



HAL
open science

Contributions à la modelisation theorique et numerique de l'effet tunnel dans des systèmes complexes et application à la reactivite chimique

Lucien Dupuy

► **To cite this version:**

Lucien Dupuy. Contributions à la modelisation theorique et numerique de l'effet tunnel dans des systèmes complexes et application à la reactivite chimique. Physique Quantique [quant-ph]. Université de Montpellier, 2022. Français. NNT : 2022UMONS067 . tel-04095306

HAL Id: tel-04095306

<https://theses.hal.science/tel-04095306v1>

Submitted on 11 May 2023

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 L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER**

En Physique

École Doctorale I2S

Unité de recherche LUPM - UMR 5299

**Contributions à la modélisation théorique et numérique de
l'effet tunnel dans des systèmes complexes et application à
la réactivité chimique**

Présentée par Lucien Dupuy

Le 7/12/2022

Sous la direction de Yohann Scribano

Devant le jury composé de

Benjamin LASORNE, Directeur de Recherche, Université de Montpellier

Basile CURCHOD, Maître de Conférences, Université de Bristol (UK)

Laurent BONNET, Directeur de Recherche, Université de Bordeaux

Llinersy URANGA-PIÑA, Professeur, Université de La Havane (Cuba)

Jean-Christophe TREMBLAY, Professeur, Université de Lorraine

Christophe RAYNAUD, Maître de Conférences, Université de Montpellier

David LAUVERGNAT, Directeur de Recherche, Université Paris-Saclay

Yohann SCRIBANO, Maître de Conférences, Université de Montpellier

Président du Jury

Rapporteur

Rapporteur

Examinatrice

Examineur

Examineur

Membre invité

Directeur de thèse



**UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER**

À ma famille

Remerciements

Ce manuscrit est le fruit d'un travail de trois ans effectué au Laboratoire Univers et Particules de Montpellier. J'ouvre ces remerciements par une adresse à Denis Puy, directeur du laboratoire, ainsi qu'à l'ensemble de ses membres.

Je ne saurais remercier assez Yohann pour le dévouement avec lequel il a dirigé ma Thèse. Chacun conviendra facilement que dans pareille entreprise, une main secourable vaut les neuf vies du chat. Ce qu'on dit moins, c'est que pour s'accomplir dans l'épreuve, peu de choses inspirent le dépassement comme la confiance d'un mentor. De toi, j'ai reçu à la fois aide et considération. Je quitte la vie de thésard avec une très haute idée de ce qu'un directeur de Thèse doit être. Merci d'avoir mis la barre si haut.

Je professe ma plus vive reconnaissance envers David Lauvergnat pour tout ce qu'il m'a appris, aussi bien dans la compréhension des systèmes de coordonnées curvilignes que des schémas de Smolyak. J'ai beaucoup d'attachement pour nos périples scientifiques, toujours joyeux et stimulants. Mais je pense aussi à nos conversations avec plus de hauteur (et une bière!) qui m'ont aidé à voir plus loin. Ta présence à ma soutenance fut pour moi un des petits bonheurs qui ont rendu cette journée si précieuse.

Je remercie Federica Agostini qui m'a accueilli avec David lors de mon séjour à l'Institut de Chimie Physique. Merci pour ton aide dans ma découverte de ce formalisme si fascinant qu'est la Factorisation Exacte. Dans la même lignée, je salue et remercie Francesco Talotta pour le temps que nous avons passé ensemble à explorer des pistes enthousiasmantes. Entre temps, te voilà Maître de Conférences. Chapeau!

Je griffe maintenant quelques mots à l'attention de Bill Poirier, dont la formulation de la dynamique quantique par trajectoires m'a tant marqué. Tes articles inspirants ont joué dans mon aspiration à poursuivre ce sujet. Merci pour ton chaleureux accueil à Lubbock et les passionnants échanges que nous avons eu. Je salue aussi Richard Lombardini, János Sarka et Maik Reddiger, que j'ai eu le plaisir de côtoyer à l'occasion de ce séjour.

Il serait difficile d'oublier toute l'aide et la patience que Gérard Parlant m'a consacrées à mes débuts, en particulier vis-à-vis des aspects numériques liés aux méthodes par trajectoires. Merci de m'avoir aidé à prendre en main linux et fortran, et de m'avoir guidé dans l'exploration des méandres de ton code. Grâce au soin que tu as apporté à sa modularité, il a évolué avec moi tout au long de cette Thèse.

Vient le tour de mon Jury de Thèse, que je remercie vivement pour l'attention qu'ils ont consacrée à mon manuscrit. J'ai pu apprécier cette attention à l'aune de la qualité de la discussion scientifique que nous avons eu. Par votre implication, vous m'avez offert la soutenance dont tout doctorant rêve en débutant ce périple. Il faut tout particulièrement souligner l'implication de mes deux rapporteurs, Basile Curchod et Laurent Bonnet. Je remercie Benjamin Lasorne d'avoir accepté de présider au Jury, dont je crois savoir que c'était là sa première expérience de ce genre, et qu'il a accomplie avec un rien de solennel qui n'était pas pour me déplaire.

Je salue les membres de l'équipe AS avec qui j'ai tant rompu le pain. Au fil du temps, ça

en fait des discussions posées avec Ana et Julien, des débats inter-générationnels taquins avec Hervé, et des séances de torture psychologique infligées par Agnès (sa manière de montrer qu'elle m'aime bien). Et Éric qui croit que je l'ai oublié, honte suprême! Je te gardais pour la fin. Merci pour tout le soutien, les conseils, les bons souvenirs qu'on s'est faits.

Je conclue cette section avec un mot pour Vincent Guillet et Christophe Sauty. Vifs et joyeux sont mes souvenirs de nos discussions. Je suis heureux que Shadi et vous aient assisté à ma soutenance malgré la distance qui sépare nos domaines.

Mes pensées vont maintenant aux non-permanents du LUPM. Il y a ceux qui m'ont vu arriver au laboratoire, Michèle, Lowan et Duncan. Il y a ceux de ma génération, Matthieu, Lorenzo et Guillermo. Et puis il y a la relève, Kélian, Shadi, Valentin, Aurélia, Théo, Marco... et je n'oublie pas Hugo et Alice sans qui la résurrection de la JNP aurait été bien moins réussie! J'ai eu beaucoup de plaisir à partager un bureau et un quotidien avec vous. Je vous souhaite l'épanouissement dans tout ce que vous déciderez d'entreprendre à l'avenir.

J'ai effectué l'ensemble de mes études scientifiques à l'Université de Montpellier. Quand je m'y suis inscrit, l'idée de vivre un jour d'une activité de recherche était un doux rêve. Sa réalisation a pris un tournant décisif grâce à l'équipe pédagogique de la Licence de Physique-Chimie, et son dévouement aux étudiants. Je remercie très chaleureusement Marie Foret et Coralie Weigel. Retrouver Christophe Raynaud dans mon Jury de Thèse, lui qui a déclenché ma fascination pour la Physique Quantique à cette époque, est un petit bonheur que je n'ai pas boudé. Le voilà remercié deux fois! Tout comme je remercie à nouveau Yohann, qui déjà m'apprenait beaucoup. L'équipe ne serait pas complète sans Yves Lachaud, dont j'ai eu le plaisir d'apprendre en tant qu'étudiant puis en enseignant débutant. Merci à vous tous pour toute l'énergie que vous mettez dans ce métier si exigeant.

Je salue tous les amis avec qui j'ai pris du bon temps pendant ces trois ans. Je me dois d'adresser un remerciement spécial à quatre d'entre eux qui n'ont pas ménagé leurs efforts pour maintenir le contact et avoir de mes nouvelles quand je pratiquais le silence radio. Merci à vous, Adrien Auriol, Rosa Maskri, Gabriel Morani et Martin Sion.

Nous y voilà à présent, ma famille. Vous à qui je dédie cette Thèse, pour qui je couche les ultimes mots de remerciement. Ce que je sens quand mes pensées s'envolent vers vous, je manque cruellement de place pour l'écrire en toutes lettres. Alors, je l'ai glissé entre les lignes.

Merci.

Mots-clés :

Probabilité de réaction cumulée, constante de vitesse, effet tunnel résonnant, représentation de Smolyak, opérateur de Green, algorithmes, trajectoire quantique, retard temporel de Wigner, dynamique hamiltonienne et espace des phases, approximation WKB, représentation hydrodynamique de la dynamique quantique moléculaire, méthode de la factorisation exacte pour les processus non-adiabatiques

Résumé :

Dans cette thèse, nous présentons des développements méthodologiques visant à simuler la dynamique quantique réactionnelle de systèmes complexes. Les sources de complexité dynamique considérées sont la taille du système, la prévalence de l'effet tunnel (en particulier le régime "deep tunneling" résonant), et une dynamique non-adiabatique. Notre premier axe de recherche est l'extension de la taille des systèmes auxquels l'approche quantique rigoureuse de l'opérateur probabilité cumulée de réaction (méthode ABC-DVR) peut être appliquée via un schéma de Smolyak pour la génération de représentations DVR et FBR. Notre approche baptisée ABC-SR est nettement plus efficace que la méthode ABC-DVR pour traiter les systèmes comportant un grand nombre de degrés de liberté, comme illustré par son application à des systèmes modèles d'Hamiltonien de chemin de réaction. Notre deuxième axe de recherche concerne deux approches basées sur le formalisme des trajectoires quantiques indépendant du temps (TIQT) pour inclure avec précision l'effet tunnel le long d'un chemin de réaction. La première méthode propage une trajectoire quantique contrainte à suivre le chemin de réaction sous l'influence des variations d'énergie de point zéro des modes normaux. Sa précision est illustrée entre autres par le traitement de la réaction $D + H_3^+ \rightarrow H + H_2D^+$ d'intérêt en astrochimie. La deuxième méthode propage un ensemble de trajectoires hybrides dans la vallée de réaction en simulant classiquement la dynamique des modes de bain. Elle s'avère très efficace pour la dynamique réactionnelle de systèmes de grande taille, reproduisant précisément l'effet tunnel même dans le régime deep tunneling résonant. Ces deux approches sont prometteuses pour les réactions présentant une vallée de réaction isolée comme c'est le cas de la chimie en phase gazeuse. Leur bonne reproduction de l'effet tunnel est notamment déterminante pour pouvoir simuler la réactivité chimique dans le milieu interstellaire. Dans notre troisième axe de recherche, nous développons le premier schéma d'intégration stable du formalisme 1D des trajectoires quantiques dépendant du temps (TDQT). Nous démontrons la performance de notre méthode pour la simulation de processus réactifs adiabatiques, et fournissons une preuve de principe de son applicabilité aux processus non-adiabatiques basée sur la factorisation exacte des fonctions d'ondes électronique et nucléaire. Les trajectoires quantiques ont reproduit la dynamique non-adiabatique des modèles de Tully avec une fidélité inaccessible aux méthodes de propagation classique des noyaux. Ces résultats encourageants font de la poursuite du développement d'un algorithme non-adiabatique complet et de l'extension de l'approche à plusieurs dimensions deux pistes de recherche future d'intérêt.

English title :

Contributions to theoretical and numerical modeling of quantum tunneling in complex systems and application to chemical reactivity

Keywords :

Cumulated reaction probability, rate constant, resonant tunneling, Smolyak representation, Green's operator, algorithm, quantum trajectories, quantum time delay, hamiltonian dynamics and phase space, WKB approximation, quantum hydrodynamics, exact factorization

Abstract :

In this thesis, we present methodological investigations aimed at simulating challenging reactive quantum systems. We consider 3 challenging properties : the system's size, important tunneling (particularly resonant deep tunneling), and non-adiabatic behavior. Our first project combines the ABC-DVR approach with Smolyak representation of the cumulative reaction probability operator to significantly extend the maximum number of degrees of freedom for which our new rigorous approach remains tractable. The efficient scaling with system size of our ABC-SR scheme was illustrated on several reaction path Hamiltonian models of chemical reactions. In our second project we developed two efficient methods based on the Time-Independent Quantum Trajectories (TIQT) formalism. The first allows rigorous computation of the reaction probability along any multidimensional ZPE-corrected reaction path with a single trajectory propagation. Its performance was illustrated in several dynamical regimes, including an application to the astrochemically relevant $D + H_3^+ \rightarrow H + H_2D^+$ reaction. The second method is a hybrid quantum-classical approach propagating an ensemble of independent trajectories in the full-dimensional space of the reaction valley. Both approaches were found to be much more efficient, while keeping a very satisfying degree of accuracy, even in presence of resonant reactive scattering. In the perspective of treating chemical reactions proceeding by tunneling through an isolated reaction valley, these approaches constitute promising tools notably relevant for gas-phase chemistry in the interstellar medium. Lastly, we devised the first stable numerical scheme based on the Time-Dependent Quantum Trajectories (TDQT) framework. Its great performance were studied on one-dimensional adiabatic system models, and we realised a proof-of-principle regarding its applicability to non-adiabatic processes formulated through exact factorization of electronic and nuclear wavefunctions. It outperformed classical nuclear dynamics regarding faithfulness to the true non-adiabatic dynamics of Tully models. Good performances of the 1D TDQT method make pursuing its extension to several degrees of freedom, and the development of a full-fledged non-adiabatic algorithm worthy of future investigations.

Table des matières

Résumé	v
Table des matières	vii
Chapitre 1 : Introduction Générale	1
Chapitre 2 : Éléments théoriques de dynamique réactionnelle	8
2.1 Constante de vitesse de réaction et matrice de diffusion	8
2.2 De la théorie de l'état de transition à l'opérateur probabilité de réaction .	9
2.2.1 Intérêt de la probabilité cumulée de réaction	9
2.2.2 Théorie classique de l'état de transition	11
2.2.3 Reformulation quantique	15
2.2.4 Opérateur probabilité cumulée de réaction et opérateur de Green	17
2.3 Formalisme ABC-DVR	18
2.3.1 Représentations en base finie (FBR) et grille (DVR)	19
2.3.2 Optimisation des potentiels absorbants	20
2.3.3 Méthode de Lanczos pour le calcul itératif de la CRP	22
2.4 Traitements en dimensionalité réduite	23
2.4.1 Approximation de J-shifting	24
2.4.2 Approximation Energy shifting	25
Chapitre 3 : Représentation de Smolyak pour la dynamique réactionnelle	28
3.1 Introduction	28
3.2 Représentation de Smolyak	29
3.2.1 Bases primitives creuses	31
3.2.2 Les deux schémas de Smolyak	34
3.2.3 Action d'opérateurs sur la fonction d'onde	37
3.3 Application à un système modèle RPH	39
3.3.1 Considérations numériques	41
3.3.2 Résultats	42
3.4 Conclusion	58
Chapitre 4 : Approche des trajectoires quantiques indépendante du temps	61
4.1 Introduction	61
4.2 Formalisme stationnaire exact à une dimension	62
4.2.1 Équations hydrodynamiques quantiques	62
4.2.2 Introduction des trajectoires	63
4.2.3 Principe de moindre action	65
4.2.4 Formulation Hamiltonienne	67

4.3	Méthode numérique	72
4.3.1	Conditions initiales	72
4.3.2	Détermination de la probabilité de transmission	73
4.3.3	Intégrateurs numériques	75
4.4	Application à un système modèle	76
4.5	Application à la réaction $D + H_3^+ \rightarrow H + H_2D^+$	79
4.6	Conclusion	86
Chapitre 5 : Extension au régime quantique résonant		88
5.1	Introduction	88
5.2	Traitement du régime deep tunneling	90
5.2.1	Le problème des noeuds de densité	90
5.2.2	Solution analytique pour un potentiel constant par morceaux	96
5.2.3	Méthode semi-analytique générale	98
5.3	Autres méthodes numériques pour le régime deep tunneling résonant	101
5.3.1	Méthode du moment complexe	101
5.3.2	Méthode ODE- Ψ	102
5.4	Des temps de propagation des trajectoires aux temps de vie de collision	104
5.4.1	Formulation de Smith	105
5.4.2	Détermination du délai temporel quantique via les trajectoires	108
5.5	Résultats	110
5.5.1	Systèmes modèles	110
5.5.2	Application à l'isomérisation du Cétène	123
5.6	Conclusion	127
Chapitre 6 : Vers une approche multidimensionnelle		128
6.1	Introduction	128
6.2	Extension du formalisme dans un espace courbe	130
6.2.1	Dérivation des équations Hamiltoniennes	131
6.2.2	Application à des processus modèles	135
6.3	Méthode des trajectoires hybrides quantique-classique	142
6.3.1	Hamiltonien hybride modèle	142
6.3.2	Échantillonnage des conditions initiales	144
6.3.3	Représentation action-angle et approximation adiabatique locale	151
6.3.4	Application à des systèmes modèles multidimensionnels	157
6.3.5	Impact de l'approximation adiabatique locale	160
6.3.6	Impact de la méthode d'échantillonnage	161
6.3.7	Performances dans le régime résonant	165
6.4	Conclusion	168
Chapitre 7 : Approche des trajectoires quantiques dépendante du temps		170
7.1	Introduction	170
7.2	Formulation Lagrangienne	173
7.2.1	Équation d'Hamilton-Jacobi quantique	173
7.2.2	Correspondance trajectoires-densité	176
7.2.3	Principe de moindre action	179
7.3	Considérations numériques	181
7.3.1	La force quantique	182

7.3.2	Synthèse de la fonction d'onde	188
7.3.3	Intégration temporelle	188
7.4	Application à des systèmes adiabatiques modèles	189
7.4.1	Détermination de la probabilité de transmission	189
7.4.2	Fonction de corrélation du paquet d'onde transmis	198
7.4.3	Application au calcul de la constante de vitesse de réaction	203
7.5	Extension aux processus non-adiabatiques	208
7.5.1	Introduction	208
7.5.2	Formalisme de la Factorisation Exacte	212
7.5.3	Application aux modèles de Tully	214
7.5.4	Résultats et analyse	218
7.6	Conclusion	229
Chapitre 8 : Conclusion Générale		231
Annexe A : Probabilité de transmission dans l'approximation WKB		238
Annexe B : Opérateur énergie cinétique en coordonnées curvilignes		241
Annexe C : Algorithme de Crank-Nicolson		246
Annexe D : Calcul de la TD PES à partir de la fonction d'onde		248
Annexe E : Liste des publications et communications		250
Annexe F : Publications		252
Bibliographie		281

Chapitre 1

Introduction Générale

La réactivité chimique, concept par lequel on désigne la capacité de réarrangement des électrons et noyaux moléculaires pour former de nouvelles structures, est vecteur d'une transformation permanente de la matière. Comprendre ses mécanismes est un besoin essentiel dans plusieurs domaines de recherche connexes à la chimie, parmi lesquelles figurent la production d'énergie[1, 2], la chimie atmosphérique[3, 4], la biologie[5, 6] ou encore la formation stellaire[7]. Son étude suscite notamment un grand intérêt pour expliquer la complexification moléculaire du milieu interstellaire[8, 9], environnement extrême présentant des nuages moléculaires[10, 11, 12, 13] où la température peut être inférieure à 50 degrés Kelvin pour une densité de 10^4 molécules par centimètre cube¹. Outre le rôle de certaines molécules dans le refroidissement des nuages, influençant la formation des étoiles par effondrement gravitationnel[15], cette étape d'enrichissement de l'univers en composés chimiques plus élaborés est cruciale pour reconstruire la chaîne de réactions menant à l'apparition de composés élémentaires essentiels à l'émergence de la vie[16].

