 Ha/bohr (direction $x = y$)(b) Champ électrique d'amplitude 0.01 Ha/bohr (direction $x = y$)

FIGURE II.28: Convergence de "1-CR", c'est-à-dire de la relation de complétude soustraite à 1, pour deux amplitudes de champ électrique différentes (0.001 et 0.01 Ha/bohr) suivant la même direction $x = y$ dans le cas où $crmult = 10$.

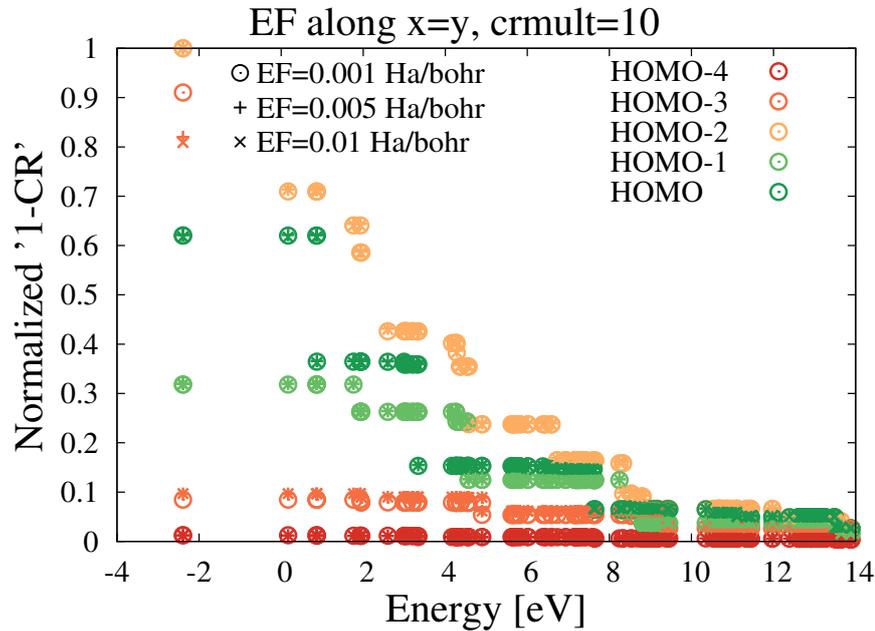


FIGURE II.29: Relation de complétude soustraite à 1 et normalisée pour différentes amplitudes de champ électrique (0.001, 0.005 et 0.01 Ha/bohr) dans le cas où $crmult = 10$. Le champ électrique est dans la direction $x = y$.

complétude est 100 fois plus grand.

Pour comparer directement les deux courbes, il faut enlever cette dépendance à l'amplitude du champ électrique. Il y a pour cela plusieurs façon de le faire, la plus simple étant de diviser, pour chacun des points, par l'amplitude du champ électrique au carré. Il a plutôt été choisi de prendre, pour chaque courbe, le point en haut à gauche comme référence : en divisant toutes les ordonnées par celle de ce point-ci, l'amplitude des ordonnées est restreinte à la plage $[0,1]$, et cela quels que soient le système et l'amplitude de champ électrique. La superposition de cette normalisation pour trois amplitudes de champ électrique est donc faite en figure II.29.

Les relations de complétude pour chaque amplitude de champ électrique se superposent. Tant que le champ électrique est suffisamment faible pour que le régime de réponse linéaire soit considéré, les orbitales du système non perturbé permettent une même représentation des orbitales perturbées. Cette figure pourrait signifier qu'utiliser des orbitales du continuum au-delà de 14 eV ne devrait pas modifier grandement les valeurs des énergies d'excitation. Les résultats présentés plus hauts pour N_2 suggèrent pourtant qu'il faut largement dépasser cette valeur.

Résultats pour différentes extensions de grille et le même champ électrique

Parmi les trois paramètres qui peuvent être modifiés – amplitude et direction du champ électrique et extension de la grille – seule le premier l’a été jusqu’à présent. L’influence du dernier paramètre sur la convergence de "1-CR" normalisée est donc rapportée pour des extensions de grille *crmult* variant de 6 à 16 par pas de deux en Figure II.30. La direction du champ électrique est toujours suivant $x = y$.

Quelle que soit l’extension de la grille, la même convergence est observée quelle que soit l’extension de la grille de simulation. L’impression donnée plus tôt dans ce chapitre se confirme : le nombre d’orbitales inoccupées n’est pas le paramètre important pour déterminer si un spectre est convergé, mais c’est bien l’énergie de la dernière orbitale inoccupée qui est importante. En effet, **pour une énergie donnée, toutes les bases sont aussi complètes, quelle que soit la valeur de *crmult*.**

Il reste donc à étudier l’influence du dernier paramètre, la direction du champ électrique.

Résultats pour une autre direction du champ électrique

Pour appréhender l’influence de la direction du champ électrique, la figure II.31 montre, de la même manière qu’en figure II.30, l’influence de l’extension de la grille de simulation sur complétude de la base d’orbitales du système non perturbé.

Il s’avère que les principales remarques faites pour la précédente direction du champ électrique tiennent toujours. L’amplitude du champ électrique n’a pas plus d’influence dans ce cas-ci sur la convergence de la relation de complétude, puisque les différents points se superposent toujours. L’énergie au-delà de laquelle la complétude ne semble plus être modifiée par l’ajout de nouvelles orbitales à la base est encore située aux environs de 15 eV. Enfin, l’extension de la grille de simulation ne modifie pas la convergence de la relation de complétude. L’explication de l’influence de E_{max} par la complétude des bases est renforcée.

Un des changements concerne la HOMO, qui devient l’orbitale la plus perturbée par le champ électrique lorsqu’il est dans cette direction. La seconde différence notable est que les orbitales dégénérées HOMO-1 et HOMO-2 se superposent, ce qui n’était pas le cas pour un champ électrique suivant $x = y$. Ces deux points donnent une vision plus conforme à ce qui était attendu.

La figure II.32 permet de mieux apprécier le fait que la convergence d’une orbitale est

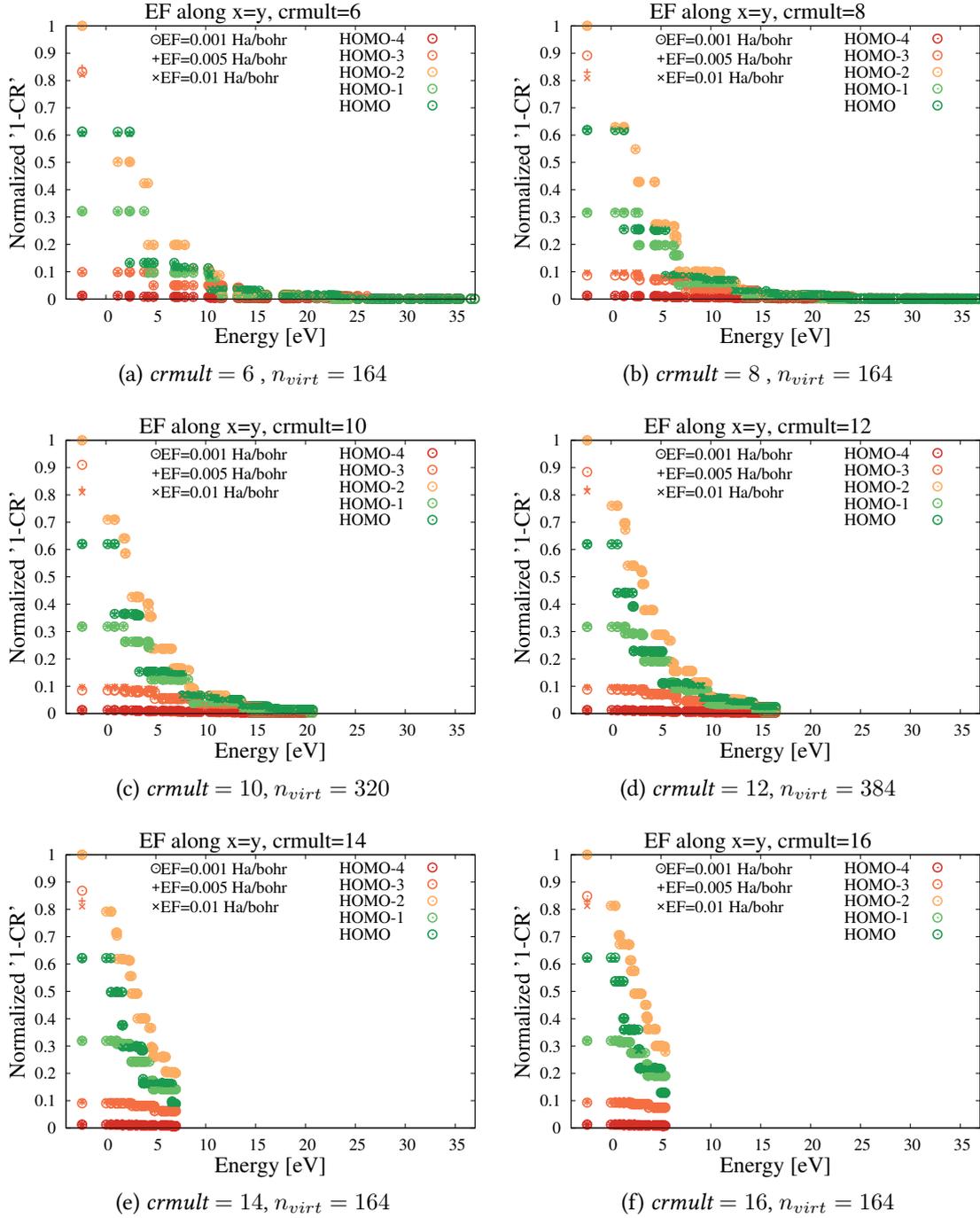


FIGURE II.30: Convergence de "1-CR" normalisée, c'est-à-dire de la normalisation de la relation de complétude soustraite à 1, pour trois amplitudes différentes du champ électrique (0.001, 0.005 et 0.01 Ha/bohr, dans la même direction $x = y$) et six différentes extensions de grille $crmult$ (de 6 à 16 par pas de 2).

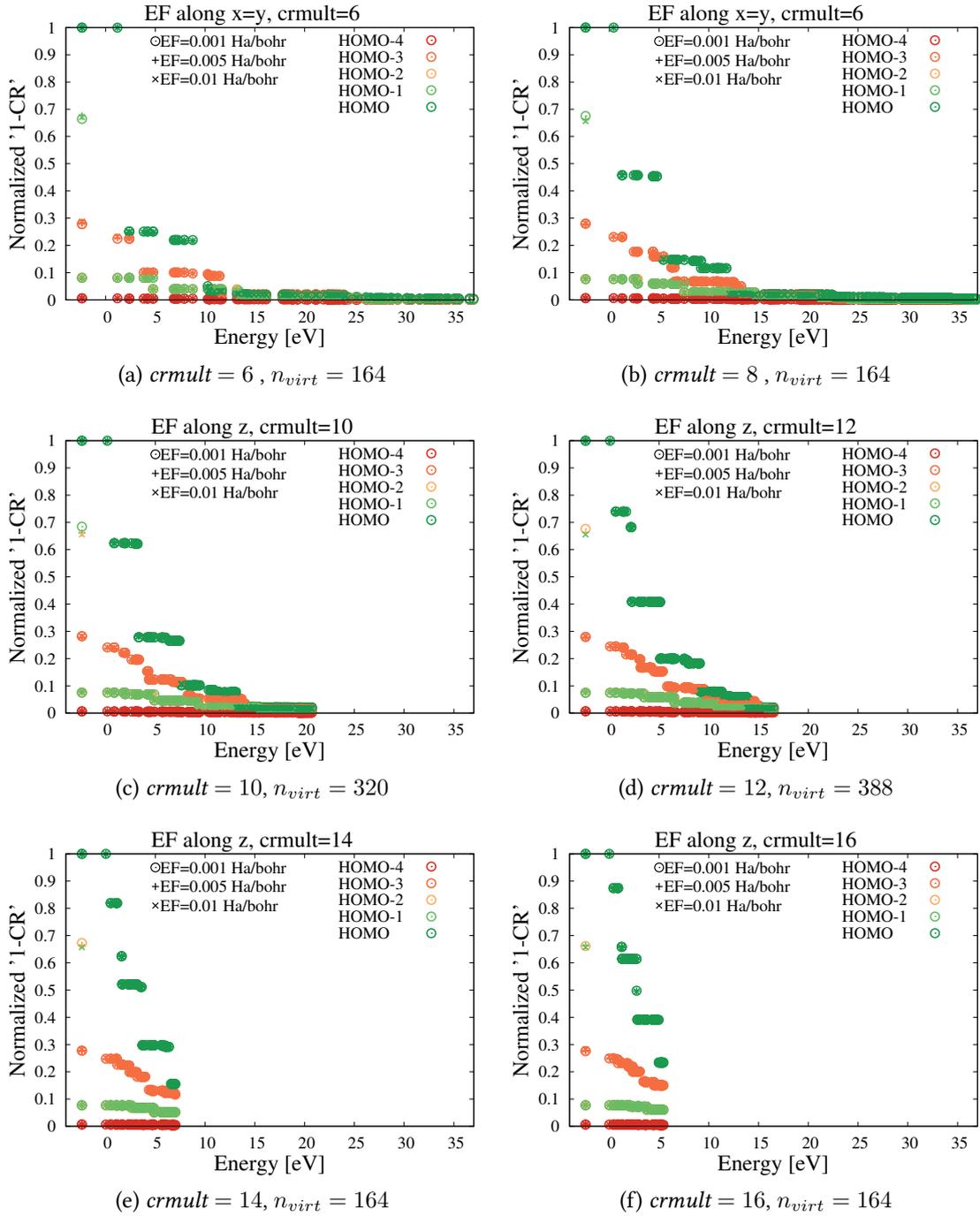


FIGURE II.31: Convergence de "1-CR" normalisée, c'est-à-dire de la normalisation de la relation de complétude soustraite à 1, pour trois amplitudes différentes du champ électrique (0.001, 0.005 et 0.01 Ha/bohr, dans la même direction z) et six différentes extensions de grille $crmult$ (de 6 à 16 par pas de 2).

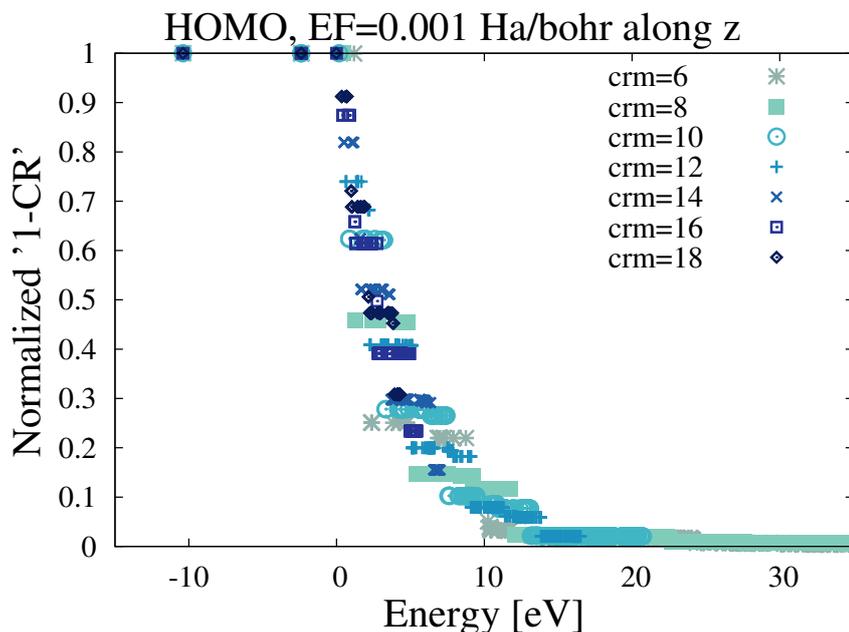


FIGURE II.32: Évaluation de la relation de complétude normalisée de la HOMO perturbée par un champ électrique d'amplitude $EF = 0.001$ Ha/bohr selon la direction z pour différents $crmult$ variant de 6 à 18 par pas de 2.

identique pour n'importe quelle extension de la grille de simulation. Une seule amplitude du champ électrique est utilisée, mais la même figure serait obtenue pour les autres amplitudes. L'orbitale perturbée considérée est la HOMO, pour un champ électrique dans la direction z .

Cette convergence de la relation de complétude est similaire pour la HOMO quelle que soit l'extension de la grille. Pour les $crmult$ les plus grands, la convergence se fait sur plus de paliers, avec des plateaux moins larges. Le tassement du continuum fait que ces orbitales inoccupées, discrétisées numériquement, sont plus denses pour les plus grands $crmult$.

Les conclusions concernant la validité de cette relation de complétude quelle que soit l'amplitude du champ électrique – tant que les conditions de régime linéaire sont satisfaites – et quelle que soit l'extension de la grille de simulation sont à nouveau vérifiées. Il est possible d'ajouter que l'influence de la direction du champ électrique ne modifie que la manière dont les orbitales inoccupées sont perturbées. L'importance de E_{max} vient de la complétude des bases pour différents $crmult$: des bases aussi complètes sont globalement constituée d'orbitales jusqu'à une même énergie.

Ce qui vient d'être vu pourrait également permettre de justifier d'une autre façon l'importance de l'utilisation des bases gaussiennes augmentées (aug-CC-PVXZ) par rapport

aux bases non-augmentées, même les plus complètes. Il a en effet été vu que la convergence des énergies d'excitation à mesure que plus d'orbitales du continuum sont prises en compte dans les équations de la LR-TDDFT montrait une décroissance des énergies d'excitation. Il a été vu que cette décroissance était de même amplitude pour la base aug-CC-PV5Z comparativement aux résultats de *BigDFT*, et ce quelle que soit l'excitation considérée, ce qui nous avait fait dire que la convergence avait été atteinte dans les deux cas. Des résultats préliminaires montrent que des amplitudes de décroissance légèrement inférieures sont obtenues pour la base aug-CC-PVDZ, et encore plus faibles pour la base CC-PVDZ. Il faudrait en fait tracer la convergence des énergies d'excitation en fonction de E_{max} pour différentes bases de *NWChem*, pour apprécier la raison de cette différence de convergence. Une raison pourrait être que les bases les moins complètes n'atteignent pas d'assez hautes énergies pour qu'une convergence soit atteinte, mais une autre pourrait provenir de la mauvaise discrétisation du continuum à basse énergie pour les bases non-augmentées. Vu les résultats préliminaires, les deux pourraient avoir un rôle, mais cela reste à confirmer. En particulier, si la deuxième raison s'avérait juste, elle serait comprise à l'aide de la relation de complétude. En effet, l'augmentation des bases gaussiennes avec des fonctions diffuses permet de déterminer beaucoup plus d'orbitales inoccupées de basse énergie, dans la région où la relation de complétude diminue fortement. Les bases non-augmentées ne permettraient alors pas de capter des orbitales du continuum importantes pour la convergence des énergies d'excitation. C'est en ce sens que l'étude de la relation de complétude permettrait une autre justification de l'utilisation de bases augmentées par rapport aux bases non-augmentées, du moins pour cette très petite molécule.

Pour conclure sur le cas du diazote, il faut ajouter que l'implémentation actuelle de la LR-TDDFT dans *BigDFT* ne permet pas de calculer des spectres issus de la méthode de Hartree-Fock dépendante du temps (TDHF pour *Time-Dependent Hartree Fock* en anglais), mais les orbitales issues d'un calcul Hartree-Fock peuvent être calculées, même sous champ électrique. L'étude de la relation de complétude pour cet autre potentiel est donc possible, et est proposée en Annexe A, pour des conclusions globalement identiques à celles vues ici, même si la convergence de la relation de complétude présente quelques différences par rapport à ce qui a été montré plus haut. Après s'être concentré sur le diazote, il faut maintenant prendre le temps de présenter les résultats d'une même étude pour molécule HBDMI.

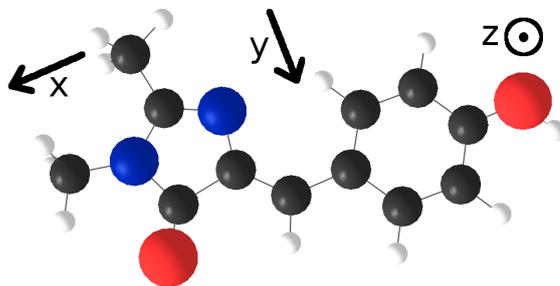


FIGURE II.33: Géométrie de la molécule HBDMI avec les axes selon lesquels le champ électrique a été appliqué.

d) Relation de complétude pour HBDMI

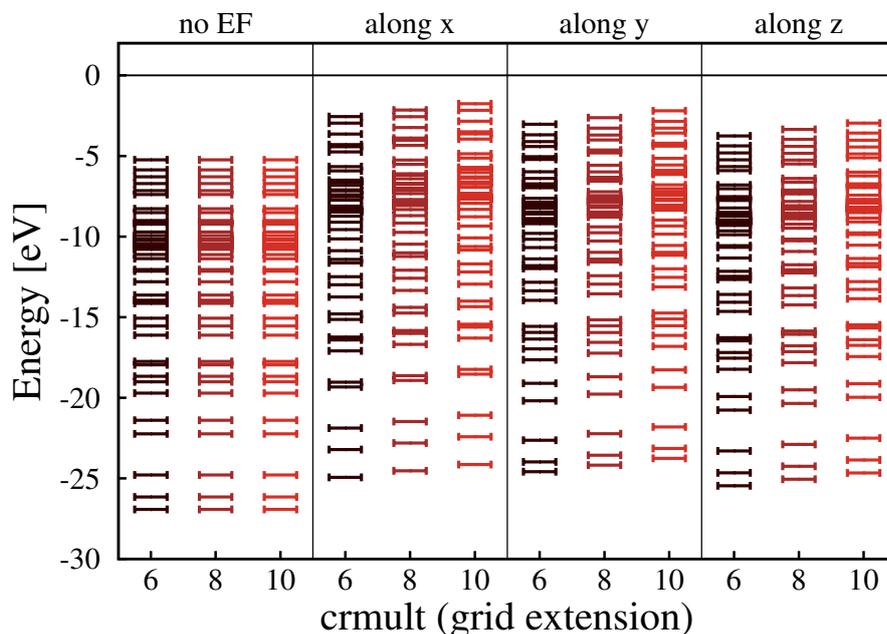
L'étude de la relation de complétude dans le cas du diazote s'est avérée riche, avec des conclusions assez fortes pour expliquer le rôle de E_{max} dans les calculs de LR-TDDFT dans le cadre de *BigDFT*. Les mêmes conclusions vont être faites dans le cas de l'étude de la convergence de la relation de complétude pour HBDMI, mais de nouveaux résultats, spécifiques aux plus grandes molécules, vont également être présentés.

i) Réponse au champ électrique

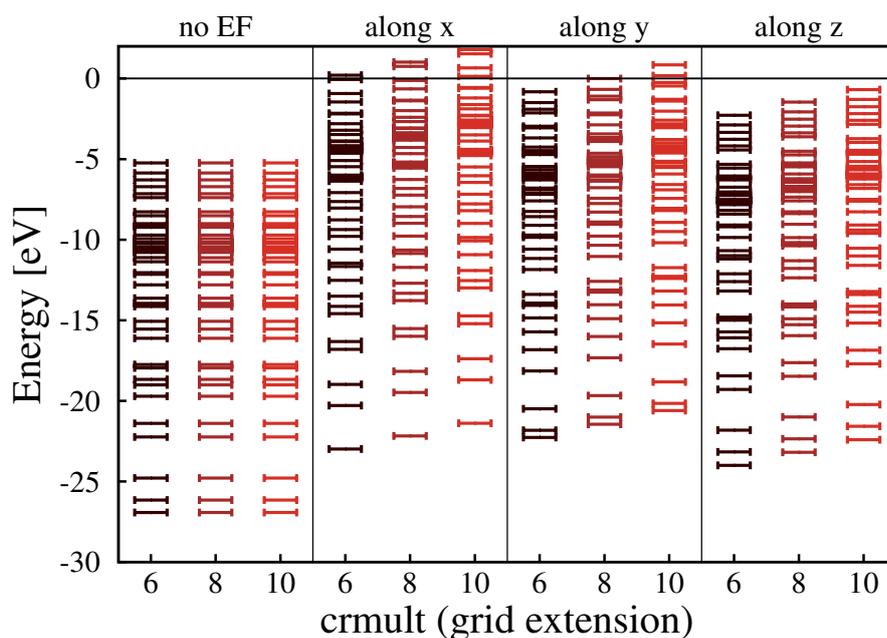
Il faut commencer par étudier la réponse de HBDMI à un champ électrique. Cette molécule ayant une géométrie et une symétrie différente de N_2 , un champ électrique a été appliqué suivant trois directions : une dans la longueur de la molécule (notée x), une autre dans sa largeur (notée y) et une dernière perpendiculairement au plan de la molécule (notée z). Ces directions sont schématisées en figure II.33.

Les amplitudes des champs électriques appliqués sont les mêmes que dans le cas de N_2 , à savoir 0.001, 0.005 et 0.01 Ha/bohr. La figure II.34 présente les énergies des orbitales occupées perturbées par des champs électriques d'amplitude 0.005 et 0.01 Ha/bohr, à chaque fois pour trois valeurs de *crmult* : 6, 8 et 10.

Pour une amplitude de champ électrique de 0.005 Ha/bohr, le régime de réponse linéaire s'applique pour les trois extensions de grille : toutes les orbitales occupées restent liées. Ce n'est plus le cas lorsque l'amplitude du champ électrique vaut 0.01 Ha/bohr, sauf pour la direction z . Étant donné la géométrie de HBDMI, ce résultat n'est pas étonnant : la molécule étant plus étendue selon les deux direction x et y , l'effet Stark est plus à même de se manifester lorsque le champ électrique est dans ces mêmes directions. En effet, la différence de potentiel entre les deux "bords" de la molécule est plus grande lorsque le champ est suivant x et y , il n'est donc pas surprenant que la structure électronique



(a) champ électrique d'amplitude 0.005 Ha/bohr



(b) champ électrique d'amplitude 0.01 Ha/bohr

FIGURE II.34: Énergie des orbitales occupées de HBDMI lorsqu'un champ électrique est appliqué. Ce champ est dans trois directions (suivant x , y ou z , cf. figure II.33) et de deux amplitudes : 0.005 ou 0.01 Ha/bohr. Pour chaque direction, les énergies obtenues avec *BigDFT* pour trois extensions de grille différentes sont rapportées ($crmult \in \{6, 8, 10\}$). Tout à gauche, les énergies des orbitales occupées obtenues sans perturbation sont présentées sous la mention "no EF" pour "no electric field" en anglais, c'est-à-dire "pas de champ électrique".

soit principalement modifiée dans ces deux cas. À la différence du cas du diazote, cela cause également des différences d'énergie entre orbitales occupées non négligeables par rapport au cas non perturbé.

Maintenant que le cadre de réponse linéaire est bien défini, il est possible de faire l'étude de la relation de complétude pour HBDMI.

ii) Évaluation de la relation de complétude

Comme pour N_2 , il faut observer si la convergence de la relation de complétude dépend de la direction et de l'amplitude du champ électrique, à savoir de sa direction et de son amplitude. Pour cela, des figures identiques à celles présentées pour le diazote sont produites en figure II.35 pour une seule extension de la grille de simulation, $crmult = 10$. La convergence de "1-CR" normalisée est présentée pour les 5 plus hautes orbitales occupées perturbées seulement, car en présenter plus rendrait les figures moins lisibles. Ces cinq là ont été choisies car elles sont le plus à même d'être perturbées par l'application du champ électrique. Les amplitudes des champs électriques appliqués sont telles que le régime de réponse linéaire peut être considéré.

Comme pour N_2 , la convergence ne dépend pas de l'amplitude du champ électrique alors que la direction du champ électrique a un effet important : l'orbitale la plus perturbée par un champ électrique dépend de sa direction.

Ce qui frappe surtout est la grande variabilité de la convergence suivant la direction du champ électrique. Pour que "1-CR" normalisée descende en-dessous de 0.1, il n'y a pas besoin d'orbitales du continuum pour un champ électrique suivant x . S'il est suivant y (resp. z), il faut utiliser les orbitales de continuum jusqu'à environ 2 eV (resp. 9 eV). C'est pourtant selon x et y que la perturbation sur la structure électronique due au champ électrique est la plus forte, mais ces résultats montrent que la base des orbitales non perturbées est plus à même d'exprimer cette perturbation. **Ce résultat semble contre-intuitif et n'est pas encore compris.**

Ces résultats montreraient que la relation de complétude est plus rapidement vérifiée dans la direction où la molécule est grande. D'ailleurs, même pour un champ électrique selon z , la base non perturbée peut être considérée comme quasiment complète à partir d'une énergie légèrement inférieure à celle obtenue pour N_2 . Il se pourrait donc que la détermination des orbitales inoccupées du continuum à haute énergie ne soit pas aussi importante pour les plus grandes molécules. En ce sens, il serait possible d'affirmer qu'il est plus simple d'étudier les plus grandes molécules, dans le sens où le besoin d'atteindre des valeurs de E_{max} élevées serait moins fort pour que les spectres soient considérés

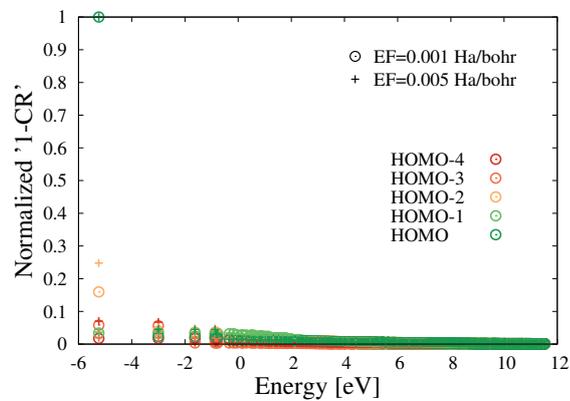
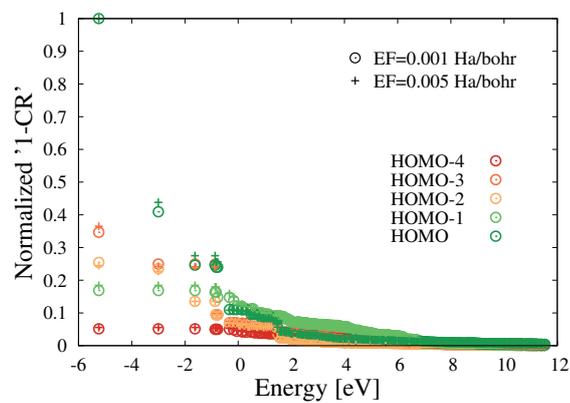
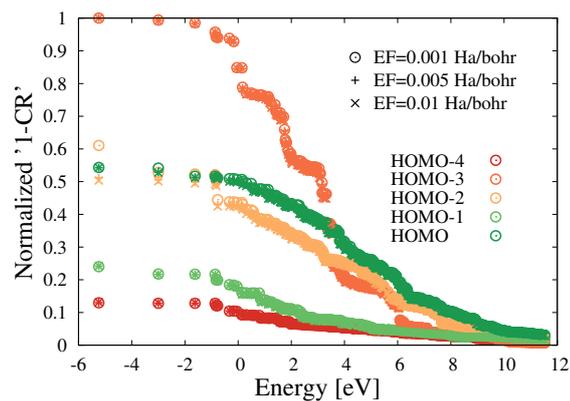
(a) champ électrique suivant x (b) champ électrique suivant y (c) champ électrique suivant z

FIGURE II.35: Convergence de la relation de complétude soustraite à 1 et normalisée pour une extension de grille $crmult = 10$ et pour des champs électriques d'amplitude 0.001, 0.005 ou 0.01 Ha/bohr suivant trois directions (x , y , z , cf. figure II.33).

comme convergés. Il n'est pour l'instant pas possible de l'affirmer, étant donné les trop faibles valeurs de E_{max} atteintes pour HBDMI.

Il reste à étudier la convergence de la relation de complétude suivant l'extension de la grille de simulation à l'aide de la figure II.36. Les deux sous-figures sont obtenues pour un champ électrique d'une amplitude de 0.001 Ha/bohr suivant z . Celui-ci a été choisi car c'est selon cette direction que l'énergie de convergence est la plus élevée, et il a été montré que l'amplitude du champ ne modifie pas la convergence. Chacune des sous-figures ne contient que la convergence associée à une orbitale perturbée, à savoir HOMO et HOMO-3, car elles ont une énergie de convergence élevée tout en étant représentatives.

Tout comme pour le cas de N_2 , la convergence de la relation de complétude ne dépend que très peu de l'extension de la grille de simulation. La conclusion faite précédemment tient donc toujours : s'il est préférable de comparer des spectres pour lesquels l'énergie de la dernière orbitale inoccupée utilisée E_{max} est la même, c'est parce que les bases composées par toutes les orbitales non-perturbées d'énergie inférieure à E_{max} sont aussi complètes pour exprimer une perturbation typique de la réponse linéaire.

e) Conclusions générales sur la relation de complétude

L'étude de la relation de complétude pour HBDMI a donné des résultats généralement très semblables à ceux obtenus dans le cas de N_2 , ce qui permet de tirer quelques conclusions pour l'étude de molécules par LR-TDDFT.

L'application d'un champ électrique permet en effet de modéliser la réponse linéaire du système et de mieux comprendre les résultats obtenus lors du calcul des spectres de LR-TDDFT. Il s'avère que l'amplitude du champ électrique, tant qu'elle est suffisamment faible pour que le régime de réponse linéaire soit considéré, ne modifie pas la convergence de la relation de complétude. Ce n'est que la direction de ce champ qui a un effet, et la convergence est plus rapide (c'est-à-dire en utilisant moins d'orbitales non-perturbées) dans les directions où la molécule est grande. Il est donc attendu que le besoin d'utiliser des orbitales inoccupées du continuum soit moins important pour les molécules les plus grandes. Cette prédiction ne peut pas être confirmée ou infirmée par les calculs de spectres qui ont été effectués au cours de cette thèse, car la convergence des spectres de basse énergie de HBDMI n'a pas pu être observée.

L'autre résultat important concerne l'invariance de la convergence de la relation de complétude par rapport à *crmult*. Elle permet de justifier pourquoi les bases utilisant les or-

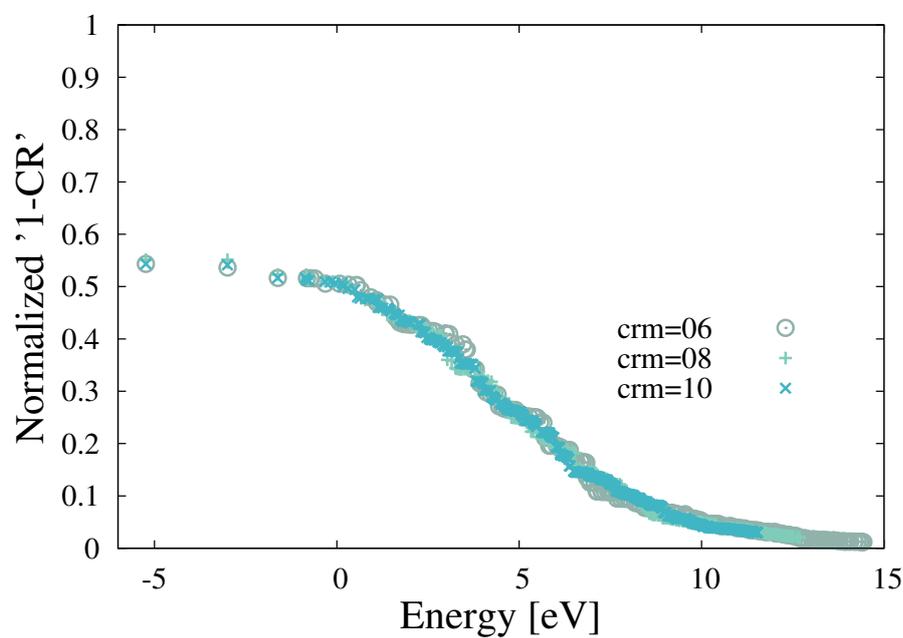
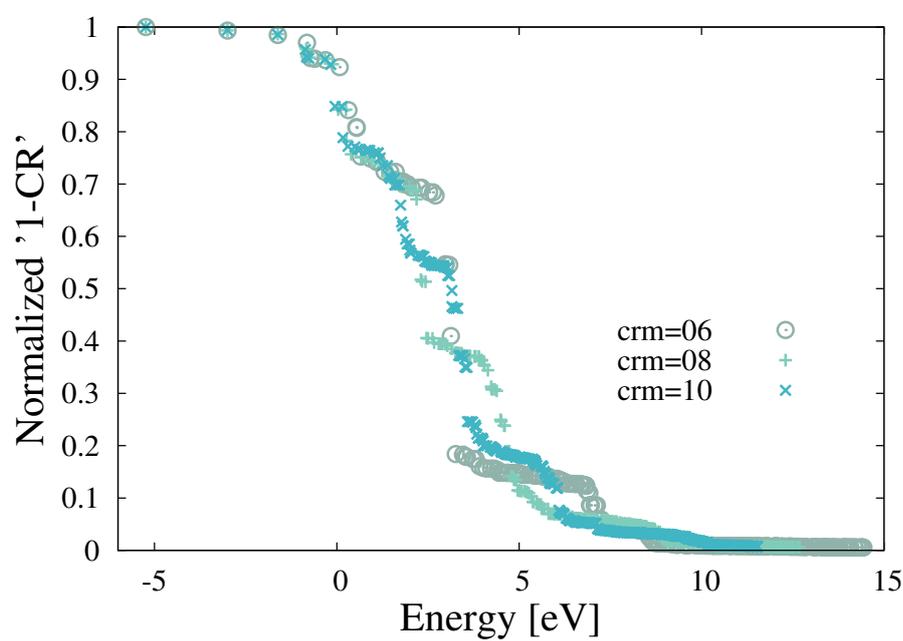
(a) HOMO, champ électrique suivant z et d'amplitude 0.001 Ha/bohr(b) HOMO-3, champ électrique suivant z et d'amplitude 0.001 Ha/bohr

FIGURE II.36: Convergence de la relation de complétude soustraite à 1 et normalisée pour un champ électrique suivant z et d'amplitude 0.001 Ha/bohr pour trois extensions de grille différentes et une seule orbitale perturbée, à savoir a) HOMO b) HOMO-3.

bitales du continuum jusqu'à une énergie fixée E_{max} pour différents crm_{mult} donnent des spectres identiques, sous réserve que les orbitales liées soient convergées par rapport à crm_{mult} : ces bases sont en fait toutes aussi complètes pour exprimer l'effet de perturbations typiques de la LR-TDDFT.

Un autre regard pourrait également être porté sur les résultats obtenus avec un code à base gaussienne comme *NWChem*, s'il était montré qu'une trop faible décroissance des énergies d'excitation lorsque le continuum est pris en compte pour certaines bases (et particulièrement les bases non-augmentées) était en fait reliée à la mauvaise discrétisation du continuum à basse énergie, juste au-dessus de 0 eV, là où la relation de complétude varie le plus. Ce serait un argument supplémentaire à celui déjà donné lors de l'étude des spectres, à savoir que l'augmentation permet une meilleure description des orbitales liées, et particulièrement des orbitales inoccupées, même pour des molécules assez grandes comme HBDMI.

Tout ce qui vient d'être présenté au cours de ce chapitre montre à quel point l'étude de spectres avec un formalisme systématique tel que celui de *BigDFT* peut être utile pour comprendre, ou au moins valider, la bonne qualité des résultats obtenus dans la littérature par le formalisme non systématique des bases localisées gaussiennes, tel qu'utilisé dans le code *NWChem*. Rappelons qu'il a été montré avec *BigDFT* que seules les excitations les plus basses en énergie, celles correspondant à des transitions entre orbitales liées, sont susceptibles d'être déterminées avec certitude, pour un potentiel d'échange corrélation donné. En effet, ces excitations peuvent être considérées comme convergées par rapport à l'extension de la grille de simulation, mais il faut prendre en compte les orbitales du continuum dont l'énergie doit atteindre des valeurs assez hautes pour que leur valeur limite soit clairement déterminée. La convergence du spectre à de plus hautes énergies reste cependant problématique, puisqu'aucune convergence par rapport à l'augmentation de crm_{mult} n'a pu être observée. Cette observation a été rendue possible du fait de la détermination d'une plage d'énergie, dont l'étendue est reliée à E_{max} , où le spectre peut être considéré comme convergé pour un crm_{mult} donné. Cela ne veut pas dire qu'une convergence par rapport à crm_{mult} ne peut pas être obtenue pour cette partie du spectre, mais seulement qu'elle est très difficilement atteignable, alors même que la relation de complétude n'est pas modifiée par le changement d'extension de grille. Ce constat est renforcé par le problème causé par le tassement du continuum, qui limite l'utilisation de la "force brute" pour obtenir un spectre de référence à haute énergie, même sur une plage limitée. C'est ce constat qui nous a amené à étudier un formalisme différent, celui des états résonants. Il sera présenté dans le prochain et dernier chapitre de cette thèse. L'espoir, en utilisant ces états résonants, est de passer outre le tassement du continuum

pour donner un spectre de référence même à haute énergie.

CHAPITRE III

États résonants : le cas particulier du puits de potentiel carré à une dimension

Résumé pour le lecteur pressé

*Ce dernier chapitre va être l'occasion d'explorer une voie ouverte depuis la première moitié du XXème siècle, qui concerne l'**utilisation des états résonants (ou de Siegert)**, qui sont des états propres d'un hamiltonien satisfaisant des conditions aux limites particulières, dites d'onde sortantes ou de Siegert [8].*

*Le but sera de montrer, dans le cas du puits de potentiel carré à une dimension, qu'il est possible de **remplacer efficacement le continuum d'états inoccupés par une somme discrète sur les états de Siegert** dans certains contextes que nous allons détailler.*

*Nous commençons par proposer une **définition des états du continuum et des états de Siegert dans ce cas particulier**. Nous verrons que les états liés usuels représentent un type d'états de Siegert. Il en existe trois autres : les états anti-liés, d'énergie négative mais dont les fonctions d'onde divergent à l'infini; les états résonants, dont l'énergie et les fonctions d'onde sont complexes, ces dernières divergeant également; enfin, les états anti-résonants, qui sont reliés aux états résonants par des relations de conjugaison. Seuls les états liés sont de carré sommable et permettent donc de définir une constante de normalisation, qu'il est possible de continuer analytiquement pour qu'elle soit valable pour tous les états de Siegert. On montrera également qu'une normalisation correcte des états du continuum est trouvée lorsqu'ils sont définis comme états propres de la matrice de diffusion du potentiel.*

Nous passons ensuite à l'étude de la **relation de complétude** pour montrer numériquement, qu'une **expansion dite de Mittag-Leffler** de cette relation, permet de remplacer la contribution donnée par une intégrale sur les états du continuum. Cette expansion, faisant intervenir tous les états de Siegert, n'est cependant valable que dans la région où le potentiel est non nul. Nous montrons également que l'application du théorème des résidus permettrait de justifier cela.

La partie suivante concerne la **fonction de Green**, pour laquelle il est également montré numériquement que l'expansion de Mittag-Leffler sur les états de Siegert permet efficacement de se passer de l'intégration sur les états du continuum. Nous constatons d'ailleurs que les cas numériques pour lesquels la complétude était difficilement atteignable avec l'expansion de Mittag-Leffler ne sont pas aussi problématiques lorsqu'il s'agit d'exprimer la fonction de Green.

Enfin, nous étudions dans une dernière partie **l'évolution temporelle d'un paquet d'onde** situé à l'intérieur du potentiel. Cette étude numérique montre que **l'expansion de Mittag-Leffler est toujours valide, mais pour les temps courts seulement**. Ce sont en effet des **expansions de type Berggren** qui **permettent d'exprimer correctement l'évolution temporelle de l'état initial pour les temps longs**. Il y en a de deux types, une première pour les temps futurs utilisant les états liés et résonants seulement, et une deuxième pour les temps passés utilisant toujours les états liés, mais cette fois-ci avec les états anti-résonants.

1- Introduction aux états résonants

Au chapitre précédent, il a été montré que les spectres à haute énergie – c’est-à-dire lorsque les transitions concernent majoritairement des orbitales inoccupées du continuum – obtenus par LR-TDDFT ne peuvent pas être considérés comme convergés par rapport à l’extension de la grille de simulation *crmult* de *BigDFT*. Cette remarque semble contradictoire avec l’observation d’une convergence de la relation de complétude identique quelle que soit l’extension de grille. Cette convergence signifie pourtant seulement que les orbitales du système non perturbé, pour différentes extensions de grille, sont toutes aussi capables de reproduire les orbitales occupées du même système perturbé par un champ électrique. La discrétisation du continuum d’orbitales inoccupées est donc suffisante d’un point de vue perturbatif pour expliquer la convergence des énergies d’excitation les plus basses, mais pas pour exprimer la véritable contribution de ce continuum au spectre à plus haute énergie.

La manière "brutale" pour dépasser ce constat consisterait à encore augmenter *crmult*, jusqu’à l’apparition d’une convergence des spectres, mais le tassement du continuum laisse présager de grandes difficultés numériques, le tout sans qu’une issue positive soit assurée. En effet, le continuum d’orbitales inoccupées a une contribution par essence continue au spectre. Le continuum ne pouvant qu’être discrétisé numériquement, il faudrait donc réussir à condenser l’information qu’il contient sur un nombre discret d’orbitales.

Le formalisme des états résonants (également dits de Gamow [7] ou de Siegert [8]) se présente alors comme une voie très prometteuse. Il consiste en l’utilisation d’une certaine classe d’états propres de l’équation de Schrödinger, satisfaisant une condition aux limites particulière : ces états propres doivent représenter des ondes sortantes seulement. A. J. F. Siegert donna une justification à ce type de condition aux limites [8], dans le contexte de la diffusion d’une particule incidente par un noyau : “la section efficace étant le rapport des intensités sortantes et entrantes, celle-ci devient singulière lorsqu’il n’y a plus qu’une onde sortante”. Autrement dit, lorsque l’amplitude de l’onde entrante est nulle, il y a résonance. Les états résonants ont la particularité d’avoir des énergies et fonctions d’onde complexes, dans le sens où leur partie imaginaire est non-nulle, et sont donc étudiés dans le cadre de la mécanique quantique non-hermitienne [38]. Bien qu’originellement principalement utilisés en physique nucléaire, les états résonants peuvent également être étudiés dans le contexte de la structure électronique.

Il existe une littérature assez conséquente sur le sujet de la discrétisation du continuum

à l'aide des résonances [10–12, 39–43]. Le but de ces articles est d'étudier quelle est la meilleure expansion sur les états résonants de la relation de complétude et de la fonction de Green associées à un hamiltonien donné. Pour cela, l'intégrale sur les nombres d'onde réels impliquant les états du continuum est remplacée par un contour d'intégration dans le plan complexe, de manière à faire apparaître les contributions des états résonants sous forme de résidus de l'intégration sur ce contour complexe. Le problème est alors de choisir quel contour utiliser, avec un certain nombre de questions sous-jacentes :

- où sont situés les nombres d'onde des états de Siegert dans le plan complexe ?
- lesquels sont effectivement nécessaires pour déterminer la relation de complétude ou la fonction de Green sous forme d'une somme discrète ? En particulier, quelle est la meilleure expansion sur les états de Siegert : celle dite de Mittag-Leffler ou celle dite de Berggren ? (Elles seront présentées plus loin.)
- Sous quelles conditions l'intégrale sur le contour dans l'espace complexe devient négligeable ?

C'est donc un champ d'exploration de la physique depuis plusieurs décennies. Pourtant, l'étude des états résonants a quasi-exclusivement été faite pour des systèmes et potentiels modèles, à une dimension. Des limitations intrinsèques en sont la cause. Il faut en effet s'approprier les concepts de la mécanique quantique non-Hermitienne [38] et travailler avec des énergies et fonctions d'onde complexes, divergentes à l'infini¹. La détermination numérique de ces états propres est donc un problème.

Des méthodes telles que le potentiel absorbant complexe (CAP, pour *Complex Absorbing Potential* en anglais) [44, 45] ou la mise à l'échelle complexe (*complex-scaling* en anglais) [46, 47] et ses dérivés (mise à l'échelle complexe à l'extérieur [48] (*Exterior Complex Scaling* en anglais) et mise à l'échelle complexe lisse à l'extérieur [49] (*Smooth Exterior Complex Scaling* en anglais)) ont néanmoins été proposées pour permettre une extraction d'états résonants sous la forme de fonctions d'onde de carré sommable. Ces méthodes nécessitent la détermination numérique précise d'un potentiel complexe, et ce verrou mathématique a été levé grâce à l'utilisation d'une base d'ondelettes de Daubechies [50]. Une étude concernant le meilleur type de dilatation complexe à utiliser pour extraire les états résonants, ainsi que des idées innovantes concernant l'utilisation du théorème du viriel pour les reconnaître des autres types d'états issus de la résolution de l'équation de Schrödinger ont été soumises [51].

Au cours de ce chapitre, on va plutôt étudier le problème de la discrétisation de la relation

1. C'est le cas pour tous les états de Siegert, sauf pour les états liés usuels, qui eux aussi satisfont la condition au bord de Siegert ; les états résonants peuvent de ce point de vue être considérés comme une généralisation des états liés.

de complétude à l'aide d'états résonants, ainsi que ceux, sous-jacents, de la fonction de Green et de l'évolution temporelle. On se place dans le cas particulier du puits de potentiel carré à une dimension, qui est l'un des potentiels usuels pour introduire la mécanique quantique [52], du fait de la résolution analytique aisée de l'équation de Schrödinger. Bien que connus de la plupart des étudiants en mécanique quantique, il a encore été, jusqu'à très récemment, l'objet d'un certain nombre d'études concernant les états résonants. Citons notamment :

- le travail de Sprung *et al.* [53] pour déterminer les nombres et fonctions d'onde des différents états résonants,
- les travaux de Nussensveig [54] puis de Belchev *et al.* [55] concernant les états résonants et leur mouvement dans le plan complexe lorsque le potentiel varie,
- les travaux de Moiseyev et ses collaborateurs, toujours concernant le mouvement des états résonants dans le plan complexe des nombres d'onde en fonction de la profondeur du puits [56], mais aussi concernant la position des pics de transmission [57]².

Pourtant, aucune de ces études n'a traité de la relation de complétude ou de la fonction de Green, ni surtout de l'utilisation d'une expansion sur les états résonants de ces deux opérateurs. C'est ce que nous proposons donc de faire de manière analytique dans la suite de ce chapitre, divisé en quatre parties. La première posera le problème et les notations, avec pour résultat important une définition des différents types d'états propres dont il a été question jusqu'à présent, à savoir les états du continuum et les états de Siegert. Nous verrons qu'une des difficultés a été de trouver la normalisation adéquate pour ces différents types d'états. On pourra alors présenter, dans une deuxième partie, l'expansion sur les états résonants de la relation de complétude, valable sous certaines conditions. Elle serait obtenue par l'application du théorème des résidus qui pourrait naturellement conduire à une expansion connue sous le nom de Mittag-Leffler. La troisième partie concernera, de la même manière, l'étude de l'expansion de Mittag-Leffler de la fonction de Green. Enfin, une quatrième et dernière partie traitera de l'évolution temporelle d'un paquet d'onde à l'aide des états résonants. On verra qu'un autre type d'expansion est nécessaire, en particulier pour les temps longs.

2. Au cours de cette thèse, deux observations supplémentaires ont été faites en lien avec l'article [57], qui pourraient venir l'étoffer. La première concerne la transmission, dont une expansion sur les états de Siegert converge vers le résultat exact à mesure qu'un plus grand nombre de couples d'états résonants et anti-résonants est pris en compte. La seconde est à propos du premier pic de transmission, lorsque celui-ci n'a pas pour amplitude 1 (ce qui est le cas pour certaines plages de profondeur de puits à largeur fixée) : il est en fait dû à un couple d'états liés et anti-liés. On a montré que la formule donnant le profil du pic de transmission associé à un tel couple d'états liés et anti-liés est similaire à celui associé à un couple d'états anti-liés.

2- Position du problème et définitions importantes

Cette première partie va être l'occasion de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps (TISE pour *Time-Independent Schrödinger Equation* en anglais) en dimension 1 :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \varphi(x) = E\varphi(x) \quad (\text{III.1})$$

où \hbar est la constante de Planck et m la masse de la particule (placée dans le potentiel V) dont on étudie les états propres caractérisés par la fonction d'onde φ et l'énergie E .

Comme annoncé plus haut, le cas d'étude au cours de ce chapitre est le potentiel carré, caractérisé par sa profondeur $V_0 > 0$ et sa largeur $l > 0$:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } |x| > \frac{l}{2} \\ -V_0 & \text{si } |x| < \frac{l}{2} \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

Le but est déterminer une fonction d'onde φ solution de cette équation pour une énergie E donnée. Pour cela, l'espace est découpé en 3 régions, et une fonction d'onde solution est trouvée dans chacune de ces régions :

$$1. \quad x < -\frac{l}{2} :$$

$$\varphi_I(x) = A_1 \exp(ik_1x) + A'_1 \exp(-ik_1x) \quad (\text{III.3})$$

$$\text{où } k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

$$2. \quad -\frac{l}{2} \leq x < \frac{l}{2}$$

$$\varphi_{II}(x) = A_2 \sin(k_2x) + A'_2 \cos(k_2x) \quad (\text{III.4})$$

$$\text{où } k_2 = \sqrt{\frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2}} = \sqrt{k_1^2 + \frac{2mV_0}{\hbar^2}}$$

$$3. \quad x \geq \frac{l}{2}$$

$$\varphi_{III}(x) = A_3 \exp(ik_1x) + A'_3 \exp(-ik_1x) \quad (\text{III.5})$$

où k_1 a la même définition qu'en (III.3)

Cette formulation de la solution de l'équation de Schrödinger en trois fonctions d'onde φ_I , φ_{II} et φ_{III} va nous servir à rappeler les concepts de matrices de transmission et de diffusion. Elle nous permettra aussi de déterminer les états du continuum et les états de Siegert.

Enfin, dans le but simplifier les notations, on se place dans le système d'unités atomiques, où $\hbar = 1$ et $m_e = 1$.

a) De la continuité des solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (TISE) aux matrices de transmission et diffusion

i) Continuité des solutions de TISE

Le puits de potentiel carré possède des discontinuités finies aux points $x = \pm l/2$. La fonction d'onde φ et sa dérivée sont donc continues en ces deux points. En imposant la continuité en ces deux points, il est possible de relier les différents facteurs A_i et A'_i ($i \in \{1, 2, 3\}$) :

$$\begin{pmatrix} A_2 \\ A'_2 \end{pmatrix} = C_{-l/2} \begin{pmatrix} A_1 \\ A'_1 \end{pmatrix} = -\frac{2k_1}{ik_2} \begin{pmatrix} f_e^+ & -f_e^- \\ f_o^+ & -f_o^- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A'_1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.6})$$

$$\begin{pmatrix} A_3 \\ A'_3 \end{pmatrix} = C_{l/2} \begin{pmatrix} A_2 \\ A'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_o^+ & f_e^+ \\ f_o^- & f_e^- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_2 \\ A'_2 \end{pmatrix} \quad (\text{III.7})$$

$C_{-l/2}$ et $C_{l/2}$ sont appelées les matrices de continuité. Elles sont construites à partir des fonctions f_e^+ , f_e^- , f_o^+ et f_o^- de la manière suivante :

$$\begin{cases} f_o(k_1) = f_o^+ = -\frac{\delta_o^-}{2k_1} e^{-ik_1 l/2} \\ f_o(-k_1) = f_o^- = \frac{\delta_o^+}{2k_1} e^{ik_1 l/2} \\ f_e(k_1) = f_e^+ = -\frac{\delta_e^-}{2k_1} e^{-ik_1 l/2} \\ f_e(-k_1) = f_e^- = \frac{\delta_e^+}{2k_1} e^{ik_1 l/2} \end{cases} \quad (\text{III.8})$$

et où les fonctions δ_o^+ , δ_o^- , δ_e^+ et δ_e^- sont définies par :

$$\begin{cases} \delta_o^+ = k_1 \sin\left(\frac{k_2 l}{2}\right) + ik_2 \cos\left(\frac{k_2 l}{2}\right) \\ \delta_e^+ = k_1 \cos\left(\frac{k_2 l}{2}\right) - ik_2 \sin\left(\frac{k_2 l}{2}\right) \\ \delta_o^- = -k_1 \sin\left(\frac{k_2 l}{2}\right) + ik_2 \cos\left(\frac{k_2 l}{2}\right) \\ \delta_e^- = -k_1 \cos\left(\frac{k_2 l}{2}\right) - ik_2 \sin\left(\frac{k_2 l}{2}\right) \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

Notons d'ailleurs que :

$$\begin{cases} \det(C_{l/2}) = -\frac{ik_2}{2k_1} = f_e^- f_o^+ - f_o^- f_e^+ \\ \det(C_{-l/2}) = -\frac{2k_1}{ik_2} = \frac{1}{f_e^- f_o^+ - f_o^- f_e^+} \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

Nous donnons, en annexe B.1-, quelques relations utiles pour vérifier ces définitions ainsi que celles qui suivront.

ii) Matrice de transmission M

La connaissance des matrices de continuité permet de construire facilement la matrice de transmission M , qui relie les coefficients dans la région après le puits à ceux avant le puits.

$$\begin{pmatrix} A_3 \\ A'_3 \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} A_1 \\ A'_1 \end{pmatrix} = C_{l/2} C_{-l/2} \begin{pmatrix} A_1 \\ A'_1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.11})$$

La convention choisie est telle que $k_1 > 0$ pour une particule incidente venant de $-\infty$, mais les autres cas sont équivalents. En effet, une particule venant de $+\infty$ pour un observateur est une particule venant de la droite pour un observateur placé de l'autre côté de la trajectoire de la particule; également, en posant $k_1 < 0$, il est toujours possible d'effectuer le changement de variable $k_1 \rightarrow -k'_1$ et travailler avec $k'_1 > 0$.

La matrice M est donc définie comme suit :

$$M = -\frac{2k_1}{ik_2} \begin{pmatrix} 2f_e^+ f_o^+ & -[f_e^- f_o^+ + f_o^- f_e^+] \\ f_e^- f_o^+ + f_o^- f_e^+ & -2f_e^- f_o^- \end{pmatrix} \quad (\text{III.12})$$

A l'aide de nos notations, particulièrement les valeurs des déterminants des matrices de continuité, il est facile de retrouver que le déterminant de cette matrice de transmission vaut 1, ce qui constitue sa caractéristique principale.

iii) Matrice de diffusion S

L'autre matrice qui est usuellement définie est la matrice de diffusion S . Elle relie les coefficients des ondes sortantes aux coefficients des ondes entrantes. Dans notre convention,

elle est définie comme suit :

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} A_3 \\ A'_1 \end{pmatrix} &= S(k_1) \begin{pmatrix} A_1 \\ A'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t & r \\ r & t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A'_3 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \left(\frac{f_e^+}{f_e^-} - \frac{f_o^+}{f_o^-} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{f_e^+}{f_e^-} + \frac{f_o^+}{f_o^-} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{f_e^+}{f_e^-} + \frac{f_o^+}{f_o^-} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{f_e^+}{f_e^-} - \frac{f_o^+}{f_o^-} \right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A'_3 \end{pmatrix} \\
&= \frac{1}{2f_e^- f_o^-} \begin{pmatrix} f_e^+ f_o^- - f_o^+ f_e^- & f_e^+ f_o^- + f_o^+ f_e^- \\ f_e^+ f_o^- + f_o^+ f_e^- & f_e^+ f_o^- - f_o^+ f_e^- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A'_3 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{III.13}$$

La première remarque est que la matrice de diffusion a des pôles aux zéros des fonctions f_e^- et f_o^- (voir les équations (III.8)), c'est à dire aux zéros des fonctions δ_e^+ et δ_o^+ (voir les équations (III.9)).

La deuxième est que l'on peut déterminer les amplitudes de transmission t et de réflexion r avec ces mêmes fonctions. Il est alors rapide de montrer que $rr^* + tt^* = 1$ puisqu'il existe des relations de conjugaison entre ces fonctions, à savoir $(f_e^+)^* = f_e^-$ et $(f_o^+)^* = f_o^-$. Ce n'est rien d'autre que la démonstration du fait que la somme de la probabilité de réflexion $R = |r|^2$ et de la probabilité de transmission $T = |t|^2$ vaut 1. On montre également que $rt^* + tr^* = 0$, ce qui finit de démontrer l'unitarité³ de S , qui est une de ses principales caractéristiques.

b) États propres de H et S : vers une définition des états du continuum

Les dérivations présentées jusqu'à présent suivent ce qui est présenté dans les livres de mécanique quantique, avec quelques notations différentes mais pratiques pour condenser les équations. On va maintenant montrer que les états du continuum de ce potentiel carré peuvent se définir en tant qu'états propres de la matrice de diffusion.

i) États propres de S

On peut en effet remarquer que la matrice de diffusion possède des états propres notés φ_+ et φ_- tels que :

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ A'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \end{pmatrix} \pm \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix} \tag{III.14}$$

3. Une matrice S est unitaire si elle vérifie $SS^\dagger = S^\dagger S = I$, avec I la matrice identité. L'exposant \dagger marque la transposition et la conjugaison d'une matrice.

tels que :

$$S \begin{pmatrix} A_1 \\ A_3' \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} S \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix} = \frac{t \pm r}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.15})$$

Les facteurs $\frac{1}{\sqrt{2}}$ servent à normaliser ces états propres. Grâce à ça, la relation de complétude usuelle sera retrouvée.

ii) États du continuum φ_L et φ_R

Avant de directement écrire les états du continuum, intéressons-nous aux fonctions d'onde φ_L et φ_R , obtenues en appliquant les vecteurs $\begin{pmatrix} A_1 \\ A_3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $\begin{pmatrix} A_1 \\ A_3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ à la matrice de diffusion S pour déterminer les facteurs A_1' et A_3 et en utilisant les définitions des matrices de diffusion pour obtenir les facteurs A_2 et A_2' . Nous verrons que ces états correspondent à des états du continuum bien connus. Il suffira simplement d'en faire une combinaison linéaire pour obtenir les autres états du continuum φ_+ et φ_- .

États φ_L

Le premier de ces deux états, noté φ_L , est tel que $\begin{pmatrix} A_1 \\ A_3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$. En appliquant ce vecteur à la matrice de diffusion, les facteurs $A_1' = r$ et $A_3 = t$ sont immédiatement trouvés. En calculant $(C_{l/2})^{-1} \begin{pmatrix} A_3 \\ A_3' \end{pmatrix} = (C_{l/2})^{-1} \begin{pmatrix} t \\ 0 \end{pmatrix}$, on obtient alors $A_2 = -\frac{1}{2f_o}$ et $A_2' = \frac{1}{2f_e}$.

La fonction d'onde associée à cet état est donc donnée par :

$$\varphi_L(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \begin{cases} e^{ik_1x} + r e^{-ik_1x} & (x < -l/2) \\ \frac{\cos(k_2x)}{2f_e^-} - \frac{\sin(k_2x)}{2f_o^-} & (|x| \leq l/2) \\ t e^{ik_1x} & (x > l/2) \end{cases} \quad (\text{III.16})$$

C'est la fonction d'onde d'une particule entrant en $-\infty$ (d'où l'indice L pour *left* en anglais) dont une partie est réfléchiée par le puits et l'autre est transmise vers $+\infty$. Le facteur $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ est présent pour assurer la bonne normalisation des états du continuum. Il est présent pour retrouver la relation de complétude dans le cas limite de la particule libre, sans potentiel (voir l'annexe B.2-).

États φ_R

L'état φ_R , tel que $\begin{pmatrix} A_1 \\ A'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, est déterminé de la même manière :

$$\varphi_R(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \begin{cases} te^{-ik_1x} & (x < -l/2) \\ \frac{\cos(k_2x)}{2f_e^-} + \frac{\sin(k_2x)}{2f_o^-} & (|x| \leq l/2) \\ e^{-ik_1x} + re^{ik_1x} & (x > l/2) \end{cases} \quad (\text{III.17})$$

Cette fonction d'onde correspond à celle d'une particule entrant en $+\infty$ (d'où l'indice R) et dont une partie est réfléchiée par le puits et l'autre est transmise vers $-\infty$.

iii) États du continuum φ_+ et φ_-

Il est alors facile de définir les fonctions d'onde φ^\pm , associées aux états propres du hamiltonien et de la matrice de diffusion.

États φ_+

Commençons par déterminer φ_+ en tant que combinaison linéaire des états φ_R et φ_L :

$$\varphi_+ = \frac{\varphi_L + \varphi_R}{\sqrt{2}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}f_e^-} \begin{cases} f_e^- e^{ik_1x} + f_e^+ e^{-ik_1x} & (x < -l/2) \\ \cos(k_2x) & (|x| \leq l/2) \\ f_e^+ e^{ik_1x} + f_e^- e^{-ik_1x} & (x > l/2) \end{cases} \quad (\text{III.18})$$

La fonction d'onde obtenue est **paire** et a des pôles aux zéros de f_e^- .

États φ_-

Définissons enfin φ_- , de la même manière :

$$\varphi_- = \frac{\varphi_L - \varphi_R}{\sqrt{2}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}f_o^-} \begin{cases} f_o^- e^{ik_1x} + f_o^+ e^{-ik_1x} & (x < -l/2) \\ -\sin(k_2x) & (|x| \leq l/2) \\ -f_o^+ e^{ik_1x} - f_o^- e^{-ik_1x} & (x > l/2) \end{cases} \quad (\text{III.19})$$

Cet état est **impair** et a des pôles aux zéros de f_o^- .

c) États résonants, ou de Siegert

Les états du continuum viennent d'être définis, passons donc aux états résonants, que nous appellerons dans la suite états de Siegert pour éviter des confusions⁴. Ils satisfont la condition aux limites dite de Siegert [8], justifiée par le fait qu'il y a résonance de la section efficace lorsque l'amplitude de l'onde entrante est nulle. Les fonctions d'onde de ces états seront déterminées après l'application de cette condition aux limites aux états propres de l'hamiltonien, avec l'aide de nos définitions condensées des matrices de continuité et de transmission. On verra que les états liés usuels ne sont qu'un cas particulier des états de Siegert ; c'est d'ailleurs après avoir déterminé la normalisation des états liés que sa généralisation aux états de Siegert sera proposée. Nous terminerons par les localisations dans le plan complexe des nombre d'onde associés aux états de Siegert, qui seront séparés en plusieurs catégories : liés, anti-liés, résonants et anti-résonants.

i) Condition de Siegert : condition d'onde sortante

Les états de Siegert obéissent à une certaine condition aux limites, dite de Siegert : la condition d'onde sortante (*outgoing boundary conditions* en anglais). En gardant la convention $k_1 > 0$, les conditions de Siegert (une à gauche et l'autre à droite du puits) se définissent comme :

$$\left(\frac{d}{dx} \mp ik_1 \right) \varphi(x) \Big|_{x=\pm l/2} = 0 \quad (\text{III.20})$$

Il est choisi de les évaluer en $x = \pm l/2$, mais elles sont valides pour n'importe quels x tels que $x = \pm x_0$ avec $x_0 \geq l/2$.

Il suffit d'appliquer l'équation (III.20) à φ_I et φ_{III} , définies en (III.3) et (III.5), pour obtenir les conditions $A_1 = A'_3 = 0$. Remarquons d'ailleurs que ce sont exactement les mêmes conditions qui sont utilisées lors de la recherche des états propres de carré sommable du hamiltonien, aboutissant aux états liés lorsque $k_1 = i\rho_b$ avec $\rho_b > 0$, dont l'énergie est alors définie par $E = k_1^2 = -\rho_b^2 = -E_b$ (indice b pour *bound*, qui signifie lié en anglais).

Connaissant la continuité des fonctions d'onde, il est possible d'obtenir les autres coef-

4. En effet, les états résonants peuvent être séparés en quatre types, dont un est aussi couramment appelé état résonant. Afin d'éviter une confusion entre ces deux concepts, les états résonants considérés dans leur globalité seront donc appelés états de Siegert dans la suite.

ficients en posant $A'_3 = 0$:

$$\begin{cases} A_1 = \frac{2k_1}{ik_2}(2f_e^- f_o^-)A_3 \\ A'_1 = \frac{2k_1}{ik_2}(f_e^- f_o^+ + f_o^- f_e^+)A_3 = -\frac{f_e^- f_o^+ + f_o^- f_e^+}{f_e^- f_o^+ - f_o^- f_e^+}A_3 \\ A_2 = -\frac{2k_1}{ik_2}f_e^- A_3 \\ A'_2 = \frac{2k_1}{ik_2}f_o^- A_3 \end{cases} \quad (\text{III.21})$$

Il faut également assurer que $A_1 = 0$, c'est-à-dire que $f_e^- f_o^- = 0$. Il existe ainsi deux types d'états satisfaisant les conditions de Siegert : ceux pour lesquels $f_e^- = 0$ et ceux pour lesquels $f_o^- = 0$.

$$\text{Si } f_e^- = 0$$

Commençons par déterminer les états satisfaisant les conditions de Siegert et tels que $f_e^- = 0$. Il est alors aisé de vérifier, grâce aux égalités (III.21), que $A_2 = 0$ et $A'_1 = A_3$.

La fonction d'onde associée s'écrit donc :

$$\varphi_{S,e}(x) = A_3^e \begin{cases} e^{-ik_1 x} & (x < -l/2) \\ \frac{\cos(k_2 x)}{\cos(k_2 l/2)} e^{ik_1 l/2} & (|x| \leq l/2) \\ e^{ik_1 x} & (x > l/2) \end{cases} \quad (\text{III.22})$$

Ce type d'état est noté $\varphi_{S,e}$, avec S pour Siegert et e pour *even*, qui signifie pair en anglais. A_3^e joue alors le rôle de constante de normalisation.

La simplification de la fonction d'onde à l'intérieur du puits vient du fait que si $f_e^- = 0$, alors $A'_2 = \frac{2k_1}{ik_2}f_o^- A_3 = \frac{A_3}{f_e^+}$; il suffit alors de calculer f_e^+ lorsque $f_e^- = 0$, ce qui donne $f_e^+ = \cos(k_2 l/2)e^{-ik_1 l/2}$.

$$\text{Si } f_o^- = 0$$

De la même manière, l'autre type d'états résonants, satisfaisant les conditions de Siegert et tel que $f_o^- = 0$, est obtenu en vérifiant que $A'_2 = 0$ et $A'_1 = -A_3$:

$$\varphi_{S,o}(x) = A_3^o \begin{cases} -e^{-ik_1x} & (x < -l/2) \\ \frac{\sin(k_2x)}{\sin(k_2l/2)} e^{ik_1l/2} & (|x| \leq l/2) \\ e^{ik_1x} & (x > l/2) \end{cases} \quad (\text{III.23})$$

Cet type d'état est donc impair et noté $\varphi_{S,o}$, avec o pour *odd*, qui signifie impair en anglais, avec A_3^o pour jouer le rôle de constante de normalisation. On a cette fois-ci utilisé le fait que $A_2 = -\frac{2k_1}{ik_2} f_e^- A_3 = \frac{A_3}{f_o^+}$ si $f_o^- = 0$ et par suite que $f_o^+ = \sin(k_2l/2)e^{-ik_1l/2}$.

ii) Normalisation des états de Siegert

Les états de Siegert ne sont pas tous normalisables dans L_2 , car seuls les états liés sont de carré sommable, les autres divergeant exponentiellement. C'est donc pour ces états que les constantes de normalisation A_3^e et A_3^o peuvent être définies. Elles seront notées $A_{b,e}$ et $A_{b,o}$.

Il suffit pour cela de réutiliser les fonctions de Siegert paires (III.22) et impaires (III.23), en posant respectivement $k_1 \rightarrow i\rho_{b,e/o}$, avec $\rho_{b,e/o} > 0$. Les fonctions de Siegert des états liés, notées $\varphi_{b,e/o}$, sont alors de carré sommable et leur norme doit vérifier les relations suivantes :

$$\begin{cases} \langle \varphi_{b,e} | \varphi_{b,e} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi_{b,e}^2(x) \\ = \frac{e^{-\rho_{b,e}l}}{\rho_{b,e}} \left[1 + \frac{\rho_{b,e}l}{2} \sec^2 \left(\frac{q_{b,e}l}{2} \right) \left(1 + \frac{\sin(q_{b,e}l)}{q_{b,e}l} \right) \right] A_{b,e}^2 = 1 \\ \langle \varphi_{b,o} | \varphi_{b,o} \rangle = \frac{e^{-\rho_{b,o}l}}{\rho_{b,o}} \left[1 + \frac{\rho_{b,o}l}{2} \csc^2 \left(\frac{q_{b,o}l}{2} \right) \left(1 - \frac{\sin(q_{b,o}l)}{q_{b,o}l} \right) \right] A_{b,o}^2 = 1 \end{cases} \quad (\text{III.24})$$

où l'on a posé $q_{b,e/o} = \sqrt{-\rho_{b,e/o}^2 + 2V_0}$.