Les approches théoriques pour la dynamique réactionnelle sont essentielles à ce champ, car elles sont à même de proposer et justifier les mécanismes élémentaires des réactions et donc ultimement de les rationaliser, au delà d'une approche purement empirique uniquement basée sur des données expérimentales. De plus, reproduire expérimentalement les conditions sous lesquelles la chimie a lieu et en réaliser une mesure précise n'est pas à l'heure actuelle possible pour toutes les réactions d'intérêt : les conditions extrêmes de basse température et pression rencontrées dans les nuages moléculaires est un exemple de ces défis expérimentaux[11, 17].

Voilà deux vocations fondamentales des études théoriques : expliquer les expériences que nous sommes (déjà) en mesure de mener, et apporter des prédictions sur les propriétés que l'expérience ne peut pas (encore) sonder directement. L'observable fondamentale permettant le dialogue entre l'expérience et la théorie est la constante de vitesse de réaction $k(T)$ donnant le taux de conversion des espèces chimiques réactives en produits en fonction de la température et de leur concentration. Soit, sans perte de généralité, la réaction chimique entre un atome A et une molécule BC aboutissant à la formation de la molécule AB et de l'atome C ²,



La constante de vitesse de réaction donne l'évolution des concentrations, en nombre

1. On prend ici l'exemple des nuages moléculaires denses[14].

2. Les éléments de formalisme rappelés ci-dessous se généralisent sans ambiguïté au cas où A et/ou C seraient eux-mêmes des molécules.

d'espèce chimique par volume, comme :

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[AB]}{dt} = -k(T) [A] [BC] \quad (1.2)$$

Du point de vue théorique, le XX^{ième} siècle a été le théâtre d'immenses progrès dans les méthodes de calcul de $k(T)$. Avant ces développements, la loi empirique d'Arrhénius[18] constituait une pierre angulaire de la chimie, posant la décroissance exponentielle de la vitesse de réaction avec la température :

$$k(T) = A e^{-E_a/RT} \quad (1.3)$$

où A est appelé facteur de fréquence dans la théorie d'Arrhénius, E_a est l'énergie d'activation jouant le rôle d'une énergie-seuil que les réactifs doivent pouvoir mobiliser afin de réaliser la réaction, et R est la constante des gaz parfaits. Avec l'avènement de la physique quantique dans les années 1920 et l'apparition du concept de surface d'énergie potentielle, les années 1930 ont vu émerger la justification et le prolongement de cette loi empirique sous la forme de la théorie de l'état de transition (TST) développée par Eyring[19] et Evans & Polanyi[20]. L'approche TST ne requiert aucune simulation dynamique explicite, se basant uniquement sur les propriétés du système à la configuration de l'état de transition en comparaison de celles des réactifs via un raisonnement statistique. Cette incomparable efficacité l'a rendue attractive alors que les moyens informatiques de l'époque ne permettaient d'employer que les approches numériques aux coûts calculatoires les plus modestes. Néanmoins, les présupposés qu'elle implique sur la topographie de la surface d'énergie potentielle ne sont pas universels. Purement classique, elle prédit également une diminution exponentielle de la constante de vitesse de réaction avec la température.

La méthode des trajectoires quasi-classiques (QCT)[21, 22, 23, 24] est une méthode de dynamique à proprement parler dont le coût numérique a limité l'emploi aux réactions les plus simples[25] avant les progrès informatiques des années 1960. La dynamique des noyaux y est totalement Newtonienne, ceux-ci se déplaçant sous l'effet d'une force extérieure obtenue comme la dérivée de l'énergie potentielle électronique fondamentale. Elle est la moins coûteuse des méthodes de dynamique réactionnelle, et les méthodes de dynamique moléculaire classique restent les seules employables aujourd'hui pour la simulation des grandes structures moléculaires du vivant[26].

Néanmoins, ces simulations classiques ne peuvent donner une prédiction fiable de la réactivité chimique dans certaines situations. Les électrons et noyaux sont sujets à d'importants effets quantiques, se manifestant d'abord par la quantification des états stationnaires électroniques et ro-vibrationnels de la molécule en spectres discrets. La dynamique elle-même est influencée par des effets quantiques, tels que l'effet tunnel[27], les processus résonants[28, 29], ou l'énergie de point-zéro[30].

Il est établi de longue date que l'effet tunnel est l'unique phénomène permettant aux réactions chimiques nécessitant le passage d'une barrière de potentiel d'avoir lieu à basse température, ce qui rend sa prise en compte cruciale pour rationaliser la complexité chimique des nuages moléculaires denses dans le milieu interstellaire[27, 31, 32, 33]. La présence d'un effet tunnel résonant peut avoir un rôle majeur sur la capacité de la réaction à avoir lieu de façon efficace à basse température, rendant par exemple sa prise en compte essentielle pour prédire la vitesse de réaction de $F + H_2 \rightarrow HF + H$, source d'acide fluorhydrique interstellaire[29]. Il est également bien connu que son impact est d'autant plus fort que l'essentiel du réarrangement moléculaire implique des mouvements de noyaux

légers, si bien qu'un effet tunnel important dans les réactions d'échange d'hydrogène est la règle plutôt que l'exception[6].

Cependant, ces dernières années l'effet tunnel a été reconnu comme un contributeur non-négligeable dans des conditions où il était auparavant jugé sans importance[27, 34]. Il est d'importance à température ambiante dans de nombreuses réactions de la chimie du vivant[5, 6], et permet également le réarrangement d'atomes lourds[35, 36]. La vue de l'effet tunnel comme un simple facteur de correction pour la prédiction classique est trompeuse : Comme affirmé par Schreiner[34], l'effet tunnel est essentiel pour comprendre la réactivité chimique. Il est capable de jouer le rôle de mécanisme sélectif entre différents produits possibles d'une réaction, et à ce titre peut être élevé au rang de troisième voie de contrôle de la réactivité, avec les contrôles cinétique et thermodynamique[37].

Un calcul TST prédit des vitesses de réaction différant de l'expérience par des ordres de magnitude du temps que les effets quantiques jouent un rôle important dans la réactivité du système[38]. L'approche QCT est capable de rendre compte de nombreux effets quantiques de manière semi-classique à travers l'échantillonnage des conditions initiales des trajectoires incorporant la quantification des états ro-vibrationnels, mais est par construction incapable de rendre compte d'effets quantiques dynamiques tels que l'effet tunnel. De plus, la séparation électron-noyau est une approximation essentielle à ces traitements classiques du mouvement nucléaire. Celle-ci doit être abandonnée pour traiter les processus photochimiques, de grande importance entre autres en astrochimie[39, 40], pour les processus de conversion d'énergie solaire[1, 2], ou encore dans le fonctionnement de la vision[41]. De plus, les phénomènes de dynamique moléculaire présentant un caractère non-adiabatique ne se limitent nullement aux interactions lumière-matière[42]. Pour pouvoir étendre les approches de dynamique moléculaire classique aux processus non-adiabatiques, diverses approximations ont été employées pour élaborer des méthodes tenant compte de l'effet de plusieurs surfaces d'énergie potentielle. On compte parmi elles les approches champs moyen[43, 44, 45, 46], faisant évoluer les trajectoires nucléaires par une combinaison pondérée des influences de plusieurs états électroniques, et les méthodes de saut de surface[47, 48, 49, 50, 51] faisant évoluer chaque trajectoire sur une surface à la fois tout en permettant des transitions aléatoires d'une surface à un autre. Si ces approches conservent l'efficacité d'une simulation classique et sont parfois capables de bien saisir la physique du système, leurs approximations les empêchent d'être valables de façon générale. Une difficulté notable de ces approches est la reproduction fidèle des phénomènes de décohérence[52, 53]. À l'heure actuelle, dans la vision de Born-Huang, les efforts pour formuler la généralisation rigoureuse de la dynamique nucléaire classique pour plusieurs surfaces n'ont pas abouti[54].

De ce fait, il est nécessaire de disposer de méthodes incluant les effets quantiques dynamiques dans une modélisation théorique de la réactivité chimique. Du point de vue quantique, les états moléculaires stationnaires sont complètement caractérisés par une fonction d'onde $\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{x})$ associée, toutes étant solution de l'équation de Schrödinger stationnaire

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{x}) = E \times \Psi(\mathbf{q}, \mathbf{x}) \quad (1.4)$$

où l'opérateur Hamiltonien recèle les contributions cinétiques des électrons et noyaux, ainsi que les termes d'interaction entre tous ces constituants de la molécule considérée. On note respectivement \mathbf{x} et \mathbf{q} les positions nucléaires et électroniques. Les états quantiques d'une molécule sont étiquetés par un ensemble de nombre quantiques vibrationnels,

rotationnel et électronique³ qu'on agrégera par simplicité dans un index n . Dans la théorie de la diffusion quantique, toute l'information sur la réactivité chimique est contenue dans la matrice de diffusion $S_{n_r, n_p}^J(E)$ regroupant l'ensemble des amplitudes (complexes) de probabilité de réaction depuis un état initial n_r des réactifs vers un état final n_p des produits à un moment angulaire total J donné. La constante de vitesse de réaction peut se déduire de la somme des probabilités regroupées dans la matrice de diffusion⁴.

Déterminer rigoureusement la matrice de diffusion demande le traitement du processus dynamique de diffusion quantique, que ce soit par la manipulation d'états de diffusion solutions de leur propre équation de Schrödinger stationnaire ou par la propagation de paquet d'ondes via l'équation de Schrödinger dépendante du temps.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \Psi(\mathbf{q}, \mathbf{x}, t) \right\} = \hat{H} \Psi(\mathbf{q}, \mathbf{x}, t) \quad (1.5)$$

Que ce soit par une approche dépendante ou indépendante du temps, la résolution de l'équation de Schrödinger afin de déduire la matrice de diffusion constitue un défi numérique pour la majorité des systèmes chimiques.

- Les approches stationnaires ont historiquement été développées plus tôt. Dans cette catégorie, la méthode des équations couplées⁵ (Close Coupling) constitue une approche complètement rigoureuse pour traiter les processus réactifs atome-diatome[57, 58, 59]. Elle se base sur la distinction d'une coordonnée radiale, l'hyper-rayon donnant une mesure de la proximité des fragments, et d'un ensemble de coordonnées angulaires permettant d'identifier l'arrangement moléculaire, associées à des mouvements bornés. Le domaine de l'hyper-rayon est partitionné en un ensemble de petits secteurs dans lesquels une base d'états de surface associée aux coordonnées angulaires est déterminée variationnellement, et un ensemble de composantes radiales est propagé via les équations couplées par la méthode de propagation de la dérivée logarithmique[60, 61]. Le coût computationnel très important de la diagonalisation répétée dans chaque secteur limite son application aux cas où le nombre de canaux hypersphériques à inclure dans les équations couplées reste modeste, et la méthode ne peut être employée avec les moyens numériques actuels au delà des systèmes comportant 4 atomes.

- Les méthodes de dynamique quantique dépendante du temps, basées sur la propagation de paquets d'onde[62, 63], ont connu un réel essor ces 30 dernières années⁶. La "méthode standard" consiste à représenter le paquet d'onde par une expansion en produits de Hartree, les coefficients du développement de la fonction d'onde dépendant explicitement du temps. L'évolution du système est déduite du calcul de la variation des coefficients de l'expansion, obtenue par l'application du principe variationnel de Dirac-Frenkel. La propagation temporelle d'un paquet d'onde est numériquement plus favorable à l'étude de grands systèmes que la diagonalisation directe. Une fois qu'un paquet d'onde initial correspondant à un état quantique des réactifs a été propagé jusqu'à se décomposer en contributions réactives et non réactives dans tous les canaux accessibles énergétiquement, il est possible de connaître l'ensemble des amplitudes de diffusion reliant l'état initial à ces issues possible pour la réaction. On ne détermine donc qu'une colonne

3. La détermination du spectre des états électroniques et ro-vibrationnels est un champ de recherche en soi, et l'objet du travail exposé dans ce manuscrit est le traitement de la dynamique réactionnelle quantique une fois que ces états stables sont connus.

4. Voir Chapitre 2 et la référence[55].

5. Une présentation détaillée de la méthode peut être trouvée dans la référence[56].

6. La référence [64] et les références vers laquelle elle renvoie offrent une introduction à ces approches.

de la matrice de diffusion à la fois. Les approches par paquets d’ondes sont moins efficaces pour étudier les processus demandant de longs temps de propagation ou impliquant des énergies de collision très faibles pour lesquels le formalisme indépendant du temps est privilégié[65].

La complexité de la dynamique réactionnelle quantique tient d’abord au problème de représentation de la fonction d’onde du système, et ce que ce soit un paquet d’onde dépendant du temps ou une superposition d’états de diffusion stationnaires. Construire cette représentation nécessite de générer une base de fonctions d’ondes. Cette base multidimensionnelle est usuellement générée par produit tensoriel de bases de fonctions primitives dépendant d’un seul ou de peu de degrés de liberté. De ce fait, la taille de la base construite par produit direct augmente exponentiellement avec le nombre de degrés de liberté de la fonction d’onde du système. Ceci limite le domaine d’application des méthodes numériquement exactes aux petits systèmes, rarement plus grands qu’une tétra-atomique.

Il est donc important de développer des méthodes efficaces et capables de prendre en compte de manière précise les effets quantiques primordiaux pour la dynamique réactionnelle. Le développement de telles méthodes, que ce soit par l’optimisation d’approches existantes ou par l’introduction d’approximations, est l’objet d’un effort soutenu de la part de la communauté.

Concernant les méthodes approchées existantes, le caractère localisé du paquet d’onde rend l’approche dépendante du temps propice à des approximations concernant le degré de corrélation des mouvements nucléaires qui entacheraient plus négativement les résultats de l’approche stationnaire[66]. C’est la force de l’approche MCTDH[67, 68, 69, 70, 71] (Multi-Configuration Time-Dependent Hartree) qui emploie un ensemble de fonctions à une particule (SPF) explicitement dépendantes du temps pour construire la représentation du paquet d’onde, déduisant l’évolution des SPF et des coefficients de l’expansion variationnellement. Au prix d’une contrainte sur la forme adoptée par le potentiel, elle permet une importante extension de la complexité des molécules pouvant être traitées, mais souffre du problème fondamental d’augmentation exponentielle du coût calculatoire avec le nombre de degrés de liberté[66]. Le formalisme des intégrales de chemin de Feynman[72, 73] a servi de fondation à des méthodes plus approchées et très efficaces, dont la méthode RPMD[74, 75, 76, 77] (Ring Polymer Molecular Dynamics) exploitant l’équivalence entre la fonction de partition d’un système quantique avec celle d’un ensemble infini d’oscillateurs harmoniques classiques formant des répliques de ce système. Les observables du système quantique peuvent être déduites de celles du système classique à l’aide d’une transformation de Kubo, de telle sorte que la méthode est très puissante pour inclure les effets quantiques aux temps courts, mais la validité du lien entre les observables du système quantique et celles du système classique à travers la transformation n’est pas assurée aux temps longs. L’approche instanton[78, 79, 80] est une autre méthode construite sur les intégrales de chemin capable d’évaluer directement $k(T)$ pour un coût calculatoire très faible tout en incluant une contribution d’effet tunnel le long d’un chemin de réaction optimal à la température considérée. Son estimation de l’effet tunnel par le biais d’un facteur de phase accumulée le long du chemin constitue une généralisation multidimensionnelle de l’approximation WKB⁷, et sujette aux mêmes limitations, notamment quant à la description des phénomènes résonants.