La normalisation des états liés peut alors se condenser en une seule formule :

$$A_{b,e/o} = e^{\rho_{b,e/o}l/2} \sqrt{\rho_{b,e/o}} \left[1 + \frac{\rho_{b,e/o}l \left(1 \pm \frac{\sin(q_{b,e/o}l)}{q_{b,e/o}l} \right)}{1 \pm \cos(q_{b,e/o}l)} \right]^{-\frac{1}{2}} = e^{\rho_{b,e/o}l/2} \sqrt{\frac{\rho_{b,e/o}}{B_{b,e/o}}} \quad (\text{III.25})$$

Il faut alors faire la continuation analytique de cette formule pour qu'elle soit valable

pour tous les états de Siegert :

$$A_3^{e/o} = e^{-ik_1 l/2} \sqrt{-ik_1} \left[1 - i \frac{k_1 l \left(1 \pm \frac{\sin(k_2 l)}{k_2 l} \right)}{1 \pm \cos(k_2 l)} \right]^{-\frac{1}{2}} = e^{-ik_1 l/2} \sqrt{\frac{-ik_1}{\tilde{B}_{e/o}}} \quad (\text{III.26})$$

Après quelques lignes de calcul utilisant quelques relations trigonométriques et le fait que $f_e^- = 0$ (resp. $f_o^- = 0$), il est possible de simplifier la définition de \tilde{B}_e et \tilde{B}_o (voir l'annexe B.3-) :

$$\tilde{B}_e = \frac{2 + k_2 l \tan(k_2 l/2)}{2 \cos^2(k_2 l/2)} \quad \text{et} \quad \tilde{B}_o = \frac{2 - k_2 l \cot(k_2 l/2)}{2 \sin^2(k_2 l/2)} \quad (\text{III.27})$$

Il est important de normaliser les états de Siegert pour les utiliser correctement dans l'évaluation de la relation de complétude, de la fonction de Green et de la propagation temporelle. Cette normalisation n'apparaît pas dans la littérature antérieure sur le sujet.

iii) Écriture canonique des états de Siegert

Ces constantes de normalisation étant connues pour chaque état de Siegert dans le cas du puits de potentiel, une écriture canonique de leur fonction d'onde peut donc être proposée. Ainsi, pour les états pairs, $\varphi_{S,e}$ vaut :

$$\varphi_{S,e}(x) = \sqrt{\frac{-ik_1}{\tilde{B}_e}} \begin{cases} e^{-ik_1(x+l/2)} & (x < -l/2) \\ \frac{\cos(k_2 x)}{\cos(k_2 l/2)} & (|x| \leq l/2) \\ e^{ik_1(x-l/2)} & (x > l/2) \end{cases} \quad (\text{III.28})$$

alors que, pour les états impairs, $\varphi_{S,o}$ est définie par :

$$\varphi_{S,o}(x) = \sqrt{\frac{-ik_1}{\tilde{B}_o}} \begin{cases} -e^{-ik_1(x+l/2)} & (x < -l/2) \\ \frac{\sin(k_2 x)}{\sin(k_2 l/2)} & (|x| \leq l/2) \\ e^{ik_1(x-l/2)} & (x > l/2) \end{cases} \quad (\text{III.29})$$

iv) Les différents types d'états de Siegert

Les états de Siegert ont un nombre d'onde k_1 qui est soit solution de $f_e^- = 0$ (pour les états pairs), soit de $f_o^- = 0$ (pour les états impairs), c'est-à-dire solution des équations

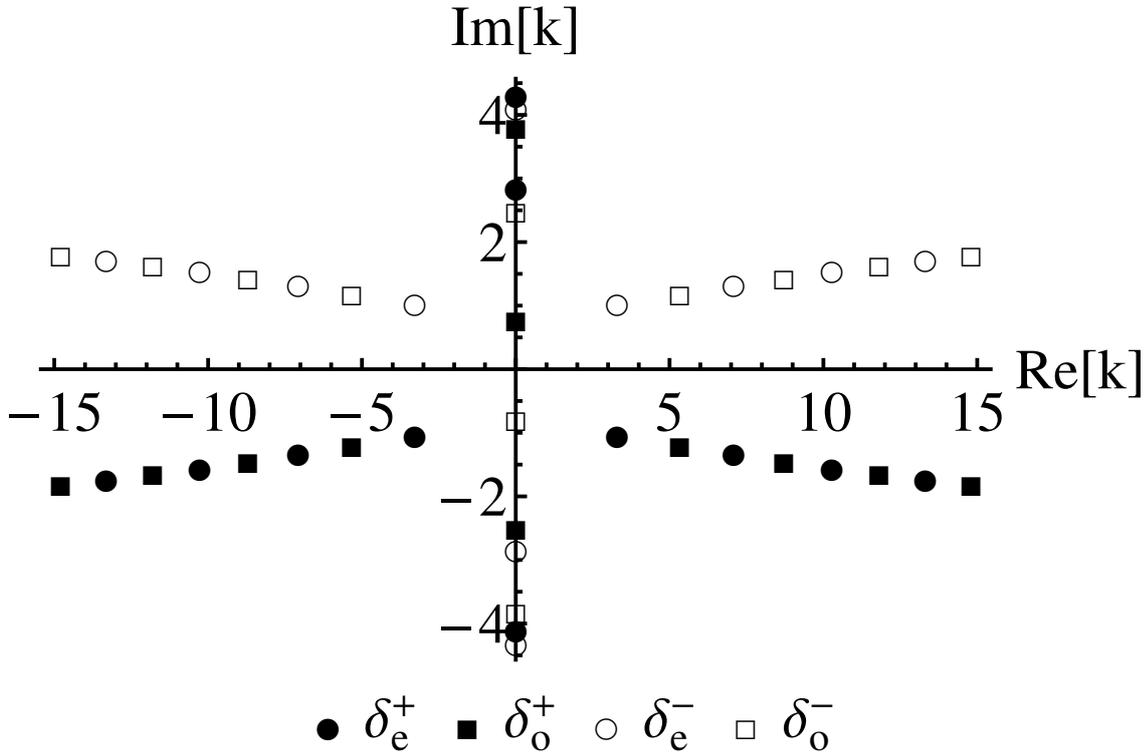


FIGURE III.1: Représentation, dans le plan des nombres d'onde complexes, des zéros de δ_e^+ , δ_e^- , δ_o^+ et δ_o^- dans le cas où $V_0 = 10$ et $l = \pi/\sqrt{2}$. Les zéros de δ_o^\pm (resp. δ_e^\pm) sont les états de Siegert impairs (resp. pairs) et sont représentés par des carrés (resp. des ronds). Les pôles représentés par des ronds ou carrés pleins (resp. vides) correspondent aux pôles de $\delta_{e/o}^+$ (resp. $\delta_{e/o}^-$).

transcendantes $\delta_e^+ = 0$ ou $\delta_o^+ = 0$, respectivement. Pour un potentiel de largeur $l = \pi/\sqrt{2}$ et de profondeur $V_0 = 10$, ces nombres d'onde sont complexes, comme le montre la figure III.1. Les solutions des équations $\delta_e^- = 0$ et $\delta_o^- = 0$ y sont également représentées (points vides) : elles correspondent aux nombres d'onde des états de Siegert obtenus dans la convention $k_1 < 0$).

En ne s'intéressant qu'aux solutions correspondant aux états de Siegert qui sont solution de $\delta_e^+ = 0$ ou de $\delta_o^+ = 0$, correspondant respectivement aux cercles et carrés pleins de la figure III.1, il est possible d'identifier quatre types d'états de Siegert, dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau III.1.

Les états liés usuels ont une énergie négative et un nombre d'onde tel que leur fonction d'onde soit de carré sommable. Les états anti-liés ont également une énergie négative, mais leur nombre d'onde est de signe opposé à celui des états liés : les fonctions d'onde

TABLEAU III.1: Présentation des quatre types d'états de Siegert (respectivement lié, anti-lié, résonant et anti-résonant) par l'intermédiaire des parties réelle et imaginaire de leur nombre d'onde et de leur énergie.

Type	Nombre d'onde		Énergie	
	Partie réelle	Partie imaginaire	Partie réelle	Partie imaginaire
lié	nulle	positive	négative	nulle
anti-lié	nulle	négative	négative	nulle
résonant	positive	négative	positive	négative
anti-résonant	négative	négative	positive	positive

que leur sont associées divergent. Il en est de même pour les états résonants et anti-résonants, du fait de la partie imaginaire négative de leur nombre d'onde. Ces états ont la particularité de présenter une énergie complexe et vont par paires : la fonction d'onde d'un état anti-résonant est reliée à celle de l'état résonant correspondant par une simple relation de conjugaison $\varphi_{ar}^*(x) = \varphi_r(x)$.

La figure III.2 présente les fonctions d'onde normalisées des états liés et des deux premiers états résonant d'un puits de potentiel particulier. Le potentiel est également représenté en traits pointillés noirs gras. Les fonctions d'onde des états liés sont translattées par leur énergie, les états résonants par la valeur absolue de leur énergie. La partie imaginaire des états résonants est en pointillé, celle des états liés étant nulle.

Les états de Siegert présentent un certain ordre. Il existe en effet une alternance de parité à mesure que les états sont plus hauts en énergie (pair, puis impair) qui continue pour les états résonants (le dernier état lié est pair, le premier état résonant est impair, le deuxième est pair ; il en serait de même pour les états anti-résonants). Une autre propriété se propage depuis les états liés vers les états résonants, c'est l'incréméntation du nombre de ventres et de noeuds de la fonction d'onde à l'intérieur du puits de potentiel. Le premier état lié n'a ainsi qu'un ventre, l'état liés suivant possède un noeud et deux ventres, et ainsi de suite, avec en particulier le premier état résonant qui présente un noeud et un ventre de plus que le dernier état lié.

Dans la littérature, il existe des articles observant les variations des états de Siegert à mesure que le potentiel varie, et en particulier quand le potentiel est plus profond [54–56]. Il est ainsi montré, lorsque la profondeur du puits augmente, qu'il y a une coalescence d'un état résonant avec un état anti-résonant pour former deux états anti-liés, dont l'un finit par devenir lié. En fait, tout se passe comme si les états (anti-)résonants sont des états liés "manqués", parce que le puits de potentiel n'est pas assez profond.

En définissant les états du continuum et les états de Siegert, en particulier leur norma-

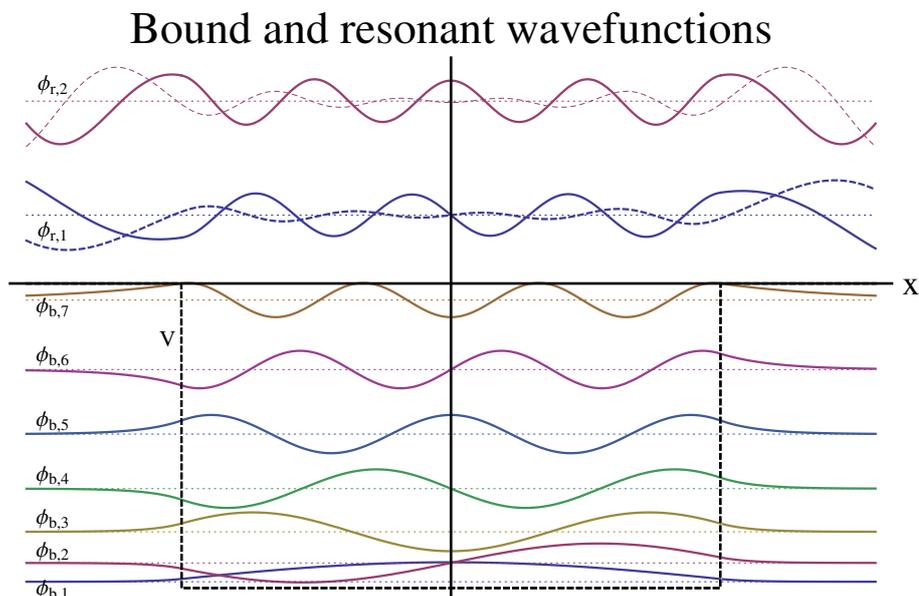


FIGURE III.2: Fonctions d'onde φ_S des états liés et des deux premiers états résonants du puits de potentiel de profondeur $V_0 = 10$ et de largeur $l = \sqrt{2}\pi$. Le potentiel est en trait pointillé noir et gras. Les fonctions d'onde des états liés sont translattées par leur énergie, alors que celles des états résonants sont translattées verticalement de la valeur absolue de leur énergie. Chacune de ces énergies est représentée par les lignes horizontales pointillées fines. La partie imaginaire des états résonants est également en pointillé (elle est nulle pour les états liés).

lisation respective, les bases pour toute la suite du chapitre sont posées. C'est grâce à ces notations qu'il sera possible de tester si la contribution du continuum dans le cadre de la relation de complétude, de la fonction de Green et de la propagation temporelle d'un paquet d'onde peut être avantageusement remplacée par une contribution des états de Siegert seulement.

3- Relation de complétude

Pour commencer, nous nous intéressons à la relation de complétude dans le cas du puits de potentiel carré à une dimension. Il en a déjà été question lors des calculs de LR-TDDFT. Rappelons seulement que chaque état lié est orthogonal à tous les états du continuum (cela se vérifie aisément avec nos notations), et forment une base complète. La relation

de complétude suivante est donc satisfaite :

$$\delta(x - x') = \sum_{p=e,o} \sum_b \varphi_{b,p}(x) \varphi_{b,p}(x') + \sum_{p'=+,-} \int_0^{+\infty} dk_1 \varphi_{p'}(k_1, x) \varphi_{p'}^*(k_1, x') \quad (\text{III.30})$$

où la somme discrète concerne les états liés, qui sont soit pairs et notés $\varphi_{b,e}$, soit impairs et notés $\varphi_{b,o}$, et deux sommes intégrales sur les états du continuum, une sur les états pairs notés φ_+ et une autre sur les états impairs notés φ_- . Il existe en effet, pour toute énergie positive donnée, deux états du continuum, un pair et un impair, qui sont états propres du hamiltonien et de la matrice de diffusion (à une constante multiplicative près).

On peut aussi écrire la même chose sous la forme d'une résolution de l'identité [12] :

$$I = \sum_{p=o,e} \sum_b |\varphi_{b,p}\rangle \langle \varphi_{b,p}| + \sum_{p'=+,-} \int_0^{+\infty} dk_1 |\varphi_{p'}\rangle \langle \varphi_{p'}| \quad (\text{III.31})$$

La validité de la relation de complétude peut alors être mesurée en appliquant une fonction test g à (III.31). Dans la suite, la fonction créneau suivante sera utilisée dans ce but :

$$g(x) = \theta[x - (x_c - a/2)] - \theta[x - (x_c + a/2)], \quad (\text{III.32})$$

où θ est la fonction de Heaviside. La fonction créneau g est alors centrée en x_c et de largeur a .

Le but de cette partie est de montrer que, sous certaines conditions, la relation de complétude peut s'écrire comme une somme sur tous les états de Siegert. Elle prend la forme d'une expansion de Mittag-Leffler [11] (MLE pour *Mittag-Leffler Expansion* en anglais).

Pour cela, deux cas seront distingués dans la suite, qui dépendent de là où la fonction créneau g est non nulle : dans la région I , lorsque $x \leq -l/2$ (et de manière équivalente dans la région III , où $x \geq l/2$) ou bien dans la région II , lorsque $|x| < l/2$. g pourrait très bien s'étaler sur plusieurs régions d'espace, mais il est alors toujours possible de la séparer en plusieurs fonctions créneaux s'étalant sur une région d'espace seulement. Dans chacun de ces cas, le théorème des résidus sera appliqué sur les intégrales du continuum pour les remplacer par une somme sur les états de Siegert.

a) Cas où la fonction test rectangulaire est située avant le puits de potentiel

Commençons par nous intéresser au cas où la fonction test g est non nulle dans la région I seulement ($x < -l/2$).

i) Dérivation analytique

L'application de g sur la relation de complétude (III.31) donne :

$$\langle x|g\rangle = \sum_{p=0,e} \sum_b \langle x|\varphi_{b,p}\rangle \langle \varphi_{b,p}|g\rangle + \sum_{p'=\pm,-} \int_0^{+\infty} dk_1 \langle x|\varphi_{p'}\rangle \langle \varphi_{p'}|g\rangle \quad (\text{III.33})$$

Les deux intégrales de l'équation précédente seront nos principaux objets d'étude. Celle concernant les états du continuum pairs peut être réécrite en tant que somme de cinq intégrales, notées I_1, I_2, \dots, I_5 :

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dk_1 \langle x|\varphi_+\rangle \langle \varphi_+|g\rangle &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dk_1 \langle x|\varphi_+\rangle \langle \varphi_+|g\rangle \\ &= I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + I_5 \end{aligned} \quad (\text{III.34})$$

définies par :

$$\left\{ \begin{array}{l} I_1 = \int_{-\infty}^{\infty} dk_1 \frac{\sin(k_1 a/2) \cos[k_1(x - x_c)]}{2k_1 \pi} \\ I_2 = -\frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_1}{k_1} \frac{\delta_e^+}{\delta_e^-} \frac{e^{ik_1(l+x_c+x+a/2)}}{2i} \\ I_3 = +\frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_1}{k_1} \frac{\delta_e^+}{\delta_e^-} \frac{e^{ik_1(l+x_c+x-a/2)}}{2i} \\ I_4 = -\frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_1}{k_1} \frac{\delta_e^-}{\delta_e^+} \frac{e^{-ik_1(l+x_c+x-a/2)}}{2i} \\ I_5 = +\frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_1}{k_1} \frac{\delta_e^-}{\delta_e^+} \frac{e^{-ik_1(l+x_c+x+a/2)}}{2i} \end{array} \right. \quad (\text{III.35})$$

La première de ces intégrales donne $I_1 = \langle x|g\rangle / 2$. Il reste donc à étudier les quatre derniers termes, qui ont tous des pôles dans le plan complexe des k_1 . Il est alors tentant d'appliquer le théorème des résidus pour arriver à un résultat du type :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(k_1) dk_1 = 2i\pi \sum_{k_S} \text{Res}(f, k_S) \quad (\text{III.36})$$

où k_S est un pôle de f dans le contour fermé C^+ , formé de l'axe réel et d'un demi-cercle C_R^+ de rayon R tendant vers l'infini dans le demi-plan complexe supérieur ($C_R^+ = Re^{i\theta} | \theta \in [0, \pi]$). Notons que si le demi-cercle était dans le demi-plan inférieur ($C_R^- = Re^{i\theta} | \theta \in [\pi, 2\pi]$), on aurait alors $\int_{-\infty}^{+\infty} f(k_1) dk_1 = -2i\pi \sum_{k_S} \text{Res}(f, k_S)$, avec k_S un pôle de f dans le contour fermé C^- formé de l'axe réel et du demi-cercle C_R^- lorsque R tend vers l'infini.

Pour qu'une égalité du type (III.36) soit vérifiée, il faut alors justifier :

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \int_{C_R^\pm} f(z) dz = 0 \quad (\text{III.37})$$

C'est alors qu'il est possible de faire intervenir le lemme de Jordan : si la fonction f est à valeur complexe et continue telle que $f(z) = e^{iaz} g(z)$ pour $a > 0$ et pour tout z de C_R^+ , alors :

$$\left| \int_{C_R^+} f(z) dz \right| \leq \frac{\pi}{a} M_R^+ \quad \text{où} \quad M_R^+ = \max_{\theta \in [0, \pi]} |g(Re^{i\theta})| \quad (\text{III.38})$$

Une même proposition serait trouvée pour le demi-cercle C_R^- quand $a < 0$, avec un majorant $M_R^- = \max_{\theta \in [\pi, 2\pi]} |g(Re^{i\theta})|$.

Il reste alors à vérifier que $\lim_{R \rightarrow +\infty} M_R^\pm = 0$ pour que l'équation (III.36) et sa contrepartie dans le demi-plan inférieur soient démontrées. S'il est facile de déterminer dans quel demi-plan le contour du théorème des résidus doit être fermé, il est plus difficile de montrer que les majorants tendent effectivement vers 0 lorsque le rayon du demi-cercle tend vers l'infini. On partira du principe que c'est le cas et que les égalités du type (III.36) sont vérifiées. Ce qui suit n'est donc pas une démonstration rigoureuse, mais une intuition permettant d'obtenir des prédictions physiques qui seront ensuite testées numériquement.

Il est ainsi facile de montrer, en utilisant les inégalités $x \leq -l/2$ et $x_c - a/2 < x_c + a/2 \leq l/2$, qu'il faut fermer le contour d'intégration dans le demi-plan inférieur pour I_2 et I_3 ,

et dans le demi-plan supérieur pour I_4 et I_5 . Ainsi :

$$\begin{aligned}
I_2 + I_3 &= -\frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk_1 \frac{\delta_e^+}{\delta_e^-} \frac{\sin(k_1 a/2)}{k_1} e^{ik_1(l+x_c+x)} \\
&= -2i\pi \sum_{k_{1,S}=k_S^{(\delta_e^-)} \in C^-} \text{Res} \left(-\frac{1}{4\pi} \frac{\delta_e^+}{\delta_e^-} \frac{\sin(k_1 a/2)}{k_1} e^{ik_1(l+x_c+x)}, k_{1,S} \right) \\
&= -i \sum_{k_{1,S}=k_S^{(\delta_e^-)} \in C^-} \frac{\sin(k_1 a/2) e^{ik_1(l+x_c+x)}}{B_e}
\end{aligned} \tag{III.39}$$

et :

$$\begin{aligned}
I_4 + I_5 &= -\frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk_1 \frac{\delta_e^-}{\delta_e^+} \frac{\sin(k_1 a/2)}{k_1} e^{-ik_1(l+x_c+x)} \\
&= +2i\pi \sum_{k_{1,S}=k_S^{(\delta_e^+)} \in C^+} \text{Res} \left(-\frac{1}{4\pi} \frac{\delta_e^-}{\delta_e^+} \frac{\sin(k_1 a/2)}{k_1} e^{-ik_1(l+x_c+x)}, k_{1,S} \right) \\
&= +i \sum_{k_{1,S}=k_S^{(\delta_e^+)} \in C^+} \frac{\sin(k_1 a/2) e^{-ik_1(l+x_c+x)}}{B_e}
\end{aligned} \tag{III.40}$$

où $k_S^{(\delta_e^\pm)} \in C^\pm$ est un nombre d'onde k_S tel que $\delta_e^\pm(k_S) = 0$ à l'intérieur du contour fermé C^\pm . Tous les $k_S^{(\delta_e^\pm)} \in C^\pm$ correspondent donc à des états de Siegert. Il est important de noter que le calcul des résidus fait apparaître exactement la constante de normalisation des états de Siegert pairs, comme le montre l'annexe B.4-. Les états de Siegert apparaîtraient ainsi en tant que résidus des états du continuum.

Il existe par ailleurs une relation simple entre les k_S qui sont des solutions de $\delta_e^-(k_S) = 0$ et ceux qui sont des solutions de $\delta_e^+(k_S) = 0$: en effet $k_S^{(\delta_e^-)} = -k_S^{(\delta_e^+)}$. Il est donc possible de regrouper d'abord $I_2 + I_3$ avec $I_4 + I_5$, puis d'ajouter la contribution de I_1 , pour finalement aboutir à :

$$\int_0^\infty dk_1 \langle x | \varphi_+ \rangle \langle \varphi_+ | g \rangle = \frac{\langle x | g \rangle}{2} + 2i \sum_{k_1=k_S^{(\delta_e^+)} \in C^+} \frac{\sin(k_1 a/2) e^{-ik_1(l+x_c+x)}}{B_e} \tag{III.41}$$

Un même raisonnement pour l'intégrale concernant les états du continuum impairs de (III.33) donnerait :

$$\int_0^\infty dk_1 \langle x | \varphi_- \rangle \langle \varphi_- | g \rangle = \frac{\langle x | g \rangle}{2} + 2i \sum_{k_1=k_S^{(\delta_e^+)} \in C^+} \frac{\sin(k_1 a/2) e^{-ik_1(l+x_c+x)}}{B_o} \tag{III.42}$$

En remarquant que les solutions de $\delta_e^+(k_S) = 0$ et de $\delta_o^+(k_S) = 0$ dans le semi-plan supérieur correspondent aux états liés, il est possible de montrer que la somme des intégrales sur les états du continuum pairs et impairs donne :

$$\sum_{p'} \int_0^\infty dk_1 \langle x | \varphi_{p'} \rangle \langle \varphi_{p'} | g \rangle = g(x) + 2i \sum_{p=e/o} \sum_{k_{b,p}} \frac{\sin(k_{b,p}a/2)}{B_p} e^{-ik_{b,p}(l+x+x_c)} \quad (\text{III.43})$$

Il est enfin rapidement vérifié que cette somme sur les états liés correspond exactement à celle de l'équation (III.33) :

$$\sum_{p=e/o} \sum_b \langle x | \varphi_{b,p} \rangle \langle \varphi_{b,p} | g \rangle = -2i \sum_{p=e/o} \sum_{k_{b,p}} \frac{\sin(k_{b,p}a/2)}{B_p} e^{-ik_{b,p}(l+x+x_c)} \quad (\text{III.44})$$

Le théorème des résidus appliqués aux intégrales sur les états du continuum ramènerait donc à la relation de complétude, en admettant que les intégrales sur les demi-cercles s'effacent. Cela permet au moins de justifier que les définitions des états du continuum et de Siegert vues plus haut sont justes, particulièrement leur normalisation.

ii) Tests numériques

Il faut maintenant procéder aux tests numériques de la relation de complétude, dans le cas où la fonction test g est un créneau (III.32) non nul dans la région I . Pour traiter des quantités scalaires plutôt que des fonctions de x , deux quantités sont calculées :

$$\sum_{p'=+,-} \int_0^\infty dk_1 \frac{\langle g | \varphi_{p'} \rangle \langle \varphi_{p'} | g \rangle}{\langle g | g \rangle} \quad (\text{III.45})$$

$$\sum_{b=e,o} \frac{\langle g | \varphi_b \rangle \langle \varphi_b | g \rangle}{\langle g | g \rangle} \quad (\text{III.46})$$

La première donne la contribution des états du continuum à la relation de complétude tandis que la seconde donne la contribution des états liés. La somme des deux doit faire exactement 1.

Le premier cas étudié est celui d'une fonction test g de largeur a fixée et dont la position du centre est variée de $-\frac{l+a}{2}$ à $-\infty$. Les résultats sont présentés en figure III.3. Les contributions des états liés et du continuum sont présentées séparément. Leur somme vaut toujours 1, ce qui est conforme aux attentes. Il faut remarquer que plus la fonction rectangulaire s'éloigne de la limite entre région I et région II , moins la contribution des états liés est importante. C'est dû à la décroissance exponentielle vers 0 des fonctions

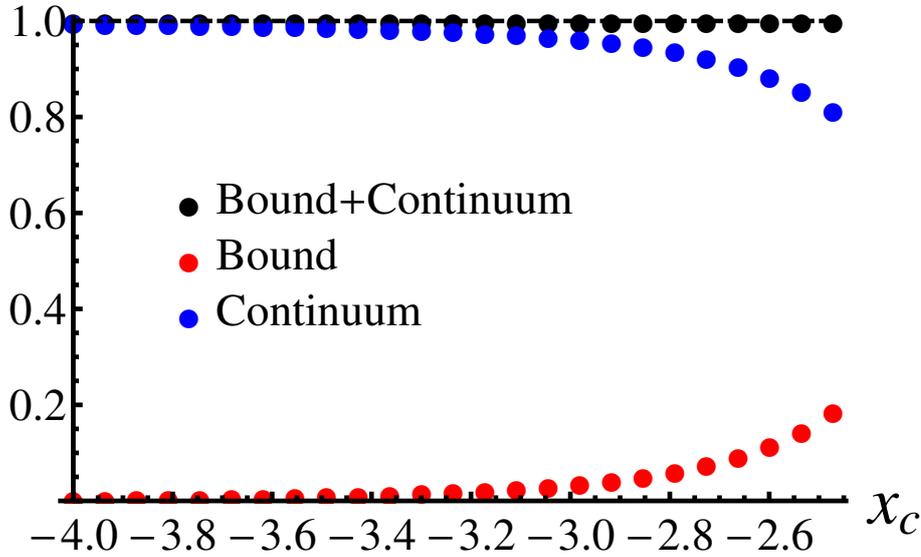


FIGURE III.3: Évaluation numérique de la validité de la résolution de l'identité en fonction du centre x_c de la fonction test g , sachant que sa largeur a est constante. Les paramètres de la fonction test créneau et du potentiel sont tels que $a = 0.5$, $l = \sqrt{2}\pi$ et $V_0 = 10$. La contribution des états du continuum (cercles bleus) est calculée à partir de l'équation (III.45), alors que la contribution des états liés (cercles rouges) est calculée à partir de l'équation (III.46). La ligne noire représente le résultat attendu de 1 comparé à la somme des contributions des deux types d'état, représentée par les cercles noirs.

d'onde des états liés lorsque $x \rightarrow -\infty$.

Le deuxième cas est toujours celui d'une fonction test créneau g non-nulle dans la région I , mais c'est sa largeur a qui est variée. Il est aussi choisi de forcer le bord droit de la fonction créneau à coïncider avec la discontinuité du potentiel en $x = -l/2$. Le centre de g vaut ainsi $x_c = -\frac{l+a}{2}$. Les contributions des états liés et du continuum à la relation de complétude sont toujours calculées séparément et présentées en figure III.4. La somme des contributions des états liés et du continuum montre que la relation de complétude est toujours vérifiée. Pour les valeurs extrêmes de la largeur de la fonction créneau g , ce sont les états du continuum qui contribuent en totalité à la relation de complétude. Entre les deux, il existe un pic de contribution des états liés. Ces observations sont bien comprises. En effet, pour reproduire une fonction créneau très fine, il y a surtout besoin des états du continuum de haute énergie (et donc de haute fréquence spatiale) plutôt que les états liés. Pour les largeurs intermédiaires, le maximum de la contribution des états liés est relié à l'extension des états liés dans la région I . Au delà, cette contribution tend à diminuer, du fait que les fonctions d'onde des états liés tendent vers 0 lorsque $x \rightarrow -\infty$.

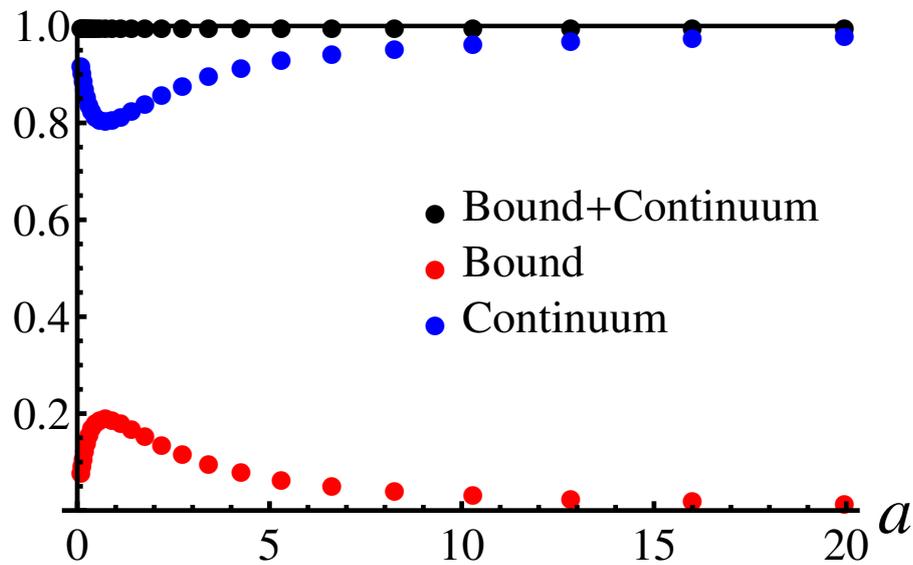


FIGURE III.4: Évaluation numérique de la validité de la résolution de l'identité en fonction de la largeur a de la fonction test g . Le centre de g est défini par $x_c = -\frac{l+a}{2}$, de manière à ce qu'un bord de g soit à la limite entre les régions I et II . Le potentiel est de largeur $l = \sqrt{2\pi}$ et de profondeur $V_0 = 10$. La contribution des états du continuum (cercles bleus) est calculée à partir de l'équation (III.45), alors que la contribution des états liés (cercles rouges) est calculée à partir de l'équation (III.46). La ligne noire représente le résultat attendu de 1 comparé à la somme des contributions des deux types d'état, représentée par les cercles noirs.

Ces deux cas tests montrent que nos définitions des différentes fonctions d'onde (états liés et du continuum) et de la relation de complétude sont valides, du moins dans la région I , et donc également dans la région III par symétrie. Cela prouve également que la description numérique des intégrales sur les états du continuum, effectuée à l'aide du logiciel Mathematica, est bonne.

b) Cas où la fonction test rectangulaire est située à l'intérieur du potentiel

Il est maintenant temps d'étudier le cas où g est non nulle dans la région II , pour lequel il sera montré, si ce n'est rigoureusement, du moins numériquement, qu'une somme discrète mais infinie sur les états de Siegert peut remplacer l'intégrale sur les états du continuum.

i) Dérivation analytique

Une autre étude analytique peut être menée dans le cas où la fonction rectangulaire est non nulle dans la région *II* seulement, en s'inspirant de celle faite précédemment. Commençons donc par nous intéresser à l'intégrale concernant les états du continuum pairs de (III.33) :

$$\int_0^\infty dk_1 \langle x | \varphi_+ \rangle \langle \varphi_+ | g \rangle = - \int_{-\infty}^\infty dk_1 \frac{k_1^2 \sin(k_2 a/2) \cos(k_2 x) \cos(k_2 x_c)}{\pi k_2 \delta_e^+ \delta_e^-} \quad (\text{III.47})$$

Le théorème des résidus s'applique, mais on suppose ici aussi qu'il est possible de négliger les intégrales sur les demi-cercles dans un des deux demi-plans. Il est par contre toujours possible de déterminer quel demi-cercle il faudrait utiliser. Ce travail est assez fastidieux et ne sera pas reproduit ici. La première étape n'est pas compliquée, puisqu'il s'agit de transformer les fonctions trigonométriques du numérateur de l'intégrande en exponentielles, afin de séparer cet intégrande en huit, avec une exponentielle différente pour chacun au numérateur. La partie fastidieuse commence par déterminer, pour chacun des ces nouveaux intégrandes, de quel côté il faudrait fermer le contour⁵. Il faut ensuite calculer les différents résidus (voir l'annexe B.4-) puis utiliser les relations existant entre eux pour regrouper les résidus qui sont identiques. Le résultat de toutes ces étapes aboutit à l'égalité suivante :

$$\int_0^\infty dk_1 \langle x | \varphi_+ \rangle \langle \varphi_+ | g \rangle = \left[\sum_{k_1=k_b^{(\delta_e^+)}} - \sum_{k_1=k_{a,c,d}^{(\delta_e^-)}} \right] \frac{ik_1 \cos(k_2 x) \cos(k_2 x_c) \sin(k_2 a/2)}{k_2 B_e \cos^2(k_2 l/2)} \quad (\text{III.48})$$

Deux sommes différentes sont faites sur les mêmes termes, à un signe près. La première se fait sur les états liés seulement (indice b), alors que la deuxième se fait, avec un signe négatif, sur les états anti-liés (indice a), résonants (c) et anti-résonants (d) en anglais⁶.

Le terme à sommer est en fait directement relié aux états de Siegert :

$$(x | \varphi_{S,e}) (\varphi_{S,e} | g) = - \frac{2ik_1 \cos(k_2 x) \cos(k_2 x_c) \sin(k_2 a/2)}{k_2 B_e \cos^2(k_2 l/2)}. \quad (\text{III.49})$$

5. En particulier, vu la symétrie du potentiel, il est possible de se restreindre à l'étude du cas où g s'étale sur $0 < x < l/2$ pour simplifier.