L’objectif de la thèse, inscrit dans le prolongement de ces efforts méthodologiques,

7. Voir appendix A

est le suivant : développer de nouvelles approches de dynamique quantique efficaces pour traiter des systèmes complexes. Pour y parvenir, deux voies ont été suivies. La première consiste à étendre le domaine d'applicabilité d'une méthode exacte par le biais d'une nette optimisation algorithmique. La deuxième voie est l'étude d'un formalisme quantique original, sans référence directe à la fonction d'onde, constituant un fondement théorique rigoureux pour développer plusieurs méthodes de dynamique réactionnelle basées sur la propagation de trajectoires. Plus précisément, on distingue trois axes de recherche dans la présentation des présents travaux :

Le premier axe de recherche est dédié à la première voie de développement, c'est-à-dire l'extension du domaine d'applicabilité d'une méthode de dynamique quantique rigoureuse à l'aide d'une optimisation de représentation. Cette méthode, l'approche de l'opérateur probabilité cumulée de réaction développée par Miller et collaborateurs[81, 82, 83], est présentée au chapitre 2 ainsi que des rappels théoriques généraux. Dans le chapitre 3 l'emploi d'un schéma de Smolyak[84, 85] pour construire une représentation nettement plus compacte des états de diffusion vis à vis du nombre de dimensions du système, comparée à l'approche produit direct, est introduit dans le but de permettre le traitement de systèmes présentant un grand nombre de degrés de liberté via une modélisation par Hamiltonien de chemin de réaction[86] (RPH).

On distingue deux axes de recherche dans la deuxième voie de développement. Ces deuxième et troisième axes de recherche tirent parti d'un changement de représentation pour élaborer de nouvelles méthodes de dynamique réactionnelle. Ils portent sur la reformulation rigoureuse de la dynamique sans référence à la fonction d'onde par le biais de trajectoires quantiques introduite par Poirier[87], et Schiff & Poirier[88].

L'axe 2 concerne le formalisme des trajectoires quantiques indépendant du temps (TIQT), prometteur pour la simulation de la réactivité aux basses températures[89], qui sera présenté au chapitre 4 sous sa forme Hamiltonienne dans un espace des phases étendu. Une méthode numérique qui en est déduite sera appliquée à un processus d'intérêt en astrochimie. Une partie du travail de thèse a été consacrée à l'extension de la méthode numérique au traitement des processus réactifs sujets à l'effet tunnel résonant, et les résultats de ces travaux font l'objet du chapitre 5. Par la suite, notre objectif était de tirer profit de cette incorporation des effets quantiques dynamiques pour traiter des systèmes réactionnels multidimensionnels. La poursuite de cet objectif est présentée dans le chapitre 6. Deux approches ont été suivies : Premièrement, généraliser le formalisme unidimensionnel exact au cas d'une coordonnée curviligne pour évaluer rigoureusement la probabilité de transmission le long d'un chemin de réaction imbriqué dans un espace multidimensionnel. Dans ce cas, la propagation d'une seule trajectoire est suffisante, l'inclusion de l'énergie de point-zéro des modes orthogonaux dans le profil de potentiel permettant de prendre en compte leur influence sur la dynamique. Deuxièmement, développer une méthode inspirée par l'approche QCT en propageant un ensemble de trajectoires hybrides quantique-classique[90] capables de reproduire l'effet tunnel le long de la coordonnée de réaction[91] dans un traitement RPH.

Enfin, le troisième axe de recherche concerne le formalisme des trajectoires quantiques dépendant du temps (TDQT). Sa spécificité est de n'être aucunement restreint à la vision RPH qui donne sa validité au point de vue stationnaire. Capable de traiter les processus explicitement dépendants du temps, il constitue une base propice au développement de méthodes numériques pour traiter les processus non-adiabatiques.

La première partie du chapitre 7 présente l'implémentation de l'approche 1D sous la forme d'un algorithme stable et performant développé durant cette thèse. La seconde

partie de ce chapitre se concentre sur les développements entrepris pour étendre cette méthode TDQT au traitement rigoureux de processus non-adiabatiques en combinaison avec le formalisme de la factorisation exacte[92], reformulant la dynamique non-adiabatique par le biais d'une unique surface d'énergie potentielle dépendant explicitement du temps.

Une conclusion générale à la thèse est donnée dans le chapitre 8.

Chapitre 2

Éléments théoriques de dynamique réactionnelle

2.1 Constante de vitesse de réaction et matrice de diffusion

On rappelle ci-dessous le lien entre matrice de diffusion et constante de vitesse de réaction. Dans la mesure où l'équilibre thermique est satisfait pour le mouvement de translation des réactifs, il est possible d'assumer que les distributions de vitesse des réactifs sont données par la distribution de Maxwell-Boltzmann. On peut alors exprimer la constante de vitesse de réaction d'état à état à partir de la section efficace de réaction $\sigma_{n_r \rightarrow n_p}(E)$ [55] où $E_c = E - E_{n_r}$ est l'énergie de translation du système initial, E est l'énergie totale et E_{n_r} l'énergie interne de BC .

$$k_{n_r \rightarrow n_p}(T) = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{8}{\pi \mu k_B T} \right)^{1/2} \int_0^\infty \sigma_{n_r \rightarrow n_p}(E_c) e^{-E_c/k_B T} E_c dE_c \quad (2.1)$$

Dans cette équation, k_B est la constante de Boltzmann et $\mu = \frac{m_A m_{BC}}{m_A + m_{BC}}$ est la masse réduite du système. Cette section efficace, ayant la dimension d'une aire, donne une mesure de la probabilité d'interaction (ici de réaction) des corps en présence. Son expression en fonction de l'élément de la matrice de diffusion lui correspondant est donnée par :

$$\sigma_{n_r \rightarrow n_p}(E_c) = \frac{\pi}{k^2(E_c)} \sum_J (2J+1) |S_{n_r n_p}^J(E_c)|^2 \quad (2.2)$$

Le vecteur d'onde est défini comme $k(E_c) = \sqrt{2\mu E_c}/\hbar$. Le préfacteur $2J+1$ tient compte de la dégénérescence des états rotationnels. La constante de vitesse de réaction totale est la moyenne statistique des constantes de vitesse de réaction d'état à état,

$$k(T) = \sum_{n_r, n_p} p_{BC}(n_r, T) \times k_{n_r \rightarrow n_p}(T) \quad (2.3)$$

avec $p_{BC}(n_r, T)$ la probabilité de trouver les réactifs dans l'état quantique n_r à la température T . Celle-ci est donnée par la distribution de Boltzmann à l'équilibre thermique interne complet :

$$p_{BC}(n_r, T) = \frac{1}{Q_{BC}(T)} e^{-E_{n_r}/k_B T} \quad (2.4)$$

Y apparaît $Q_{BC}(T)$, la fonction de partition interne de BC :

$$Q_{BC}(T) = \sum_i e^{-E_i/k_B T} \quad (2.5)$$

On précise que E_i agrège les contributions énergétiques rotationnelle, vibrationnelle et électronique. On rappelle que plusieurs états quantiques dans la somme peuvent avoir la même énergie. Ils sont alors dits "dégénérés". Les équations ci-dessus montrent qu'il est suffisant de connaître les éléments de matrice de diffusion dans une fenêtre d'énergie suffisamment grande ainsi que les énergies des états quantiques internes pour pouvoir calculer la constante de vitesse de réaction. Dans la section suivante, on montrera que si la connaissance des vitesses de réaction d'état à état n'est pas souhaitée, il est possible de contourner la détermination explicite de $S_{n_r, n_p}^J(E_c)$.

2.2 De la théorie de l'état de transition à l'opérateur probabilité de réaction

2.2.1 Intérêt de la probabilité cumulée de réaction

Dans la mesure où l'étude d'une réaction se concentrerait sur la détermination de $k(T)$, la connaissance détaillée de l'ensemble des éléments de la matrice de diffusion $S_{n_r, n_p}^J(E_c)$ n'est pas nécessaire. En effet, en combinant les équations (2.1), (2.2) et (2.3), on obtient :

$$k(T) = \frac{1}{h} \frac{V}{Q_{trans}(T) Q_{BC}(T)} \sum_{n_r} \int_0^\infty e^{-E_{n_r}/k_B T} \sum_{n_p} \sum_J (2J+1) |S_{n_r, n_p}^J(E_c)|^2 e^{-E_c/k_B T} dE_c \quad (2.6)$$

où l'on a fait apparaître la fonction de partition translationnelle (par élément de volume V) :

$$\frac{\pi \hbar^2}{2\mu} \frac{1}{k_B T} \left(\frac{8}{\pi \mu k_B T} \right)^{1/2} = \frac{1}{2\pi \hbar} \frac{V}{Q_{trans}(T)} \quad (2.7)$$

En changeant la variable d'intégration pour $E = E_c + E_{n_r}$ l'énergie totale, on peut écrire :

$$k(T) = \frac{1}{h} \frac{V}{Q_{trans} Q_{BC}} \sum_{n_r} \int_{E_{n_r}}^\infty \sum_{n_p} \sum_J (2J+1) |S_{n_r, n_p}^J(E)|^2 e^{-E/k_B T} dE \quad (2.8)$$

La borne inférieure de l'intégrale peut être mise à 0 car $|S_{n_r n_p}^J(E < E_{n_r})|^2 = 0$. La constante de vitesse de réaction peut donc être déterminée en fonction de la somme (pondérée) des modules carrés des éléments de la matrice de diffusion, c'est-à-dire de la probabilité que la réaction ait lieu indépendamment des états quantiques initiaux et finaux. Cette quantité, nommée probabilité cumulée de réaction et de symbole $N(E)$, a pour expression exacte[55] :

$$N(E) = \sum_J (2J + 1) \sum_{n_r} \sum_{n_p} \theta(E - E_{n_r}) |S_{n_r n_p}^J(E)|^2 \quad (2.9)$$

où $\theta(E - E_{n_r})$ est la fonction de Heaviside. La relation entre $N(E)$ et $k(T)$ est :

$$k(T) = \frac{1}{2\pi\hbar Q^r(T)} \int_0^\infty N(E) e^{-E/k_B T} dE \quad (2.10)$$

On a fait apparaître $Q^r(T)$, la fonction de partition moléculaire des réactifs, d'expression :

$$Q^r(T) = (Q_{trans}(T)/V) Q_{BC}(T) = (Q_{trans}(T)/V) \sum_{n_r} e^{-E_{n_r}/k_B T} \quad (2.11)$$

Dans ce cas, calculer séparément les amplitudes de réaction d'état à état présente un sur-coût numérique (en espace mémoire et temps de calcul) indésirable : cela nécessite d'étendre l'étude du système jusqu'à ses régions asymptotiques pour pouvoir déterminer la décomposition des états de diffusion dans les bases d'états quantiques des réactifs et des produits, impliquant l'emploi de grilles étendues et de longs temps de propagation. De plus les besoins en puissance de calcul augmentent fortement avec le nombre d'états à considérer, et ce nombre croît rapidement avec la température. Pour évaluer $k(T)$ en évitant le calcul explicite des éléments de la matrice de diffusion, il existe des approches capables de déterminer directement la probabilité cumulée de réaction $N(E)$. Il est alors possible de concentrer l'étude sur la région d'interaction, et l'effort numérique est plus modeste.

Dès lors qu'une méthode de détermination directe de $N(E)$ est possible, la constante de vitesse de réaction ne nécessite que la connaissance de la fonction de partition des réactifs pour être calculée. Déterminer la probabilité cumulée de réaction représente dans ce type d'approche l'essentiel de l'effort numérique.

L'introduction de la probabilité cumulée de réaction est due à Miller[93] et la notation $N(E)$ est privilégiée pour indication de son interprétation comme un *nombre* effectif d'états réactifs[83]. Elle est un résultat collatéral de la généralisation de la théorie de l'état de transition en une formulation quantique. Dans cette section, la théorie de l'état de transition sera brièvement rappelée, ainsi que les concepts qui menèrent à l'obtention d'une méthode de calcul efficace pour $N(E)$.

2.2.2 Théorie classique de l'état de transition

La théorie de l'état de transition est un outil conceptuel puissant élaboré principalement par Eyring[19] et Evans & Polanyi[20] qui introduit un traitement complètement classique pour déterminer $k(T)$ sans calcul dynamique explicite. Elle concerne les réactions pour lesquelles la surface d'énergie potentielle présente une barrière entre la vallée des réactifs et des produits avec un col admettant un point-selle, c'est-à-dire un maximum local de la surface selon une direction et un minimum local dans toutes les autres. La direction le long de laquelle le point-selle présente un maximum caractérise localement la coordonnée de réaction. Un exemple schématique d'une telle vallée de réaction, sur laquelle le point-selle figure sous la forme d'un point noir, est représenté sur la figure 2.1.

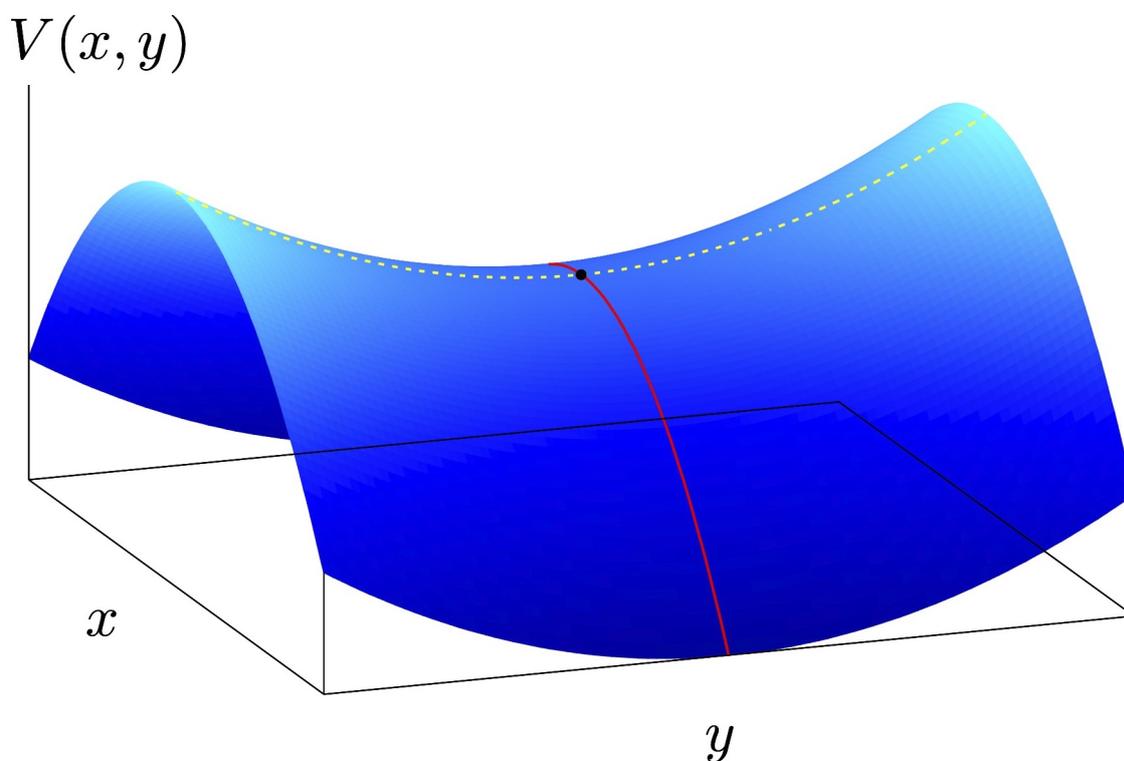


FIGURE 2.1 – Illustration schématique d'une surface d'énergie potentielle à deux dimensions, où x s'identifie à la coordonnée de réaction au voisinage de l'état de transition, et y est un degré de liberté orthogonal. La ligne pointillée jaune suit le col, la ligne pleine rouge indique le chemin d'énergie minimum permettant de passer de la vallée des réactifs à celle des produits, et à l'intersection des deux courbes se situe le point-selle. La géométrie de l'édifice moléculaire au point-selle correspond à celle de l'état de transition, aussi appelé complexe activé. Dans la théorie de l'état de transition, ce point-selle est à la fois un point de passage obligé pour la dynamique, et également un point de non-retour.

La théorie repose sur trois approximations :

1. Le point-selle est une étape de passage obligatoire pour le mouvement du système lors d'une réaction. De plus, le col joue le rôle d'un goulot d'étranglement, et la constante de vitesse de réaction ne dépend des propriétés de la surface d'énergie potentielle qu'en ce point, correspondant à la configuration moléculaire de l'état de transition (aussi appelé complexe activé).

2. Au point-selle, le mouvement de translation le long de la coordonnée de réaction est séparable des autres degrés de liberté (les propriétés géométriques du point-selle entraînent que la séparabilité est exacte quand les modes normaux sont utilisés) et est caractéristique d'une particule libre. C'est un point de non-retour pour le système et si l'état de transition est formé, alors le mouvement le long de la coordonnée de réaction est toujours dirigé vers la vallée des produits. Toute éventuelle retransversée du point-selle dans l'autre sens est ignorée.

3. Le complexe activé est en état d'équilibre thermodynamique avec les réactifs, et le principe de la balance détaillée s'applique.

Ces conditions permettent alors d'exprimer la constante de vitesse de réaction comme

$$k_{TST}(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger(T)}{Q^r(T)} e^{-E_a/k_B T} \quad (2.12)$$

La fonction de partition $Q^\ddagger(T)$ apparaissant au numérateur est celle de l'état de transition en ignorant la coordonnée de réaction. $Q^r(T)$ est la fonction de partition des réactifs (tous les degrés de liberté y sont considérés) et E_a est la différence entre l'énergie de point zéro à la géométrie de l'état de transition et celle des réactifs. Leurs fonctions de partition respectives sont évaluées en prenant leur énergie de point zéro comme référence. La figure 2.2 illustre schématiquement la rationalisation de la réactivité chimique dans la théorie de l'état de transition.

Le résultat est similaire à la loi d'Arrhénius[18],

$$k(T) = A e^{-E_a/RT} \quad (2.13)$$

la différence significative tenant au fait que le facteur pré-exponentiel, appelé facteur de fréquence dans la théorie d'Arrhénius, est constant contrairement à la théorie de l'état de transition où il dépend de la température. L'énergie d'activation E_a joue le rôle d'une énergie-seuil que les réactifs doivent pouvoir mobiliser afin de réaliser la réaction, si bien que la vitesse de celle-ci est déterminée par la proportion de réactifs auxquels les conditions de température procurent suffisamment d'énergie cinétique.

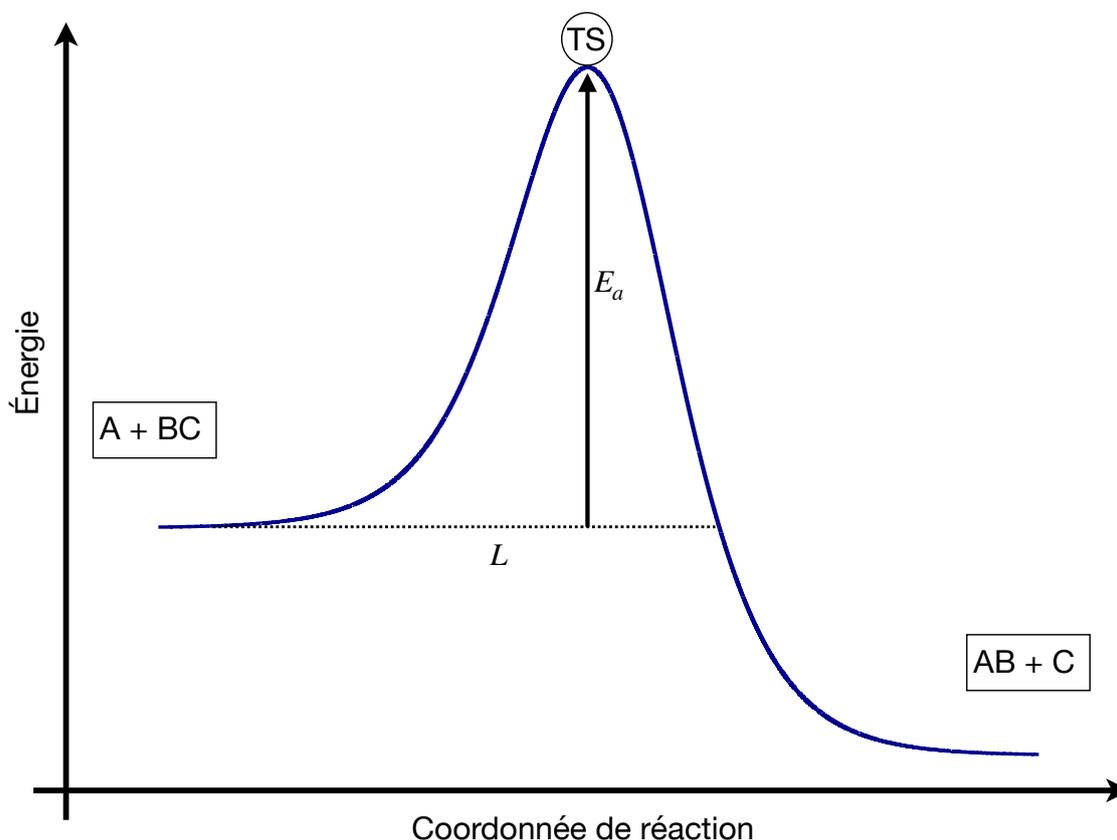


FIGURE 2.2 – Illustration schématique du principe de la théorie de l'état de transition. La courbe bleue représente un profil fictif d'énergie potentielle pour une réaction d'abstraction $AB + C \rightarrow A + BC$ incluant l'énergie électronique et l'énergie de point-zéro vibrationnelle. Ce profil est donné le long du chemin d'énergie minimum joignant les configurations nucléaires des réactifs et des produits, paramétrisé par une coordonnée de réaction. Le profil comporte une barrière de potentiel dont le sommet correspond à la configuration de l'état de transition (TS sur le schéma). Dans la théorie de Eyring la constante de vitesse de réaction se déduit directement de la différence d'énergie entre la configuration de l'état de transition et celle des réactifs, notée E_a . La magnitude de la probabilité de transmission par effet tunnel, non-seulement sensible à la "hauteur" E_a de la barrière mais également à sa "largeur" effective notée L , est totalement ignorée dans le traitement TST.

La simplicité de cette formulation et de l'interprétation de la réactivité chimique qu'elle procure n'a jamais été égalée par aucune autre théorie[94]. Cependant elle n'est pas exempte de nombreux angles morts : La théorie ne s'applique que pour les cas où la surface d'énergie potentielle présente une barrière de réaction comme les réactions d'abstraction. Elle n'est pas applicable aux réactions d'insertion qui procèdent par un puits de potentiel intermédiaire. La présence de multiples point-selles le long du chemin de réaction complique également son usage. L'assomption 2 négligeant toute retraversée, la constante de vitesse est surestimée. L'erreur est d'autant plus importante que la barrière est facile à franchir, et donc augmente avec la température. La formulation variationnelle de la théorie de l'état de transition[95] tend à tirer une estimation optimale de $k(T)$ en remplaçant le point-selle par le point correspondant au goulot d'étranglement dynamique du système. La définition de ce point est plus générale : c'est l'intersection du chemin

d'énergie minimum liant réactifs, point-selle, et produits et d'une surface de séparation au niveau de laquelle le phénomène de retransversion est minimisé. Ce point est déterminé comme le point minimisant $k_{TST}(T)$. La situation est illustrée sur la figure 2.3.

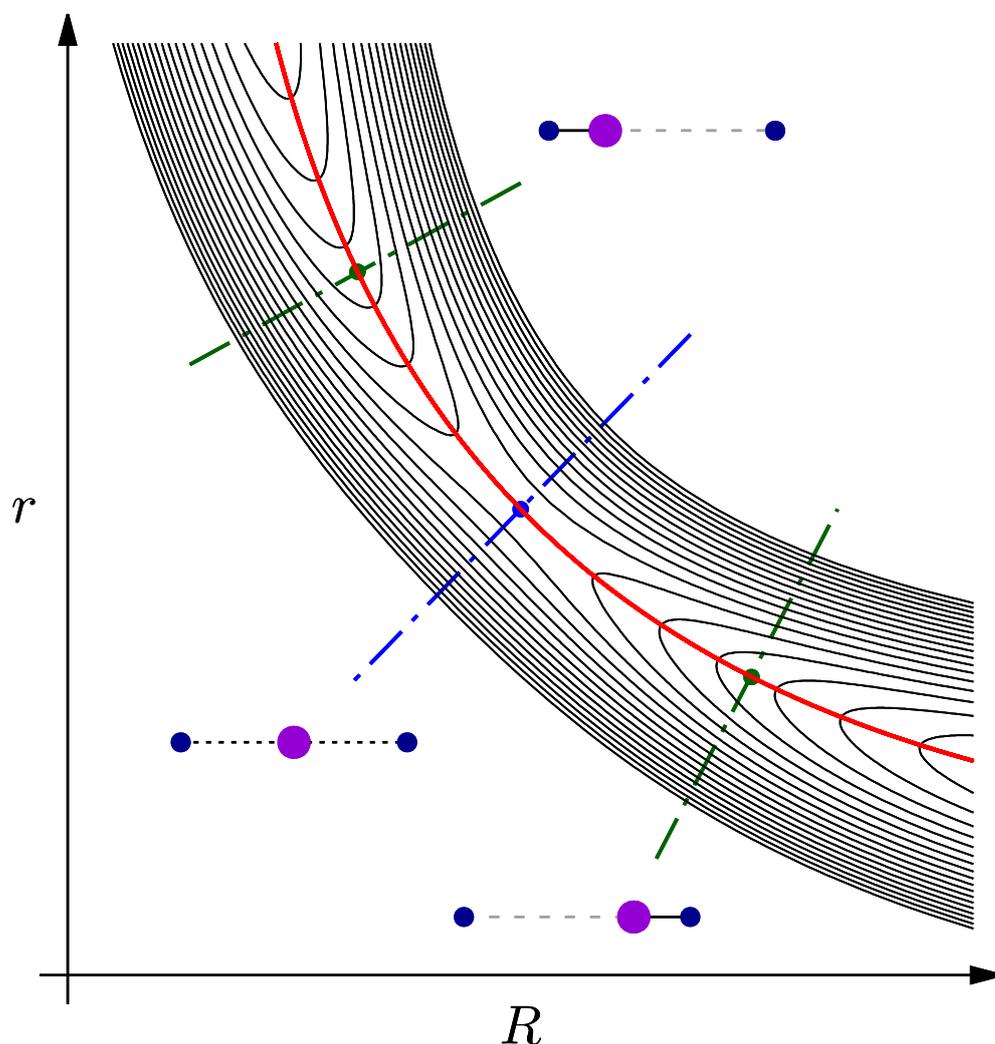


FIGURE 2.3 – Illustration schématique du principe de la TST variationnelle. On représente la PES à deux dimensions décrivant la réaction d'abstraction $AB + A \rightarrow A + BA$ en géométrie colinéaire en fonction de r et R , les deux distances interatomiques. Les courbes noires donnent les iso-niveaux de la PES, et la courbe rouge suit le chemin d'énergie minimum liant réactifs et produits. La configuration de l'état de transition est indiquée par le point bleu au centre du schéma, et la ligne pointillée bleue orthogonale au chemin de réaction au niveau du TS constitue un choix naturel de surface de séparation réactifs-produits. Dans la mesure où une formulation quantique rigoureuse est employée, le choix de cette surface n'influence pas le calcul du flux de probabilité. Dans le cas de la TST, la surface de séparation employée va influencer la prédiction de $k(T)$. Cela se comprend aisément du fait que la retransversion de la surface par le système est négligée. La formulation variationnelle de la TST répète le calcul pour plusieurs surfaces en cherchant à minimiser $k(T)$, deux choix autres que la géométrie du TS étant indiqués en vert sur le schéma. Les géométries moléculaires correspondant aux trois points du chemin indiqués sont également représentées.

Enfin, c'est une théorie purement classique qui ne prend pas en compte le comportement quantique des noyaux. Ainsi, le passage de la barrière de réaction par effet tunnel est négligé, ce qui entraîne un écart de la prédiction de $k(T)$ à la valeur exacte de plusieurs ordres de grandeur à basse énergie. L'extension semi-classique de la théorie, développée par Truhlar et collaborateurs[96] incorpore un facteur de correction WKB¹ pour prendre partiellement en compte l'effet tunnel, mais la constante de vitesse de réaction reste sous-estimée[100]. Enfin, le chemin de réaction privilégié par le système sous l'effet tunnel peut tout à fait éviter de passer par l'état de transition, et l'assomption de séparabilité des degrés de liberté ne tient plus. La question du choix de ce chemin a mené à l'émergence de plusieurs prescriptions remplaçant le simple usage du chemin d'énergie minimum[101]. Dans l'approche "Small Curvature Tunneling" (SCT)[102] un chemin effectif plus court le long duquel la barrière de réaction est plus haute et moins large mène à une magnification du passage par effet tunnel. En comparaison, le chemin d'énergie minimum est parfois désigné sous l'appellation "ZCT" (Zero Curvature Tunneling). La référence à la courbure du chemin de réaction tient à la méthode pratique du calcul qui détermine une masse effective le long du chemin d'énergie minimum dépendante de sa courbure, si bien que la longueur effective du chemin de réaction est raccourcie. Dans l'approche Large Curvature Tunneling (LCT)[103], on emploie des chemins divergeant nettement du chemin d'énergie minimum au niveau de son coude par des lignes droites passant des régions de fort potentiel. Il est également possible de recourir à l'ensemble combiné de ces prescriptions[104]. Leur origine *ad hoc* implique néanmoins qu'il n'est pas aisé d'estimer leur précision ou leurs limites.

Pour pallier au problème posé par la non-séparabilité des degrés de liberté au coeur de la région d'interaction, Miller a développé un analogue quantique à la théorie de l'état de transition[93]. Ces travaux ont amené à l'élaboration de méthodes nouvelles pour déterminer la constante de vitesse de réaction qui constituent le sujet du paragraphe suivant.

2.2.3 Reformulation quantique

La formulation quantique de l'état de transition doit transposer dans le formalisme quantique les principales idées évoquées dans le paragraphe précédent. Le point de départ est une formulation rigoureuse du lien entre le flux de densité de probabilité à travers une surface séparant réactifs et produits, les approximations de la théorie de l'état de transition étant ré-introduites dans un second temps. En considérant le flux de densité de probabilité à travers la surface de séparation pour caractériser la réactivité, Miller[105] a montré que la constante de vitesse de réaction peut s'exprimer comme

$$k(T) = \frac{1}{Q^r(T)} \text{Tr} \left[e^{-\hat{H}/k_B T} \hat{F} \hat{\mathcal{P}} \right] \quad (2.14)$$

La trace dénote la moyenne au sens de Boltzmann de l'opérateur flux réactif $\hat{F} \hat{\mathcal{P}}$, où le projecteur $\hat{\mathcal{P}}$ est tel que seuls les états réactifs sont conservés.

$$\hat{\mathcal{P}} = \lim_{t \rightarrow \infty} e^{i\hat{H}t/\hbar} h(\hat{P}) e^{-i\hat{H}t/\hbar} \quad (2.15)$$

1. Le facteur de correction d'effet tunnel dans l'approximation Wentzel[97]-Kramers[98]-Brillouin[99] fait l'objet de l'appendix A.

La fonction de Heaviside $h(\hat{P})$ vaut 1 si l'application de l'opérateur moment de translation \hat{P} met en évidence un moment dirigé vers la vallée des produits, et elle est nulle dans le cas contraire. Les états sont donc filtrés comme suit : après une propagation dans le futur asymptotique par action de la première exponentielle, ceux dont la vitesse asymptotique est dirigée des produits vers les réactifs sont éliminés par $h(\hat{P})$, avant que les états conservés ne soient propagés en sens inverse.

La surface de séparation d'équation $f(\mathbf{q}) = 0$, où $\mathbf{q} = \{q_i\}_{i=1}^d$ est l'ensemble des coordonnées nucléaires, entre évidemment dans la définition de l'opérateur de flux :

$$\hat{F} = \delta[f(\mathbf{q})] \frac{\partial f}{\partial \mathbf{q}} \cdot \mathbf{v} \quad (2.16)$$

avec $\delta(x) = 0$ si $x \neq 0$, et $\delta(0) = 1$. Néanmoins, la conservation du flux dans l'approche indépendante du temps entraîne que le choix de la surface ne doit pas changer le résultat.

Cette formulation est exacte. L'introduction d'une approximation reprenant l'esprit de celle de l'état de transition consiste à assouplir la condition (2.15) et la remplacer par un projecteur approché : tout état ayant un projeté du moment cinétique sur la normale à la surface positif est réactif.

$$h(\hat{P}) \longrightarrow h(p_s) \quad (2.17)$$

Dans l'équation ci-dessus, p_s est le moment cinétique au niveau de la surface séparatrice associé à la coordonnée s de mouvement perpendiculaire à cette surface. Dès lors, la question du choix de la surface redevient une question centrale, comme exposé plus haut. De plus, l'introduction de cette forme approximée induit la perte de la commutativité du projecteur et de l'Hamiltonien. Comme noté par Truhlar[106] l'intégration de ce flux net unidirectionnel à travers la surface de séparation est de façon inhérente un concept classique, ce qui mène mécaniquement à l'apparition d'opérateurs non-commutatifs. Les travaux dans cette voie ont été poursuivis par le développement d'approches semi-classiques[93, 107, 108], mais comme le remarquent Miller[109], et Pechukas[110], du temps que l'on cesse de se reposer sur l'assomption de séparabilité au niveau du TS, la théorie résultante repose d'une manière ou d'une autre sur le besoin de résoudre l'équation de Schrödinger multidimensionnelle pour donner une prédiction de $k(T)$. Dès lors, on se retrouve avec une nouvelle manière de résoudre le problème dynamique, et l'on est passé d'une *théorie* donnant un résultat approché par une approche statique à une *reformulation exacte* du problème de dynamique quantique réactionnelle.

Néanmoins, deux reformulations du problème découvertes par le biais de cette recherche ont donné naissance à des approches efficaces pour déterminer la constante de vitesse de réaction sans devoir déterminer l'ensemble des éléments de la matrice \underline{S} .

La première tient en l'expression de la constante de vitesse de réaction comme l'intégrale de la fonction d'autocorrélation du flux[111] :

$$k(T) = \int_0^\infty C_F(t) dt \quad (2.18)$$

$$\text{où } C_F(t) = \text{Tr} \left[\hat{F} e^{i\hat{H}t_c/\hbar} \hat{F} e^{-i\hat{H}t/\hbar} \right] \quad (2.19)$$

avec $t_c = t - i\frac{\hbar}{2k_B T}$ et \hat{F} l'opérateur de flux symétrisé

$$\hat{F} = \frac{1}{2} \left[\delta[f(\mathbf{q})] \frac{\partial f}{\partial \mathbf{q}} \cdot \mathbf{v} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{q}} \cdot \mathbf{v} \delta[f(\mathbf{q})] \right] \quad (2.20)$$

Dans la pratique, l'équation intégrale (2.18) converge suffisamment vite pour être utilisable numériquement. Les approches pour calculer $C_F(t)$ développées incluent la propagation de paquets d'ondes[112, 113], les approches par intégrales de chemin[114, 115, 116], et par décomposition sur une base[117, 118].

Nous emploierons la deuxième formulation, qui donne la probabilité cumulée de réaction comme la trace d'un opérateur. Cet opérateur, noté $\hat{P}(E)$, est introduit dans le paragraphe suivant.