6. Cette notation condensée astucieuse des différents types d'états de Siegert vient de l'article [11]. b signifie ainsi *bound*, c'est-à-dire lié en anglais. De même, a correspond aux états anti-liés. Enfin, c veut dire *capturing* et d *decaying*, caractérisant des états entrants et sortants, lorsque le temps est pris en compte.

On a ici utilisé la définition du c-produit ⁷, qui est le produit scalaire utilisé en mécanique quantique non-hermitienne. Dans le cas précédent, le choix d'utiliser le produit scalaire usuel ou le c-produit était indifférent, puisque seules les fonctions d'onde des états liés, à valeur réelle, étaient obtenues après application du théorème des résidus. La définition du c-produit apparaît naturellement puisque le produit scalaire usuel $\langle x|\varphi_{S,e}\rangle \langle \varphi_{S,e}|g\rangle$ ne permet de retrouver les résidus obtenus.

En ajoutant le terme sur les états liés pairs de (III.33), on aboutit à :

$$\int_0^{\infty} dk_1 \langle x|\varphi_+\rangle \langle \varphi_+|g\rangle + \sum_b \langle x|\varphi_{b,e}\rangle \langle \varphi_{b,e}|g\rangle = \frac{1}{2} \sum_{S=a,b,c,d} (x|\varphi_{S,e}) (\varphi_{S,e}|g) \quad (\text{III.50})$$

Un résultat similaire se trouve lorsque seuls les états liés et du continuum impairs sont considérés. En additionnant les résultats obtenus pour les deux parités, on obtient donc :

$$\begin{aligned} \sum_{p=e,o} \sum_b \varphi_{b,p}(x)\varphi_{b,p}(x') + \sum_{p'+,-} \int_0^{+\infty} dk_1 \varphi_{p'}(x)\varphi_{p'}^*(x') \\ = \frac{1}{2} \sum_{p=e,o} \sum_{S=a,b,c,d} (x|\varphi_{S,p}) (\varphi_{S,p}|x') = \delta(x - x') \end{aligned} \quad (\text{III.51})$$

Cette fois-ci, appliquer le théorème des résidus à la relation de complétude aboutit à une nouvelle façon d'écrire cette relation de complétude. Elle correspond à une somme discrète sur tous les états de Siegert, avec un poids 1/2. Cette expansion est connue sous le nom de Mittag-Leffler (MLE pour *Mittag-Leffler Expansion* en anglais) et n'est valable que dans la région II ($|x| < l/2$). Ces résultats correspondent à ceux proposés par [11].

ii) Tests numériques

Du fait de l'hypothèse sur l'annulation des intégrales de contour sur un demi-cercle précis, il faut tester numériquement ce qui vient d'être trouvé. Pour cela, une fonction créneau g (III.32) non nulle dans la région II sera utilisée, dans le même esprit que ce qui a été présenté plus haut, les quantités scalaires suivantes seront calculées :

$$\frac{1}{2} \sum_{S=a,b,c,d} (g|\varphi_S) (\varphi_S|g) \quad (\text{III.52})$$

7. Si le produit scalaire usuel $\langle f|g\rangle = \int dx f^*(x)g(x)$, alors le c-produit est donné par $(f|g) = \int dx f(x)g(x)$ [38].

et :

$$\sum_b \frac{\langle g|\varphi_b\rangle \langle \varphi_b|g\rangle}{\langle g|g\rangle} + \sum_{p'=+,-} \int_0^{k_{1,max}} dk_1 \frac{\langle g|\varphi_{p'}\rangle \langle \varphi_{p'}|g\rangle}{\langle g|g\rangle} \quad (\text{III.53})$$

La première correspond à l'évaluation de la relation de complétude utilisant les états de Siegert. En pratique, tous les états résonants ne sont pas connus puisqu'il en existe une infinité, mais seulement une partie de ceux-ci. Il faut en effet se restreindre à chercher les solutions des équations $\delta_e^+(k_S) = 0$ et $\delta_o^+(k_S) = 0$ dans une partie finie du plan complexe. Elle est comparée à la deuxième quantité scalaire, obtenue en sommant la contribution des états liés et des états du continuum. L'intégration sur les états du continuum est faite numériquement jusqu'à un nombre d'onde particulier à l'aide de Mathematica, correspondant à la valeur absolue du nombre d'onde du dernier état résonant utilisé dans l'équation (III.52), c'est-à-dire celui de "plus haute énergie".

Le premier cas d'étude concerne une fonction créneau g centrée ($x_c = 0$), ce qui annule les contributions des états de Siegert et du continuum impairs. Une des variables des calculs sera la largeur a du créneau, l'autre étant le nombre d'états résonants pairs $N_{res,e}$ utilisés dans l'équation (III.52), la borne supérieure de l'intégrale de l'équation (III.53) est changée en conséquence ($k_{1,max} = |k_{N_{res,e}}|$). Les résultats sont représentés sur la figure III.5 pour $N_{res,e} \in \{15, 30, 60, 120\}$.

Cette figure contient un très grand nombre d'informations. Commençons par remarquer que, quelle que soit la largeur relative du créneau, les points issus de la MLE sont quasiment identiques à ceux obtenus à l'aide du calcul exact, donnant la contribution des états du continuum pairs jusqu'à $k_{1,max}$. Ceci montre que **l'information contenue dans les états résonants sur une plage d'énergie donnée est la même que celle contenue dans les états du continuum sur cette même plage d'énergie**. Cette affirmation est valide même lorsque la relation de complétude est loin d'être vérifiée, notamment pour les petites largeurs a .

Le cas problématique des créneaux larges, pour lequel les déviations entre MLE et calcul exact peuvent être très larges, sera détaillé plus loin. De plus petites déviations sont néanmoins visibles pour de plus petites largeurs relatives. Elles sont principalement visibles pour $N_{res,e} = 15$ et tendent à disparaître à mesure que $N_{res,e}$ augmente. Cela s'explique en partie par le fait que la borne d'intégration dans (III.53) n'est pas optimale, l'effet de ce choix non optimal se tassant à mesure que $N_{res,e}$ augmente. Il faudrait plutôt intégrer jusqu'à $\frac{|k_{N_{res,e}}| + |k_{N_{res,e}+1}|}{2}$, puisqu'une résonance a un effet à toutes les énergies, mais surtout aux alentours de son énergie⁸. Toutefois, même avec ce choix de borne d'in-

8. Cette interprétation vient des résultats concernant la probabilité de transmission obtenus dans la

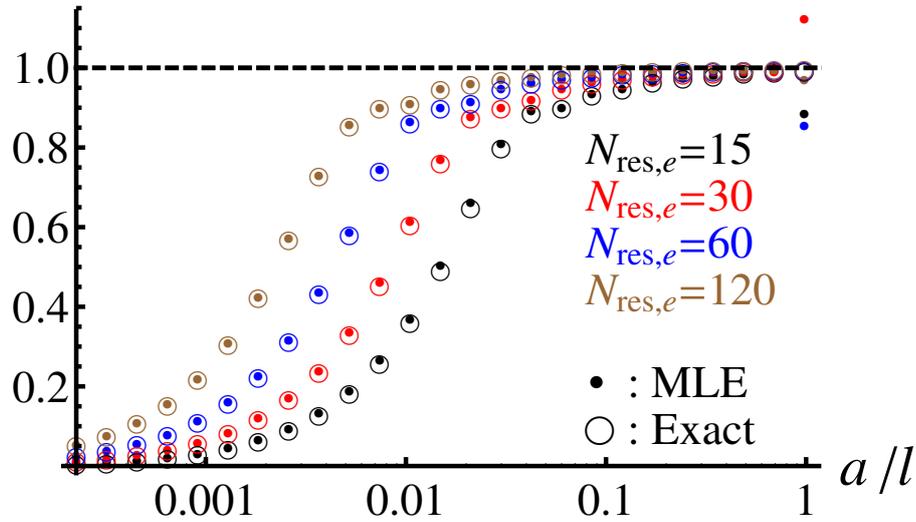


FIGURE III.5: Évaluation numérique de la validité de la résolution de l'identité en fonction de la largeur relative a/l d'une fonction créneau centrée (a est la largeur de la fonction créneau et l la largeur du puits; $x_c = 0$). Le potentiel étudié a pour largeur $l = \sqrt{2}\pi$ et pour profondeur $V_0 = 10$. Les résultats exacts (grands cercles vides) sont obtenus à partir de (III.53) avec $k_{1,max} = |k_{N_{res,e}}|$, alors que les résultats issus de la MLE (petits cercles pleins) sont obtenus à partir de (III.52), pour quatre différents nombres d'états résonants pairs inclus dans la somme ($N_{res,e} \in \{15, 30, 60, 120\}$). Une couleur différente est utilisée pour chaque $N_{res,e}$. La ligne pointillée noire représente le résultat attendu de 1.

tégration, une différence entre les deux résultats est attendue. Il faudrait en effet prendre en compte les intégrales sur les contours dans les demi-plan complexes supérieurs et inférieurs, à la manière de ce que présentent Berggren et Lind [10], et qui sont ici négligées. Le bon accord des résultats exacts et approximés par MLE, qui s'améliore à mesure que plus d'états résonants sont utilisés, montre que négliger ces intégrales est possible, si bien que **les états de Siegert forment une base complète qui permet, via l'expansion de Mittag-Leffler, de se passer des états du continuum pour exprimer la relation de complétude.**

Une autre remarque importante concerne l'augmentation de la complétude à mesure $N_{res,e}$ augmente (ou, de manière équivalente, plus les états du continuum sont inclus dans (III.53)). Ce n'est pas surprenant pour la relation de complétude exacte (l'intégrande $|\langle g|\varphi_+ \rangle|^2$ étant positive), mais un peu plus pour l'expansion de Mittag-Leffler, puisque

référence [57], où chaque couple d'état résonant/anti-résonant permet d'expliquer un pic de transmission centré sur l'énergie absolue de la résonance. La somme de tous ces pics singuliers permet ensuite de retrouver la transmission exacte, l'accord étant meilleur à basse énergie, et s'améliorant, particulièrement à haute énergie, à mesure que plus de résonances sont prises en compte. Un résultat similaire est ici obtenu.

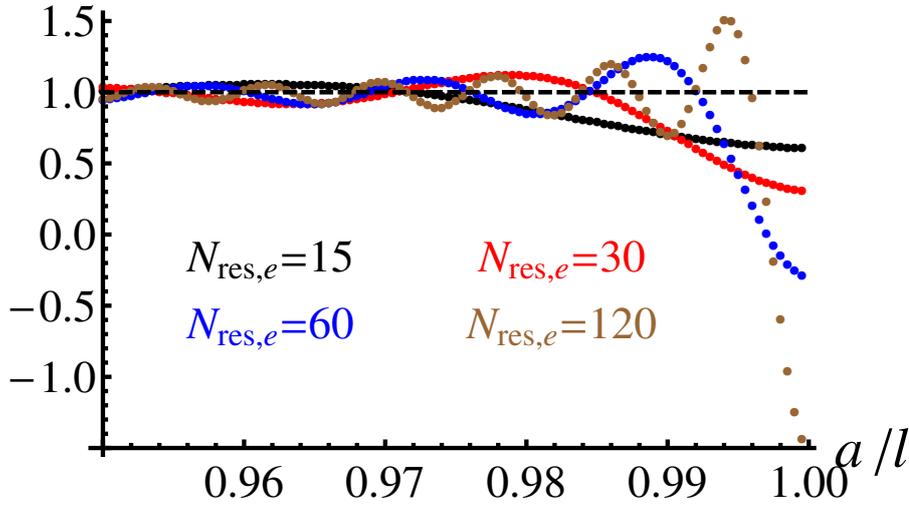


FIGURE III.6: Évaluation numérique de la validité de la résolution de l'identité de type Mittag-Leffler en fonction de la largeur a d'une fonction créneau test centrée ($x_c = 0$) pour un potentiel tel que $l = \sqrt{2}\pi$ et $V_0 = 10$. La couleur des cercles pleins définit le nombre de couples état résonant/anti-résonant inclus dans l'équation (III.52). La valeur attendue de 1 est représentée par la ligne pointillée.

les termes $(g|\varphi_{S,e})^2$ peuvent être négatifs (en sommant la contribution de l'état résonant et de l'état anti-résonant associé), comme on le remarquera bientôt.

On constate également que l'écart à la complétude varie fortement en fonction de la largeur a : plus la valeur de a est petite, moins les bases exactes ou approximées par MLE peuvent être considérées comme complètes. C'est une justification de notre argument de la partie précédente, concernant le besoin des états du continuum de haute énergie (et donc de haute fréquence spatiale) pour les petites largeurs de fonction test. Il faut ainsi utiliser plus d'états résonants de haute énergie absolue (qui présentent plus de ventres et de nœuds) pour pouvoir représenter un créneau de faible largeur.

Le dernier constat à propos de cette figure est que la contribution des états de Siegert à la relation de complétude donnée par l'équation (III.52) peut dépasser 1. On le montre plus explicitement en figure III.6, où seules les données concernant l'expansion de Mittag-Leffler sont montrées. Les résultats exacts issus de (III.53) ne sont pas montrés par souci de clarté, puisqu'ils ne suivent plus ceux de la MLE mais sont très proches de 1 pour la plage de a/l considérée.

Il semblerait que représenter la relation de complétude sous la forme de l'équation (III.52) ne soit plus possible lorsque la largeur de la fonction créneau tend vers celle du puits. Lorsque ce créneau est très large ($a/l > 0.997$), on pourrait même penser qu'ajouter

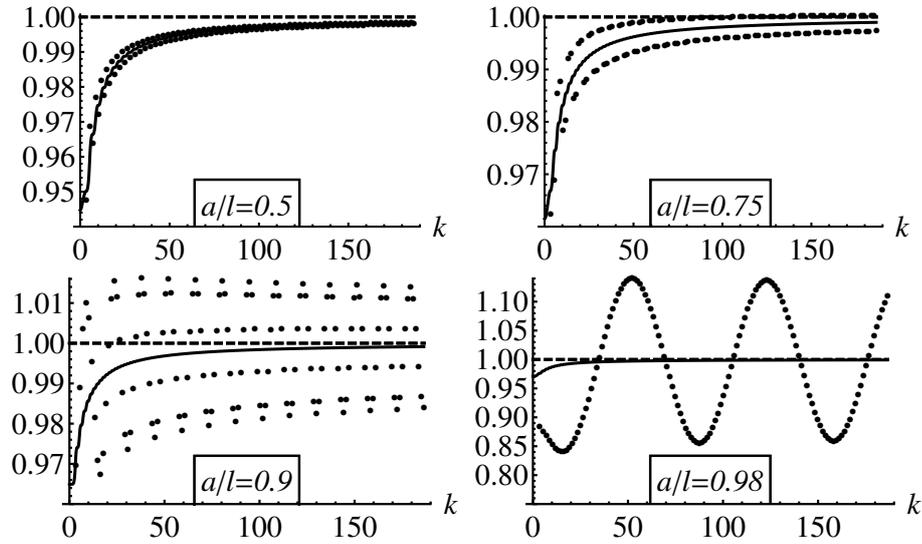


FIGURE III.7: Évaluation numérique de la validité de la résolution de l'identité en fonction du nombre de couples état résonant/anti-résonant inclus dans l'égalité (III.52) (points noirs) et de la valeur de $k = k_{1,max}$ dans l'égalité (III.53) (courbes noires). Le potentiel a pour paramètres $l = \sqrt{2}\pi$ et $V_0 = 10$. La fonction test est un créneau centré dans la région II de largeur a telle que : $a/l = 0.5$ en haut à gauche, $a/l = 0.75$ en haut à droite, $a/l = 0.9$ en bas à gauche, $a/l = 0.98$ en bas à droite.

plus d'états résonants dans l'expansion de Mittag-Leffler aboutit à une divergence de la relation de complétude, ce qui serait en contradiction avec les résultats présentés précédemment.

Pour examiner ce point de plus près, la valeur de relation de complétude exacte (III.53) en fonction de la borne d'intégration $k_{1,max}$ a été tracée pour différents a/l . Cette courbe est comparée à l'évaluation de la relation de complétude de type MLE (III.52) en fonction du nombre d'états résonants et anti-résonants pairs. Pour superposer les deux, le nombre d'états résonants utilisés est relié à un nombre d'onde. Ainsi, pour chaque couple d'état résonant/anti-résonant ajouté à l'expansion de Mittag-Leffler, le nouveau point a pour abscisse la valeur absolue du nombre d'onde associé à ce couple d'état⁹. Le point en $k = 0$ correspond à la somme sur les états liés et anti-liés. Les résultats pour $a/l = 0.5, 0.75, 0.9, 0.98$ sont compilés sur la figure III.7.

Pour les quatre valeurs de a/l choisies, l'expansion de type ML oscille autour du résultat exact, ce qui montre bien que la somme des deux termes $(g|\varphi_{S,e})^2$ pour un couple d'états

9. On avait procédé de la même manière lors de l'étude de la relation de complétude pour la LR-TDDFT, en associant un nombre d'orbitales du continuum utilisées à l'énergie de la dernière orbitale du continuum considérée.

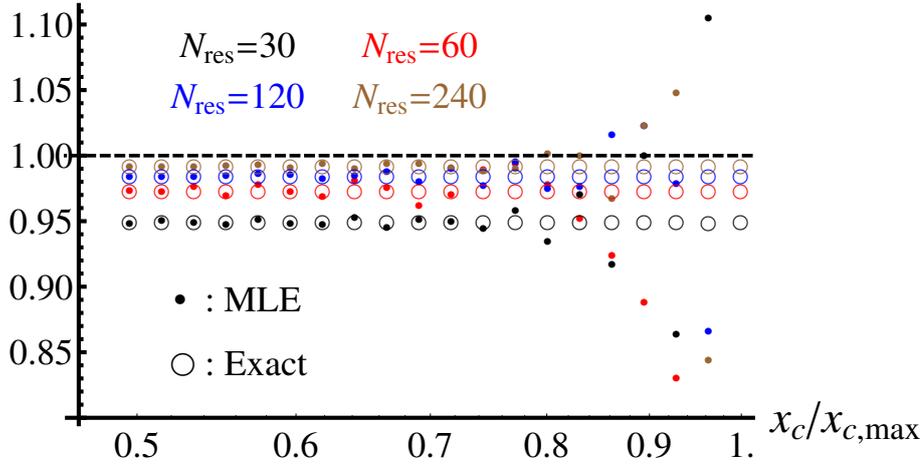


FIGURE III.8: Évaluation numérique de la validité de la résolution de l'identité de type Mittag-Leffler et exacte en fonction du décentrage $x_c/x_{c,max}$ d'une fonction créneau test de largeur $a = 0.5$ fixée, pour un potentiel tel que $l = \sqrt{2}\pi$ and $V_0 = 10$ (le décentrage maximal étant défini par $x_{c,max} = (l - a)/2$). Les cercles pleins correspondent à l'expansion de Mittag-Leffler de la relation de complétude calculée à l'aide de (III.52) en utilisant un certain nombre d'états résonants N_{res} . Les cercles vides représentent la valeur du résultat exact lorsque l'intégration sur les états du continuum atteint $k_{1,max} = |k_{N_{res}}|$. La couleur des différents cercles définit le nombre de couples état résonant/anti-résonant inclus dans la MLE (III.52). La valeur attendue de 1 est représentée par la ligne pointillée.

résonant/anti-résonant peuvent être négatifs. Ces oscillations présentent des amplitudes de plus en plus fortes et des fréquences plus faibles à mesure que la largeur de la fonction test s'approche de celle du puits. Néanmoins, ces oscillations semblent être d'amplitude décroissante à mesure que le nombre d'états résonants augmente dans les cas où $a/l = 0.5$ et $a/l = 0.75$. On pouvait penser, à la vue des figures III.7 et III.6, que l'expansion de Mittag-Leffler divergeait dans le cas limite d'une fonction créneau large dans la région II , mais notre conjecture est plutôt qu'elle finit par converger vers le résultat exact tout en nécessitant de plus en plus d'états résonants à mesure que le créneau s'élargit.

Un même comportement est observé pour un créneau de largeur fixe, que l'on décentre jusqu'à ce qu'il soit très proche du bord du puits. La comparaison entre la valeur approximée par MLE et le résultat exact (jusqu'à $k_{1,max}$) est présentée en figure III.8. Il faut alors prendre en compte la contribution des états de Siegert et du continuum impairs dans l'évaluation de la relation de complétude. L'axe des ordonnées représente le décentrage $x_c/x_{c,max}$, où $x_{c,max} = (l - a)/2$ est la valeur maximale de x_c pour que le créneau de largeur a soit non nul dans la région II de largeur l .

Le constat est le même : plus un grand nombre de couples d'états résonant/anti-résonant est ajouté à la MLE, meilleure est la vérification de la relation de complétude, sauf lorsque la fonction test s'approche du bord de la région II : où les résultats de la MLE sont plus erratiques et ne suivent plus les résultats exacts, qui sont constants quel que soit le décentrage. L'explication vient du fait que chaque fonction d'onde du continuum présente des nœuds de même amplitude dans toute la région II , alors que les amplitudes de nœuds des états résonant/anti-résonant sont plus grandes en bord de région II qu'au centre (voir l'annexe B.5-). Ce constat est d'ailleurs exacerbé lorsque la valeur absolue des états résonants augmente.

On pourrait également montrer des résultats dans le même esprit que ceux de la figure III.7 pour un créneau décentré de largeur fixe que l'on décentre, mais les conclusions seraient identiques : les oscillations sont de plus forte amplitude et de plus faible fréquence à mesure que le créneau s'approche du bord de la région II , et il est possible de conjecturer que ces oscillations autour de 1 s'amenuisent à mesure qu'augmente le nombre de couples d'états résonant/anti-résonant utilisés dans l'expansion de Mittag-Leffler.

C'est donc le fait que la fonction créneau soit en bord de boîte qui cause ces oscillations lors de la vérification de la relation de complétude approximée par la MLE. Dans un grand nombre de cas, cette approximation permet pourtant de concentrer l'information contenue dans le continuum d'état sous une forme discrète. Ce constat semble aussi vrai dans les cas où les oscillations sont fortes, mais il faudrait utiliser un très grand nombre d'états résonants. Cette dernière assertion n'est pour l'instant qu'une conjecture, et on se propose de lui donner plus de force en étudiant "l'opérateur zéro" de la théorie de Mittag-Leffler.

c) "L'opérateur zéro"

L'"opérateur zéro", dans le contexte des états résonants et de l'expansion de type Mittag-Leffler, a été présenté par P. Lind et ses collaborateurs [11, 12] :

$$\sum_{S=a,b,c,d} \frac{|\varphi_S| |\varphi_S|}{2k_S} \quad (\text{III.54})$$

Son estimation permet de déterminer si un nombre suffisant d'états de Siegert a été inclus dans la relation de complétude. Elle est faite de la même manière que la relation de

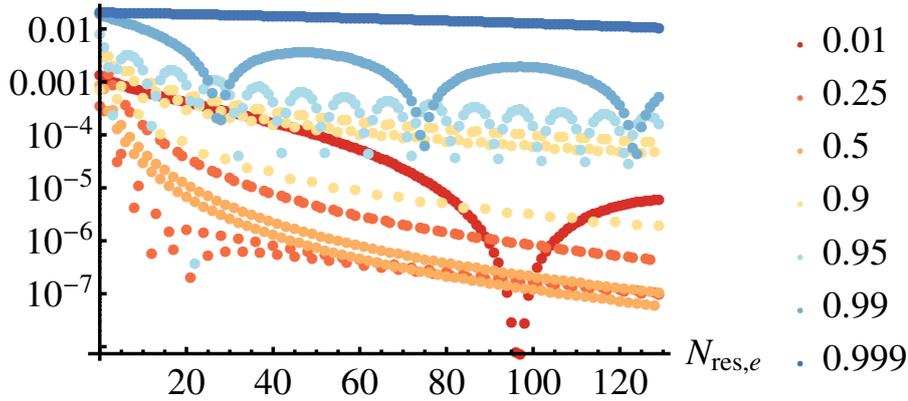


FIGURE III.9: Évaluation numérique de l'opérateur zéro (III.55) en fonction du nombre d'états de Siegert pairs utilisés. Cette évaluation est faite pour différentes valeurs de a/l , données en légende à droite (a étant la largeur de la fonction test g et l la largeur du puits). Le potentiel étudié a pour largeur $l = \sqrt{2}\pi$ et pour profondeur $V_0 = 10$.

complétude, à l'aide des fonctions test g :

$$\sum_{S=a,b,c,d} \frac{(g|\varphi_S)(\varphi_S|g)}{2k_S} \quad (\text{III.55})$$

Les mêmes fonctions créneau seront utilisées. Commençons par le cas d'un créneau centré de largeur a variable, et examinons la convergence de l'"opérateur zéro" en fonction du nombre d'états de Siegert inclus dans la somme (III.55). Il suffit alors d'utiliser les états de Siegert pairs, la contribution des états de Siegert impairs étant naturellement nulle. Les résultats sont présentés sur la figure III.9.

Quelle que soit la largeur de la fonction test g , l'opérateur zéro tend effectivement vers 0, mais cette convergence est différente en fonction de la largeur du créneau. Ce sont pour les a/l extrêmes (près de 0 et près de 1) que cette convergence est la plus lente : des oscillations sont généralement visibles. Elles sont amplifiées et de plus faible fréquence lorsque a/l s'éloigne de la valeur $1/2$.

La même observation pourrait se faire pour un créneau décentré de largeur a fixée. Les cas les plus problématiques correspondent aux créneaux de faible largeur proche du bord de la région II : 240 couples d'états résonant/anti-résonant sont loin d'être suffisants pour observer une convergence de l'évaluation de l'opérateur zéro. Ce n'est toutefois pas une surprise, puisque ces cas là accumulent deux points qui sont critiques pour la convergence : d'une part un créneau de faible largeur nécessite d'utiliser beaucoup de couples d'états résonants pour que la relation de complétude se vérifie (cf. figure III.5)

et d'autre part la relation de complétude oscille autour énormément lorsque le créneau s'approche bord de région *II*.

Le calcul de l'opérateur zéro montre ainsi qu'une convergence de l'expansion de type Mittag-Leffler de la relation de complétude peut être trouvée, même pour les cas les plus problématiques où celle-ci n'est pas clairement visible avec l'utilisation d'un petit nombre de couple d'états résonant/anti-résonant. **L'expansion de Mittag-Leffler permet donc de remplacer l'intégrale sur les états du continuum de la relation de complétude par une somme discrète sur les états résonants là où le potentiel est non-nul.**

4- Expansion de Mittag-Leffler de la fonction de Green

Les états résonants peuvent être utilisés pour exprimer des fonctions localisées là où le potentiel est non nul. Ceci étant dit, un sujet d'intérêt dans le contexte de la structure électronique est l'étude de la fonction réponse R :

$$R(k_1) = -\frac{1}{\pi} \Im \langle g | G(k_1) | g \rangle \quad (\text{III.56})$$

où g est toujours une fonction test, et G est la fonction de Green de l'hamiltonien (aussi appelée résolvante ou propagateur) [58] :

$$\begin{aligned} G(k_1) &= \sum_{p=e,o} \sum_b \frac{|\varphi_{b,p}\rangle \langle \varphi_{b,p}|}{\frac{k_1^2}{2} - \frac{k_{b,p}^2}{2}} + \sum_{p'=+,-} \int_0^\infty dq \frac{|\varphi_{p'}\rangle \langle \varphi_{p'}|}{\frac{k_1^2}{2} - \frac{q^2}{2}} \\ &= \sum_{p=e,o} \sum_b \frac{|\varphi_{b,p}\rangle \langle \varphi_{b,p}|}{\frac{k_1^2}{2} - \frac{k_{b,p}^2}{2}} + \sum_{p'=+,-} \int_{-\infty}^\infty dq \frac{|\varphi_{p'}\rangle \langle \varphi_{p'}|}{q(k_1 - q)} \end{aligned} \quad (\text{III.57})$$

La fonction de Green est directement liée à la relation de complétude. T. Berggren et P. Lind ont présenté une approximation de cette fonction de Green à l'aide de l'expansion de Mittag-Leffler lorsque la fonction test est dans la zone où le potentiel est non nul :

$$G_{MLE}(k_1) = 2 \sum_{S=a,b,c,d} \frac{|\varphi_S\rangle \langle \varphi_S|}{k_S(k_1 - k_S)} \quad (\text{III.58})$$

Si cette approximation se vérifie, alors la fonction réponse s'écrit :

$$R_{MLE}(k_1) = -\frac{2}{\pi} \Im \sum_{S=a,b,c,d} \frac{(\varphi_S | g)^2}{k_S(k_1 - k_S)} \quad (\text{III.59})$$

D'une manière similaire à ce que nous venons de montrer pour la relation de complétude, nous allons comparer la fonction réponse exacte à celle approximée par l'expansion de Mittag-Leffler. Les fonctions test g seront toujours réelles, ce qui permet de simplifier le calcul de la fonction réponse exacte. En effet, le terme sur les états liés ne peut alors qu'être réel, ce qui donne :

$$R(k_1) = \sum_{p'=\pm,-} \int_0^{+\infty} dq \frac{|\langle g|\varphi'_p \rangle|^2}{q(k_1 - q)} \quad (\text{III.60})$$

L'expansion de Mittag-Leffler de la fonction réponse ne peut par contre pas être restreinte à la somme sur les états résonants et anti-résonants, car le dénominateur fait intervenir k_1 , qui est complexe pour tous les états de Siegert. De la même manière que lors de l'étude de la relation de complétude, le nombre de couples d'états résonant/anti-résonant sera restreint à un nombre fini N_{res} .

a) Cas d'un état initial gaussien centré dans le potentiel

La première fonction test utilisée est une fonction gaussienne, normalisée de manière à vérifier $\langle g|g \rangle = 1$:

$$g(x) = \frac{\exp^{-\frac{(x-x_c)^2}{2\sigma^2}}}{(\pi\sigma^2)^{1/4}} \quad (\text{III.61})$$

Si le créneau n'est pas utilisé pour commencer – il le sera par la suite – c'est pour montrer la généralité des résultats pour d'autres fonctions test. Pour des fonctions gaussiennes suffisamment étroites, c'est-à-dire de manière à pouvoir la considérer comme nulle en dehors de la région II , la relation de complétude est d'ailleurs vérifiée avec un petit nombre d'états résonants (voir l'annexe B.6-) et l'opérateur zéro tend vers le zéro numérique. La comparaison avec la cas test du créneau n'est pas surprenante, puisqu'il est difficile de reproduire des discontinuités avec des fonctions continues.

La fonction test est centrée dans la région II ($x_c = 0$) et sa largeur est fixée à $\sigma = 0.02$. Elle est bien approximativement nulle à l'extérieur du puits de largeur $l = \sqrt{2}\pi$.

L'évaluation de la fonction réponse exacte s'avère difficile. L'intégration présente dans l'équation (III.60) est néanmoins possible de manière exacte à l'aide de Mathematica. Il faut pour cela utiliser un paramètre $+i\eta$ au dénominateur de l'intégrale, puis faire tendre η vers 0. Pour les résultats présentés ici, $\eta = 10^{-6}$. La comparaison de la fonction réponse exacte avec celle approximée par l'expansion de Mittag-Leffler est faite en figure III.10. La fonction test étant centrée, la contribution des états de Siegert et du continuum

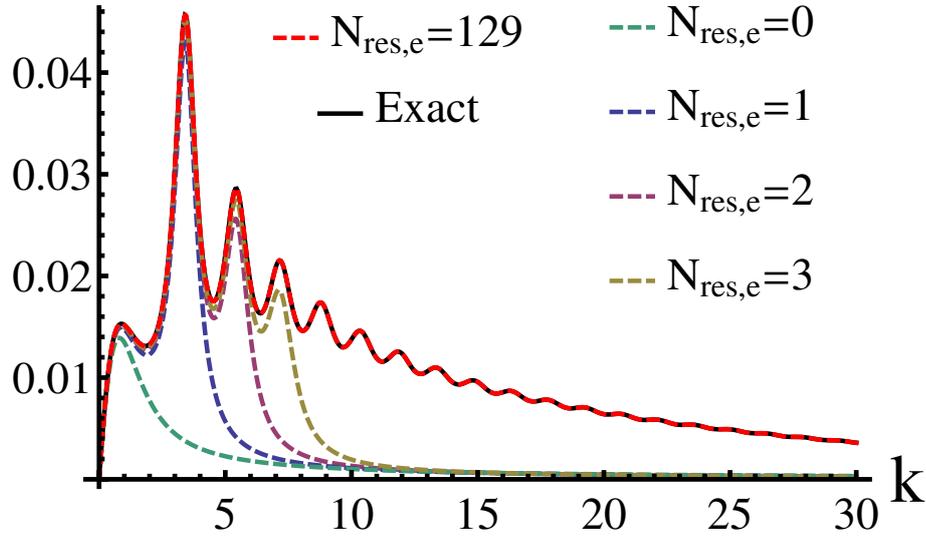


FIGURE III.10: Fonction réponse d'un puits carré de potentiel ($l = \sqrt{2}\pi$; $V_0 = 10$) évaluée pour une gaussienne centrée ($x_c = 0$; $\sigma = 0.02$). La courbe noire représente le résultat exact issu de (III.56), alors que les courbes en pointillés représentent les résultats pour différents nombres de couples d'états résonant/anti-résonant pairs $N_{res,e}$ inclus dans (III.59). La courbe pour $N_{res,e} = 0$ correspond à la contribution des états liés et anti-liés seulement.

impairs est nulle.

Le constat est que plus le nombre de couples d'états résonant/anti-résonant inclus dans la somme (III.59) est grand, plus le résultat converge vers le résultat exact. De plus, chaque ajout d'un couple d'états résonant/anti-résonant décrit un pic de la fonction réponse exacte. Cette remarque est plus facilement visible sur la figure III.11, où la contribution de quelques couples d'états résonant/anti-résonant est donnée.

Chaque pic de la fonction réponse exacte est bien relié à un couple d'états résonant/anti-résonant, hormis celui à plus basse énergie, qui est dû aux états liés et anti-liés. C'est donc bien la somme de ces pics qui permet de reconstruire la fonction réponse exacte. **L'écriture de la fonction de Green avec l'expansion de Mittag-Leffler semble donc être valable et particulièrement intéressante pour remplacer l'intégration sur les états du continuum. Il est même possible de relier un pic de la fonction réponse avec un couple précis d'états résonant-anti-résonant.**

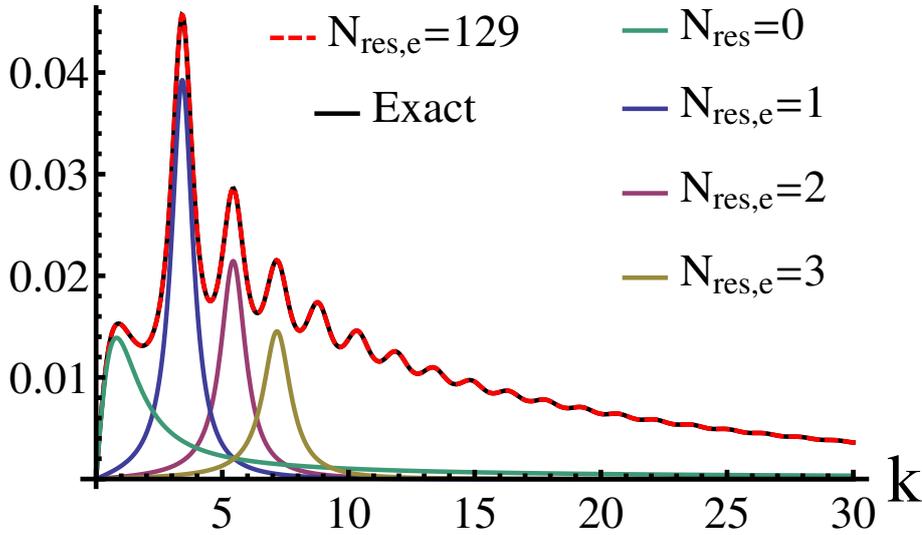


FIGURE III.11: Fonction réponse d'un puits carré de potentiel ($l = \sqrt{2}\pi$; $V_0 = 10$) évaluée pour une gaussienne centrée ($x_c = 0$; $\sigma = 0.02$). Les courbe noire et en pointillés rouges sont les mêmes que celle de la figure III.10. Les autres courbes représentent la contribution à la fonction réponse d'un couple d'états résonant/anti-résonant pairs. La contribution pour $N_{res,e} = 0$ correspond à celle des états liés et anti-liés.

b) Cas d'un état initial rectangulaire

Il est maintenant intéressant de revenir au cas de la fonction test créneau, définie par (III.32). Avant d'évaluer la fonction réponse dans les cas qui étaient problématiques pour la relation de complétude, commençons par le cas particulier d'une fonction test centrée dont la largeur est la moitié de celle du puits.

i) Cas d'un état initial centré tel que $a/l = 1/2$

Obtenir les fonctions réponses exactes et approximées par l'expansion de Mittag-Leffler ne pose pas plus de problèmes dans ce cas-ci : les résultats sont donc présentés en figure III.12 pour observer la convergence à mesure que le nombre de couples d'états résonant/anti-résonant pairs $N_{res,e}$ augmente et en figure III.13 pour observer la contribution de quelques-uns de ces couples.

La première des deux figures montre que la convergence vers la fonction réponse exacte est toujours possible lorsque $N_{res,e}$ est suffisamment grand. La fonction réponse approximée peut cependant être négative si $N_{res,e}$ n'est pas assez grand.

Ceci s'explique en regardant la figure III.13, où l'on remarque que les premier et troisième couples d'états résonant/anti-résonant ont une contribution purement négative à

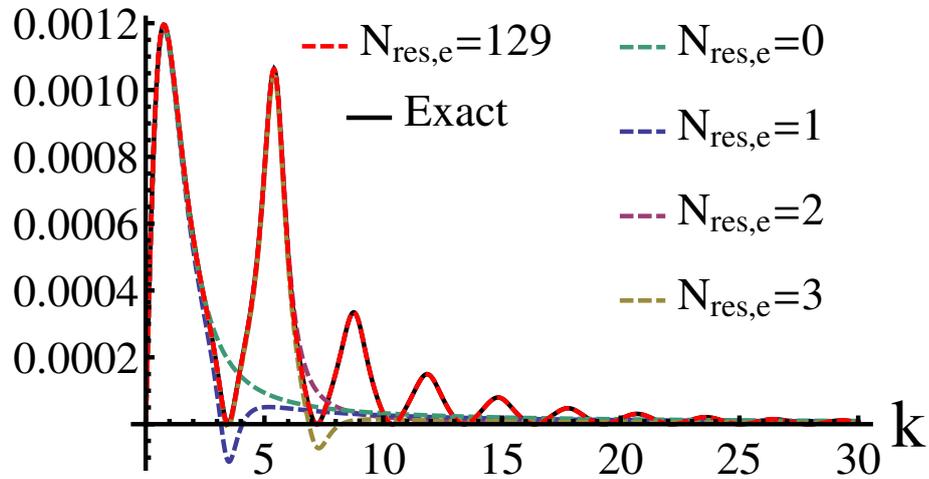


FIGURE III.12: Fonction réponse d'un puits carré de potentiel ($l = \sqrt{2}\pi$; $V_0 = 10$) évaluée pour un créneau centré ($x_c = 0$) tel que $a = l/2$). La courbe noire représente le résultat exact issu de (III.56), alors que les courbes en pointillés représentent les résultats pour différents nombres de couples d'états résonant/anti-résonant pairs inclus dans (III.59). La courbe pour $N_{res,e} = 0$ correspond à la contribution des états liés et anti-liés seulement.

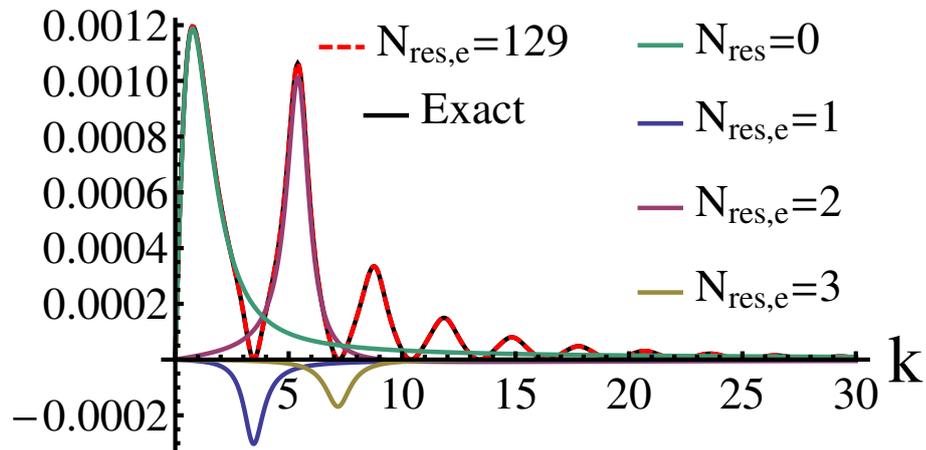


FIGURE III.13: Fonction réponse d'un puits carré de potentiel ($l = \sqrt{2}\pi$; $V_0 = 10$) évaluée pour un créneau centré ($x_c = 0$) tel que $a = l/2$). Les courbes noire et en pointillés rouges sont les mêmes que celle de la figure III.12. Les autres courbes représentent la contribution à la fonction réponse d'un couple d'états résonant/anti-résonant pairs. La contribution pour $N_{res,e} = 0$ correspond à celle des états liés et anti-liés.

la fonction de réponse. Le pic associé aux deuxièmes états résonants et anti-résonant est par contre positif, tout comme celui associé aux états liés et anti-liés. Cette observation se vérifie pour chaque nouvelle paire d'états résonant/anti-résonant ajoutée : leur contribution à la fonction réponse est alternativement positive ou négative. C'est en sommant contributions positives et négatives que la fonction réponse est bien toujours positive, avec des zéros associés à chaque couple résonant/anti-résonant dont la contribution est négative.

Rappelons que la relation de complétude n'est pas totalement vérifiée dans ce cas particulier en utilisant si peu de couples d'états résonant/anti-résonant (cf. figure III.7). Il est donc intéressant d'observer que la reproduction de la fonction réponse est quant à elle très bonne sur une très large plage d'énergie (l'erreur absolue est inférieure à 10^{-8} sur tout l'intervalle considéré). La position de chaque pic est très bien reproduite par un seul couple d'états résonant/anti-résonant, et l'amplitude est retrouvée en sommant très peu de ces couples.

Intéressons-nous maintenant à des cas où la relation de complétude était encore plus difficilement vérifiée.

ii) Cas d'un état initial centré tel que $a/l = 0.999$

Un premier cas problématique pour la relation de complétude est le cas d'un créneau centré et très large, tel que $a/l = 0.999$. La convergence de la MLE de la fonction réponse est présentée en figure III.14.

La convergence vers la fonction réponse exacte est toujours possible lorsque $N_{res,e}$ est suffisamment grand. Ici, aucun couple d'états résonant/anti-résonant n'est relié aux maxima de la fonction réponse, puisqu'ils sont tous reliés à des minima. Ceci se comprend à l'aide de III.15.

En effet, chaque contribution d'un couple d'états résonant/anti-résonant est négative. La fonction réponse exacte est reproduite en "creusant" la contribution des états liés et anti-liés, mais reste toujours positive. Ainsi, l'expansion de Mittag-Leffler de la fonction de Green converge vers le résultat exact, et ce même dans un cas qui est problématique lorsque la même expansion est utilisée pour reproduire la relation de complétude exacte. C'est très encourageant pour l'utilisation des états résonants dans un contexte de réponse linéaire, puisqu'à la fois la position et l'amplitude des pics est bien reproduite, même lorsque la relation de complétude n'est pas exactement vérifiée avec si peu d'états résonants.

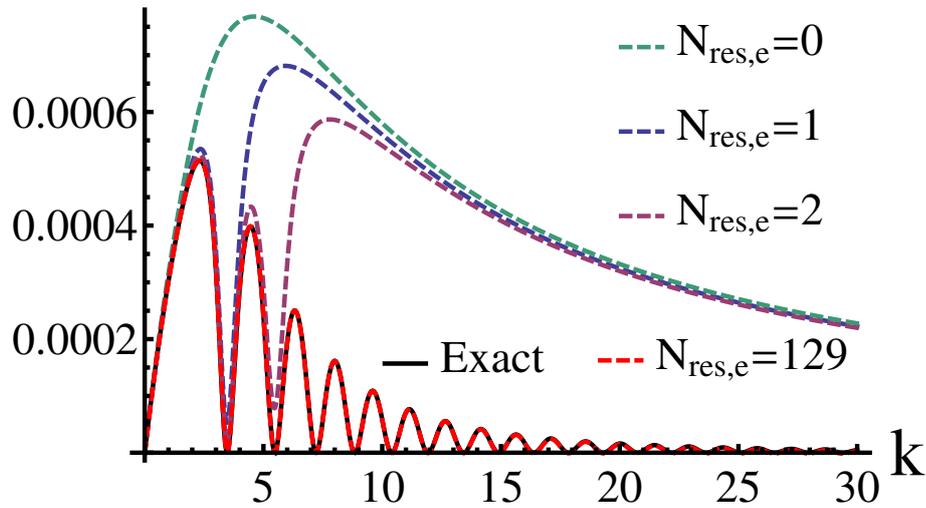


FIGURE III.14: Fonction réponse d'un puits carré de potentiel ($l = \sqrt{2}\pi$; $V_0 = 10$) évaluée pour un créneau centré ($x_c = 0$) tel que $a/l = 0.999$). La courbe noire représente le résultat exact issu de (III.56), alors que les courbes en pointillés représentent les résultats pour différents nombres de couples d'états résonant/anti-résonant pairs inclus dans (III.59). La courbe pour $N_{res,e} = 0$ correspond à la contribution des états liés et anti-liés seulement.

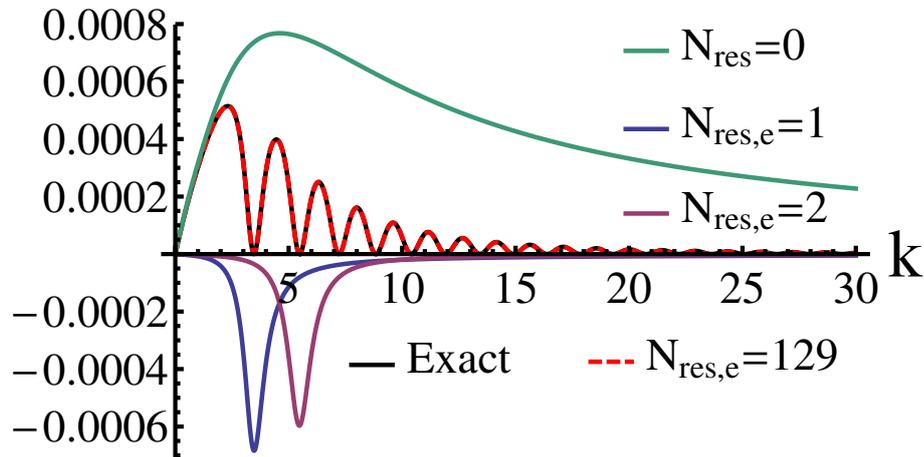


FIGURE III.15: Fonction réponse d'un puits carré de potentiel ($l = \sqrt{2}\pi$; $V_0 = 10$) évaluée pour un créneau centré ($x_c = 0$) tel que $a/l = 0.999$). Les courbe noire et en pointillés rouges sont les mêmes que celle de la figure III.14. Les autres courbes représentent la contribution à la fonction réponse d'un couple d'états résonant/anti-résonant pairs. La contribution pour $N_{res,e} = 0$ correspond à celle des états liés et anti-liés.

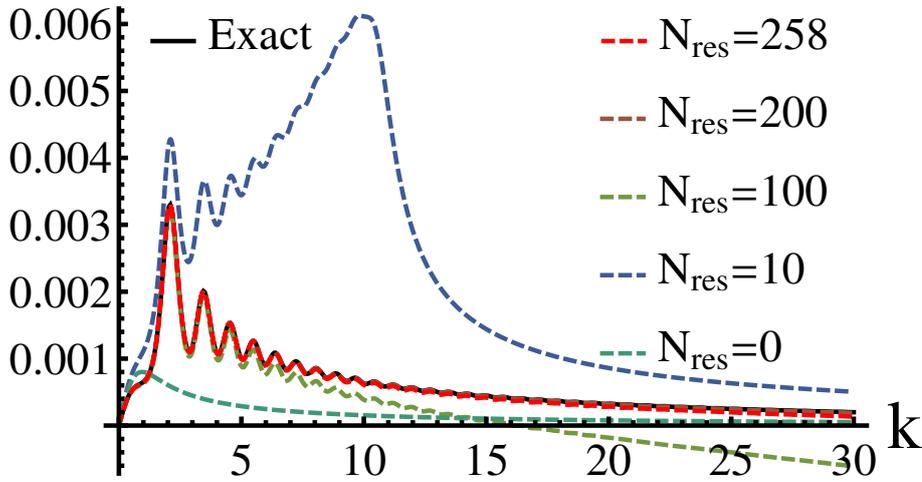


FIGURE III.16: Fonction réponse d'un puits carré de potentiel ($l = \sqrt{2}\pi$; $V_0 = 10$) évalué pour un créneau centré ($x_c = 0$) tel que $a/l = 0.999$). La courbe noire représente le résultat exact issu de (III.56), alors que les courbes en pointillés représentent les résultats pour différents nombre de couples d'états résonant/anti-résonant pairs inclus dans (III.59). La courbe pour $N_{res,e} = 0$ correspond à la contribution des états liés et anti-liés seulement.

iii) Cas d'un état initial centré tel que $a/l = 0.01$ et $x_c = x_{c,max} - 0.001$

La même conclusion est atteinte en étudiant le cas encore plus extrême d'un créneau très fin et très proche du bord de la région II .

Les résultats concernant la convergence de la MLE de la fonction réponse et les pics associés à certains couples d'état résonant/anti-résonant sont respectivement présentés sur les figures III.16 et III.17.

Pour la première des deux figures, la convergence de la MLE de la fonction réponse vers le résultat exact ne se vérifie pas aussi bien, même avec le plus grand nombre de couples d'états résonant/anti-résonant considérés. En fait, seule la position des pics est bien reproduite, mais l'amplitude ne l'est pas. En utilisant 200 couples d'états résonant/anti-résonant, la convergence paraît être atteinte, mais elle ne l'est plus autant lorsque 258 de ces couples sont présents dans l'expansion (même si ce n'est pas clairement visible sur la figure). Le résultat de l'expansion de Mittag-Leffler de la fonction réponse oscillerait ainsi autour du résultat exact.

Grâce à la deuxième figure, on constate qu'un couple d'états résonant/anti-résonant a une contribution dont le minimum peut être négatif alors que le maximum positif est situé à la position d'un pic de la fonction réponse exacte. La variation du résultat approximé lorsque plus de couples sont inclus dans la somme est donc plus difficile à com-

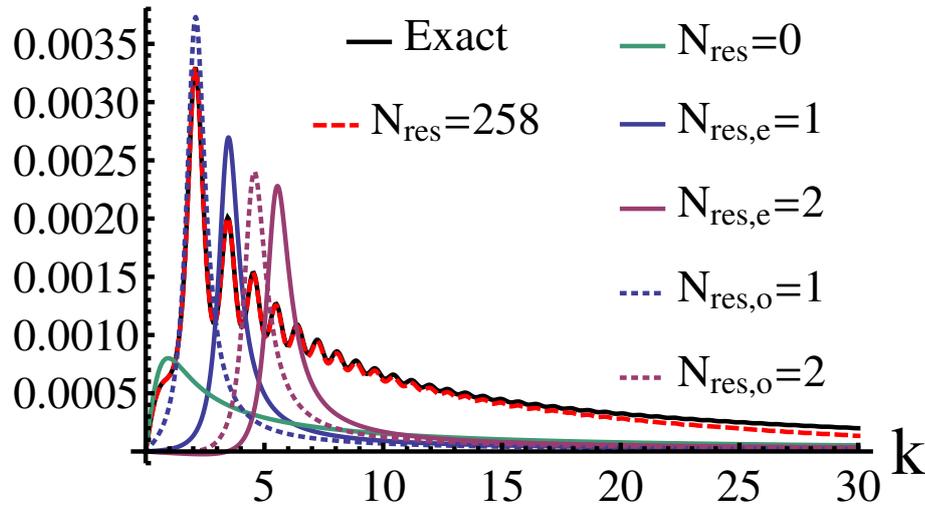


FIGURE III.17: Fonction réponse d'un puits carré de potentiel ($l = \sqrt{2}\pi$; $V_0 = 10$) évalué pour un créneau centré ($x_c = 0$) tel que $a/l = 0.999$). Les courbe noire et en pointillés rouges sont les mêmes que celle de la figure III.16. Les autres courbes représentent la contribution à la fonction réponse d'un couple d'états résonant/anti-résonant pairs. La contribution pour $N_{res,e} = 0$ correspond à celle des états liés et anti-liés.

prendre. Néanmoins, seule l'amplitude de la fonction réponse n'est pas bien reproduite par (III.59). Cela ne remet pas en cause l'intérêt d'approximer la fonction par l'expansion de Mittag-Leffler, puisque les pics sont majoritairement très bien reproduits, même dans ce cas extrême.

Ceci conclut donc l'étude prometteuse de la fonction de Green approximée par l'expansion de Mittag-Leffler dans le cas du puits de potentiel carré, valide dans la région où le potentiel est non nul. Nous arrivons donc à la dernière grande partie de cette thèse, concernant l'évolution temporelle d'un paquet d'onde à l'aide des états de Siegert.

5- Propagation temporelle d'un paquet d'onde

a) Position du problème

Seules les solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (III.1) ont pour l'instant été étudiées. Pourtant, un autre problème intéressant est celui de la propagation temporelle, gouverné par l'équation de Schrödinger dépendante du temps (TDSE, pour *Time-Dependent Schrödinger Equation* en anglais). Est-ce que les états de Siegert peuvent là aussi condenser l'information physique ? Si oui, comment ?

Pour répondre à ces questions, on se restreint au problème à une dimension spatiale, en se plaçant dans le cas particulier d'un potentiel indépendant du temps. La TDSE s'écrit alors :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \varphi(x, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \varphi(x, t). \quad (\text{III.62})$$

Ce problème a été étudié à l'aide des différences finies et de manière très pédagogique dans la référence [59], qui a été une source d'inspiration pour cette partie de la thèse. Nous l'étudierons dans le cas particulier du puits de potentiel carré utilisé depuis le début de ce chapitre.

Il est possible de montrer, par séparation des variables de temps et d'espace, que les solutions de (III.1) jouent un rôle dans l'évolution temporelle d'un paquet d'onde initial que l'on note $\varphi(x, t = 0)$:

$$\begin{aligned} \varphi_{exact}(x, t) = & \sum_b \langle \varphi_b(x) | \varphi(x, 0) \rangle \varphi_b(x) e^{-iE_b t} \\ & + \sum_{p' = +, -} \int_0^{+\infty} dk_1 \langle \varphi_{p'}(x) | \varphi(x, 0) \rangle \varphi_{p'}(x) e^{-iE(k_1) t}, \end{aligned} \quad (\text{III.63})$$

où φ_b et $\varphi_{p'}$ sont respectivement les états liés et les états du continuum solutions de (III.1).

Au cours de cette dernière partie, nous allons voir si cette solution exacte peut être approximée par une expansion sur les états de Siegert telle que :

$$\varphi_S(x, t) = \sum_S \alpha_S \langle \varphi_S | \varphi(x, 0) \rangle \varphi_S(x) e^{-iE_S t} \quad (\text{III.64})$$

Le paramètre important va être le choix des états de Siegert à inclure dans la somme, ce qui reviendra à définir quel sera leur poids α_S dans l'expansion. Il est important puisque l'expansion de Mittag-Leffler, si importante pour exprimer la relation de complétude et la fonction de Green, ne permet pas de reproduire la propagation temporelle d'un état initial, du moins pour la limite des temps longs, comme nous le montrerons bientôt.

b) Cas du puits de potentiel et implémentation numérique

Les définitions des fonctions d'onde associées aux états du continuum et aux états de Siegert données lors de la première partie de ce chapitre vont une nouvelle fois être d'une grande aide pour traiter ce problème de propagation temporelle. En effet, pour un état

initial connu, les produits scalaires notés $\langle \varphi_{p'}(x) | \varphi(x, 0) \rangle$ ($p' = +/-$) et $\langle \varphi_b(x) | \varphi(x, 0) \rangle$ dans (III.1) (et identiquement le produit scalaire $\langle \varphi_S(x) | \varphi(x, 0) \rangle$ dans (III.64)) peuvent être déterminés exactement.

Les résultats obtenus lors de l'étude de la relation de complétude donnent aussi des précieuses informations, puisque nous avons vu que l'expansion de type Mittag-Leffler n'est valable que dans la région II , à l'intérieur du potentiel. La solution (III.63) faisant intervenir un objet très proche de cette relation de complétude, il est donc attendu que la propagation temporelle d'un paquet d'onde initial $\varphi(x, 0)$, à l'aide d'une expansion sur les états de Siegert, ne sera valide que si cet état initial est dans la région II .

La fonction porte et la fonction gaussienne ont déjà été utilisées comme fonctions test localisées dans la région II : l'état initial sera donc choisi parmi ces deux options. Néanmoins, il est plus facile de développer une fonction gaussienne qu'une fonction porte sur la base des solutions de TISE. Dit autrement, la vérification numérique de la relation de complétude est plus facile avec un état initial gaussien, qui est donc défini comme suit :

$$\varphi(x, 0) = \frac{e^{-\frac{(x-x_c)^2}{2\sigma^2}}}{(\pi\sigma^2)^{1/4}} e^{ik_0x} \quad (\text{III.65})$$

avec x_c le centre de la gaussienne, σ sa largeur et k_0 le moment moyen. Ce dernier paramètre va faire se propager la fonction d'onde initiale vers les x grands si $k_0 > 0$ ou vers les x petits si $k_0 < 0$. Pour $k_0 = 0$, il n'y a pas de direction de propagation privilégiée.

Maintenant que le cadre d'étude de la propagation temporelle a été défini (état initial gaussien dans la région II), il est possible de revenir à la détermination analytique de l'intégrande dans le cas de la gaussienne. Si les produits scalaires exacts $\langle \varphi_S(x) | \varphi(x, 0) \rangle$ et $\langle \varphi_{p'}(x) | \varphi(x, 0) \rangle$ sont bien calculables analytiquement, le résultat fait intervenir la fonction erreur, son complémentaire et la fonction erreur imaginaire. Leur évaluation numérique étant difficile, le choix a été fait d'approximer ces produits scalaires de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_S(x) | \varphi(x, 0) \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi_S(x) \varphi(x, 0) \approx \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi_{S,II}(x) \varphi(x, 0) \\ \langle \varphi_{p'}(x) | \varphi(x, 0) \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi_{p'}(x) \varphi(x, 0) \approx \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi_{p',II}(x) \varphi(x, 0) \end{aligned} \quad (\text{III.66})$$

où $\varphi_{S,II}(x)$ et $\varphi_{p',II}(x)$ définissent respectivement les fonctions d'onde des états liés et du continuum dans la région II . Ces approximations sont vérifiées si la fonction d'onde

initiale $\varphi(x, 0)$ est effectivement négligeable en dehors de la région *II*. Elles facilitent l'implémentation, la fonction erreur ayant disparu :

$$\begin{aligned}
\langle \varphi_{b,e}(x) | \varphi(x, 0) \rangle &\approx \frac{e^{-1/2[\sigma(k_0+k_2)]^2 + i(k_0-k_2)xc}}{\cos(k_2 l/2)} \left(e^{2\sigma^2 k_0 k_2} + e^{2ik_2 x_c} \right) \sqrt{-\frac{ik_1 \sigma \sqrt{\pi}}{2B_e}} \\
\langle \varphi_{b,o}(x) | \varphi(x, 0) \rangle &\approx \frac{ie^{-1/2[\sigma(k_0+k_2)]^2 + i(k_0-k_2)xc}}{\sin(k_2 l/2)} \left(e^{2\sigma^2 k_0 k_2} - e^{2ik_2 x_c} \right) \sqrt{-\frac{ik_1 \sigma \sqrt{\pi}}{2B_o}} \\
\langle \varphi_+(x) | \varphi(x, 0) \rangle &\approx \frac{e^{-1/2[\sigma(k_0+k_2)]^2 + i(k_0-k_2)xc}}{2f_e^+} \left(e^{2\sigma^2 k_0 k_2} + e^{2ik_2 x_c} \right) \sqrt{\frac{\sigma}{2\sqrt{\pi}}} \\
\langle \varphi_-(x) | \varphi(x, 0) \rangle &\approx -\frac{ie^{-1/2[\sigma(k_0+k_2)]^2 + i(k_0-k_2)xc}}{2f_o^+} \left(e^{2\sigma^2 k_0 k_2} - e^{2ik_2 x_c} \right) \sqrt{\frac{\sigma}{2\sqrt{\pi}}}
\end{aligned} \tag{III.67}$$

L'intégrande peut donc être défini analytiquement, mais, même en utilisant l'approximation ci-dessus, déterminer le résultat analytique de l'intégrale sur k_1 de (III.63) n'a pas été trouvé avec l'aide de Mathematica : il a donc fallu réaliser numériquement cette intégrale en discrétisant l'axe des k_1 .

Notons que le pas de grille sur l'axe des longueurs x n'a pas besoin d'être extrêmement fin. En effet, la détermination exacte de la propagation en un point donné ne dépend pas de la valeurs des proches voisins, car d'une part il n'y a pas de dérivées selon x , et d'autre part les produits scalaires de (III.63) sont connus analytiquement et donnés par (III.67). La même remarque est valable pour le pas de temps. Il faudra seulement veiller à ne pas simuler des temps trop longs. En effet, pour le calcul exact de (III.63), plus le temps simulé est grand, plus l'intégrande est oscillant (à cause du terme $e^{-iE(k_1)t}$).

Il est alors possible de déterminer le résultat de la propagation temporelle d'un paquet d'onde gaussien dans la région *II* de deux manières : à la fois un résultat « exact » provenant de (III.63) et un résultat approché du type (III.64).

Une implémentation numérique similaire va être utilisée dans les deux cas. Il existe pourtant une différence majeure entre le calcul des contributions des états de Siegert (dont les états liés de (III.63)) et celle des états du continuum, puisqu'il faut faire une intégrale sur k_1 pour la dernière contribution. Cette intégrale suivant k_1 devant être numériquement discrétisée, elle est transformée en une somme discrète, comme pour les contributions des états de Siegert. Notre implémentation numérique est donc basée sur le constat qu'il est possible de calculer ces différentes contributions à l'aide d'un simple produit matriciel : une matrice décrit la dépendance temporelle, et l'autre la dépendance spatiale.

Détaillons cela pour le terme sur les états liés de (III.63) :

$$\sum_b \langle \varphi_b(x) | \varphi(x, 0) \rangle \varphi_b(x) e^{-iE_b t} \quad (\text{III.68})$$

L'espace est discrétisé par une grille de n_x points entre $x = -l/2$ et $x = l/2$. Les n_x points de la grille sont définis par $x_i = -l/2 + (i_x - 1)h_x$, avec i_x variant de 1 à n_x ($h_x = \frac{l}{n_x - 1}$ étant le pas de grille). De même, le temps est discrétisé en n_t instants répartis entre 0 et t_{end} . Ils sont définis par $t_i = i_t h_t$ avec un pas de temps $h_t = \frac{t_{end}}{n_t - 1}$ et i_t varie de 0 à $n_t - 1$. On définit alors deux matrices :

1. la matrice M_b^{space} de taille $n_x * n_b$ (avec n_b le nombre d'états liés) dont les éléments m_{i_x, i_b}^{space} s'écrivent :

$$m_{i_x, i_b}^{space} = \langle \varphi_{i_b}(x) | \varphi(x, 0) \rangle \varphi_{i_b}(x_i) \quad (\text{III.69})$$

2. la matrice M_b^{time} de taille $n_b * n_t$, ayant pour élément de matrice m_{i_b, i_t}^{time} :

$$m_{i_b, i_t}^{time} = e^{-iE_{i_b} t_i} \quad (\text{III.70})$$

Le produit matriciel $M_b = M_b^{space} M_b^{time}$ donne une matrice M_b de taille $n_x * n_t$, où chaque élément de matrice correspond à $\sum_b \langle \varphi_b(x) | \varphi(x, 0) \rangle \varphi_b(x_i) e^{-iE_b t_i}$, c'est-à-dire la contribution des états liés à la propagation temporelle du paquet d'onde initial au point x_i et à l'instant t_i . Ainsi, chaque colonne de la matrice M_b correspond à la contribution des états liés à la propagation temporelle du paquet d'onde initial à l'instant t_i donné.

Il est alors facile de voir que la même séparation en M^{space} et M^{time} est utilisable pour déterminer la contribution de n'importe quel type d'états de Siegert. Par construction, les matrices M_a , M_c et M_d (donnant respectivement la contribution des états anti-liés, résonants et anti-résonants à la propagation temporelle de l'état initial) font la même taille que M_b . Il est donc facile de construire la matrice $M_{sieg} = \sum_{S=a,b,c,d} \alpha_S M_S$, qui donne la propagation temporelle pour un certain type d'expansion de Siegert. Par exemple, pour l'expansion de Mittag-Leffler, $\alpha_S = 1/2$ pour chaque type d'état de Siegert.

La même méthode est utilisable pour déterminer la contribution des états du continuum. Pour cela, l'espace des nombres d'onde est discrétisé en n_k points répartis entre 0 et k_{max} par une grille définie par $k_i = i_k * h_k$, avec un pas de grille $h_k = \frac{k_{max}}{n_k - 1}$ et i_k variant de 0 à $n_k - 1$.

La matrice M_{cont}^{time} n'est pas différente de celle donnée en (III.70) : c'est une matrice de

taille $n_k * n_t$ avec pour élément de matrice

$$m_{i_k, i_t}^{time} = e^{-iE(i_k)t_i} \quad (\text{III.71})$$

avec $E(i_k) = k_i^2/2$.

La différence avec la contribution sur les états de Siegert intervient dans la construction de la matrice M_{cont}^{space} , de taille $n_x * n_k$ et dont les éléments sont donnés par :

$$m_{i_x, i_k}^{space} = \alpha(i_x) \sum_{p'=+,-} \langle \varphi_{p'}(x) | \varphi(x, 0) \rangle \varphi_{p'}(x_i) \quad (\text{III.72})$$

La seule différence importante par rapport à (III.69) est la présence de $\alpha(i_x)$, qui est ici présent pour déterminer la méthode d'intégration utilisée.

Pour une méthode d'intégration donnée, on peut alors commencer par construire les éléments de matrice $\sum_{p'=+,-} \langle \varphi_{p'}(x) | \varphi(x, 0) \rangle \varphi_{p'}(x_i)$. Il reste alors à faire le produit terme à terme d'une colonne de la matrice ainsi construite avec un vecteur α , également de longueur n_k . Ce vecteur α dépend de la méthode d'intégration choisie. Deux exemples sont présentés, pour lesquels n_k doit nécessairement être impair :

- Pour la méthode des trapèzes (*composite trapezoidal rule* en anglais, d'où l'indice *CTR*) :

$$\alpha_{CTR} = h_k(1/2, 1, 1, \dots, 1, 1/2) \quad (\text{III.73})$$

- Pour la méthode de Simpson (*composite Simpson's rule* en anglais, d'où l'indice *CSR*) :

$$\alpha_{CSR} = \frac{h_k}{3}(1, 4, 2, 4, 2, \dots, 2, 4, 1) \quad (\text{III.74})$$

Il est tout à fait possible de faire intervenir ce vecteur α dans la définition de M_{cont}^{time} et pas dans M_{cont}^{space} .

c) Cas d'une gaussienne centrée, sans moment initial

Dans cette partie, le cas particulier étudié est celui d'un état initial centré dans la région II ($x_c = 0$ et $\sigma = 0.2$) et de moment moyen nul ($k_0 = 0$). Le potentiel utilisé est toujours le même, d'une profondeur $V_0 = 10$ et d'une largeur $l = \sqrt{2}\pi$.

i) Résultat « exact »

Dans un premier temps, le résultat « exact » venant de l'implémentation numérique de (III.63) est donné en figure III.18. Chaque vignette représente, à un instant t donné, les

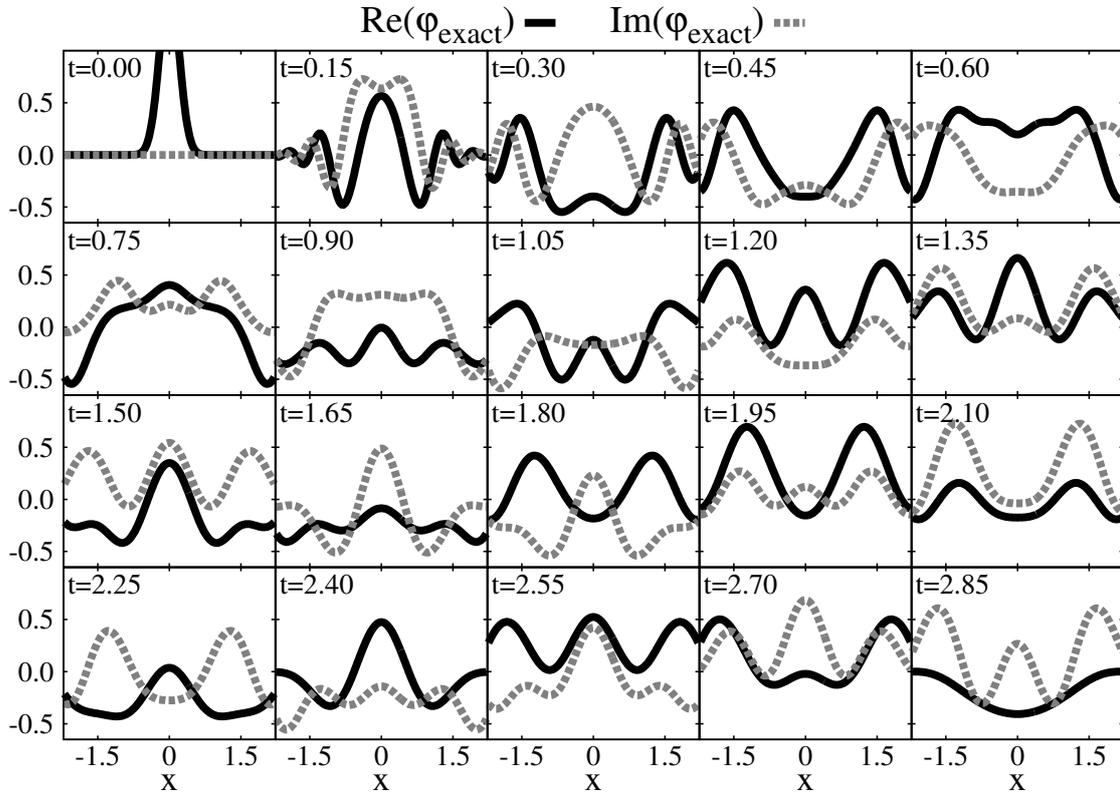


FIGURE III.18: Propagation temporelle exacte d'un paquet d'onde initial gaussien à différents instants, suivant (III.63). Le potentiel a pour profondeur $V_0 = 10$ et pour largeur $l = \sqrt{2}\pi$. Le paquet d'onde gaussien est initialement centré dans la région II ($x_c = 0$ et $\sigma = 0.2$) et de moment moyen nul ($k_0 = 0$). La courbe noire représente la partie réelle de la propagation temporelle $\varphi_{exact}(x, t)$, alors la courbe en pointillés gris représente sa partie imaginaire.

parties réelle et imaginaire du paquet d'onde propagé.

On parle de résultat « exact » entre guillemets pour deux raisons. La première est que ce n'est pas le résultat analytique exact, mais le résultat faisant appel à une approximation dans le calcul du produit scalaire (cf. équation (III.67)). La seconde est que l'intégrande selon k_1 de (III.63) devient de plus en plus oscillatoire au fur et à mesure que le temps simulé est grand. Il a donc fallu vérifier la convergence de l'intégrale selon k_1 . Une première étape a été de vérifier numériquement que la relation de complétude était bien vérifiée pour $t = 0$, et également d'atteindre une précision numérique de l'ordre de 10^{-16} sur toutes les valeurs de $\varphi_{exact}(x, t)$, pour une durée totale simulée de $\Delta t = 3$. $k_{max} = 150$ a ainsi été choisi pour borne d'intégration sur k_1 , avec un nombre de points $n_k = 10001$.