2.2.4 Opérateur probabilité cumulée de réaction et opérateur de Green

L'expression reliant $N(E)$ à la fonction de corrélation du flux introduite par Miller & collaborateurs[111] est :

$$N(E) = \frac{1}{2} (2\pi\hbar)^2 \text{Tr} \left[\hat{F} \delta(E - \hat{H}) \hat{F} \delta(E - \hat{H}) \right] \quad (2.21)$$

On y voit apparaître l'opérateur de densité microcanonique $\delta(E - \hat{H})$ qui est exprimé à partir de la fonction de Green pour une onde sortante.

$$\delta(E - \hat{H}) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \{ \hat{G}^\dagger(E) \} \quad (2.22)$$

La fonction de Green est donnée sous la forme limite

$$\hat{G}^\dagger(E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E + i\epsilon - \hat{H}} \quad (2.23)$$

dont l'utilité pratique est moindre. Fort heureusement, Seideman & Miller ont montré[81] que le terme complexe $i\epsilon$ dont la limite tend vers 0 pouvait être remplacé par un terme potentiel devant s'annuler dans la région d'interaction. De cette manière, la référence à la limite n'apparaît plus. Deux potentiels imaginaires sont alors disposés respectivement dans la vallée des réactifs ($\Gamma_R(\mathbf{q})$) et des produits ($\Gamma_P(\mathbf{q})$).

$$\hat{G}^\dagger(E) = \frac{1}{E + i\hat{\Gamma} - \hat{H}} \quad (2.24)$$

$$\hat{\Gamma} = \Gamma_R(\mathbf{q}) + \Gamma_P(\mathbf{q}) \quad (2.25)$$

Manthe & Miller[83] ont par la suite montré que l'expression de $N(E)$ en fonction de la fonction de corrélation pouvait être mise sous une forme symétrisée

$$N(E) = 4 \text{Tr} \left[\hat{\Gamma}_R^{1/2} \hat{G}^\dagger(E) \hat{\Gamma}_P \hat{G}(E) \hat{\Gamma}_R^{1/2} \right] \quad (2.26)$$

d'où émerge un opérateur défini positif $\hat{P}(E) = 4\hat{A}^\dagger\hat{A}$ avec $\hat{A} = \hat{\Gamma}_P^{1/2}\hat{G}(E)\hat{\Gamma}_R^{1/2}$.

Cet opérateur est l'opérateur probabilité de réaction. Ses valeurs propres $p_k(E)$ sont toutes comprises entre 0 et 1, et interprétées dans un langage proche de la TST comme des probabilités de réaction propres associées aux états propres d'un complexe activé. Du fait de la trace, déterminer la somme $\sum_k p_k(E)$ permet de déterminer la CRP. C'est un opérateur de rang faible, avec une modeste proportion de valeurs propres non-négligeables, ce qui se prête bien à son utilisation pratique.

Manthe & Ellerbrock[119] ont montré que les p_k apparaissent dans la décomposition en valeurs singulières de la matrice de diffusion,

$$S_{n_r n_p}(E) = \sum_k U_{n_r k}(E) \sqrt{p_k(E)} V_{n_p k}^*(E) \quad (2.27)$$

et s'identifient aux probabilités de réaction associées aux canaux de réaction naturels, caractérisés par un chemin de réaction précis à travers l'état de transition. Dans l'équation ci-dessus, les matrices rectangulaires \mathbf{U} et \mathbf{V} satisfont les propriétés suivantes :

$$\sum_{n_r} U_{n_r k}(E) U_{n_r j}(E)^* = \delta_{kj} \quad (2.28)$$

$$\sum_{n_p} V_{n_p k}(E) V_{n_p j}(E)^* = \delta_{kj} \quad (2.29)$$

Elles sont chacune solutions d'un problème aux valeurs propres,

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{n'_r} P_{n_r n'_r}^{(i)}(E) U_{n'_r k}(E) = p_k(E) \cdot U_{n_r k}(E) \\ P_{n_r n'_r}^{(i)}(E) = \sum_{n_p} S_{n_r n_p}(E)^* S_{n'_r n_p} \end{array} \right. \quad (2.30)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{n'_p} P_{n_r n'_p}^{(f)}(E) V_{n'_p k}(E) = p_k(E) \cdot V_{n_p k}(E) \\ P_{n_p n'_p}^{(f)}(E) = \sum_{n_r} S_{n_r n_p}(E)^* S_{n_r n'_p} \end{array} \right. \quad (2.31)$$

Seideman & Miller[81, 82] ont introduit une approche efficace pour déterminer $N(E)$ par la résolution du problème aux valeurs propres pour l'opérateur probabilité de réaction. Elle est exposée au paragraphe suivant.

2.3 Formalisme ABC-DVR

La solution pratique du problème comporte trois points clés : la représentation des opérateurs impliqués à l'aide de bases, le rôle des potentiels absorbants dans l'expression

de la fonction de Green et l'efficacité computationnelle de l'approche, et la résolution du problème aux valeurs propres proprement dit.

En premier lieu, les bases de représentation FBR et DVR seront introduites. Le choix des potentiels absorbants et leur impact sur la précision du résultat ainsi que le coût calculatoire engendré est le sujet du paragraphe suivant. Enfin, le principe de la méthode de Lanczos pour la résolution itérative d'un problème aux valeurs propres sera brièvement rappelé.

2.3.1 Représentations en base finie (FBR) et grille (DVR)

La définition la plus directe qu'on peut donner à un opérateur est son action sur un ensemble de fonctions de bases. Pour peu que la base de fonctions employée soit complète, l'opérateur \hat{O} est totalement défini par la connaissance simultanée de la base de fonctions $|\psi_n\rangle$ et son évolution sous l'action de \hat{O} , convenablement arrangée sous forme matricielle $O_{ij} = \langle\psi_i|\hat{O}|\psi_j\rangle$. C'est en pratique que les problèmes apparaissent, car on est forcé de renoncer à la complétude de la base $|\psi_n\rangle$ pour ne garder qu'une portion finie, tronquée, pour pouvoir la stocker en mémoire. Cette base incomplète est appelée base finie et définit la représentation du même nom, qu'on abrégera en FBR (Finite basis Representation). Devant la troncature, toutes les bases ne sont pas égales. La représentation des opérateurs devient un problème d'optimisation. On doit tendre à satisfaire les contraintes ordinairement antagoniques de précision et de faible coût numérique par le choix de la base la plus adaptée, et disposer de critères pour anticiper le niveau auquel réaliser la troncature. Une difficulté supplémentaire tient au fait que l'on cherche souvent une représentation optimisée pour plusieurs opérateurs de nature différente simultanément. Les opérateurs différentiels, comme l'opérateur énergie cinétique, se prêtent à une représentation simple dans une base de fonctions régulières. Les opérateurs se réduisant à la multiplication par une fonction des coordonnées, comme l'énergie potentielle, sont aux contraire plus efficacement représentés sur une grille. Une base DVR pour "Discrete Variable Representation" est une base de fonctions $|\phi_i\rangle$ associée à une telle grille, prenant une valeur non nulle au point x_i , et nulle à tous les autres. Cette valeur non nulle est donnée par le poids w_i associé à la fonction. L'introduction de bases DVR pour la dynamique réactionnelle est due à Lill, Hamilton, Parker & Light[120, 121]. La théorie sous-jacente définit la base DVR (x_i, w_i) comme le résultat d'une transformation unitaire appliquée à une base FBR de manière à obtenir une représentation diagonale des opérateurs multiplicatifs. Cette transformation unitaire donne les poids w_j et positions x_j comme une quadrature de Gauss pour calculer les éléments de matrice $\langle\psi_i|\hat{V}|\psi_j\rangle$. De cette manière, aucune intégrale n'a à être évaluée explicitement. Calculer les éléments de matrice du potentiel sans évaluer d'intégrales fut d'ailleurs le premier usage de la DVR comme proposé par Harris, Engerholm et Gwinn en 1965[122]. Il est possible d'utiliser une base FBR, une base DVR, ou les deux en faisant usage de la transformation unitaire. Il a été remarqué en pratique[123, 124] que même si la représentation de l'opérateur énergie cinétique n'était pas optimale dans la DVR, la construction d'une base DVR multidimensionnelle par produit tensoriel de bases primitives unidimensionnelles (ou de petite dimension) donne à la représentation matricielle de \hat{T} une structure creuse. En les manipulant par des méthodes spécifiques, les opérations sur matrices creuses induisent un coût numérique en fonction de leur taille bien moindre que les matrices pleines.

Si la troncature de la FBR peut se faire sur des critères énergétiques, en lien avec le spectre du système simple dont les fonctions FBR sont solutions, la base DVR est

nécessairement tronquée spatialement. Un critère pertinent et dans l'esprit de la troncature FBR consiste à ne conserver que les éléments de base DVR associés à des points accessibles au système à l'énergie considérée, au vu de la topologie de la surface d'énergie potentielle. Cette possibilité de tronquer la grille pour ne conserver qu'une zone réduite au coeur de la région d'interaction est cruciale. Bien que l'on ait renoncé dans cette approche à ne considérer que la géométrie du TS *stricto sensu* pour déterminer $N(E)$, nous renouons dans un sens plus large avec les assumptions de la TST, notamment la prévalence de la région d'interaction au voisinage du complexe activé sur la dynamique, et en s'encombrant le moins possible d'une description des états asymptotiques.

Néanmoins, il est nécessaire d'imposer des conditions aux bord physiques au système. Sans quoi, la fonction d'onde sera réfléchiée quand elle atteindra les bordures de la grille situées à l'interface de la région d'interaction et des régions asymptotiques correspondant aux réactifs et aux produits. C'est l'un des rôles joué par les potentiels imaginaires exposé en section suivante.

2.3.2 Optimisation des potentiels absorbants

On a déjà évoqué les deux rôles que jouent les potentiels absorbants $i\Gamma_{R,P}$: donner une formulation utilisable de la fonction de Green, et absorber la fonction d'onde hors de la région d'interaction de manière à empêcher sa réflexion non-physique sur les bords de la grille. Le choix de la forme et des paramètres des potentiels absorbants n'est cependant pas immédiat. De nouveau, un outil computationnel se trouve porteur de missions contradictoires : plus les potentiels absorbants sont de magnitude importante, plus la bande nécessaire à l'absorption de la fonction d'onde sera réduite, ce qui permettra de diminuer la taille de la grille et donc d'augmenter l'efficacité de la méthode. Cependant, le potentiel doit être nul ou très faible dans la région d'interaction pour ne pas affecter la dynamique. Il va donc progressivement passer d'une valeur nulle dans l'intérieur de la grille à une magnitude suffisante en bordure. Si les potentiels absorbants varient brutalement, ils induiront des réflexions non-physiques qui entacheront la qualité des résultats. Le choix de la forme fonctionnelle et des paramètres pour les potentiels absorbants soulève des problèmes pratiques, car il n'y a pas de manière systématique de connaître l'erreur commise en utilisant un certain jeu de paramètres. Des analyses semi-classiques pour des potentiels absorbants simples (monomiaux) permettent de rationaliser le choix des paramètres[81, 125], mais cela ne garantit en rien que ces potentiels soient les plus adaptés à traiter le problème. On est contraint de tester la convergence du calcul non-seulement en fonction de la troncature de la représentation, mais aussi en faisant varier les paramètres des potentiels absorbants jusqu'à identifier un régime où la CRP est stable vis à vis de leur variation. De plus, il peut s'avérer difficile en pratique d'obtenir un jeu de paramètres pour les potentiels absorbants qui soit satisfaisant pour toute la gamme d'énergies considérées. En effet, plus l'énergie de collision est basse, plus la longueur d'onde de De Broglie associée à la coordonnée de réaction sera grande. Plus la longueur d'onde s'étend, plus les potentiels absorbants doivent varier lentement sur une grande étendue spatiale, et plus la taille de la bande d'absorption croît. À basse énergie, la bande d'absorption devient si grande que l'efficacité de l'approche en est entachée.

L'introduction par Manolopoulos[126] de potentiels absorbants sans transmission a permis une réelle avancée concernant le premier problème : Le potentiel introduit ne dépend que d'un seul paramètre, contrairement aux formes précédentes pour lesquelles la magnitude et l'étendue du potentiel étaient deux paramètres indépendants, et seule la

présence de réflexion non-physique doit être minimisée par optimisation.

Le potentiel a la forme suivante[127] :

$$\epsilon_{r,p}(x) = \epsilon_{r,p}^0 \left(\frac{4}{(\Lambda_{r,p}(x) + c)^2} + \frac{4}{(\Lambda_{r,p}(x) - c)^2} - \frac{8}{c^2} \right) \quad (2.32)$$

avec $c = 2.62206$ et

$$\Lambda_p(x) = \begin{cases} \frac{x - x_p}{W_p}, & x > x_p \\ 0, & x < x_p \end{cases} \quad (2.33)$$

$$\Lambda_r(x) = \begin{cases} -\frac{x - x_r}{W_r}, & x < x_r \\ 0, & x > x_r \end{cases}$$

Dans l'équation (2.33), x désigne la coordonnée le long de laquelle les potentiels absorbants sont introduits. Les positions marquant le début des bandes d'absorption du côté des réactifs et des produits sont notées $x_{r,p}$. La largeur des bandes est donnée par $c \times W_{r,p}$. C'est la présence de singularités au bord des bandes d'absorption qui permet au potentiel d'éviter toute transmission de la fonction d'onde, car le potentiel y est en un sens infiniment absorbant.

La magnitude du potentiel $\epsilon_{r,p}^0$ et le paramètre de largeur $W_{r,p}$ ne sont pas indépendants. La magnitude est choisie égale à l'énergie de collision minimale considérée

$$\epsilon_{r,p}^0 = E_{min} \quad (2.34)$$

et le paramètre de largeur est alors donné par la longueur d'onde associée

$$W_{r,p} = \frac{2\pi}{K_{r,p}(E_{min})}, \quad K_{r,p}(E) = \sqrt{2\mu(E - V_{r,p})} \quad (2.35)$$

Les valeurs asymptotiques du potentiel du côté des réactifs, produits est notée $V_{r,p}$. La prescription pour le choix de la largeur de bande met en revanche bien en évidence la persistance du problème des basses énergies.

Le potentiel absorbant est représenté sur la figure 2.4 avec une barrière de potentiel d'Eckart,

$$V(x) = \frac{1}{\cosh(2x)^2} \quad (2.36)$$

et pour une masse $m = 1060$ unités atomiques. Concernant le potentiel absorbant, les paramètres employés sont $E_{min} = 0.01$ a.u. et $x_p = -x_r = 3$ unités atomiques.

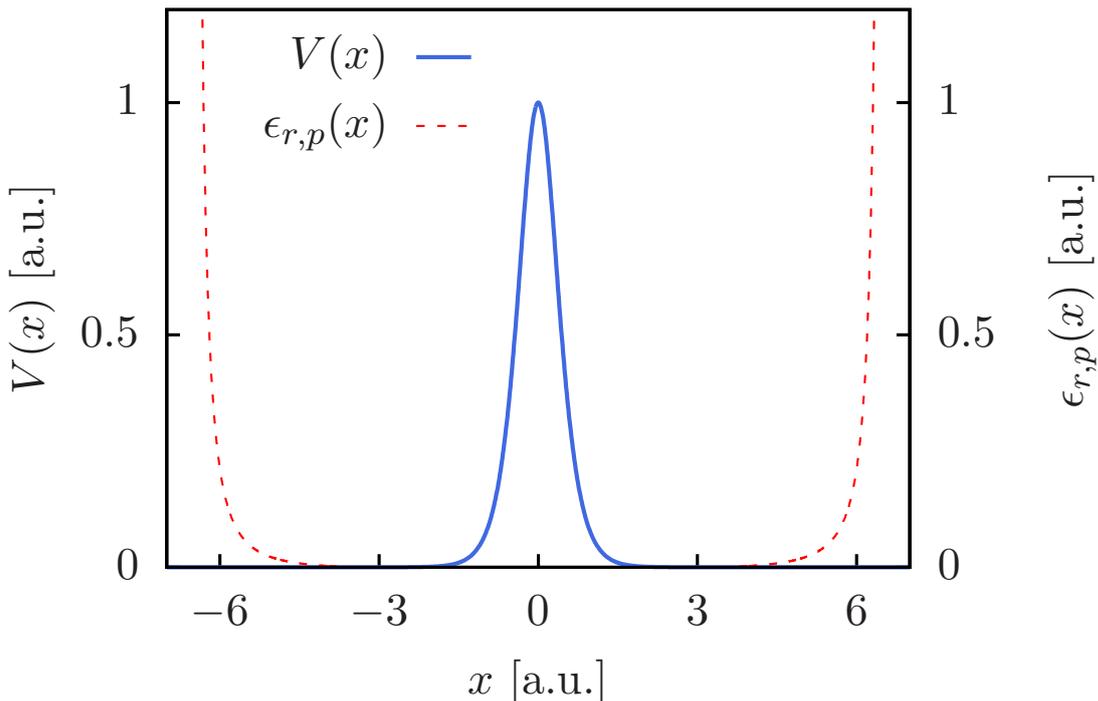


FIGURE 2.4 – Illustration de l’allure du potentiel absorbant de Manolopoulos appliqué à la diffusion à travers une barrière d’Eckart.

2.3.3 Méthode de Lanczos pour le calcul itératif de la CRP

Le calcul explicite de la trace de $\hat{P}(E)$ représente un coût numérique trop important en pratique. On ne peut pas se reposer sur les méthodes de diagonalisation directe en dehors des systèmes les plus simples, car leur coût calculatoire deviendra prohibitif à mesure que la taille de la grille augmentera, notamment pour des systèmes à grand nombre de degrés de liberté. Il est plus avantageux de déterminer $N(E)$ comme la somme des $p_k(E)$ non négligeables. Pour prendre avantage du fait que seule une petite proportion des $p_k(E)$ contribue réellement à la réactivité, l’usage de méthodes itératives pour la résolution du problème aux valeurs propres est supérieure².