L'implémentation a été effectuée en python, et les temps de calcul sur une machine lo-

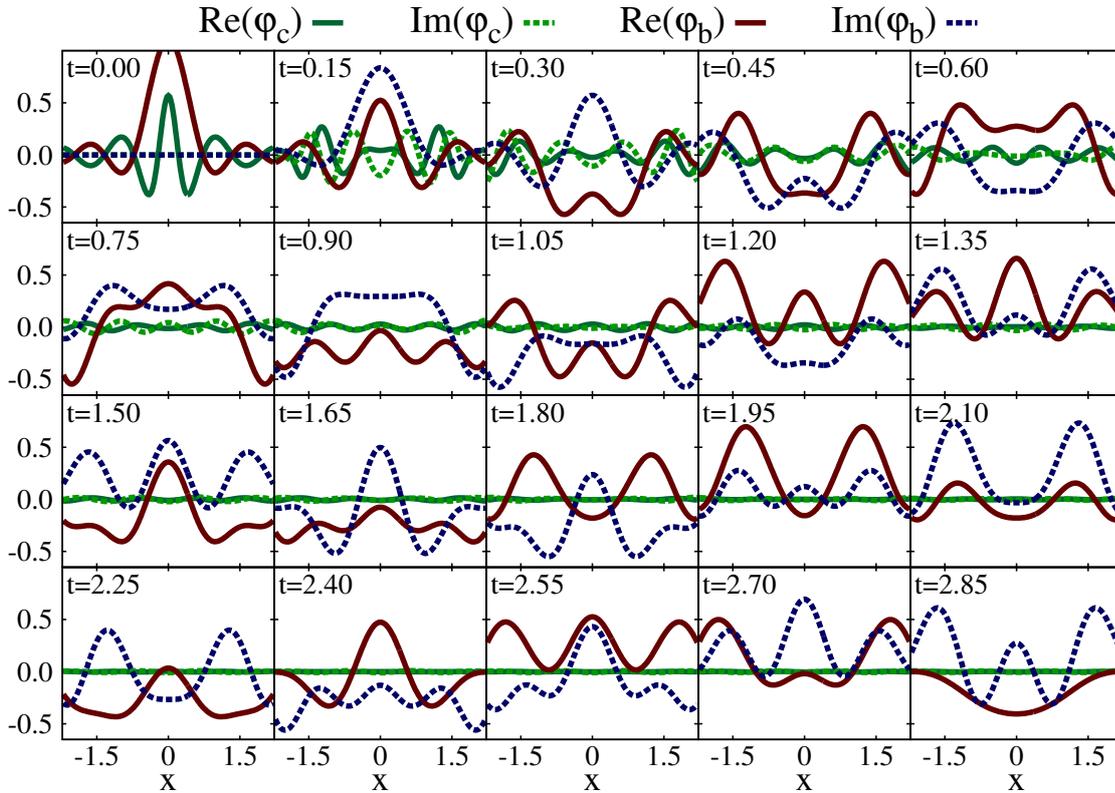


FIGURE III.19: Décomposition en deux contributions (somme sur les états liés et intégrale sur les états du continuum) de la propagation temporelle exacte d'un paquet d'onde initial gaussien à différents instants, suivant (III.63). Le potentiel et le paquet d'onde initial sont les mêmes que pour la figure III.18. Les courbes en trait plein représentent les parties réelles, en pointillé les parties réelles de ces deux contributions. La contribution des états liés est en rouge et bleu foncés, en vert pour les états du continuum.

cale sont courts : environ 45s pour déterminer la contribution des états du continuum et moins d'une seconde pour utiliser les 528 états de Siegert (dont 7 liés et 5 anti-liés) de l'expansion de Mittag-Leffler. Avec $n_k = 2001$ et $k_{max} = 75$, la précision est déjà suffisante, et le temps de calcul est évidemment raccourci (environ 8s pour les états du continuum). Il n'y a donc pas eu besoin d'avoir recours à une implémentation utilisant plusieurs processeurs, le temps pour obtenir la solution étant suffisamment court.

Les contributions séparées des états liés φ_b et des états du continuum φ_c sont présentées en figure III.19. De la même manière, chaque vignette représente, à un instant t donné, les parties réelle et imaginaire de ces deux contributions.

La contribution des états du continuum à la propagation temporelle dans la région II diminue au cours du temps, jusqu'à s'évanouir. Ainsi, pour des temps suffisamment longs, ce sont les seuls états liés qui contribuent à la propagation temporelle du paquet d'onde.

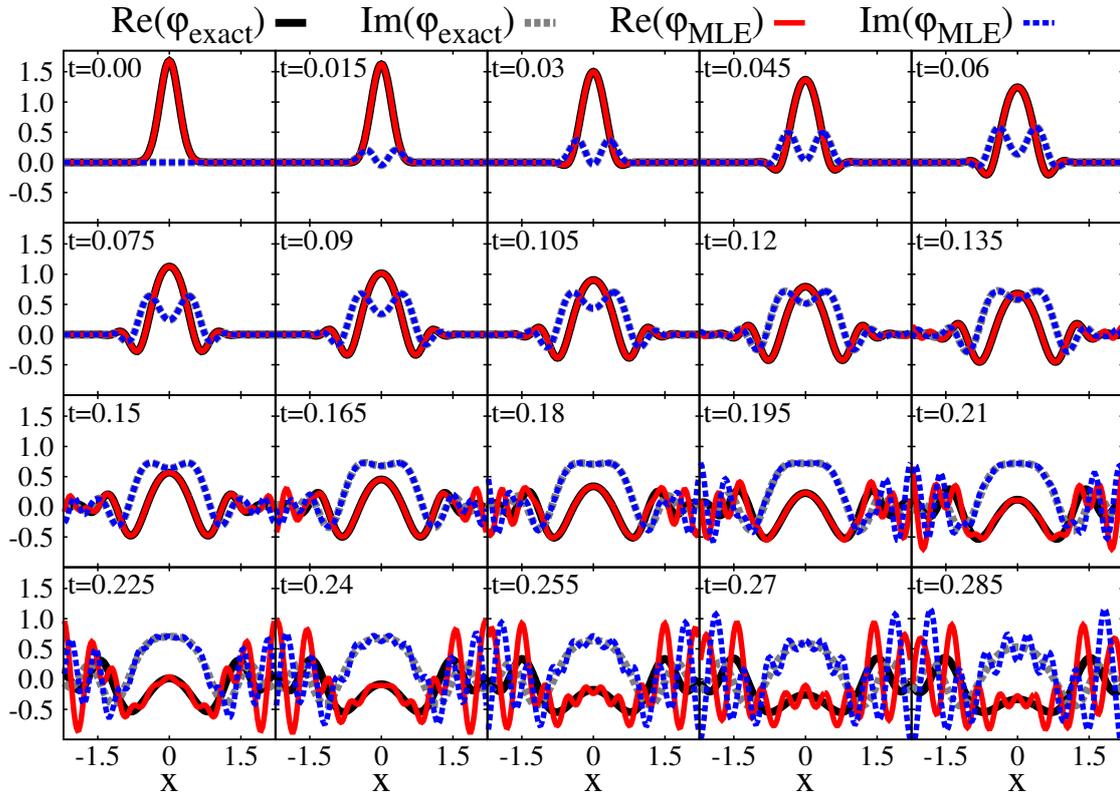


FIGURE III.20: Propagation temporelle d'un paquet d'onde initial gaussien à différents instants. Le potentiel et le paquet d'onde initial sont les mêmes que pour la figure III.18. La solution exacte $\varphi_{exact}(x, t)$ donnée par (III.63) est représentée de la même manière que dans la figure III.18. La propagation temporelle $\varphi_{MLE}(x, t)$ donne l'expansion de Mittag-Leffler ($\alpha_S = 1/2$ pour tous les états de Siegert dans (III.64)). Elle est représentée en trait plein rouge pour sa partie réelle, et en pointillés bleu pour sa partie imaginaire. L'intervalle de temps entre deux vignettes est dix fois plus faible que pour les deux figures précédentes.

ii) Expansion de Mittag-Leffler (MLE)

Nous avons déjà montré que la relation de complétude utilisant les états liés et du continuum pouvait être avantageusement remplacée par une expansion de Mittag-Leffler. C'est donc naturellement que cette expansion a été testée dans le cadre de la propagation temporelle étudiée ici. Le résultat par cette expansion est très proche du résultat exact au départ, mais elle diverge très rapidement. La figure III.20 montre la propagation temporelle de la gaussienne centrée sans moment initial en utilisant l'expansion de type Mittag-Leffler (tous les états de Siegert pris en compte avec un poids $\alpha_S = 1/2$) en comparaison du résultat exact présenté en figure III.18. Nous précisons que le pas de temps utilisé pour cette figure est 10 fois plus petit que celui utilisé pour la figure III.18.

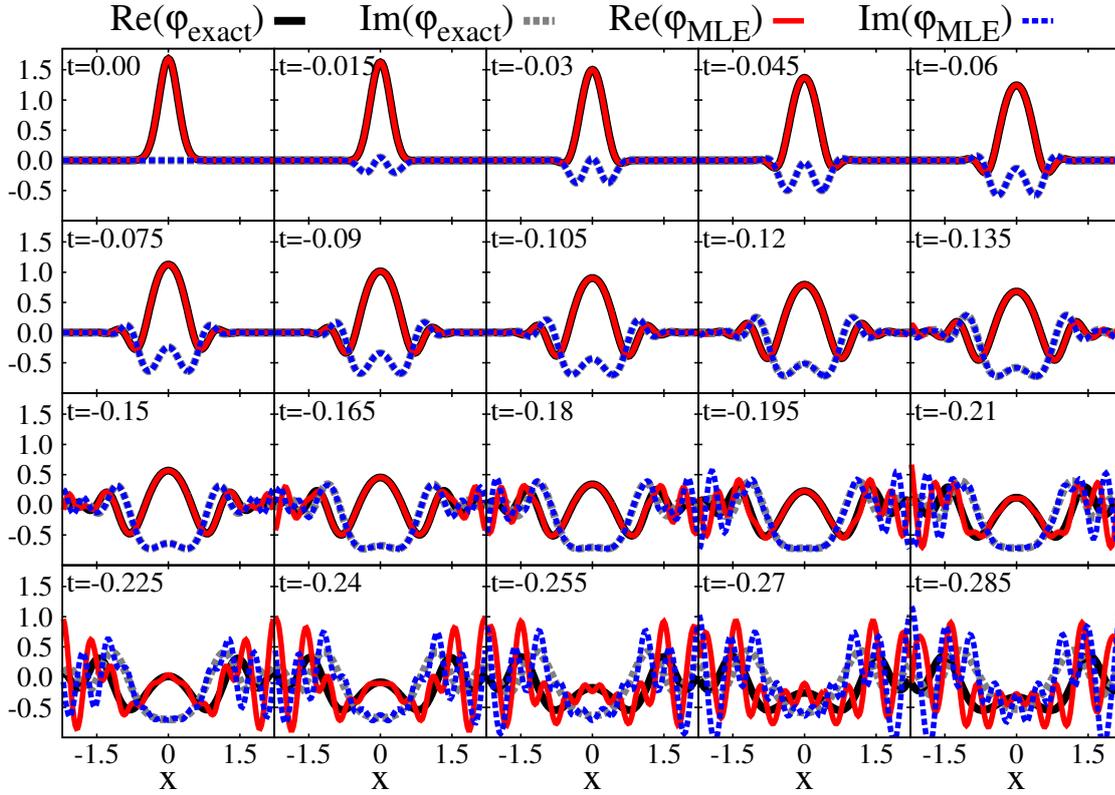


FIGURE III.21: Équivalent de la figure III.20 pour des temps décroissants. Les deux types de solution sont les conjugués de celles pour des temps futurs : $\varphi_{exact}(x, -t_0) = \varphi_{exact}^*(x, t_0)$ et $\varphi_{MLE}(x, -t_0) = \varphi_{MLE}^*(x, t_0)$

L'expansion de type Mittag-Leffler, bien que très proche du résultat exact pour des temps courts puisque les parties réelles et imaginaires se superposent, ne semble pas expliquer la propagation temporelle d'un paquet d'onde dans la région *II* pour des temps longs, en fait dès que l'état propagé commence à sortir de la région *II*. Plus le temps passe, et plus l'expansion de type MLE de la propagation temporelle diverge.

Le même constat se fait pour une propagation temporelle dans le passé, la seule différence étant que les parties imaginaires de φ_{exact} et φ_S sont opposées (voir la figure III.21).

Cette divergence de l'expansion de type MLE s'explique simplement : pour les temps croissants, elle vient des états anti-résonants. En effet, le terme $e^{-iE_{ar}t}$ diverge quand t tend vers l'infini du fait de la partie imaginaire positive de E_{ar} . De la même manière, quand c'est le passé qui est simulé, ce sont les états résonants qui causent la divergence.

Des relations de conjugaison existent, dans ce cas précis, entre la propagation pour les temps futurs et passés : $\varphi_{exact}(x, -t_0) = \varphi_{exact}^*(x, t_0)$ et $\varphi_{MLE}(x, -t_0) = \varphi_{MLE}^*(x, t_0)$.

iii) Expansion Berggren/« anti-Berggren »

Le même traitement a été fait, mais en utilisant deux autres types d'expansion que l'on a seulement évoqués dans l'introduction à ce chapitre : soit avec les états liés et résonants seulement (expansion Berggren, notée φ_B), soit avec les états liés et anti-résonants seulement (expansion que l'on appellera « anti-Berggren » et notée φ_{AB} dans la suite). Dans les deux cas, le poids est α_S vaut 1 pour les deux types d'états, et est nul pour les deux autres. L'expansion Berggren a été initialement proposée par T. Berggren [40], qui a donné son nom à cette expansion sous la plume de W. Romo [41]. Une littérature abondante concernant le choix de l'expansion à utiliser existe, qui amène jusqu'aux travaux de T. Berggren et P. Lind déjà cités auparavant [10, 11].

La figure III.22 montre la propagation temporelle obtenue en utilisant l'expansion Berggren.

On remarque que, à l'inverse de la MLE, cette expansion ne reproduit pas parfaitement la propagation temporelle exacte pour des temps courts, mais elle le fait plutôt pour les temps longs. Le point de départ, à l'instant $t = 0$, donne d'ailleurs un état initial complexe, et non réel, du fait de la présence des états résonants seulement. L'expansion anti-Berggren pour des temps futurs ne peut que diverger, pour la même raison que l'expansion MLE divergeait. Par contre, lorsque la propagation temporelle est effectuée dans le passé, c'est l'expansion anti-Berggren qui reproduit le résultat exact, alors que l'expansion Berggren diverge. Comme on l'a dit plus haut, la propagation temporelle dans le futur et dans le passé sont, dans ce cas précis, reliées par une relation de conjugaison, qui existe aussi entre les expansions anti-Berggren et Berggren : $\varphi_{AB}(x, -t_0) = \varphi_B^*(x, t_0)$ (φ_{AB} pour l'expansion anti-Berggren et φ_B pour l'expansion Berggren).

La contribution des états résonants (resp. anti-résonants) à la propagation temporelle du paquet d'onde étant décroissante dans le futur (resp. le passé), du fait du terme e^{-iEst} , il est alors normal de remarquer que, pour les temps longs, le résultat exact et celui des expansions du type Berggren coïncident : dans les deux cas, la seule contribution qui reste correspond à celle des états liés, qui est exactement la même pour les expansions de type Berggren et dans le cas exact.

On pourrait penser que les expansions de type Berggren donnent de bons résultats seulement parce que le temps s'est suffisamment écoulé pour que la contribution des états du continuum se soit dissipée. Cependant, pour des temps entre $t = 0.15$ et $t = 1.05$ sur les figures présentées ici, la contribution des états du continuum n'est pas négligeable en comparaison de la contribution des états liés, et pourtant les expansions de type Berggren sont très proches du résultat exact, même s'il y reste encore des erreurs (suffisamment

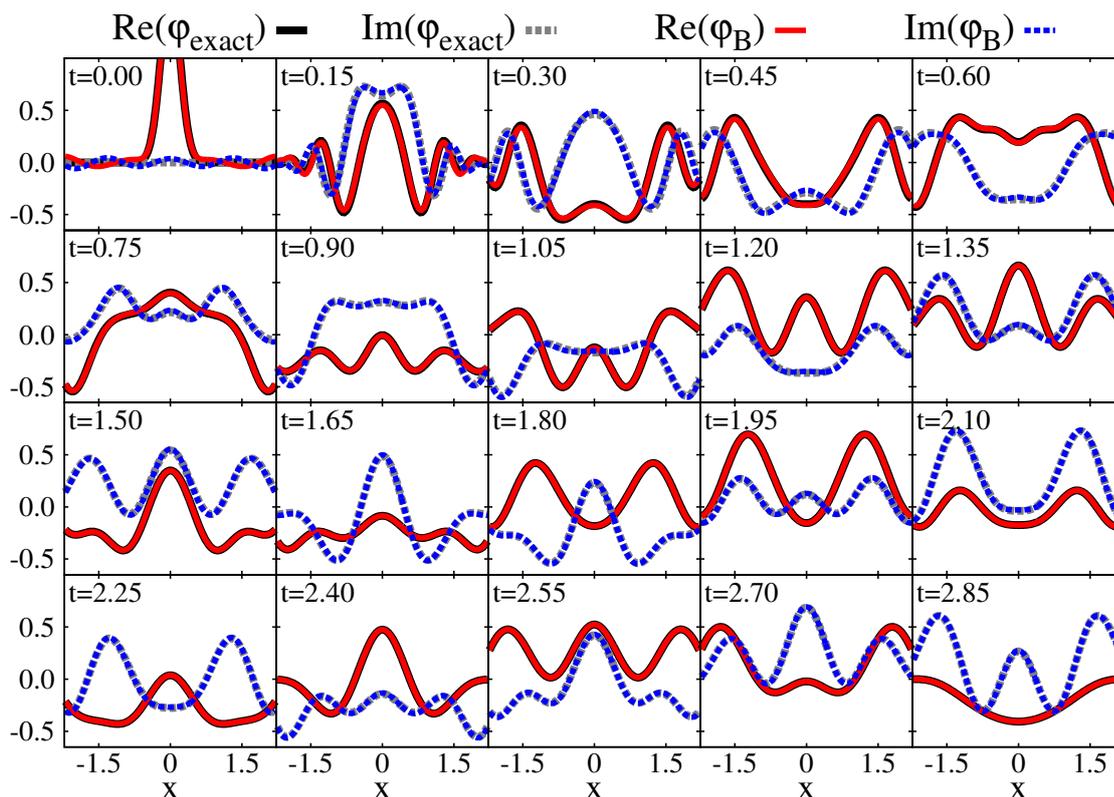


FIGURE III.22: Propagation temporelle d'un paquet d'onde initial gaussien à différents instants. Le potentiel et le paquet d'onde initial sont les mêmes que pour la figure III.18. La solution exacte $\varphi_{exact}(x, t)$ donnée par (III.63) est représentée de la même manière que dans la figure III.18. La propagation temporelle $\varphi_B(x, t)$ donne l'expansion Berggren (i.e. $\alpha_S = 1$ pour tous les états liés et résonants et nul sinon dans (III.64)). Elle est représentée en trait plein rouge pour sa partie réelle, et en pointillés bleu pour sa partie imaginaire.

faibles pour n'être que peu visibles sur la figure III.22). La piste des expansions de type Berggren semble donc être la bonne pour reproduire la propagation temporelle d'un paquet d'onde.

d) Cas d'un paquet d'onde gaussien décentré avec un moment initial

Le deuxième exemple étudié est celui d'une gaussienne décentrée ($x_c = -0.5$), toujours avec $\sigma = 0.2$ mais avec un moment initial $k_0 = 3.5$, ce qui permet de casser la symétrie entre évolution future et évolution passée. Nous ne montrerons pas les résultats concernant l'expansion de type Mittag-Leffler ici, car, bien que valide pour les temps courts, elle donne une fonction divergente pour les temps longs, pour les mêmes raisons que dans le cas précédent. La figure III.23 (resp. la figure III.24) montre l'évolution future avec l'expansion Berggren (resp. passée avec l'expansion « anti-Berggren »).

Dans les deux cas, les propagations temporelles pour des temps longs (futur ou passé) données par ces deux expansions reproduisent le résultat exact de manière satisfaisante. Les relations de conjugaison entre propagation passée et future n'existent plus.

En guise de conclusion à cette partie sur la propagation temporelle, nous rappelons que l'expansion de Mittag-Leffler semble être valide pour les temps courts, alors que les expansions de type Berggren permettent de reproduire le résultat exact dans la limite des temps longs. Notre intuition nous laisse penser qu'il pourrait exister une meilleure expansion sur les états de Siegert. Cette expansion ferait la transition entre l'expansion de Mittag-Leffler pour les temps courts et l'expansion de type Berggren pour les temps longs (en faisant varier les facteurs α_S dans le temps, par exemple). Il faudrait sans doute faire une étude analytique similaire à celle qui nous a permis, lors de l'étude de la relation de complétude, de montrer que l'expansion de Mittag-Leffler vient naturellement de l'application du théorème des résidus sur la relation de complétude exacte, utilisant les états du continuum.

Enfin, notre conclusion concernant le présent chapitre sera faite dans la conclusion générale de la thèse, qui vient directement à la suite de ces lignes, ceci pour éviter les redondances.

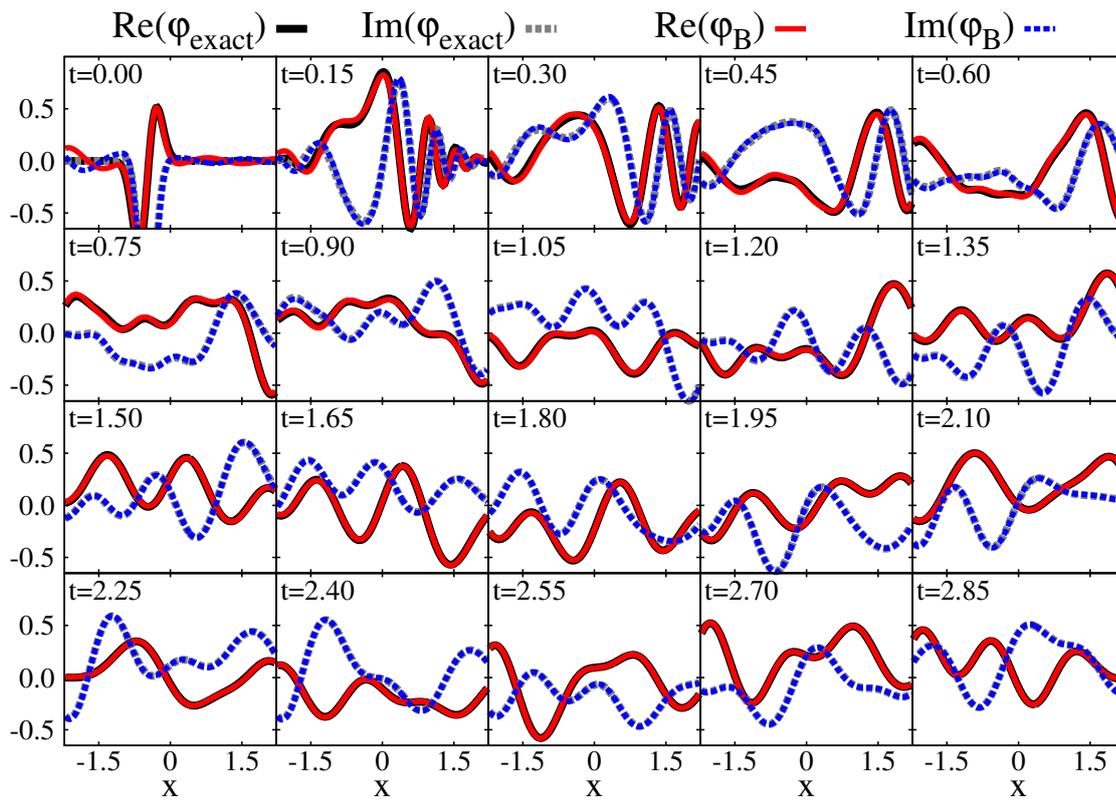


FIGURE III.23: Propagation temporelle d'un paquet d'onde initial gaussien à différents instants. Le potentiel est le même que pour la figure III.18. Le paquet d'onde initial est une gaussienne décentrée dans la région *II* ($x_c = -0.5$ et $\sigma = 0.2$) avec un moment initial $k_0 = 3.5$. La solution exacte $\varphi_{\text{exact}}(x, t)$ et l'expansion Berggren sont représentées de la même manière que dans la figure III.22

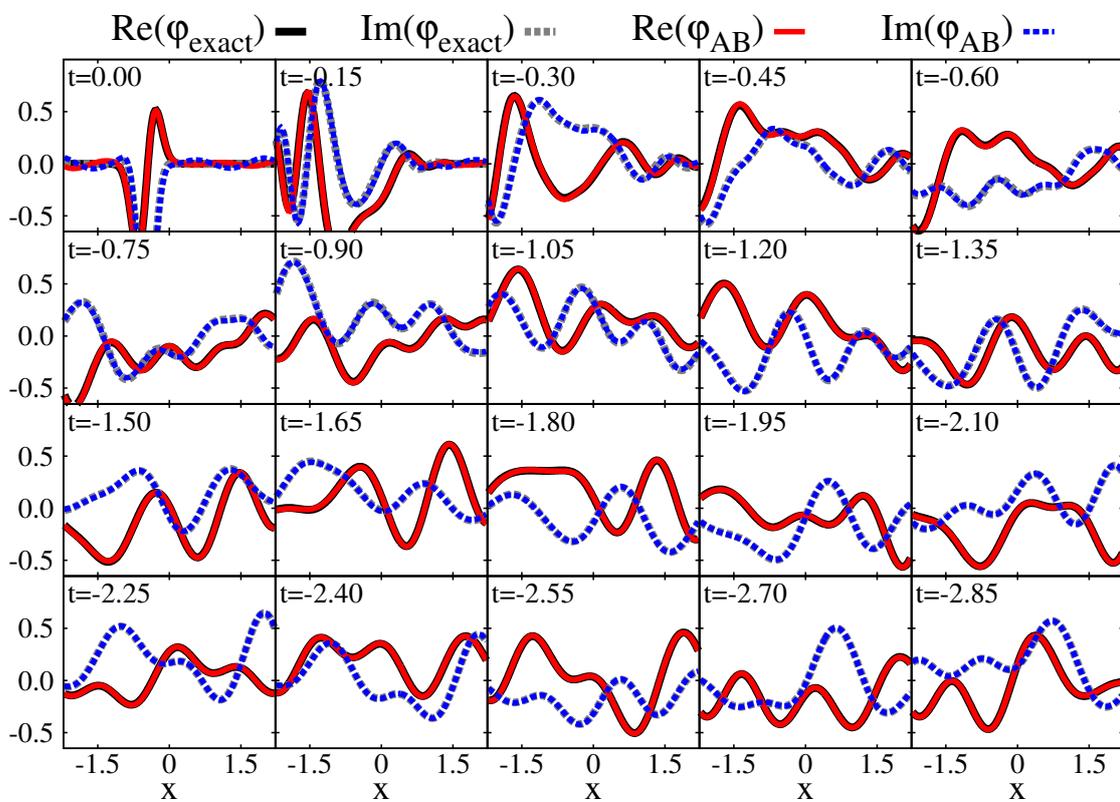


FIGURE III.24: Equivalent de la figure précédente, cette fois-ci pour des temps négatifs et en utilisant l'expansion anti-Berggren à la place de l'expansion Berggren.

Conclusions et perspectives

Il est temps de conclure cette thèse, en commençant par récapituler l'ensemble des résultats qui ont été présentés.

On a commencé par l'étude de la LR-TDDFT dans le cadre du formalisme d'ondelettes de *BigDFT* pour deux molécules, N_2 et HBDMI. Le but était d'explorer la possibilité de déterminer un spectre de référence pour chacun de ces systèmes et pour un potentiel d'échange-corrélation donné. Les résultats obtenus sont encourageants de ce point de vue.

En effet, la partie du spectre concernant des transitions entre orbitales liées peut être amenée à convergence par rapport aux paramètres d'entrée de *BigDFT*, que sont l'extension de la grille de simulation *crmult* et le nombre d'orbitales du continuum qui sont considérées pour le calcul des spectres. Il s'avère que le deuxième de ces paramètres doit plutôt être remplacé par l'énergie de la dernière orbitale inoccupée utilisée dans les calculs E_{max} . En comparant des spectres obtenus pour différents *crmult* et une même valeur de cette énergie maximale, on montre que les énergies d'excitation ne dépendent pas de *crmult* tant qu'il est assez grand, malgré le tassement du continuum, qui nécessite de calculer de plus en plus d'orbitales inoccupées pour atteindre une certaine énergie E_{max} lorsque *crmult* augmente. La justification de l'importance de l'énergie maximale vient de l'étude de la convergence de la relation de complétude pour différents *crmult* à mesure que E_{max} augmente. Ceci montre que les bases d'orbitales de l'état fondamental du système non-perturbé permettent une même description des orbitales du système perturbé par un champ électrique quelle que soit la valeur de *crmult*, du moment que l'énergie E_{max} est fixée.

Il peut néanmoins arriver que la convergence de cette partie basse du spectre dépende de *crmult* pour une valeur de E_{max} fixée, ce qui est le cas lorsque la valeur de *crmult* n'est pas assez grande. Il faut en effet s'assurer que les orbitales liées du système convergent

par rapport à l'extension de la grille de simulation. L'influence de *crmult* sur une possible non-convergence des spectres de basse énergie est donc aisément identifiable.

Tous ces résultats permettent de comparer ceux obtenus avec un formalisme différent, utilisant des bases localisées constituées de fonctions gaussiennes, tel qu'implémenté dans le code *NWChem*. En particulier, la comparaison entre les deux codes permet de mieux appréhender le choix de la base gaussienne nécessaire pour atteindre une convergence pour les énergies d'excitation les plus basses, et que les bases les plus complètes donnent des résultats qui présentent une convergence similaire à ceux obtenus avec *BigDFT* en ce qui concerne l'ajout d'orbitales du continuum dans les calcul. En ce qui concerne le choix de la base, il semble important d'utiliser d'abord une base augmentée (qui joue un rôle similaire à l'augmentation de *crmult* pour *BigDFT*) et d'ensuite augmenter l'ordre zeta (qui est plutôt relié à une augmentation de E_{max} , mais qui correspond surtout à la prise en compte de nouvelles symétries). C'est en effet qu'avec la base augmentée aug-CC-PVDZ que les orbitales liées de HBDMI obtenues avec *NWChem* sont le plus proche de celles obtenues avec *BigDFT* pour les plus grandes extensions de la grille de simulation. Basée sur ces connaissances, la mesure de l'influence du continuum sur les énergies d'excitation de *NWChem* a pu être effectuée, pour les bases gaussiennes les plus complètes. Il s'est alors avéré, pour N_2 seulement car il n'a pas été possible d'atteindre la convergence des énergies d'excitation les plus basses avec *BigDFT* dans le cas de HBDMI, que l'amplitude de décroissance de chacune de ces énergies était identique pour les deux codes. Ils peuvent donc être considérés comme convergés par rapport à leurs paramètres d'entrée. Les énergies obtenues à convergence avec les deux codes peuvent néanmoins différer assez largement, de plusieurs dixièmes d'eV. Ces différences, qui sont moins marquées dans le cas de HBDMI, proviennent du calcul de la matrice de couplage, mais la cause précise n'est toujours pas clairement identifiée.

Pour les spectres à plus haute énergie, c'est-à-dire lorsque des transitions entre orbitales occupées et orbitales inoccupées du continuum sont étudiées, il n'a pas été possible d'observer de convergence avec *BigDFT* à mesure que *crmult* augmente. Pourtant, il est possible de déterminer un spectre convergé pour un *crmult* donné, du moment que E_{max} est assez grand. Il est même possible de définir une zone où le spectre peut être considéré comme globalement convergé, qui est directement reliée à la valeur de E_{max} . Il est ainsi possible de se concentrer sur une plage d'énergie réduite et observer si une convergence se manifeste à mesure que *crmult* augmente, ce qui n'est pas le cas. Le même problème se révèle avec les bases gaussiennes, puisque les spectres sont largement modifiés lorsqu'une base simplement ou doublement augmentée sont utilisées. Ce constat, pour les deux codes, est particulièrement visible dans le cas du diazote, car la molécule est petite

– ce qui permet plus facilement d’augmenter la qualité des calculs – mais aussi parce que la distinction entre les deux types d’excitations est particulièrement visible, du fait du petit nombre d’orbitales liées déterminées. Il faudrait donc encore augmenter l’extension de la grille de simulation pour atteindre une convergence, ce qui est rendu très difficile par le tassement du continuum, qui force à calculer de plus en plus d’orbitales inoccupées à mesure que crm_{mult} augmente pour atteindre une valeur fixe de E_{max} : le coût en temps de calcul est donc de plus en plus grand d’autant plus que chaque orbitale demande de plus en plus de mémoire à mesure que crm_{mult} augmente.

On est là face à un problème très complexe, dont la solution, si elle existe, est très difficilement atteignable à l’aide de la simple force de calcul brute. Notre constat est qu’il faut chercher à déterminer l’information contenue dans le continuum d’orbitales inoccupées d’une autre manière. L’espoir que nous avons pour cela réside en l’utilisation des états résonants, ou de Siegert. C’est pourquoi nous nous sommes attachés, au cours du dernier chapitre de cette thèse, à les étudier dans le cas particulier du puits de potentiel carré à une dimension.

Nous avons ainsi présenté une écriture canonique des états du continuum et des états de Siegert valable dans ce cas particulier. La définition de ces différents types d’états, et particulièrement leur normalisation, a ensuite permis de montrer que l’expansion de Mittag-Leffler pouvait être obtenue en appliquant le théorème des résidus à la relation de complétude. À défaut d’être rigoureusement démontré, ce résultat est testé numériquement et montre que le continuum peut être avantageusement remplacé par une somme sur tous les états de Siegert. Cette expansion de Mittag-Leffler ne peut être obtenue que lorsque la fonction test est nulle en dehors du puits de potentiel. Il est également possible de montrer numériquement que la fonction de Green peut être approximée à l’aide d’une expansion de Mittag-Leffler. Une expansion sur les états de Siegert permet également de reproduire la propagation temporelle d’un paquet d’onde, mais ce n’est plus l’expansion de Mittag-Leffler qui régit cette évolution temporelle, même si elle permet de bien reproduire l’évolution temporelle du paquet d’onde à temps court tant que le paquet d’onde n’a pas atteint le bord du potentiel. C’est plutôt une expansion de type Berggren, ne prenant en considération qu’une partie des états de Siegert, qui permet de reproduire cette évolution temporelle. Les états résonants, en plus des états liés, sont ainsi utilisés lorsque le temps avance vers le futur, alors que les états anti-résonants, toujours avec les états liés, permettent de calculer l’évolution temporelle dans le passé. Ces expansions de type Berggren ne sont néanmoins pas d’aussi bonne qualité que les expansions de type Mittag-Leffler pour la complétude et la fonction de Green, ce qui nous fait penser qu’il y a encore besoin de raffiner cette étude. Nous avons cherché une justification à ces ex-

pansions de type Berggren, comme nous l'avons fait pour la justification de l'expansion de type Mittag-Leffler pour la complétude, mais des résultats clairs n'ont toujours pas été obtenus sur ce point.

Nous venons de faire un résumé des résultats les plus marquants obtenus au cours de cette thèse. Ces travaux représentent des bases solides pour de futurs développements, que nous allons maintenant détailler.

Une première étude basée sur les calculs de LR-TDDFT concernerait la décroissance des énergies d'excitation les plus basses en fonction de l'énergie de la dernière orbitale inoccupée utilisée E_{max} . En faisant ces calculs avec *NWChem* pour différentes bases, les décroissances obtenues dans les deux formalismes (bases localisées faites de fonctions gaussiennes et ondelettes) pourraient être comparées comme dans les cas analysés pour notamment observer si elles sont identiques. L'influence du choix de la base sur la décroissance des énergies d'excitation permettrait certainement de poser un regard neuf sur l'importance du choix de la base gaussienne dans la perspective d'obtenir un spectre de référence pour une molécule et un potentiel d'échange corrélation donné. Il faudrait également tester nos résultats avec de nouvelles fonctionnelles (GGA, hybrides, ...) et de nouvelles molécules, aux tailles et symétries différentes.

Une autre perspective concerne l'utilisation de la version dite linéaire de *BigDFT* [60] pour obtenir des spectres d'absorption à l'aide de LR-TDDFT. Cette version de *BigDFT* permet d'exprimer la fonction d'onde sur une base minimale, à mi-chemin entre les bases localisées et le formalisme d'ondelettes de la version dite cubique de *BigDFT* utilisée au cours de cette thèse. Cela nous donne une autre méthode pour échantillonner le continuum des états inoccupés dans le formalisme des ondelettes. Il serait très intéressant de tester cette approche, même si des difficultés sont attendues [61] : nous avons en effet observé que les orbitales délocalisées, difficiles à exprimer dans ce formalisme linéaire, sont importantes pour la convergence des orbitales inoccupées liées et du spectre à basse énergie obtenu par LR-TDDFT.

Cependant, le tassement du continuum risque d'être toujours prohibitif. D'autres méthodes existent pour obtenir les spectres d'absorption, en particulier sans avoir besoin de déterminer les valeurs et vecteurs propres de la matrice de la LR-TDDFT, comme la méthode du noyau polynomial [62] (KPM pour *Kernel Polynomial Method* en anglais) ou la méthode de Lanczos [63]. Ces deux méthodes ont été récemment implémentées dans le cadre du formalisme à bases localisées de *NWChem* [6] et sont tout à fait transposables dans *BigDFT*. L'obtention de spectres de référence à haute énergie serait envisageable.

La voie menant à l'utilisation des états de Siegert est aussi prometteuse pour répondre à

ce problème. Des résultats intéressants ont déjà été obtenus à l'aide de dilatation complexe (*Complex Scaling* en anglais) pour des potentiels modèles en dimension 1 [50]. Le formalisme d'ondelettes est d'ailleurs bien adapté pour exprimer l'opérateur dilatation. Des états résonants ont été calculés. Leur dépendance à l'angle de rotation complexe de la coordonnée d'espace est comprise : dès que cet angle dépasse une certaine valeur, spécifique à chaque état résonant, l'énergie de cet état est numériquement inchangée lorsque l'angle est modifié. La distinction des états de Siegert par rapport aux autres états propres est mesurée par l'évaluation du théorème du viriel complexe *via* cette indépendance à l'angle de rotation.

La dépendance des états résonants à l'extension de la grille de simulation est également bien comprise [51]. Il est d'ailleurs préférable de laisser inchangé le potentiel dans le domaine central où il est non nul. Une dilatation complexe est alors appliquée uniquement à l'extérieur de cette zone, avec un raccordement lisse entre l'intérieur et l'extérieur : c'est la méthode de la dilatation à l'extérieur et lisse (*smooth exterior complex scaling*). De nouveaux paramètres relatifs à la dilatation complexe sont donc nécessaires, mais la généralisation du théorème du viriel complexe permet encore une distinction claire des états résonants à l'aide de leur indépendance à ces nouveaux paramètres. Les états résonants ne remettent donc pas en cause les savoir-faire acquis avec le formalisme d'ondelettes de *BigDFT*, et semblent pouvoir être traités comme n'importe quel état lié. Un long travail reste à effectuer en ce qui concerne leur extraction lorsque le potentiel est à trois dimensions, qui est un verrou à leur utilisation dans des calculs d'intérêt physique ou chimique.

En faisant le lien entre l'étude de calculs de LR-TDDFT et l'étude des états de Siegert dans le cas du puits de potentiel carré à une dimension, cette thèse représente un pas pour l'utilisation des résonances dans un formalisme d'ondelettes. Quelques travaux présentés au cours de cette conclusion esquissent les pistes qui mèneront, on l'espère, à l'utilisation des états de Siegert dans des calculs de réponse linéaire ou de théorie des perturbations.

ANNEXE A

Relation de complétude pour le diazote dans le cas où le potentiel d'échange exact de Hartree-Fock est utilisé

Cette annexe présente les résultats concernant l'évaluation de la relation de complétude lorsque le potentiel d'échange d'exact est utilisé à la place du potentiel d'échange corrélation LDA pour la molécule N_2 . L'indépendance de la convergence de cette relation de complétude par rapport à l'extension de la grille de simulation et par rapport à l'amplitude du champ électrique – tant que le régime de réponse linéaire peut être considéré – est bien retrouvée, ce qui montre le caractère générique de cet indicateur.

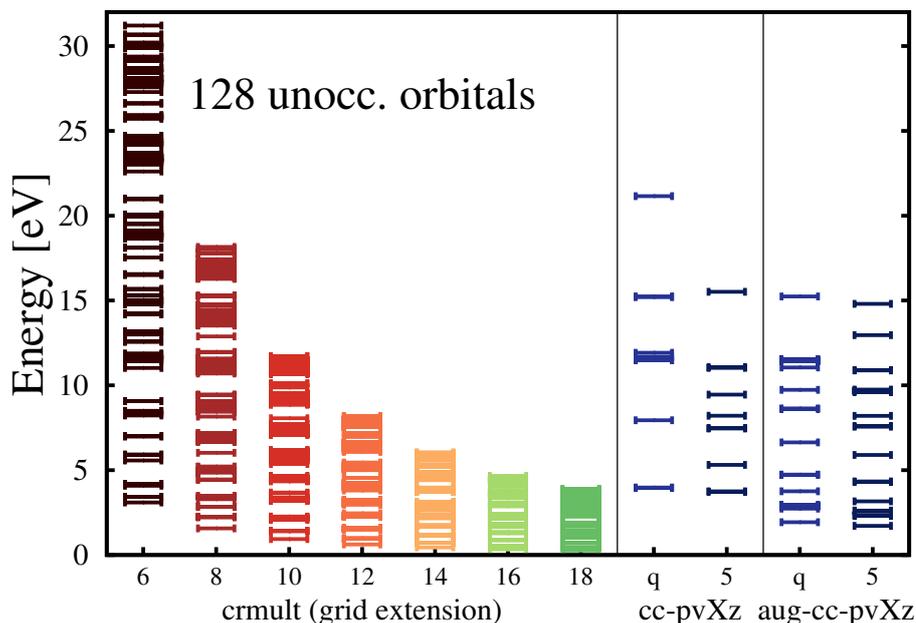


FIGURE A.1: Énergies des 128 premières orbitales inoccupées de N_2 en utilisant le potentiel d'échange exact pour *crmult* allant de 6 à 18 par pas de deux.

Cette annexe présente l'étude de la relation de complétude dans le cas d'un autre potentiel que le potentiel d'échange-corrélation LDA utilisé dans le corps principal de cette thèse. Le but est de montrer que l'évaluation de la relation de complétude est un indicateur pertinent.

En guise de test, c'est le potentiel d'échange exact de Hartree-Fock qui est utilisé. La différence avec le potentiel LDA est que ce potentiel est non-local. L'utilisation par *BigDFT* de pseudo-potentiels, non-locaux, ne modifie pas ce point en particulier.

1- Densité d'états avec ou sans champ électrique

Les énergies des 128 premières orbitales inoccupées déterminées pour différentes extensions de grille avec ce potentiel d'échange exact sont reportées en figure A.1.

Le tassement du continuum est toujours observé. Pour un même *crmult*, les énergies de la 128ème orbitale inoccupée, sont du même ordre de grandeur que celles observées dans le cas du potentiel LDA (voir la figure II.4 en page 23). Il faut par contre noter qu'avec ce potentiel il n'y a pas d'orbitales inoccupées liées.

Les énergies des orbitales occupées, avec ou sans champ électrique appliqué (suivant les directions $x = y$ ou z et d'amplitude 0.01 Ha/bohr), sont présentées en figure A.2.

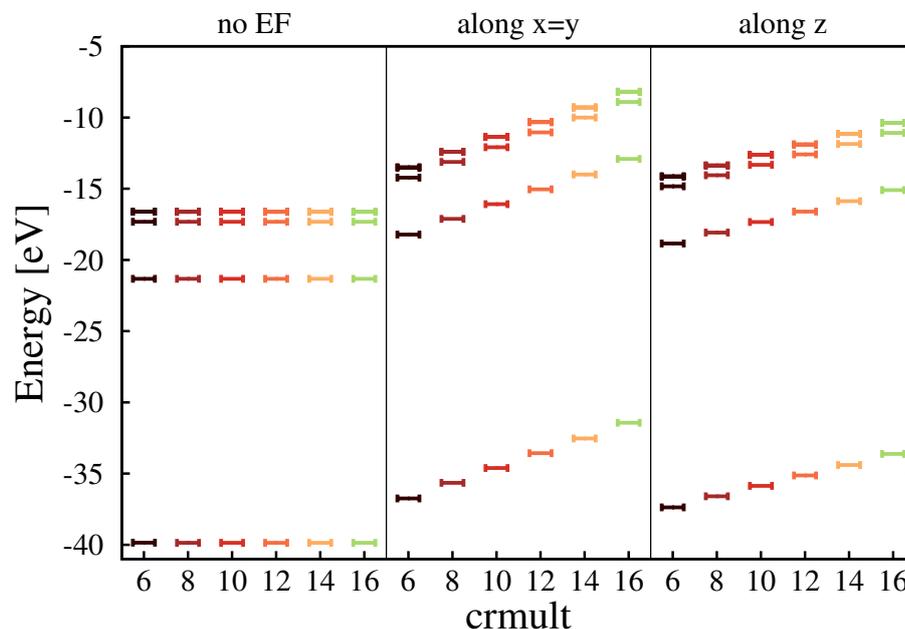


FIGURE A.2: A gauche, énergies des orbitales occupées de N_2 en utilisant le potentiel d'échange exact pour $crmult$ allant de 6 à 18 par pas de deux. Au centre et à droite, énergies des mêmes orbitales lorsqu'un champ électrique d'amplitude 0.01 Ha/bohr est appliqué, dans la direction $x = y$ au centre et dans la direction z à droite.

Les mêmes extensions de grille que sur la figure précédente sont utilisées, à part le cas $crmult = 18$.

L'ordre des orbitales occupées n'est pas du tout le même par rapport au cas du potentiel LDA, Elles sont convergées par rapport à l'extension de la grille de simulation et très proches de celles obtenues avec *NWChem*, en particulier pour les bases augmentées. Les orbitales dégénérées sont HOMO et HOMO-1 lorsque le potentiel d'échange exact de Hartree-Fock est utilisé, alors que c'était les orbitales HOMO-1 et HOMO-2 (voir le tableau II.2 page 39) dans le cas où l'on utilisait le potentiel LDA.

Sachant que l'amplitude du champ électrique maximale utilisée est de 0.01 Ha/bohr et qu'aucune orbitale occupée ne se libère par application d'un tel champ électrique (dans les deux directions $x = y$ et z), le régime de réponse linéaire s'applique pour tous les champs électriques d'amplitude inférieure à celle-ci.

Ainsi, toutes les orbitales nécessaires à l'évaluation de la convergence de la relation de complétude ont été calculées.

2- Relation de complétude

Dans un premier temps, la convergence de la relation de complétude normalisée soustraite à 1, pour une même extension de la grille de simulation $crmult = 6$, est présentée figure A.3. Chaque sous-figure correspond à une direction différente du champ électrique (suivant $x = y$ ou z) en considérant trois amplitudes différentes de champs électriques (0.001, 0.005 et 0.01 Ha/bohr).

Comme dans le cas du potentiel LDA, la convergence de la relation de complétude diffère selon la direction du champ électrique appliqué : suivant cette direction, chaque orbitale perturbée par un champ électrique n'est pas exprimée de la même manière par la base d'orbitales non perturbées.

La convergence dépend par contre fortement de l'orbitale considérée. Pour certaines, la convergence se fait à basse énergie, sur une petite plage d'énergie, alors que pour d'autres la complétude se vérifie très lentement. Pour ces orbitales là, il faut atteindre des énergies bien supérieures au cas du potentiel LDA pour observer une convergence.

Il faudrait donc atteindre des énergies plus élevées pour pouvoir considérer la base d'orbitales non-perturbées comme complète dans le cadre de la réponse linéaire.

Quelques convergences d'une seule orbitale pour différentes extensions de la grille de simulation $crmult$ sont présentées en figure A.4. Le champ électrique (amplitude et direction) est toujours identique pour chacune des sous-figures.

De la même manière que pour le potentiel LDA, le changement d'extension de grille de simulation n'a pas d'influence sur la convergence de la relation de complétude.

Il est également clairement vu que différentes orbitales perturbées ne sont pas exprimées de la même manière par la base non-perturbée. En effet, l'orbitale HOMO-3 perturbée est correctement exprimée en utilisant les orbitales en-dessous de 6 eV, alors que la HOMO perturbée nécessite les orbitales du continuum non-perturbées jusqu'à 25 eV pour atteindre les mêmes valeurs de complétude.

Il y a donc besoin d'utiliser des orbitales du continuum de plus haute énergie dans le cas du potentiel d'échange exact que dans le cas du potentiel LDA. L'absence d'orbitales inoccupées liées fait qu'il n'est pas possible de faire de prédictions quant à une convergence plus lente des énergies d'excitation basses.

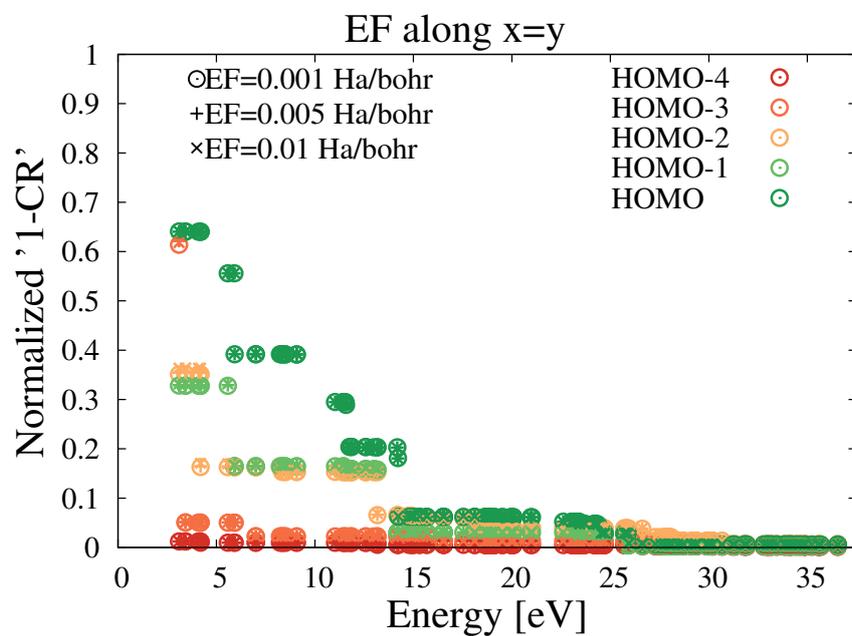
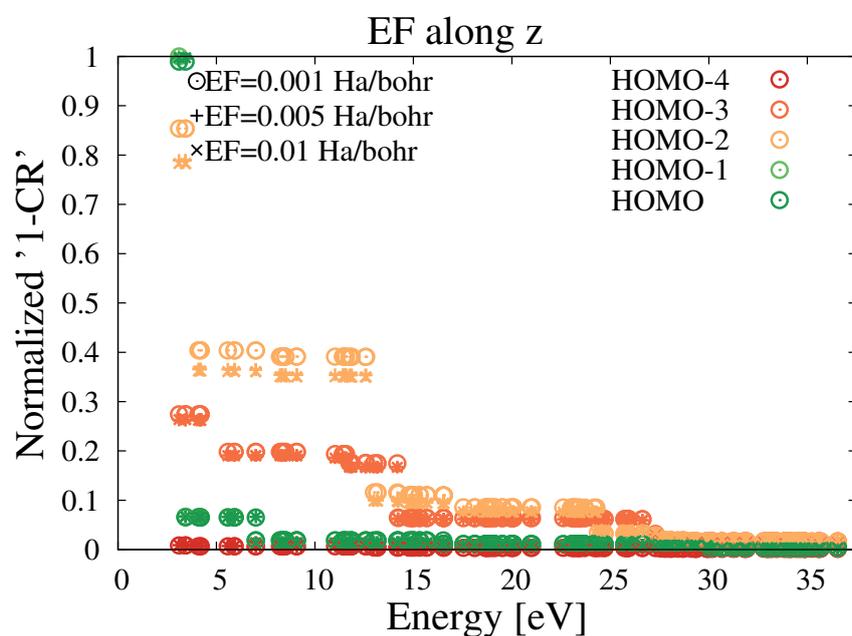
(a) Champ électrique suivant $x = y$, $crmult = 6$ (b) Champ électrique suivant z , $crmult = 6$

FIGURE A.3: Convergence de la relation de complétude normalisée pour une extension de la grille de simulation $crmult = 6$ et trois amplitudes de champ électrique (0.001, 0.005 et 0.01 Ha/bohr) dans deux directions différentes.

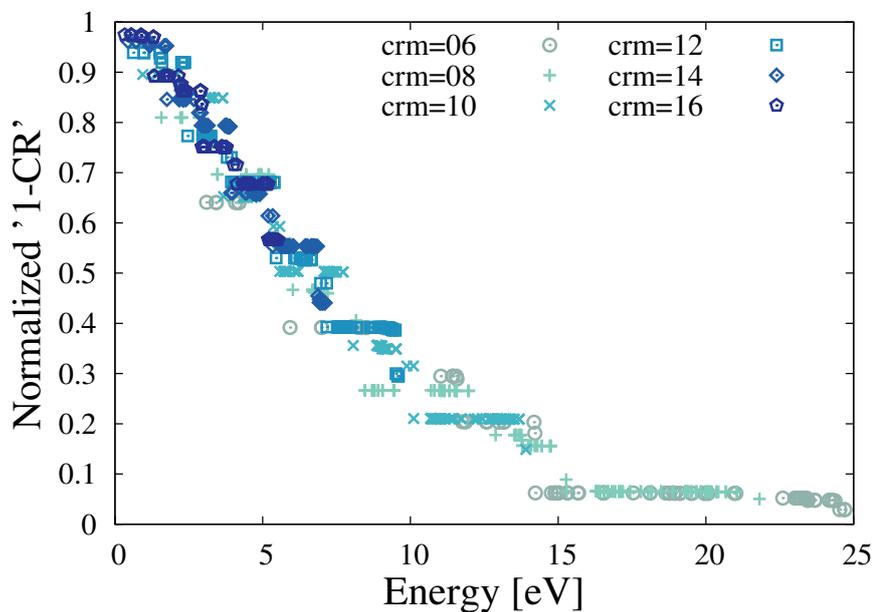
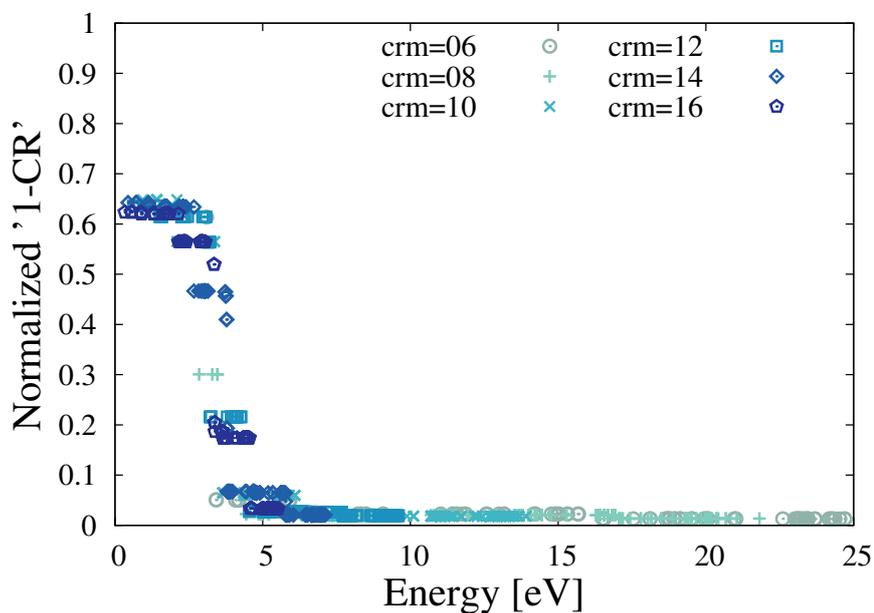
(a) HOMO, champ électrique suivant $x = y$ et d'amplitude $EF = 0.001$ Ha/bohr(b) HOMO-3, champ électrique suivant $x = y$ et d'amplitude $EF = 0.001$ Ha/bohr

FIGURE A.4: Convergence de la relation de complétude normalisée pour HOMO et HOMO-3 perturbées, chacune avec plusieurs extensions de la grille de simulation crm_{mult} . Le champ électrique a pour amplitude 0.001 Ha/bohr dans la direction $x = y$.

ANNEXE B

Résultats divers sur les états résonants

Cette annexe permet de détailler quelques résultats concernant les états de Siegert. Leur inclusion dans le texte principal aurait ralenti la lecture en diluant les résultats les plus importants. Elle est divisée en plusieurs parties.

*La première partie donne simplement des **définitions utiles pour vérifier la détermination des matrices de transmission et de diffusion** ainsi que la valeur des déterminants des matrices de continuité.*

*La deuxième partie de cette annexe consiste en **l'étude de la relation de complétude dans le cas de la particule libre** (c'est-à-dire lorsque le potentiel $V(x)$ est nul). **Ceci permet de justifier le facteur de normalisation** $1/\sqrt{2\pi}$ que l'on a utilisé pour les fonctions du continuum $\varphi_{L/R}$.*

*La troisième partie permet de présenter **comment simplifier la définition condensée des constantes de normalisation** $\tilde{B}_{e/o}$ afin de les identifier plus facilement lors du calcul des résidus.*

*On présente ensuite, dans une quatrième partie, **le calcul des résidus utiles lors de l'étude analytique de la relation de complétude** lorsque la fonction de test est un créneau non nul dans la région I ($x \leq -l/2$) ou la région II ($|x| < l/2$) seulement. Nous montrons en particulier que **les constantes de normalisation** $\tilde{B}_{e/o}$ **apparaissent naturellement en tant que résidus de fonctions concernant les états du continuum.***

L'avant dernière partie de cette annexe concerne les états du continuum φ_{\pm} . Nous montrons que l'amplitude des nœuds des fonctions d'onde de chacun de ces états est toujours identique dans la région II, ce qui s'observe déjà avec

leur définition analytique. Pour aller plus loin, nous montrons que ces **fonctions d'onde du continuum** présentent des formes particulières pour certaines valeurs du nombre d'onde, correspondant aux valeurs absolues des nombres d'onde des états résonants et anti-résonants.

Enfin, la dernière partie concerne l'étude de la **relation de complétude exacte et approximée par l'expansion de Mittag-Leffler**, pour une fonction de test gaussienne centrée dans la région II. Nous montrons que l'expansion de Mittag-Leffler de la relation de complétude est toujours valable pour cette fonction test, mais avec peu d'états résonants (et donc en intégrant sur une faible plage d'états du continuum) comparativement au cas de la fonction créneau. La relation de complétude est vérifiée pour une certaine plage de largeurs σ de ces fonctions gaussiennes, cette plage s'agrandissant vers les petites valeurs de σ lorsque le nombre d'états résonants utilisés dans l'expansion augmente.

1- Quelques notations

La première partie de cette annexe consiste à reporter quelques relations utiles pour vérifier les définitions des matrices de continuité, transmission et diffusion définies au début du troisième chapitre. On a :

$$\begin{aligned}
 D^+ &= D(k_1) = 2\delta_o^+ \delta_e^+ = (k_1^2 + k_2^2) \sin(k_2 l) + 2ik_1 k_2 \cos(k_2 l) \\
 &= 2(k_1^2 + V_0) \sin(k_2 l) + 2ik_1 k_2 \cos(k_2 l) \\
 D^- &= D(-k_1) = 2\delta_o^- \delta_e^- = (k_1^2 + k_2^2) \sin(k_2 l) - 2ik_1 k_2 \cos(k_2 l) \\
 &= 2(k_1^2 + V_0) \sin(k_2 l) - 2ik_1 k_2 \cos(k_2 l) \quad (\text{B.1}) \\
 \delta_o^+ \delta_e^+ + \delta_o^- \delta_e^- &= (k_1^2 + k_2^2) \sin(k_2 l) \\
 \delta_o^- \delta_e^+ - \delta_o^+ \delta_e^- &= 2ik_1 k_2 = (\delta_o^+ \delta_e^+ - \delta_o^- \delta_e^-) \sec(k_2 l) \\
 \delta_o^- \delta_e^+ + \delta_o^+ \delta_e^- &= (k_1^2 - k_2^2) \sin(k_2 l)
 \end{aligned}$$

2- Normaliser les états du continuum : cas de la particule libre

Le but de cette partie est de répondre à la question suivante : pourquoi propose-t-on un facteur de normalisation $1/\sqrt{2\pi}$ pour les états du continuum $\varphi_{L/R}$?

Pour y répondre, penchons-nous sur le cas de la particule libre, lorsque le potentiel $V(x)$ est nul. L'équation de Schrödinger indépendante du temps devient :

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} = E \varphi(x) \quad (\text{B.2})$$

En posant $k_1 = \sqrt{2E}$, on vérifie rapidement que cette équation a deux solutions :

$$\begin{cases} \varphi_L = e^{ik_1 x} \\ \varphi_R = e^{-ik_1 x} \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

c'est-à-dire une onde plane venant de la gauche (notée φ_L) et une onde plane venant de la droite (notée φ_R).

La relation de complétude ressemble à celle utilisée dans le cas du puits de potentiel (III.31), mais sans contribution des états liés puisqu'aucun n'existe dans le cas de la par-

ticule libre :

$$\int_0^{+\infty} dk_1 |\varphi_L\rangle \langle \varphi_L| + \int_0^{+\infty} dk_1 |\varphi_R\rangle \langle \varphi_R| = I \quad (\text{B.4})$$

qui peut également s'écrire de la manière suivante :

$$\int_0^{+\infty} dk_1 \varphi_L(x) \varphi_L^*(x') + \int_0^{+\infty} dk_1 \varphi_R(x) \varphi_R^*(x') = \delta(x - x') \quad (\text{B.5})$$

Appliquons une fonction test g à la relation de complétude, et intéressons-nous à plus particulièrement à l'intégrale concernant les états du continuum φ_L :

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} dk_1 \langle x|\varphi_L\rangle \langle \varphi_L|g\rangle &= \int_0^{+\infty} dk_1 e^{ik_1x} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' g(x') e^{-ik_1x'} \\ &= \int_0^{+\infty} dk_1 e^{ik_1x} G(k_1) \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

où $G(k_1)$ est la transformée de Fourier de $g(x)$.

Faisons de même pour la deuxième intégrale, concernant les états du continuum φ_R :

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} dk_1 \langle x|\varphi_R\rangle \langle \varphi_R|g\rangle &= \int_0^{+\infty} dk_1 e^{-ik_1x} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' g(x') e^{ik_1x'} \\ &= \int_0^{+\infty} dk_1 e^{-ik_1x} G(-k_1) \\ &= - \int_0^{-\infty} dk_1 e^{ik_1x} G(k_1) \\ &= \int_{-\infty}^0 dk_1 e^{ik_1x} G(k_1) \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Sommer ces deux derniers résultats donne :

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} dk_1 \langle x|\varphi_L\rangle \langle \varphi_L|g\rangle + \int_0^{+\infty} dk_1 \langle x|\varphi_R\rangle \langle \varphi_R|g\rangle \\ &= \int_0^{+\infty} dk_1 e^{ik_1x} G(k_1) + \int_{-\infty}^0 dk_1 e^{ik_1x} G(k_1) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dk_1 e^{ik_1x} G(k_1) \\ &= 2\pi g(x) \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

en utilisant la transformée de Fourier inverse.

Il faut pourtant, d'après l'équation (B.5) vérifier les égalités suivantes :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx' \delta(x - x') g(x') = g(x) = \int_0^{+\infty} dk_1 \langle x | \varphi_L \rangle \langle \varphi_L | g \rangle + \int_0^{+\infty} dk_1 \langle x | \varphi_R \rangle \langle \varphi_R | g \rangle \quad (\text{B.9})$$

Il y a donc un facteur 2π en trop dans l'équation (B.8). La relation de complétude est vérifiée en définissant les états du continuum de la manière suivante :

$$\begin{cases} \varphi_L = \frac{e^{ik_1 x}}{\sqrt{2\pi}} \\ \varphi_R = \frac{e^{-ik_1 x}}{\sqrt{2\pi}} \end{cases} \quad (\text{B.10})$$

La définition des fonctions d'onde des états du continuum $\varphi_{L/R}$ dans le cas plus général du puits de potentiel carré en dimension 1 doit permettre de retrouver celles du cas particulier de la particule libre, qui n'en est qu'un cas limite¹. C'est pour cette raison que le facteur $1/\sqrt{2\pi}$ est nécessaire.

3- Normalisation des états de Siegert

Cette section sert à montrer comment on retrouve les définitions des constantes de normalisation $B_{e/o}$ suivantes :

$$\begin{aligned} \tilde{B}_e &= \frac{2 + k_2 l \tan(k_2 l / 2)}{2 \cos^2(k_2 l / 2)} \\ \tilde{B}_o &= \frac{2 - k_2 l \cot(k_2 l / 2)}{2 \sin^2(k_2 l / 2)} \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

à partir de la notation condensée :

$$\tilde{B}_{e/o} = 1 - \frac{ik_1 l \left(1 \pm \frac{\sin(k_2 l)}{k_2 l} \right)}{1 \pm \cos(k_2 l)} \quad (\text{B.12})$$

1. Pour retrouver le cas de la particule libre en tant que limite du puits de potentiel, il suffit de poser $V_0 = 0$: on vérifie alors que $r = 0$ et $t = 1$, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de réflexion, seulement des ondes planes transmises. En reportant ces valeurs dans les définitions de $\varphi_{L/R}$ données par les égalités (III.16) et (III.17) et en utilisant la continuité entre les trois régions (qui n'en font plus qu'une), les fonctions d'onde du continuum dans le cas de la particule libre sont bien retrouvées.

Nous ne détaillerons que le calcul concernant la constante de normalisation \tilde{B}_e , les étapes de calcul étant identiques pour la constante de normalisation \tilde{B}_o . Il faut commencer avec la définition de \tilde{B}_e :

$$\tilde{B}_e = 1 - \frac{ik_1 l \left(1 + \frac{\sin(k_2 l)}{k_2 l}\right)}{1 + \cos(k_2 l)} = 1 - \frac{ik_1 l}{2 \cos^2(k_2 l/2)} \left[1 + \frac{2 \cos(k_2 l/2) \sin(k_2 l/2)}{k_2 l}\right] \quad (\text{B.13})$$

en utilisant les relations trigonométriques $1 + \cos(k_2 l) = 2 \cos^2(k_2 l/2)$ et $\sin(k_2 l) = 2 \cos(k_2 l/2) \sin(k_2 l/2)$.

Il faut se rappeler que f_e^- est nul pour un état de Siegert pair, c'est-à-dire pour $\delta_e^+ = 0$. Ceci permet, en utilisant les définitions (III.9), de remplacer un des cosinus au dénominateur par $\cos(k_2 l/2) = i \frac{k_2}{k_1} \sin(k_2 l/2)$, pour donner :

$$\begin{aligned} \tilde{B}_e &= 1 - \frac{k_1^2 l}{k_2} \frac{1}{2 \cos(k_2 l/2) \sin(k_2 l/2)} \left[1 + \frac{2 \cos(k_2 l/2) \sin(k_2 l/2)}{k_2 l}\right] \\ &= 1 - \frac{k_1^2}{k_2^2} \left[\frac{k_2 l}{2 \cos(k_2 l/2) \sin(k_2 l/2)} + 1\right] \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

On utilise une nouvelle fois le fait que $f_e^- = 0$ pour remarquer que $\frac{k_1^2}{k_2^2} = -\tan^2(k_2 l/2)$. On réutilise aussi l'égalité $\sin(k_2 l) = 2 \cos(k_2 l/2) \sin(k_2 l/2)$ pour aboutir à :

$$\begin{aligned} \tilde{B}_e &= 1 + \tan^2(k_2 l/2) \left[\frac{k_2 l}{\sin(k_2 l)} + 1\right] \\ &= 1 + \tan^2(k_2 l/2) + \frac{k_2 l}{\sin(k_2 l)} \tan^2(k_2 l/2) \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

Or, une relation trigonométrique donne $1 + \tan^2(k_2 l/2) = 2 \tan(k_2 l/2) / \sin(k_2 l)$. Ainsi :

$$\begin{aligned} \tilde{B}_e &= \frac{2 \tan(k_2 l/2)}{\sin(k_2 l)} + \frac{k_2 l}{\sin(k_2 l)} \tan^2(k_2 l/2) \\ &= \tan(k_2 l/2) \frac{2 + k_2 l \tan(k_2 l/2)}{2 \cos(k_2 l/2) \sin(k_2 l/2)} \\ &= \frac{2 + k_2 l \tan(k_2 l/2)}{2 \cos^2(k_2 l/2)} \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

Nous venons ainsi de montrer comment passer d'une écriture de la constante de normalisation des états de Siegert pairs à une autre plus condensée. Des étapes de calcul similaires, faisant intervenir le fait que $f_o^+ = 0$, permettent de simplifier l'écriture de la

constante de normalisation des états impairs :

$$\tilde{B}_o = 1 - \frac{ik_1l \left(1 \pm \frac{\sin(k_2l)}{k_2l}\right)}{1 \pm \cos(k_2l)} = \frac{2 - k_2l \cot(k_2l/2)}{2 \sin^2(k_2l/2)} \quad (\text{B.17})$$

Ces deux écritures condensées de \tilde{B}_e et \tilde{B}_o obtenues séparément sont très utiles lors des calculs des résidus, comme le montre la prochaine partie de cette annexe.

4- Calcul des résidus

Nous donnons ici le détail pour déterminer quelques résidus utilisés pour dériver les relations de complétude dans le cas du puits de potentiel carré. Nous montrons notamment que les constantes de normalisation des états de Siegert $\tilde{B}_{e/o}$, qui ont été dérivées dans la précédente partie de cette annexe, apparaissent naturellement lors du calcul des résidus de la relation de complétude.