La méthode de Lanczos[128, 129] est une méthode de détermination d’un sous-ensemble extrémal des valeurs propres d’une matrice carrée symétrique basée sur la génération itérative d’un espace de Krylov $\mathcal{K}(\hat{P}, \mathbf{v}, n)$ par l’application successive de l’opérateur étudié \hat{P} sur un vecteur de base initial aléatoire \mathbf{v} . Les espaces de Krylov sont emboîtés, l’espace de taille n contenant $\{\mathbf{v}, \hat{P}\mathbf{v}, \dots, \hat{P}^{n-1}\mathbf{v}\}$, et il est possible d’estimer une partie du spectre de l’opérateur \hat{P} à partir des espaces de Krylov associés.

À chaque itération un nouveau vecteur $\hat{P}^{i-1}\mathbf{v}$ est généré puis rendu orthogonal aux vecteurs précédents. C’est une étape dont le raffinement est crucial pour la stabilité de l’algorithme car le travail en précision finie peut induire une perte de l’orthogonalité des vecteurs de base, cette perte d’orthogonalité entraînant un ensemble de problèmes numériques réhibitoires. Ensuite, une factorisation d’Arnoldi est opérée sur la matrice \mathbf{V} ayant pour colonne les vecteurs de Krylov, réécrite comme le produit d’une matrice orthogonale \mathbf{Q} et d’une matrice tridiagonale \mathbf{R} .

2. Si une réduction importante de la taille des matrices n’est pas achevée par d’autres moyens.

$$\underline{V} = \underline{Q} \cdot \underline{R} \quad (2.37)$$

L'algorithme QR [130, 131] est ensuite appliqué à la factorisation d'Arnoldi pour déterminer ses valeurs propres. Celles-ci donnent une approximation d'un sous-ensemble de valeurs propres de \hat{P} .

Aucune inversion explicite n'est nécessaire, ni de représentation explicite de l'opérateur en mémoire, il faut seulement pouvoir calculer son application sur un vecteur. C'est particulièrement avantageux pour les matrices creuses, les opérations de multiplication matrice vecteur ayant un coût évoluant plus favorablement avec la taille de la base. À mesure des itérations, le nombre et la précision des valeurs propres estimées augmente, si bien que pour un opérateur de faible rang cette approche permet d'obtenir des valeurs de propres convergées pour un petit nombre d'itérations. La méthode est donc bien adaptée pour la détermination de $N(E)$

Il faut cependant bien noter que si le nombre de $p_k(E)$ à considérer est très inférieur à la taille des représentations matricielles pour les opérateurs, ce nombre augmentera avec E . Si le nombre de valeurs propres à estimer augmente, stocker un espace de Krylov de plus en plus grand et s'assurer de l'orthogonalité des nouveaux vecteurs générés est de plus en plus coûteux. Le coût de l'algorithme QR augmentera de même et il n'est pas possible de savoir à l'avance combien de vecteurs de Krylov seront nécessaires à estimer les valeurs propres d'intérêt.

Une méthode efficace pour pallier à ces problèmes est d'effectuer un redémarrage du schéma de Lanczos[132] en remplaçant le vecteur initial choisi aléatoirement par un vecteur plus optimal, incorporant l'information sur les valeurs propres accumulée par l'algorithme. Il est très avantageux numériquement de recourir à un schéma de redémarrage implicite[133, 134] : Soit k le nombre de valeurs propres à calculer et p tel que $m = k + p$ donne la taille maximale de l'espace de Krylov à générer, après chaque génération d'un espace de taille m l'algorithme contracte l'information sur le problème aux valeurs propres qui y est contenue dans k nouveaux vecteurs de Krylov initiaux. Les m vecteurs constituent le point de départ d'une nouvelle construction d'un espace de Krylov de taille k , après quoi le processus est répété si la convergence n'a pas été atteinte. Ainsi, le coût numérique de l'algorithme est maîtrisé. Un algorithme de Lanczos avec redémarrage implicite est disponible dans la librairie ARPACK[135]. Nous en ferons usage au chapitre suivant.

2.4 Traitements en dimensionalité réduite

Dans cette section, on rappelle deux approximations permettant de calculer $k(T)$ à partir de valeurs de $N(E)$ déterminées par le traitement explicite d'un sous-ensemble des degrés de liberté nucléaires seulement. Elles reposent sur deux idées communes avec la théorie de l'état de transition : la prépondérance des propriétés de l'état de transition sur la dynamique, et la séparabilité des degrés de liberté au niveau du TS entre un groupe dynamiquement passif et un sous-ensemble actif. La première est l'approximation de 'J-shifting' qui permet d'obtenir la probabilité cumulée de réaction sommée sur toutes les valeurs de moment angulaire total J à partir de la probabilité partiellement cumulée pour les canaux de réaction à $J = 0$ uniquement. La deuxième approximation dite 'Energy shifting' permet d'incorporer à posteriori la quantification des degrés de liberté vibrationnels qui n'ont pas été traités explicitement dans la dynamique.

2.4.1 Approximation de J-shifting

L'usage de la formule (2.10) nécessite de déterminer $N(E)$ en sommant les contributions de tous les canaux ro-vibrationnels accessibles dans la gamme d'énergie considérée. Le nombre de valeurs de J correspondant à des canaux ouverts augmente drastiquement avec l'énergie du système[136], et tous ces états ro-vibrationnels sont couplés.

En pratique il est possible de calculer la probabilité de réaction cumulée sur les états ro-vibrationnels à $J = 0$ uniquement, et de calculer $k(T)$ par l'approximation de J-shifting[137] :

Comme le moment angulaire total est un bon nombre quantique, on peut écrire la CRP comme une somme de contributions à J fixé.

$$N(E) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) N_J(E) \quad (2.38)$$

En négligeant le terme de couplage de Coriolis (contribution à l'énergie cinétique) dans l'Hamiltonien, la projection de \mathbf{J} sur l'axe \mathbf{z} (référentiel moléculaire ou "body-fixed") que nous noterons K est un bon nombre quantique. On peut donc l'utiliser pour étiqueter les contributions à $N_J(E)$ comme :

$$N_J(E) \approx \sum_{K=-J}^J N_{JK}(E) \quad (2.39)$$

En supposant qu'il existe un état de transition dont les propriétés déterminent entièrement la dynamique, et au niveau duquel la séparabilité des degrés de liberté rotationnels vis à vis de la coordonnée de réaction induit que l'énergie rotationnelle de la molécule E_{JK}^\dagger n'est pas mobilisable pour influencer la réactivité, alors on peut supposer que la réactivité à $J > 0$ est approximativement semblable à celle pour $J = 0$ avec une énergie effective de réaction diminuée $E - E_{JK}^\dagger$.

$$N_{JK}(E) \approx N_{J=0}(E - E_{JK}^\dagger) \quad (2.40)$$

En insérant cette relation dans la moyenne de $N(E)$ au sens de Boltzmann, on obtient :

$$\begin{aligned} \int_0^\infty N(E) e^{-E/k_B T} dE &\approx \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \sum_{K=-J}^J \exp(-E_{JK}^\dagger/k_B T) \int_0^\infty e^{-E/k_B T} N_{J=0}(E) dE \\ &\approx Q_{rot}^\dagger(T) \int_0^\infty e^{-E/k_B T} N_{J=0}(E) dE \end{aligned} \quad (2.41)$$

Dans la formule ci-dessus, $Q_{rot}^\dagger(T)$ est la fonction de partition rotationnelle de l'état de transition. On en tire une expression pour $k(T)$ dans l'approximation de J-shifting :

$$k_{JS}(T) = \frac{Q_{rot}^\dagger(T)}{Q^r(T)} \int_0^\infty N_{J=0}(E) e^{-E/k_B T} dE \quad (2.42)$$

2.4.2 Approximation Energy shifting

En parallèle de la séparation de la rotation et des vibrations, il est possible d'exploiter le même principe pour calculer $k(T)$ à partir d'un calcul de $N_{J=0}(E)$ où une partie des degrés de liberté vibrationnels n'ont pas été incorporés dans le calcul dynamique. On invoque à nouveau la séparabilité au TS pour exprimer l'impact des modes de vibration spectateurs comme une diminution effective de l'énergie de réaction :

$$N(E) \approx \sum_{\mathbf{v}} N_{RD}(E - E_{\mathbf{v}}^{\dagger}) \quad (2.43)$$

où \mathbf{v} est l'ensemble des nombres quantiques vibrationnels associés aux modes spectateurs à la géométrie de l'état de transition, et où la somme porte sur toutes les combinaisons de ces nombres quantiques telles que l'énergie vibrationnelle $E_{\mathbf{v}}^{\dagger}$ soit inférieure à E . L'expression de l'énergie vibrationnelle en fonction des \mathbf{v} est donnée dans l'approximation du rotateur rigide comme celle d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques découplés :

$$E_{\mathbf{v}} = \sum_{i=1}^m \hbar\omega_i(v_i + \frac{1}{2}) \quad (2.44)$$

où m est le nombre de modes de vibrations et ω_i est la fréquence harmonique du i ème mode. En cohérence avec l'approximation de Born-Oppenheimer et la séparation de la rotation et des vibrations, on peut écrire l'énergie d'un état moléculaire comme la somme de quatre composantes séparables[55].

$$E_{tot} = E_{trans} + E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (2.45)$$

La fonction de partition peut donc être factorisée de la même manière.

$$\begin{aligned} Q(T) &= Q_{trans}(E) \times Q_{int}(T) \\ &= Q_{trans}(E) \times Q_{el}(T) \times Q_{rot}(T) \times Q_{vib}(T) \end{aligned} \quad (2.46)$$

La fonction de partition électronique est exprimée en fonction des énergies E_i^{el} .

$$Q_{el}(T) = \sum_i e^{-E_i^{el}/k_B T} \quad (2.47)$$

Dans les systèmes considérés dans les chapitres 3 à 6, seul l'état fondamental électronique sera occupé significativement, si bien que seul le premier terme de la somme sera utilisé. De plus, les niveaux d'énergies de la molécule étant donnés par rapport à une énergie de référence, nous pouvons exprimer les niveaux d'énergie électronique relativement à celle de l'état fondamental. La fonction de partition électronique dans cette convention est alors simplement égale à 1, sauf si l'état fondamental est dégénéré. Dans ce cas, elle est égale à la dégénérescence de l'état fondamental.

Dans l'approximation du rotateur rigide les mouvements de rotation et vibration sont séparés, si bien que la fonction de partition vibrationnelle est approximée par :

$$Q_{vib}(T) = \exp(-\sum_{i=1}^m \frac{1}{2} \hbar\omega_i/k_B T) \prod_{i=1}^m \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega_i/k_B T}} \quad (2.48)$$

En choisissant l'énergie de l'état fondamental comme énergie de référence pour les énergies vibrationnelles $\bar{E}_{\mathbf{v}=0} = 0$, on obtient une expression simplifiée.

$$\bar{Q}_{vib}(T) = \prod_{i=1}^m \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega_i/k_B T}} \quad (2.49)$$

Plusieurs manières de calculer la fonction de partition de rotation existent. Si la température n'est pas trop basse, sa limite classique fournira une bonne approximation.

$$Q_{rot}(T) = \frac{\sqrt{\pi}}{d\hbar^3} \sqrt{(2k_B T)^3 I_a I_b I_c} \quad (2.50)$$

Dans l'équation ci-dessus $I_{a,b,c}$ sont les moments principaux d'inertie de la molécule considérée, obtenus en diagonalisant le tenseur d'inertie $\bar{\mathcal{T}}$. Par ailleurs, d est le facteur de dégénérescence rotationnelle dépendant du groupe de symétrie ponctuelle de la molécule.

En insérant l'équation 2.43 dans la moyenne au sens de Boltzmann de $N(E)$ il vient :

$$\begin{aligned} \int_0^\infty N(E) e^{-E/k_B T} dE &\approx \int_0^\infty \sum_{\mathbf{v}} N_{RD}(E - E_{\mathbf{v}}^\dagger) e^{-E/k_B T} dE \\ &\approx \sum_{\mathbf{v}} \int_{-\bar{E}_{\mathbf{v}}}^\infty N_{RD} \left(E' - \sum_{i=1}^m \frac{\hbar\omega_i^\dagger}{2} \right) e^{-(E' + \bar{E}_{\mathbf{v}}^\dagger)/k_B T} dE' \\ &\approx \underbrace{\sum_{\mathbf{v}} e^{-\bar{E}_{\mathbf{v}}^\dagger/k_B T}}_{\bar{Q}_{vib}^\dagger(T)} \int_0^\infty N_{RD} \left(E' - \sum_{i=1}^m \frac{\hbar\omega_i^\dagger}{2} \right) e^{-E'/k_B T} dE' \end{aligned} \quad (2.51)$$

La ligne 2 est obtenue en opérant le changement de variable $E' = E - \bar{E}_{\mathbf{v}}^\dagger$ avec $\bar{E}_{\mathbf{v}}$ l'énergie vibrationnelle exprimée relativement à celle de l'état fondamental ($\bar{E}_{\mathbf{v}=\mathbf{0}}^\dagger = 0$). La borne inférieure d'intégration peut être mise à 0 selon le même argumentaire qui nous a permis de déduire l'équation (2.10). On voit à la troisième ligne apparaître la fonction de partition vibrationnelle de l'état de transition $\bar{Q}_{vib}^\dagger(T)$ avec le niveau fondamental d'énergie vibrationnelle à 0. Seuls les modes exclus de la dynamique sont inclus dans cette fonction de partition. En revanche, tous les modes sont inclus dans la fonction de partition des réactifs.

On en tire une estimation de la constante de vitesse de réaction par calcul en dimension réduite via la formule ci-dessous :

$$k_{RD}(T) = \frac{Q_{rot}^\dagger(T) \bar{Q}_{vib}^\dagger(T)}{\bar{Q}^r(T)} \int_0^\infty \bar{N}_{RD}^{J=0}(E) e^{-E/k_B T} dE \quad (2.52)$$

On a noté $\bar{Q}^r(T)$ la fonction de partition vibrationnelle des réactifs dont les niveaux d'énergie sont exprimés relativement à l'état fondamental ($\bar{E}_{\mathbf{v}=\mathbf{0}}^r = 0$). De même, dans $\bar{Q}_{vib}^\dagger(T)$ les niveaux d'énergie sont exprimés relativement à l'état fondamental vibrationnel à la géométrie du TS ($\bar{E}_{\mathbf{v}=\mathbf{0}}^\dagger = 0$). La probabilité cumulée de réaction doit être exprimée en tenant compte des énergies de référence des fonctions de partition.

$$\bar{N}_{RD}(E) = N_{RD}(E + E_0) \quad (2.53)$$

$$E_0 = E_{el}^r + \frac{1}{2}\hbar \sum_{i=1}^{N_r} \omega_i^r - \frac{1}{2}\hbar \sum_{i=1}^{N_s} \omega_i^\dagger \quad (2.54)$$

On a noté E_{el}^r l'énergie électronique de l'état fondamental à la géométrie des réactifs. Le nombre de modes de vibration spectateurs est noté N_s et le nombre de total de modes de vibration pour les réactifs N_r .

Dans le cas où seule une coordonnée est traitée dynamiquement, correspondant alors à un mouvement le long d'un chemin de réaction, la fonction de partition vibrationnelle de l'état de transition inclue $3N - 5$ modes et l'expression de $k_{RD}(T)$ devient presque identique à $k_{TST}(T)$. La différence tient évidemment à la façon dont le calcul de $\bar{N}_{1D}(E)$ est mené. L'équation (2.57) est retrouvée en utilisant la limite classique de $\bar{N}(E)$.

$$\bar{N}_{1D}(E) = \theta(E + E_0 - V_0(s^\ddagger)) = \begin{cases} 0 & E < V_0(s^\ddagger) - E_0 \\ 1 & E > V_0(s^\ddagger) - E_0 \end{cases} \quad (2.55)$$

où $V_0(s^\ddagger)$ est la hauteur de la barrière de potentiel associée à l'état de transition. En considérant le mouvement des noyaux comme classique, il est clair qu'atteindre l'état de transition n'est possible que si l'énergie du système est supérieure à la hauteur de la barrière au point selle, et suffisant pour garantir que le système atteigne la vallée des produits, ce qui donne une interprétation cohérente à cette approximation pour $N(E)$. La moyenne au sens de Boltzmann de la CRP devient :

$$\int_0^\infty \bar{N}_{1D}(E) e^{-E/k_B T} dE \approx \int_0^\infty \theta(E + E_0 - V_0(s^\ddagger)) e^{-E/k_B T} dE = \exp\left(-\frac{V_0(s^\ddagger) - E_0}{k_B T}\right) \times k_B T \quad (2.56)$$

En introduisant les notation $\Delta V_0 = V_0(s^\ddagger) - E_{el}^r$ et $\Delta ZPE = \frac{1}{2}\hbar \sum_{i=1}^{n_r} \omega_i^r - \frac{1}{2}\hbar \sum_{i=1}^{3N-5} \omega_i^\ddagger$, on obtient l'expression suivante pour la constante de vitesse de réaction estimée par la théorie de l'état de transition :

$$k_{TST}(T) \approx \frac{Q_{rot}^\ddagger(T) \bar{Q}_{vib}^\ddagger(T)}{\bar{Q}^r(T)} \exp\left(-\frac{\Delta V_0 + \Delta ZPE}{k_B T}\right) \times k_B T \quad (2.57)$$

On remarque que $\Delta V_0 + \Delta ZPE$ est l'expression de l'énergie d'activation E_a .