Le résidu en z_0 d'une fonction $f = g/h$ où g et h sont deux fonctions holomorphes avec $h(z_0) = 0$ et $h'(z_0) \neq 0$ (ou l'indice prime signifie la dérivée de h par rapport à la variable z) est donné par :

$$\text{Res}(f(z), z_0) = \text{Res}\left(\frac{g(z)}{h(z)}, z_0\right) = \frac{g(z_0)}{h'(z_0)} \quad (\text{B.18})$$

Tous les résidus à calculer lors des études analytiques de la relation de complétude présentées dans le texte principal de cette thèse sont en fait reliés aux résidus des quatre fonctions, condensées en $1/\delta_{e/o}^\pm$, lorsque $\delta_{e/o}^\pm$ est nul. Pour éviter les redondances, nous ne détaillerons que les calculs amenant au résidu de $1/\delta_o^+$. En utilisant l'équation (B.18), il est alors facile de montrer les égalités suivantes :

$$\text{Res}\left(\frac{1}{\delta_o^+}, k_S \text{ tel que } \delta_o^+(k_S) = 0\right) = \frac{1}{\frac{d\delta_o^+}{dk_1}(k_S)} = \frac{2k_2(k_S)}{(k_Sl + 2i)\delta_e^+(k_S)} \quad (\text{B.19})$$

Il reste à évaluer $\delta_e^+(k_S)$ lorsque $\delta_o^+(k_S) = 0$. Le but est de faire apparaître la notation condensée de \tilde{B}_o de l'équation (B.17). Il faut donc privilégier l'utilisation de la variable k_2 plutôt que k_1 . Avec ce but à l'esprit et en rappelant que $\delta_e^+ = k_1 \cos(k_2l/2) - ik_2 \sin(k_2l/2)$ et $\delta_o^+ = k_1 \sin(k_2l/2) + ik_2 \cos(k_2l/2)$, on obtient :

$$\delta_e^+|_{\delta_o^+=0} = k_1 \cos(k_2l/2) - ik_2 \sin(k_2l/2)|_{\delta_o^+=0} = ik_2 \left(k_1^2/k_2^2 + 1\right) \sin(k_2l/2) \quad (\text{B.20})$$

Il faut alors remarquer que si $\delta_o^+ = 0$, alors $\frac{k_1^2}{k_2^2} = -\cot^2(k_2l/2)$. Ainsi, on a :

$$\begin{aligned}\delta_e^+|_{\delta_o^+=0} &= ik_2 [1 - \cot^2(k_2l/2)] \sin(k_2l/2) \\ &= -ik_2 \left[\frac{1}{\sin^2(k_2l/2)} \right] \sin(k_2l/2) = -\frac{ik_2}{\sin(k_2l/2)}\end{aligned}\quad (\text{B.21})$$

Revenons au calcul du résidu initial, que nous avons laissé en équation (B.19). En utilisant l'équation (B.21) et le fait que $k_1 = -ik_2 \cot(k_2l/2)$, on peut écrire :

$$\begin{aligned}\text{Res} \left(\frac{1}{\delta_o^+}, k_s | \delta_o^+ = 0 \right) &= -\frac{2k_2 \sin(k_2l/2)}{[2i - ik_2l \cot(k_2l/2)] ik_2} \\ &= \frac{2 \sin(k_2l/2)}{2 - k_2l \cot(k_2l/2)} = \frac{1}{\tilde{B}_o \sin(k_2l/2)}\end{aligned}\quad (\text{B.22})$$

ce qui finit de montrer que la constante de normalisation des états de Siegert apparaît en tant que résidu. Les autres résidus de ce type sont obtenus de la même manière. On les résume ci-dessous :

- $\text{Res} \left(\frac{1}{\delta_o^+}, k_s | \delta_o^+ = 0 \right) = \frac{1}{\frac{d\delta_o^+}{dk_1}(k_S)} \Big|_{k_S | \delta_o^+ = 0} = \frac{2k_2}{(k_1l + 2i)\delta_e^+(k_S)} \Big|_{k_S | \delta_o^+ = 0}$
 $= \frac{2 \sin(k_2l/2)}{2 - k_2l \cot(k_2l/2)} = \frac{1}{\tilde{B}_o(k_S) \sin(k_2l/2)} \Big|_{k_S | \delta_o^+ = 0}$
- $\text{Res} \left(\frac{1}{\delta_o^-}, k_s | \delta_o^- = 0 \right) = \frac{1}{\frac{d\delta_o^-}{dk_1}(k_S)} \Big|_{k_S | \delta_o^- = 0} = \frac{2k_2}{(k_1l - 2i)\delta_e^-(k_S)} \Big|_{k_S | \delta_o^- = 0}$
 $= -\frac{2 \sin(k_2l/2)}{2 - k_2l \cot(k_2l/2)} = -\frac{1}{\tilde{B}_o(k_S) \sin(k_2l/2)} \Big|_{k_S | \delta_o^- = 0}$
- $\text{Res} \left(\frac{1}{\delta_e^+}, k_s | \delta_e^+ = 0 \right) = \frac{1}{\frac{d\delta_e^+}{dk_1}(k_S)} \Big|_{k_S | \delta_e^+ = 0} = -\frac{2k_2}{(k_1l + 2i)\delta_o^+(k_S)} \Big|_{k_S | \delta_e^+ = 0}$
 $= \frac{2 \cos(k_2l/2)}{2 + k_2l \tan(k_2l/2)} = \frac{1}{\tilde{B}_e(k_S) \cos(k_2l/2)} \Big|_{k_S | \delta_e^+ = 0}$
- $\text{Res} \left(\frac{1}{\delta_e^-}, k_s | \delta_e^- = 0 \right) = \frac{1}{\frac{d\delta_e^-}{dk_1}(k_S)} \Big|_{k_S | \delta_e^- = 0} = -\frac{2k_2}{(k_1l - 2i)\delta_o^-(k_S)} \Big|_{k_S | \delta_e^- = 0}$
 $= -\frac{2 \cos(k_2l/2)}{2 + k_2l \tan(k_2l/2)} = -\frac{1}{\tilde{B}_e(k_S) \cos(k_2l/2)} \Big|_{k_S | \delta_e^- = 0}$

(B.23)

Ces résultats permettent de remonter au calcul de tous les résidus dont il est question

au cours de la partie sur les états résonants, quelle que soit la région de l'espace où le créneau qui fait office de fonction test est non nul. Nous allons maintenant les réutiliser pour calculer des résidus plus proches de ceux qui sont présentés dans le corps principal de la thèse. En effet, nous avons jusqu'à présent calculé les résidus d'une fonction $1/\delta_{e/o}^{+/-}$. En utilisant l'équation (B.18), il est possible de montrer que :

$$\text{Res} \left(\frac{g}{\delta_{e/o}^{+/-}}, k_S | \delta_{e/o}^{+/-} = 0 \right) = g(k_S) \Big|_{k_S | \delta_{e/o}^{+/-} = 0} \text{Res} \left(\frac{1}{\delta_{e/o}^{+/-}}, k_S | \delta_{e/o}^{+/-} = 0 \right) \quad (\text{B.24})$$

a Résidus utiles pour un créneau dans la région I

Lorsque la fonction test de type créneau est non nulle dans la région I (ou III), on peut utiliser $g = \delta_{e/o}^{+/-}/k_1$. Les résidus utiles pour retrouver les résultats du texte principal sont alors :

$$\begin{aligned} \bullet \text{ Res} \left(\frac{\delta_o^-}{k_1 \delta_o^+}, k_S | \delta_o^+ = 0 \right) &= - \frac{2}{\tilde{B}_o(k_S)} \Big|_{k_S | \delta_o^+ = 0} \\ \bullet \text{ Res} \left(\frac{\delta_o^+}{k_1 \delta_o^-}, k_S | \delta_o^- = 0 \right) &= - \frac{2}{\tilde{B}_o(k_S)} \Big|_{k_S | \delta_o^- = 0} \\ \bullet \text{ Res} \left(\frac{\delta_e^-}{k_1 \delta_e^+}, k_S | \delta_e^+ = 0 \right) &= - \frac{2}{\tilde{B}_e(k_S)} \Big|_{k_S | \delta_e^+ = 0} \\ \bullet \text{ Res} \left(\frac{\delta_e^+}{k_1 \delta_e^-}, k_S | \delta_e^- = 0 \right) &= - \frac{2}{\tilde{B}_e(k_S)} \Big|_{k_S | \delta_e^- = 0} \end{aligned} \quad (\text{B.25})$$

b Résidus utiles pour un créneau dans la région II

Lorsque la fonction test de type créneau est non nulle dans la région II, on peut utiliser $g = k_1/\delta_{e/o}^{+/-}$. Les résidus utiles pour retrouver les résultats du texte principal sont alors :

$$\begin{aligned} \bullet \text{ Res} \left(\frac{k_1}{\delta_o^- \delta_o^+}, k_S | \delta_o^+ = 0 \right) &= - \frac{1}{2\tilde{B}_o(k_S) \sin^2(k_2 l/2)} \Big|_{k_S | \delta_o^+ = 0} \\ \bullet \text{ Res} \left(\frac{k_1}{\delta_o^+ \delta_o^-}, k_S | \delta_o^- = 0 \right) &= - \frac{1}{2\tilde{B}_o(k_S) \sin^2(k_2 l/2)} \Big|_{k_S | \delta_o^- = 0} \\ \bullet \text{ Res} \left(\frac{k_1}{\delta_e^- \delta_e^+}, k_S | \delta_e^+ = 0 \right) &= - \frac{1}{2\tilde{B}_e(k_S) \cos^2(k_2 l/2)} \Big|_{k_S | \delta_e^+ = 0} \\ \bullet \text{ Res} \left(\frac{k_1}{\delta_e^+ \delta_e^-}, k_S | \delta_e^- = 0 \right) &= - \frac{1}{2\tilde{B}_e(k_S) \cos^2(k_2 l/2)} \Big|_{k_S | \delta_e^- = 0} \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

5- Fonctions d'onde du continuum

Cette avant-dernière partie de l'annexe concerne les états du continuum. Nous montrons, que leurs fonctions d'onde présentent des ventres d'amplitude constante dans la région II (c'est-à-dire lorsque $|x| < l/2$). Cette amplitude est maximale pour des nombres d'onde correspondant à $k_1 = |k_{res}|$, c'est-à-dire aux valeurs absolues des nombres d'onde des résonances.

En figure B.1, on présente la valeur absolue des fonctions d'onde des états du continuum pour $k_1 = |k_{res,1}| - 0.25$, $k_1 = |k_{res,1}|$ et $k_1 = |k_{res,1}| + 0.25$ avec $k_{res,1}$ le nombre d'onde de la première résonance. La même chose, en figure B.2, est présentée pour la seconde résonance de nombre d'onde $k_{res,2}$. Les états du continuum pairs sont à gauche en rouge et les impairs à droite en bleu. Les valeurs des nombres d'onde k_1 sont encadrées en haut de chaque sous-figure.

Les amplitudes maximales des fonctions d'onde des états du continuum conservent la parité : pour une résonance paire, la fonction d'onde du continuum paire correspondante (par exemple $k_1 = |k_{res,1}|$) atteint un maximum d'amplitude dans la région II . De même, pour une résonance impaire, la fonction d'onde du continuum impaire correspondante (par exemple $k_1 = |k_{res,2}|$) atteint aussi un maximum d'amplitude dans la région II . Il n'y a pas de réflexion pour ces valeurs là : c'est un marqueur de résonance dans les états du continuum. Ce résultat est cohérent avec les maxima de la probabilité de transmission observées [57]. On observe également que les amplitudes à chaque ventre restent identiques dans la région II pour chaque fonction du continuum. Enfin, à chaque fois que le nombre d'onde des états du continuum dépasse une résonance $|k_{res}|$ de même parité, la fonction d'onde correspondante a deux ventres de plus dans la région II . Par exemple, à gauche de la figure B.1, la fonction d'onde paire a deux ventres de plus pour $|k_{res,1}| + 0.25$ par rapport à $|k_{res,1}| - 0.25$, ce qui n'est pas le cas pour la fonction d'onde impaire correspondante, à droite de la même figure.

6- Relation de complétude : fonction test gaussienne

Cette partie présente l'évaluation de la relation de complétude (exacte ou approximée par l'expansion de Mittag-Leffler) lorsque la fonction test g est une fonction gaussienne centrée dans la région II (c'est-à-dire lorsque $|x| \leq l/2$) telle que donnée par l'égalité III.61

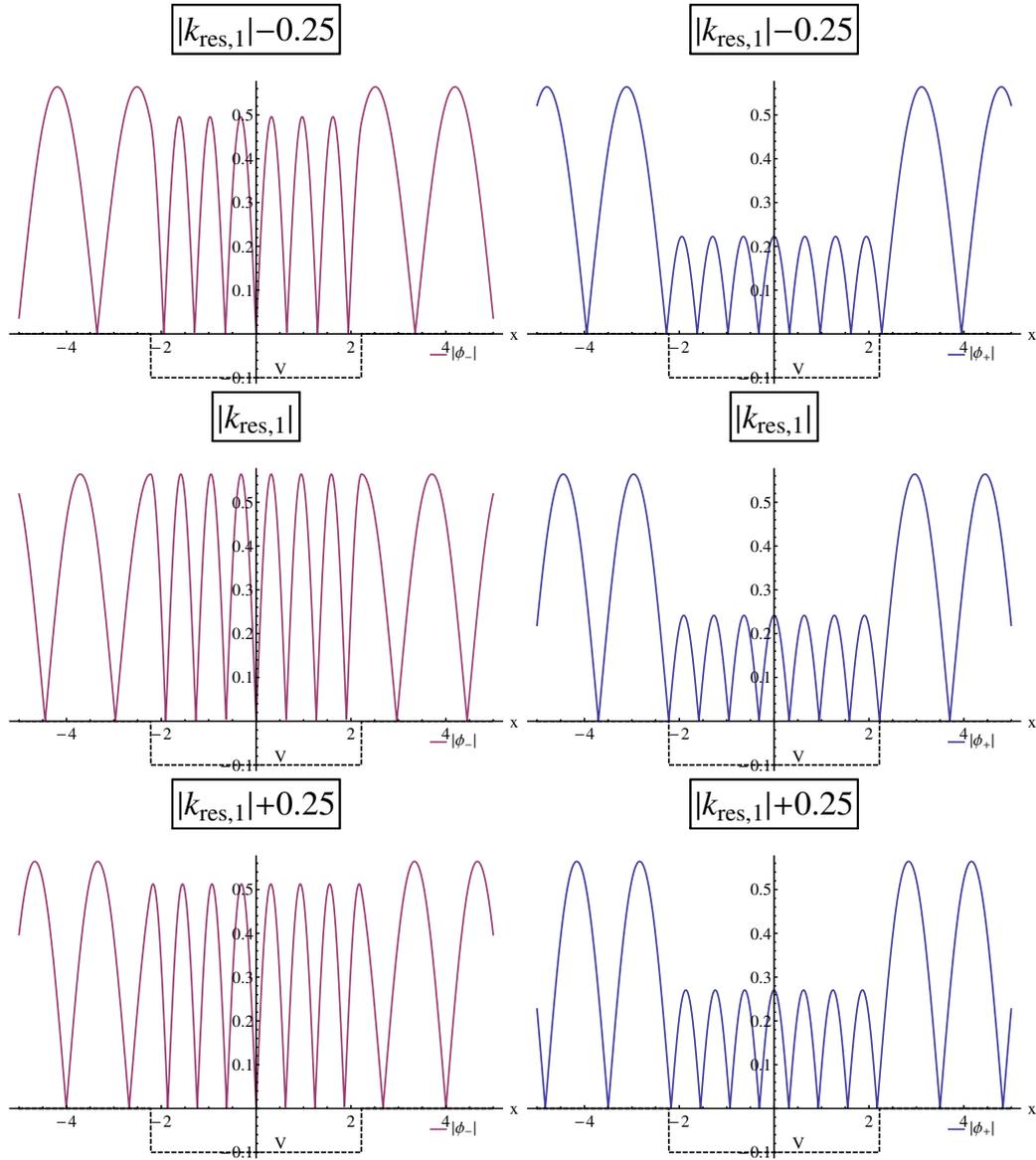


FIGURE B.1: Valeurs absolues des fonctions d'onde du continuum paires (en rouge, à gauche) et impaires (en bleu, à droite) pour des nombres d'onde autour de la valeur absolue du nombre d'onde associé à la première résonance $k_{res,1}$. Le potentiel (pointillés noirs) est de profondeur $V_0 = 10$ et de largeur $l = \sqrt{2}\pi$.

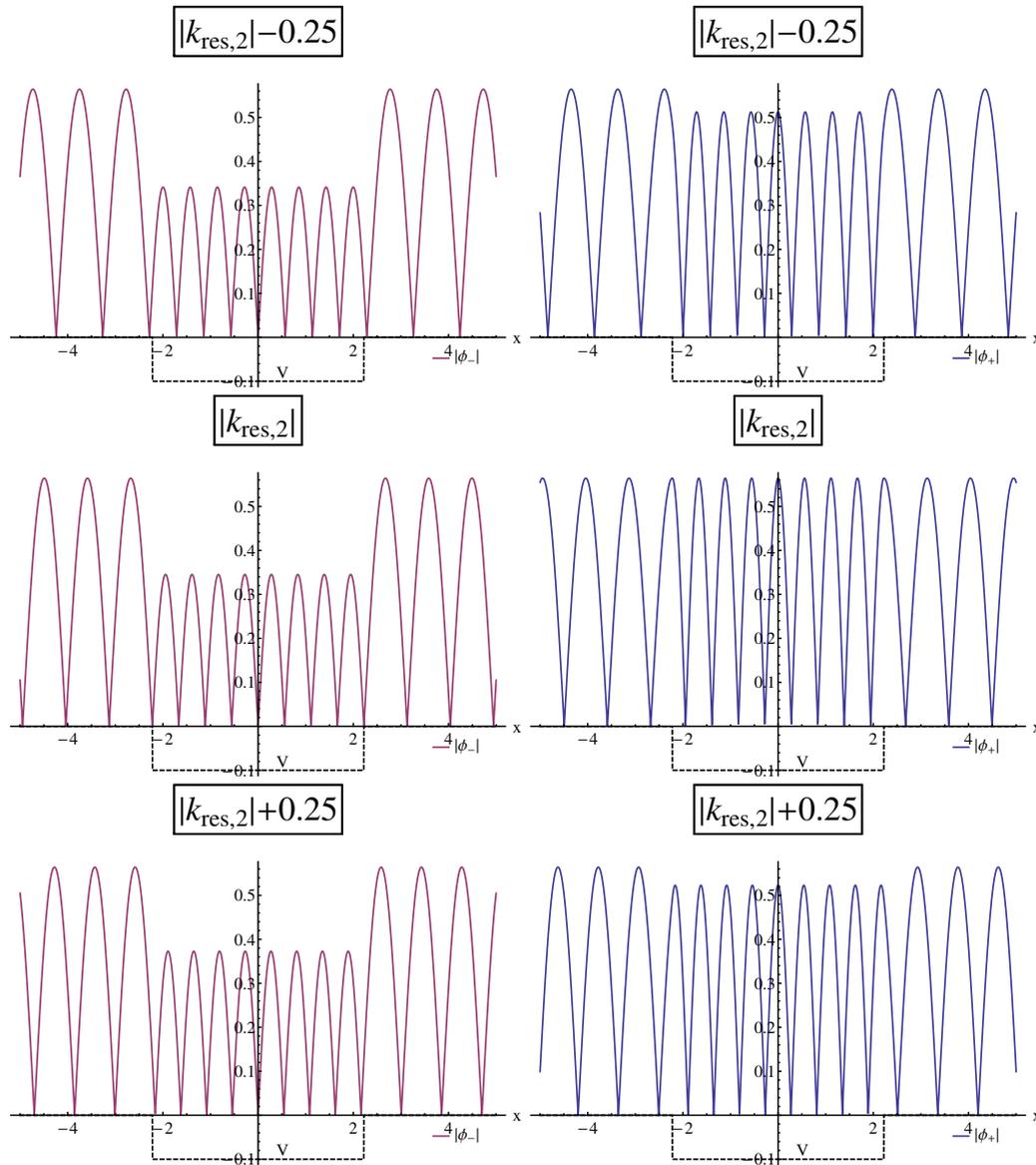


FIGURE B.2: Valeurs absolues des fonctions d'onde du continuum paires (en rouge, à gauche) et impaires (en bleu, à droite) pour des nombres d'onde autour de la valeur absolue du nombre d'onde associé à la deuxième résonance $k_{res,2}$. Le potentiel (pointillés noirs) est de profondeur $V_0 = 10$ et de largeur $l = \sqrt{2}\pi$.

de la page 126 :

$$g(x) = \frac{e^{-\frac{(x-x_c)^2}{2\sigma^2}}}{(\pi\sigma^2)^{1/4}} \quad (\text{B.27})$$

Pour les raisons qui sont évoquées lors du calcul de la propagation temporelle à la page 135, les produits scalaires entre la fonction test gaussienne et les fonctions d'onde associées aux états de Siegert et du continuum sont approximés de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_S | g \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi_S(x) g(x) \approx \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi_{S,II}(x) g(x) \\ \langle \varphi_{P'} | g \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi_{P'}(x) g(x) \approx \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi_{P',II}(x) g(x) \end{aligned} \quad (\text{B.28})$$

Cette approximation n'est valable que lorsque la fonction gaussienne a une largeur σ suffisamment faible devant la largeur l de la région II .

Il faut d'abord préciser comment les résultats ont été obtenus. Les calculs numériques présentés lors de l'évaluation de la relation de complétude, au début du dernier chapitre de cette thèse, ont été obtenus avec les schémas d'intégration numérique automatiques de Mathematica, tout comme la majeure partie de ce qui est présentée au cours de chapitre. Néanmoins, la dernière partie de ce chapitre, concernant la propagation temporelle d'un paquet d'onde, a été d'abord programmée en python, et il a fallu faire une intégration sur les états du continuum. Pour s'assurer que la discrétisation du continuum était suffisante dans le code en python, nous avons donc commencé par reproduire les résultats obtenus en figure III.5 de la page 119 dans le cas où la fonction test est un créneau. L'accord numérique entre les deux codes a pu être obtenu dans ce cas.

Nous présentons donc en figure B.3 l'évaluation de la relation de complétude (exacte et approximée par l'expansion de Mittag-Leffler) dans le cas de fonctions gaussiennes centrées dans la région II lorsque le nombre d'états résonants (et donc la borne d'intégration du terme concernant les états du continuum) augmente. Les formules (III.52) et (III.53) de la page 118 ont été utilisées. Seuls les états de Siegert et du continuum sont considérés car la fonction test est paire.

Cette figure ressemble beaucoup à celle obtenue pour des fonctions test de type créneau. D'une part, toutes les valeurs exactes et approximées sont proches, l'accord entre les deux expressions s'améliorant lorsque le nombre de couples d'états résonant/anti-résonant pairs $n_{res,e}$ augmente ; d'autre part, pour une valeur de σ/l donnée, augmenter $n_{res,e}$ permet d'obtenir une base plus complète.

Il existe néanmoins quelques différences notables par rapport au cas des fonctions test

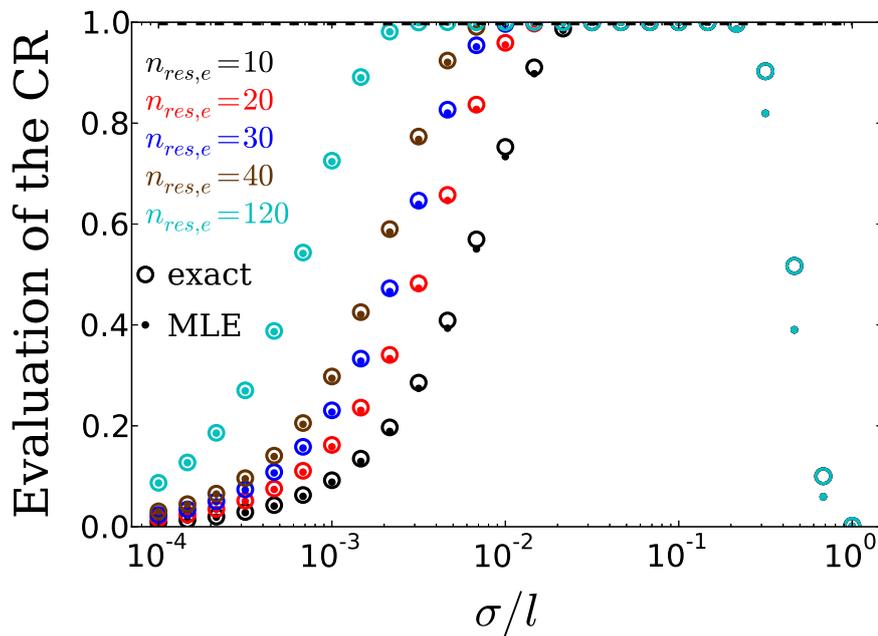


FIGURE B.3: Évaluation de la relation de complétude exacte (grands cercles vides) et de son approximation par l'expansion de Mittag-Leffler (petits cercles pleins) lorsque la fonction test est une gaussienne centrée. De la même manière que pour la figure III.5, la largeur de la fonction test (ici notée σ) et le nombre d'états résonants inclus dans l'expansion (et donc l'intervalle d'intégration des états du continuum) sont les deux variables. Ce dernier paramètre est représenté par différentes couleurs.

de type créneau. La première concerne les valeurs σ/l les plus grandes, pour lesquelles la relation de complétude n'est plus aussi bien vérifiée : la gaussienne déborde alors de la région *II*, et les approximations données en B.28 ne sont plus valables. L'autre différence notable est que la relation de complétude est numériquement vérifiée (son évaluation tend vers 1), même pour seulement dix couples d'états résonant/antirésonants pairs utilisés. Pour une valeur de $n_{res,e}$ fixée, il existe ainsi une plage de σ/l sur laquelle la relation de complétude est vérifiée, et cette plage s'agrandit vers les faibles valeurs de σ/l lorsque $n_{res,e}$ augmente. Cela montre qu'il est plus facile d'exprimer une fonction gaussienne qu'une fonction créneau sur les deux bases possibles (celle formée par les états de Siegert ou celle formée par les états liés et du continuum).

Bibliographie

- [1] Mark E Casida. Response theory for molecules. *Recent Advances in Density Functional Methods : Part I*, 1 :155, 1995.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, Nov 1964.
- [3] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138, Nov 1965.
- [4] T. Deutsch and L. Genovese. Wavelets for electronic structure calculations. *École thématique de la Société Française de la Neutronique*, 12 :33–76, 2011.
- [5] Bhaarathi Natarajan, Luigi Genovese, Mark E. Casida, Thierry Deutsch, Olga N. Burchak, Christian Philouze, and Maxim Y. Balakirev. Wavelet-based linear-response time-dependent density-functional theory. *Chemical Physics*, 402 :29 – 40, 2012.
- [6] Jiri Brabec, Lin Lin, Meiyue Shao, Niranjana Govind, Chao Yang, Yousef Saad, and Esmond G. Ng. Efficient algorithms for estimating the absorption spectrum within linear response tddft. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11(11) :5197–5208, 2015.
- [7] G. Gamow. Zur quantentheorie de atomkernes. *Z. Phys.*, 51 :204–212, 1928.
- [8] A. J. F. Siegert. On the derivation of the dispersion formula for nuclear reactions. *Phys. Rev.*, 56 :750–752, Oct 1939.
- [9] Robin Santra and Lorenz S. Cederbaum. Non-hermitian electronic theory and applications to clusters. *Physics Reports*, 368(1) :1 – 117, 2002.

- [10] Tore Berggren and Patric Lind. Resonant state expansion of the resolvent. *Physical Review C*, 47(2) :768–778, February 1993.
- [11] Patric Lind. Completeness relations and resonant state expansions. *Physical Review C*, 47(5) :1903–1920, 1993.
- [12] P Lind, R J Liotta, E Maglione, and T Vertse. Resonant state expansions of the continuum. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 347(4) :231–236, December 1994.
- [13] D. R. Hartree. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.*, 24 :89–110, Jan 1928.
- [14] V. Fock. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1) :126–148, 1930.
- [15] J. C. Slater. Note on Hartree’s method. *Phys. Rev.*, 35 :210–211, Jan 1930.
- [16] John P. Perdew and Karla Schmidt. Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *AIP Conference Proceedings*, 577(1) :1–20, 2001.
- [17] John P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Jianmin Tao, Viktor N. Staroverov, Gustavo E. Scuseria, and Gábor I. Csonka. Prescription for the design and selection of density functional approximations : More constraint satisfaction with fewer fits. *The Journal of Chemical Physics*, 123(6), 2005.
- [18] Leeor Kronik, Tamar Stein, Sivan Refaely-Abramson, and Roi Baer. Excitation gaps of finite-sized systems from optimally tuned range-separated hybrid functionals. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(5) :1515–1531, 2012.
- [19] Richard M. Martin. *Electronic structure : basic theory and practical methods*. Cambridge University Press, Cambridge, New York, 2004. Description de l’éditeur <http://www.loc.gov/catdir/description/cam032/2003044028.html>.
- [20] Erich Runge and E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.*, 52 :997–1000, Mar 1984.
- [21] Joachim Theilhaber. Ab initio simulations of sodium using time-dependent density-functional theory. *Physical Review B*, 46(20) :12990, 1992.

- [22] So Hirata and Martin Head-Gordon. Time-dependent density functional theory within the Tamm–Dancoff approximation. *Chemical Physics Letters*, 314(3–4) :291 – 299, 1999.
- [23] Kurt Lejaeghere, Gustav Bihlmayer, Torbjörn Björkman, Peter Blaha, Stefan Blügel, Volker Blum, Damien Caliste, Ivano E. Castelli, Stewart J. Clark, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Thierry Deutsch, John Kay Dewhurst, Igor Di Marco, Claudia Draxl, Marcin Dułak, Olle Eriksson, José A. Flores-Livas, Kevin F. Garrity, Luigi Genovese, Paolo Giannozzi, Matteo Giantomassi, Stefan Goedecker, Xavier Gonze, Oscar Grånäs, E. K. U. Gross, Andris Gulans, François Gygi, D. R. Hamann, Phil J. Hasnip, N. A. W. Holzwarth, Diana Iuşan, Dominik B. Jochym, François Jollet, Daniel Jones, Georg Kresse, Klaus Koepf, Emine Küçükbenli, Yaroslav O. Kvasnín, Inka L. M. Locht, Sven Lubeck, Martijn Marsman, Nicola Marzari, Ulrike Nitzsche, Lars Nordström, Taisuke Ozaki, Lorenzo Paulatto, Chris J. Pickard, Ward Poelmans, Matt I. J. Probert, Keith Refson, Manuel Richter, Gian-Marco Rignanes, Santanu Saha, Matthias Scheffler, Martin Schlipf, Karlheinz Schwarz, Sangeeta Sharma, Francesca Tavazza, Patrik Thunström, Alexandre Tkatchenko, Marc Torrent, David Vanderbilt, Michiel J. van Setten, Veronique Van Speybroeck, John M. Wills, Jonathan R. Yates, Guo-Xu Zhang, and Stefaan Cottenier. Reproducibility in density functional theory calculations of solids. *Science*, 351(6280), 2016.
- [24] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8) :1200–1211, 1980.
- [25] Marat Valiev, Eric J Bylaska, Niranjana Govind, Karol Kowalski, Tjerk P Straatsma, Hubertus JJ Van Dam, Dunyou Wang, Jarek Nieplocha, Edoardo Apra, Theresa L Windus, et al. NWChem : a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. *Computer Physics Communications*, 181(9) :1477–1489, 2010.
- [26] K.P. Huber and G. Herzberg. *IV, Constants of Diatomic Molecules, Molecular Spectra and Molecular Structure*. Van Nostrand Reinhold Inc., 1979.
- [27] Jens Oddershede, Norbert E. Grüner, and Geerd H.F. Diercksen. Comparison between equation of motion and polarization propagator calculations. *Chemical Physics*, 97(2) :303–310, 1985.

- [28] Christine Jamorski, Mark E. Casida, and Dennis R. Salahub. Dynamic polarizabilities and excitation spectra from a molecular implementation of time-dependent density-functional theory : N_2 as a case study. *The Journal of Chemical Physics*, 104(13) :5134–5147, 1996.
- [29] Rüdiger Bauernschmitt and Reinhart Ahlrichs. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. *Chemical Physics Letters*, 256(4) :454 – 464, 1996.
- [30] Mark E. Casida, Christine Jamorski, Kim C. Casida, and Dennis R. Salahub. Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory : Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. *The Journal of Chemical Physics*, 108(11) :4439–4449, 1998.
- [31] T. Grabo, M. Petersilka, and E. K. U. Gross. Molecular excitation energies from time-dependent density functional theory. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 501 :353–367, 2000.
- [32] Filipp Furche and Reinhart Ahlrichs. Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties. *The Journal of Chemical Physics*, 117(16) :7433–7447, 2002.
- [33] Yoshihiro Tawada, Takao Tsuneda, Susumu Yanagisawa, Takeshi Yanai, and Kimihiko Hirao. A long-range-corrected time-dependent density functional theory. *The Journal of chemical physics*, 120(18) :8425–8433, 2004.
- [34] Michael J. G. Peach, Peter Benfield, Trygve Helgaker, and David J. Tozer. Excitation energies in density functional theory : an evaluation and a diagnostic test. *The Journal of chemical physics*, 128(4) :044118, 2008.
- [35] Peter Elliott, Filipp Furche, and Kieron Burke. Excited states from time-dependent density functional theory. *Reviews in computational chemistry*, 26 :91, 2009.
- [36] Egon S. Nielsen, Poul Jörgensen, and Jens Oddershede. Transition moments and dynamic polarizabilities in a second order polarization propagator approach. *The Journal of Chemical Physics*, 73(12) :6238–6246, 1980.
- [37] J. W. Cooley. An improved eigenvalue corrector formula for solving the Schrödinger equation for central fields. *Mathematics of Computation*, 15(76) :363–374, 1961.

- [38] Nimrod Moiseyev. *Non-Hermitian quantum mechanics*. Cambridge University Press, 2011.
- [39] Tore Berggren. On the use of resonant states in eigenfunction expansions of scattering and reaction amplitudes. *Nuclear Physics A*, 109(2) :265 – 287, 1968.
- [40] Tore Berggren. Completeness relations, Mittag-Leffler expansions and the perturbation theory of resonant states. *Nuclear Physics A*, 389 :261–284, 1982.
- [41] W J Romo. Resonant-state perturbation. *Nuclear Physics*, 398 :525–543, 1983.
- [42] T Vertse, P Curutchet, and RJ Liotta. Approximate treatment of the continuum. *Physical Review C*, 42(6) :2605–2616, 1990.
- [43] Tore Berggren. Expectation value of an operator in a resonant state. *Physics Letters B*, 373(April) :1–4, 1996.
- [44] Georges Jolicard and Elizabeth J. Austin. Optical potential stabilisation method for predicting resonance levels. *Chemical Physics Letters*, 121(1–2) :106 – 110, 1985.
- [45] U V Riss and H D Meyer. Calculation of resonance energies and widths using the complex absorbing potential method. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 26(23) :4503, 1993.
- [46] J. Aguilar and J.M. Combes. A class of analytic perturbations for one-body Schrödinger Hamiltonians. *Communications in Mathematical Physics*, 22(4) :269–279, 1971.
- [47] E. Balslev and J.M. Combes. Spectral properties of many-body Schrödinger operators with dilatation-analytic interactions. *Communications in Mathematical Physics*, 22(4) :280–294, 1971.
- [48] Barry Simon. The definition of molecular resonance curves by the method of exterior complex scaling. *Physics Letters A*, 71(2) :211 – 214, 1979.
- [49] Naomi Rom, Nurit Lipkin, and Nimrod Moiseyev. Optical potentials by the complex coordinate method. *Chemical Physics*, 151(2) :199 – 204, 1991.
- [50] Alessandro Cerioni, Luigi Genovese, Ivan Duchemin, and Thierry Deutsch. Accurate complex scaling of three dimensional numerical potentials. *The Journal of Chemical Physics*, 138(20), 2013.

- [51] Luigi Genovese, Alessandro Cerioni, Maxime Morinière, and Thierry Deutsch. Identification of resonant states via the generalized virial theorem. *arXiv*, 2015.
- [52] Bernard Diu et Franck Laloë Claude Cohen-Tannoudji. *Mécanique quantique*. Hermann, 1973.
- [53] D. W. L. Sprung, Hua Wu, and J. Martorell. Poles, bound states, and resonances illustrated by the square well potential. *American Journal of Physics*, 64(2) :136–144, 1996.
- [54] H.M. Nussenzveig. The poles of the S-matrix of a rectangular potential well of barrier. *Nuclear Physics*, 11 :499 – 521, 1959.
- [55] Belchev B., Neale S.G., and Walton M.A. Flow of S-matrix poles for elementary quantum potentials. *Canadian Journal of Physics*, 89(11) :1127–1140, 2011.
- [56] Raya Zavin and Nimrod Moiseyev. One-dimensional symmetric rectangular well : from bound to resonance via self-orthogonal virtual state. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 37(16) :4619, 2004.
- [57] Shachar Klaiman and Nimrod Moiseyev. The absolute position of a resonance peak. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 43(18) :185205, 2010.
- [58] Roger G. Newton. Analytic properties of radial wave functions. *Journal of Mathematical Physics*, 1(4) :319–347, 1960.
- [59] Abraham Goldberg, Harry M. Schey, and Judah L. Schwartz. Computer-generated motion pictures of one-dimensional quantum-mechanical transmission and reflection phenomena. *American Journal of Physics*, 35(3) :177–186, 1967.
- [60] Stephan Mohr, Laura E. Ratcliff, Paul Boulanger, Luigi Genovese, Damien Caliste, Thierry Deutsch, and Stefan Goedecker. Daubechies wavelets for linear scaling density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, 140(20), 2014.
- [61] Laura E. Ratcliff, Nicholas D. M. Hine, and Peter D. Haynes. Calculating optical absorption spectra for large systems using linear-scaling density functional theory. *Phys. Rev. B*, 84 :165131, Oct 2011.
- [62] R.N. Silver, H. Roeder, A.F. Voter, and J.D. Kress. Kernel polynomial approximations for densities of states and spectral functions. *Journal of Computational Physics*, 124(1) :115 – 130, 1996.

-
- [63] Dario Rocca, Ralph Gebauer, Yousef Saad, and Stefano Baroni. Turbo charging time-dependent density-functional theory with Lanczos chains. *The Journal of Chemical Physics*, 128(15), 2008.