Des calculs de constante de vitesse en dimensionnalité réduite ont été menés pour de nombreux systèmes par Clary & collaborateurs[138, 139, 140], et Bowman & collaborateurs[141, 142, 143].

Chapitre 3

Représentation de Smolyak pour la dynamique réactionnelle

3.1 Introduction

La grande majorité des méthodes numériques pour traiter des systèmes quantiques, que ce soit dans un contexte de dynamique réactionnelle ou pour la détermination des états liés d'une molécule, en passent par la résolution de l'équation de Schrödinger au moyen de bases de représentation pour la fonction d'onde[63, 68, 144, 59, 145, 81]. L'augmentation rapide du coût calculatoire de ces méthodes avec la taille des bases est très défavorable au traitement de systèmes ayant de nombreux degrés de liberté[146] : la génération de bases multidimensionnelles par produit direct de bases primitives monodimensionnelles entraîne une croissance du nombre de fonctions de base en n^d où d est le nombre de dimensions et n le nombre de fonctions de base moyen sur chaque degré de liberté, difficilement inférieur à 10. Pour traiter de systèmes de plus de 4 atomes, de nombreuses approches ont été développées de manière à réduire aussi drastiquement que possible la taille de la base FBR ou DVR. Il y a deux moyens d'y parvenir, et les méthodes jouent sur l'un, l'autre, ou le plus souvent les deux à la fois : construire les bases primitives optimales (de taille minimale et de précision maximale pour le traitement du problème considéré), et éliminer dans le produit direct résultant un maximum de fonctions contribuant peu à la résolution. Par exemple l'approche MCTDH[66, 64] utilise des bases de fonction explicitement dépendantes du temps pour minimiser leur taille, dans l'approche ABC-DVR un critère énergétique permet de retirer les fonctions localisées dans des régions raisonnablement inexplorées par la fonction d'onde[147], et l'usage de PO-DVR permet aussi une réduction en coût numérique dans un esprit identique à l'usage de fonctions propres FBR d'Hamiltoniens réduits extraits de l'Hamiltonien complet[148, 149]. D'autres méthodes jouant sur les deux tableaux incluent la construction de bases d'ondelettes[150, 151, 152] bien localisées dans l'espace des phases, ce qui rend immédiate la sélection dans le grand produit-direct selon l'espace des phases classiquement accessible au système pour une énergie donnée. Enfin, la construction de fonctions de base primitive rendant la représentation de l'Hamiltonien aussi diagonale que possible tout en limitant les couplages entre coordonnées facilite la troncature de la base[153].

Toutes les méthodes d'optimisation de représentation FBR permettent d'étendre la possibilité de réaliser des calculs à des plus gros systèmes, mais sont néanmoins limitées par l'inadéquation de la FBR pour l'évaluation de termes d'énergie potentielle. Il leur

faut recourir à des quadratures pour évaluer des intégrales multidimensionnelles et rendre la représentation du potentiel possible[122], impliquant que de nouveau le problème de l’explosion du nombre d’éléments de base avec le nombre de dimensions réapparaît, non pour la FBR mais pour la DVR sous-jacente. Cela explique pourquoi la réécriture du potentiel sous la forme de produits de fonctions à une particule est fondamentale pour l’efficacité de MCTDH[66, 67], avec les contraintes que cela pose. Dans les approches purement DVR, la sélection des points de grille selon un critère énergétique ne parvient pas à diminuer suffisamment la taille des bases générées au moyen de produits-directs[154].

Il est sans doute nécessaire de jouer sur les mêmes éléments que toutes les techniques évoquées, mais ce n’est pas suffisant. Pour rendre l’approche ABC-DVR applicable à des systèmes de plus de 4 atomes, il faut remplacer l’approche produit-direct pour générer les bases multidimensionnelles. Les schémas de Smolyak en donnent le moyen[84].

L’exploitation de la représentation par schéma de Smolyak pour la chimie théorique a commencé assez récemment, les premiers usages pour la spectroscopie théorique ayant été introduits par Avila et Carrington[155]. Par la suite, de nombreuses autres applications ont été réalisées dans ce contexte par les mêmes auteurs[156, 157] ainsi que Lauvergnat et Nauts[85, 145, 158] pour des systèmes impossibles à traiter en représentation produit-direct. Plus récemment, l’approche a aussi été appliquée pour l’étude spectroscopique de molécules confinées[159, 160, 161, 162], ainsi qu’à des complexes de Van-der-Waals[163, 164, 165]. L’originalité du travail de thèse exposé dans ce chapitre est l’application de la représentation de Smolyak pour réaliser des calculs de dynamique réactionnelle par l’approche ABC-DVR dans des systèmes modèles d’Hamiltonien de chemin de réaction (RPH) de grande taille. L’approche résultante sera appelée ABC-SR¹.

3.2 Représentation de Smolyak

Le schéma de Smolyak[84] est une méthode de construction de bases dont la force tient dans la forte réduction de la croissance de leur taille avec le nombre de dimensions pour une représentation grille (DVR) et la représentation FBR associée simultanément. En effet, il n’est pas immédiat de déduire une prescription limitant la taille de la grille multidimensionnelle à partir des méthodes de sélection pour la FBR. C’est donc là l’intérêt de cette procédure qui exploite la quadrature reliant FBR et DVR pour établir cette double optimisation.

Deux idées-clés dans l’approche de Smolyak permettent de dépasser la limitation numérique rencontrée dans l’approche produit-direct : la première est l’utilisation exclusive de représentations creuses pour former des bases primitives hiérarchisées, la deuxième est leur combinaison sous la forme d’une somme de produits tensoriels individuellement beaucoup plus petits que l’unique produit direct évoqué plus haut. La même procédure s’applique à la FBR et à la DVR.

Dans les deux sous-sections suivantes, ces deux concepts seront séquentiellement présentés. La fin de cette sous-section reprend l’exemple simple d’une estimation de fonction multidimensionnelle comme dans la référence[166] de manière à illustrer le problème de la dimensionalité. Elle servira aussi à donner un exemple de grille creuse dans la sous-section suivante. La consultation de la référence prodigue de plus amples détails.

1. Absorbing Boundary Conditions with Smolyak Representation

Considérons sans perte de généralité la *représentation* de fonctions dont le domaine de définition est un hypercube à d dimensions de côté égal à 1. Ces fonctions possèdent une certaine *régularité*, la *complexité* du problème en dépendant directement. Les notions de représentation, régularité et complexité sont très générales. Dans les faits, la régularité des fonctions s'apprécie au regard des propriétés que l'on souhaite représenter, comme leur quadrature. La complexité, elle, tient à la taille de la base nécessaire à la représentation fidèle.

On se donne comme problème illustratif la construction d'une approximation des fonctions considérées par le biais de bases de fonctions linéaires par morceaux. Les fonctions à représenter sont caractérisées par un ordre de régularité $r = 2$, l'ordre minimal jusqu'auquel leurs dérivées croisées doivent être bornées. La forme des fonctions de base primitive employées sera celle d'une fonction chapeau 1D :

$$b(x) = \begin{cases} 1 - |x| & \text{si } |x| < 1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.1)$$

Il est possible de faire varier l'origine x_0 d'une fonction de base et sa largeur caractéristique h ,

$$b_{x_0,h}(x) = b\left(\frac{x - x_0}{h/2}\right) \quad (3.2)$$

et son domaine de définition s'en déduit comme $[(x_0 - h/2); (x_0 + h/2)]$. On peut paver une dimension x à l'aide de 2^l fonctions de base de même largeur caractéristique. Celle-ci est choisie de manière à ce que les fonctions se chevauchent, les centres des domaines formant une grille uniforme d'espacement $h_l = 2^{-l}$. La valeur de l'indice l détermine complètement la base primitive $\{b\}_l$ et la grille $\{x\}_l$, leur résolution augmentant avec l croissant. Notez que deux bases/grilles associées à une valeur de l différente ne partagent aucun élément. On les désigne sous l'appellation d'incrémentes hiérarchiques, et la figure 3.1 représente les trois premiers ($l = 0$ à 2). Pour pouvoir les employer, on se restreint à la représentation de fonctions s'annulant sur le bord de l'hypercube.

On associe un ensemble de bases/grilles primitives hiérarchisées à chaque degré de liberté, caractérisé par son degré d'excitation l , et construit comme l'union des incrémentes hiérarchiques de degré inférieur ou égal à l .

$$S_l = \begin{cases} \sum_{\nu \leq l} \{b\}_\nu & \text{(base)} \\ \sum_{\nu \leq l} \{x\}_\nu & \text{(grille)} \end{cases} \quad (3.3)$$

On utilise cette notation pour bien souligner que l'objet S_l désigne *simultanément* la base et la grille. Supposons à présent que pour construire une base multidimensionnelle, on effectue le produit direct de d bases primitives hiérarchisées. Clairement, la base d -dimensionnelle est déterminée par la combinaison de bases 1D d'indice l_i qui la forment, si bien qu'on caractérise le degré de complexité d'une d -base par le vecteur d'indices $\ell = (l_1, \dots, l_d)$:

$$S_\ell = S_{l_1} \otimes S_{l_2} \otimes \dots \otimes S_{l_d} \quad (3.4)$$

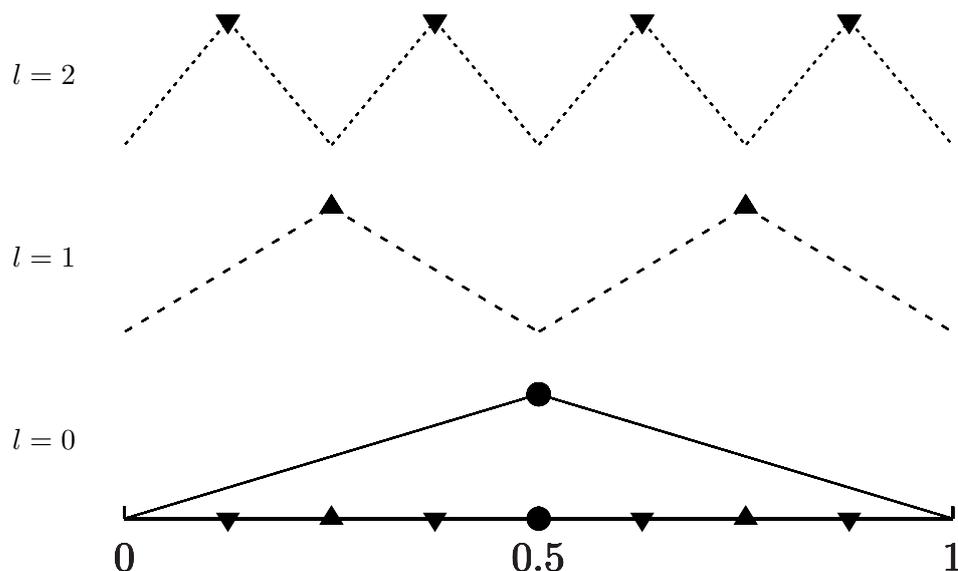


FIGURE 3.1 – Représentation des trois premières grilles $\{x\}_l$ et bases de fonction $\{b\}_l$ associées à un unique degré de liberté de domaine $[0; 1]$, appelés incréments hiérarchiques. Les fonctions de base sont représentées en trait, les points de grille associées par des points et triangles. L'ensemble des points de grille représentés sur l'axe horizontal du bas forment la grille primitive hiérarchique d'ordre $l = 2$, c'est-à-dire $\sum_{l' \leq 2} x_{l'}$, comportant $2^{l+1} - 1$ éléments.

On s'intéresse bien évidemment à la taille de base nécessaire à bien représenter une fonction $u(\mathbf{x})$ donnée. Pour que la représentation produit-direct de la fonction $u(\mathbf{x})$ atteigne une précision de l'ordre $O((h_n)^2)$, il est possible de montrer[166] que la taille de la base/grille hiérarchique S_ℓ nécessaire, avec $\ell = (n, \dots, n)$, augmentera avec le nombre de dimensions comme 2^{nd} . C'est là un exemple de la malédiction de la dimension : le coût de représentation (coût calculatoire et mémoire) des approches produit-direct est prohibitif pour les systèmes de grande dimension. Le point crucial est que cette limitation n'est pas nécessairement intrinsèque au problème de représentation lui-même, mais bien à la méthode de construction de la base multidimensionnelle. Le véritable facteur limitant est le degré de régularité des fonctions à représenter. La section suivante montre comment cet état de fait peut être exploité.

3.2.1 Bases primitives creuses

La construction d'une grille creuse est analogue à la sélection des sous-bases les plus utiles à représenter une classe de fonctions. Cette utilité est jugée à l'aune des propriétés de la fonction que l'on souhaite reproduire le plus fidèlement possible, à la manière d'une optimisation sous contrainte. On peut notamment recourir à ces méthodes pour construire une interpolation, évaluer des intégrales au moyen de quadrature, ou l'action d'un opérateur quelconque, par exemple dans le contexte de la discrétisation d'équations aux dérivées partielles[166]. C'est une méthode d'optimisation de représentation *à priori* en cela qu'aucune information spécifique à la fonction représentée n'est utilisée pour gui-

der sa construction, et elle s'applique à l'ensemble d'une classe de fonctions définies sur le même domaine ayant des propriétés de régularité communes. L'approche se distingue à ce titre des méthodes d'optimisation de représentation construites *à partir* des fonctions considérées comme les PODVR évoquées précédemment.

Dans le but de construire des bases creuses, on veut sélectionner les points de grille et les fonctions de base selon un certain rapport coût/bénéfice. Il nous faut pour cela introduire une base dérivée des bases primitives mentionnées plus haut. C'est également une base hiérarchisée dont le niveau est dénoté par l'indice l , et cette base est définie comme la *différence* de deux bases hiérarchisées de niveaux successifs l et $l + 1$.

$$\Delta S_l = S_{l+1} - S_l \quad (3.5)$$

Encore une fois, ici S désigne simultanément la base FBR hiérarchisée comme la grille. Le sens à donner à la différence des deux bases/grilles est de considérer que pour chaque élément qu'elles contiennent, S_l associe un coefficient valant 1 si l'élément est inclus dans S_l et 0 dans le cas contraire. L'opération arithmétique de différence des bases revient à générer ΔS_l comme la base pour laquelle les coefficients de chaque élément sont la différence de leur valeur dans S_{l+1} et S_l . Ainsi, si les bases sont imbriquées et à coefficients communs, ΔS_l est constituée des éléments de S_{l+1} qui ne sont pas inclus dans S_l . Par convention, $\Delta S_0 = S_0$. L'ensemble de ces propriétés signifient que les bases ΔS_l sont les incréments hiérarchiques définis précédemment :

$$\Delta S_l = \begin{cases} \{b\}_l & \text{(base)} \\ \{x\}_l & \text{(grille)} \end{cases} \quad (3.6)$$

Comme précédemment, on associe par produit direct les incréments hiérarchiques de chaque degré de liberté pour en former des analogues multidimensionnels.

$$\Delta S_\ell = \Delta S_{l_1} \otimes \Delta S_{l_2} \otimes \dots \otimes \Delta S_{l_d} \quad (3.7)$$

Ces incréments permettent de partitionner une base finie obtenue par produit-direct en un ensemble sous-bases. Soit une base finie V_n correspondant à la combinaison d'indices $\ell = (n, \dots, n)$, on peut écrire

$$V_n = \bigoplus_{|\ell|_{\max} \leq n} \Delta S_\ell \quad (3.8)$$

avec $|\ell|_{\max} = \max(l_i)$, $1 \leq i \leq d$. Le degré n joue donc le rôle d'un degré d'excitation maximum pour les fonctions de bases. Toute fonction $u(\mathbf{x})$ peut être décomposée dans la base des incréments, la décomposition n'étant exacte que dans la mesure où toutes les valeurs de $\ell \in \mathbb{N}^d$ sont utilisées.

$$u(\mathbf{x}) = \sum_{\ell} u_{\ell}(x) = \sum_{\ell} \sum_{i \in \mathcal{I}_\ell} v_{\ell,i} b_{\ell,i}(\mathbf{x}) \quad (3.9)$$

Dans l'équation ci-dessus, les fonctions de base multidimensionnelles sont identifiées par leurs indices :

$$b_{\ell,i}(\mathbf{x}) = \prod_{j=1}^d b_{l_j,i_j}(x_j) \quad (3.10)$$

$$b_{l_j,i_j}(x_j) = b\left(\frac{x_j - (i_j - 1/2) \times h_{l_j}}{h_{l_j}/2}\right)$$

Les $v_{\ell,i}$ sont les coefficients de l'expansion propres à $u(\mathbf{x})$ et \mathbf{I}_ℓ regroupe les indices des éléments de la base S_ℓ appartenant aussi à ΔS_ℓ . Les représentations creuses à n fixé sont obtenues en remplaçant l'ensemble des incréments dans l'équation (3.8) par une sélection ne conservant que les plus importants pour minimiser l'erreur introduite. Le résultat est par construction moins précis que l'emploi de V_n , mais la perte en précision est en pratique légère au regard de l'économie numérique réalisée.

Dans le cas des fonctions linéaires par morceau utilisé en exemple, la sélection des incréments dans le but de minimiser les erreurs vis-à-vis des normes L_2 et L_∞ donne pour critère[166] $|\ell|_{\max} \leq n + d - 1$. Ainsi, on obtient la représentation creuse optimale :

$$V_n^{(1)} = \bigoplus_{|\ell|_{\max} \leq n+d-1} \Delta S_\ell \quad (3.11)$$

Pour le cas $d = 2$, les incréments $\Delta S_{l_i,l_j}$ avec $l_{i,j} \leq 3$ sont représentés sur la figure 3.2b. Les incréments au rapport coût/bénéfice favorable à leur inclusion dans la base $V_1^{(1)}$ sont coloriés en bleu. Sur la figure 3.2a, l'ensemble des points de grille obtenus par produit direct des bases primitives est représenté, les points bleus étant inclus dans la grille creuse tandis que les gris en sont exclus.

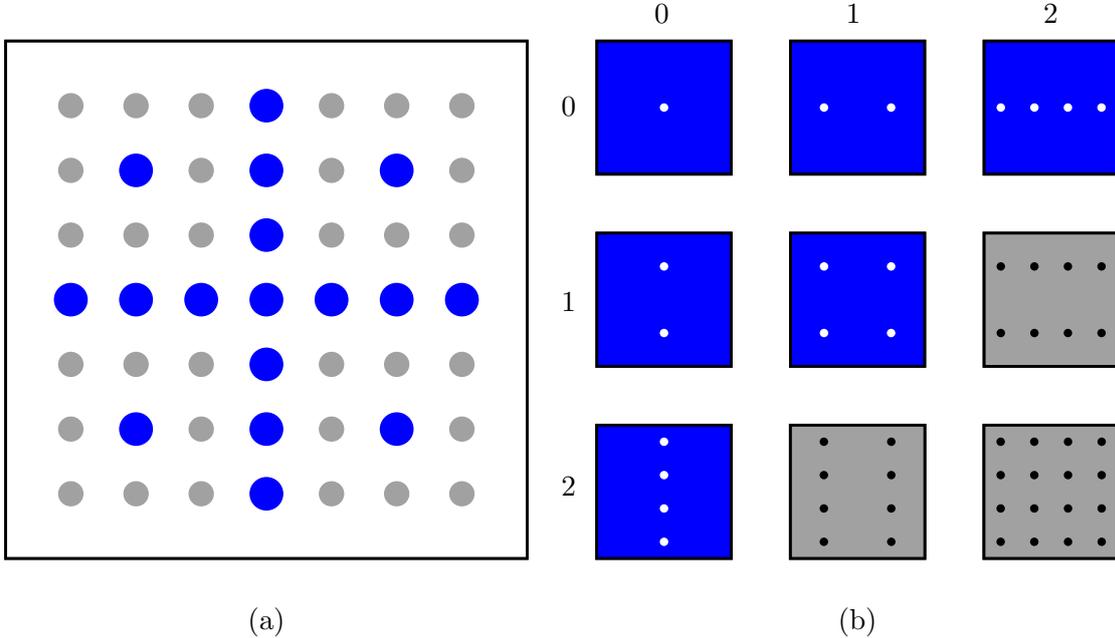


FIGURE 3.2 – (a) Distinction des points de grille conservés (bleus) et supprimés (points gris) au sein de la base produit direct pour former la représentation creuse $V_1^{(1)}$. La figure (b) représente les incréments $\Delta S_{(l_i,l_j)}$, le même code couleur indiquant lesquels sont inclus ou non dans la grille optimale.

Le nombre de points de grilles et fonctions de base impliqués est donné par l'équation,

$$\text{nb}_{V_n^{(1)}} = O(2^n n^{d-1}) \quad (3.12)$$

ce qui est bien plus favorable que la grille produit-direct :

$$\text{nb}_{V_n} = O(2^{nd}) \quad (3.13)$$

La précision de l'interpolation quant à elle satisfait :

$$\|u - u_n^{(1)}\|_\infty = \|u - u_n^{(1)}\|_2 = O(h_n^2 n^{d-1}) \quad (3.14)$$

On a donc obtenu une réduction substantielle de la taille des bases, et ce pour une détérioration de la représentation somme-toute légère. L'évolution exponentielle du coût numérique n'est pas brisée dans cet exemple au vu des normes choisies pour minimiser l'erreur, mais la réduction en complexité permettrait néanmoins de traiter des systèmes de dimension nettement plus grande².

Le principe général des représentations creuses étant exposé, les deux schémas de Smolyak sont présentées dans la sous-section suivante.

3.2.2 Les deux schémas de Smolyak

3.2.2.1 Premier schéma

On s'éloigne maintenant de l'interpolation de fonctions pour revenir à notre enjeu propre, qui est la construction de schémas FBR et de quadratures efficaces pour un grand nombre de dimensions. Smolyak a proposé deux schémas dans le but de former une représentation satisfaisant ce critère. Le premier schéma remplace le grand produit direct des bases hiérarchisées primitives par la somme de petits produits directs :

$$S_{rep}^{(1)} = \sum_{0 \leq |\ell| \leq L} \Delta S_{l_1}^1 \otimes \dots \otimes \Delta S_{l_i}^i \dots \otimes \Delta S_{l_d}^d \quad (3.15)$$

Avec $|\ell| = \sum_{i=1}^d l_i$. Ici S_l désigne une base primitive FBR ou la grille DVR associée.

Celle-ci doit permettre l'évaluation exacte des quadratures impliquant les fonctions de la FBR. Le paramètre L permet à la méthode d'être avantageuse numériquement en limitant le nombre de termes dans la somme, qui augmente comme $\frac{(L+d)!}{L! d!}$. On note la grande similarité entre le critère de sélection en excitation maximale L et l'exemple utilisé plus haut d'interpolation optimale de fonction³. La force du schéma de Smolyak est de donner à un L donné une représentation proche de l'optimum pour la quadrature

2. De plus, si d'autres choix de norme d'erreur à minimiser sont pertinents, il est éventuellement possible de se débarrasser de l'évolution exponentielle des tailles de bases. C'est le cas par exemple en utilisant la norme d'énergie

$$\|u\|_E := \left(\int_{\Omega} \sum_{j=1}^d \left(\frac{\partial u(\mathbf{x})}{\partial x_j} \right)^2 d\mathbf{x} \right)^{1/2}$$

3. La figure 3.2a correspond à la sélection $L = 2$ pour une taille des bases primitives FBR hiérarchisées satisfaisant $\text{nb}_{l_i} = 2^{l_i+1} - 1$.

d'une classe de fonctions avec un critère simple[166]. Le schéma est flexible vis-à-vis de la relation de quadrature utilisée, le choix des bases FBR sous-jacentes, et le choix du type d'incrément des bases hiérarchisées. Il n'est nullement nécessaire que l corresponde directement au nombre de fonctions de base dans la FBR de niveau l . Il n'est pas non plus nécessaire que la taille de ces bases augmente linéairement avec l . Si on souffre donc de peu de contraintes pratiques dans la définition des bases hiérarchisées, cela ne sous-entend nullement que le choix est sans importance. La représentation creuse dépend d'un choix raisonnable pour donner des résultats convergés. Dans les applications de ce chapitre, nous paramètrons les tailles des bases primitives FBR hiérarchisées nb_{l_i} via les séquences arithmétiques

$$nb_{l_i} = A_i + B_i \times l_i \quad (3.16)$$

Chaque base primitive peut avoir ses propres valeurs pour les coefficients A_i et B_i . Dans ce cas le schéma de Smolyak est complètement défini par le choix des vecteurs \mathbf{A} , \mathbf{B} et de L . Si les S_l sont imbriquées, il est clair que les tailles des incréments ΔS_{l_i} sont données par A_i pour $\Delta S_{l_i=0}$ et B_i pour tout $\Delta S_{l_i \geq 1}$. De plus, chaque fonction de base multidimensionnelle, ou dit autrement chaque produit de fonctions primitives respectant la sélection, n'apparaît qu'une seule fois dans la somme de produits directs.

La fonction d'onde est représentée par son expansion sur chaque terme de Smolyak,

$$|\psi\rangle = \sum_{0 \leq |\ell| \leq L} |\psi^{\Delta S_\ell}\rangle \quad (3.17)$$

où ΔS_ℓ est donné par l'équation (3.7). Pour chaque terme, il est possible de choisir si la représentation DVR ou FBR est employée, voir même si une partie des degrés de liberté est représenté dans la DVR et le reste dans la FBR. Ces propriétés sont fondamentales à l'efficacité de l'approche pour les raisons évoquées lors de la présentation des FBR et DVR dans le chapitre précédent.

Des spécificités propres à notre emploi de la méthode sont à préciser. Comme on utilisera la combinaison d'une base FBR et d'une base DVR, liées par une règle de quadrature (dans notre cas, la quadrature de gauss), celle-ci doit permettre de passer d'une représentation à l'autre quelle que soit la grille creuse générée. La conséquence est que pour chaque degré de liberté, les grilles unidimensionnelles hiérarchisées par leur indice l ne sont pas nécessairement imbriquées puisqu'elles correspondent à des quadratures de gauss de degré croissant jumelées à des fonctions de base FBR de degré d'excitation de plus en plus élevé. Cela veut donc dire que les incréments hiérarchisés contiendront potentiellement la combinaison des quadratures de niveau l et $l - 1$, avec des poids de quadrature négatifs pour cette dernière. Étant donné que les bases DVR que nous utiliserons ne sont pas imbriquées, il est plus avantageux de recourir au second schéma de Smolyak.

3.2.2.2 Second schéma

Le second schéma de Smolyak est une réexpression du premier en fonctions des S_l :

$$S_{rep}^{(2)} = \sum_{L-d+1 \leq |\ell| \leq L} D_\ell S_{l_1}^1 \otimes \dots S_{l_i}^i \dots \otimes S_{l_d}^d = \sum_{L-d+1 \leq |\ell| \leq L} D_\ell S_\ell \quad (3.18)$$

Dans ce schéma, certaines fonctions de base apparaîtront dans plusieurs termes de Smolyak. Les coefficients D_ℓ assurent que la somme pondérée de l'ensemble des contributions

d'une même fonction de base dans l'équation (3.18) résulte en une seule instance de cette fonction. Cela rend les deux schémas de Smolyak équivalents :

$$|\psi\rangle = \sum_{0 \leq |\ell| \leq L} |\psi^{\Delta S_\ell}\rangle = \sum_{L-d+1 \leq |\ell| \leq L} D_\ell |\psi^{S_\ell}\rangle \quad (3.19)$$

On peut en tirer l'équation que doivent satisfaire les D_ℓ en introduisant les coefficients $C_\ell^{\mathbf{k}}$ tels que :

$$C_\ell^{\mathbf{k}} = \begin{cases} 1 & \text{si } b_{\mathbf{k}} \in S_\ell \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.20)$$

les coefficients valent 1 si la fonction de base associée aux degrés d'excitation \mathbf{k} est contenue dans la base d'indices ℓ et 0 sinon. On a alors :

$$\sum_{L-d+1 \leq |\ell| \leq L} D_\ell \times C_\ell^{\mathbf{k}} = 1 \quad \forall \mathbf{k} \quad (3.21)$$

Avec notre choix de contrainte $L - d + 1 \leq |\ell| \leq L$, l'expression des coefficients D_ℓ fait intervenir les coefficients binomiaux,

$$D_\ell = (-1)^{L-|\ell|} \binom{L-|\ell|}{d-1} \quad (3.22)$$

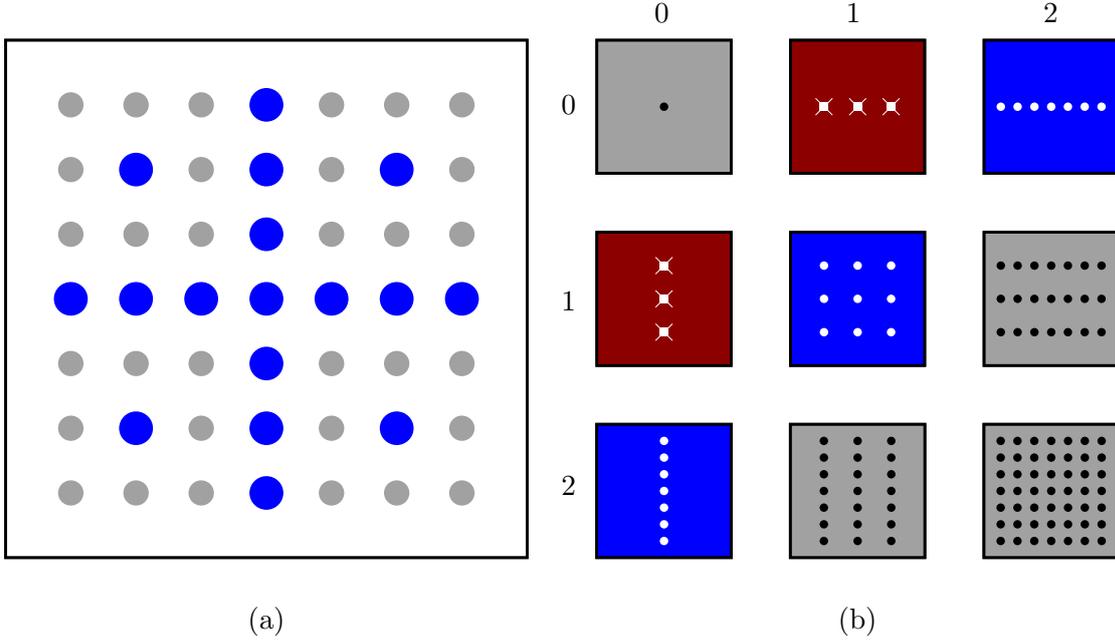


FIGURE 3.3 – (a) Distinction éléments de base conservés (bleus) et supprimés (points gris) au sein du schéma de Smolyak avec $L = 2$ et $nb_{l_i} = 2^{l_i+1} - 1 \forall i$. La figure (b) représente les termes de Smolyak $S_{l_i} \otimes S_{l_j}$, un fond bleu indiquant les termes inclus dans la somme de l'équation (3.18) avec un coefficient $D_\ell = 1$, un fond rouge ceux inclus avec $D_\ell = -1$, et ceux exclus avec un fond gris. Par la combinaison des coefficients, chaque fonction de base n'est présente qu'une seule fois dans la somme totale.

Les figures 3.3a et 3.3b illustrent le principe de combinaison des petits produits direct pour le même exemple que les figures 3.2b et 3.2a. On rappelle que cet exemple emploie une taille des bases FBR hiérarchisées évoluant selon $nb_{l_i} = 2^{l_i+1} - 1$.

Au vu de la plus grande taille de la grille DVR vis à vis de la FBR, il est plus efficient de stocker la fonction d'onde dans une représentation FBR. La présence de plusieurs répliques d'une même fonction de base dans le deuxième schéma rend cependant la représentation FBR moins optimale pour le stockage en mémoire que lorsque le premier schéma de Smolyak est utilisé. Pour diminuer l'espace mémoire nécessaire, on préfère donc recourir à une représentation de stockage compacte dans laquelle toutes les fonctions de base n'apparaissent rigoureusement qu'une fois. Il est également nécessaire de stocker un vecteur donnant toutes les correspondances entre les fonctions de base dans chaque terme de Smolyak et leur position unique dans la représentation compacte.

La manipulation de la fonction d'onde par le biais d'opérateurs implique de ce fait une séquence de conversions entre la représentation compacte et les représentations dans chaque terme de Smolyak. C'est l'objet de la sous-section suivante.

3.2.3 Action d'opérateurs sur la fonction d'onde

Les opérations manipulant la fonction d'onde peuvent être décomposées en opérations sur les termes de Smolyak, le résultat total étant recouvert comme une combinaison des contributions de chaque terme. C'est le cas du produit scalaire,

$$\langle \chi | \psi \rangle = \sum_{L-d+1 \leq |\ell| \leq L} D_\ell \langle \chi^{S_\ell} | \psi^{S_\ell} \rangle \quad (3.23)$$

et de l'action d'un opérateur

$$\hat{O}|\psi\rangle = \sum_{L-d+1 \leq |\ell| \leq L} D_\ell \hat{O}|\psi^{S_\ell}\rangle \quad (3.24)$$

Il est essentiel de distinguer la décomposition d'une opération en somme de contributions pour chaque terme de Smolyak (les deux équations ci-dessus) de l'expansion d'une fonction d'onde dans la base associée à un terme de Smolyak donné (vide infra). Les coefficients D_ℓ sont indépendants de la (des) fonction(s) que l'on manipule. Ils ne donnent aucune information sur le degré de recouvrement entre la base associée au terme de Smolyak et les vecteurs représentés. On rappelle qu'ils assurent simplement qu'une fois l'expansion d'une fonction d'onde dans la base associée à chaque terme de Smolyak est réalisée, et que toutes les contributions sont sommées, le résultat soit équivalent à celui donné par le premier schéma. La méthode de calcul de l'action d'un opérateur sur un vecteur dans la base associée à un terme de Smolyak est exposée ci-dessous. Elle se décompose en plusieurs étapes pour permettre le stockage de la fonction d'onde sous une forme compacte et également pour tirer parti des avantages de la FBR et DVR pour calculer respectivement l'effet des opérateurs énergie cinétique et potentiel. Cette procédure est répétée indépendamment pour chaque terme de Smolyak, avant sommation des contributions pondérée par les D_ℓ via l'Équation (3.24).

On commence par extraire de la représentation compacte l'ensemble des éléments de base FBR présents dans le terme de Smolyak concerné. Le petit nombre d'éléments qui y sont contenus en comparaison de l'ensemble des termes permet sa manipulation pour un coût mémoire maîtrisé. Ensuite, l'effet d'un opérateur type énergie cinétique est évalué dans la représentation FBR. Soit le terme de Smolyak défini par l'indice d'excitation $(l_1, l_2, \dots, l_d) = \ell$, l'expansion FBR de la fonction d'onde dans ce terme s'écrit :

$$|\psi^{B_{l_1}^1, \dots, B_{l_d}^d}\rangle := |\psi_B^\ell\rangle = \sum_{k_1=1}^{n_B(l_1)} \dots \sum_{k_d=1}^{n_B(l_d)} \psi_{\mathbf{k}}^\ell |b_{k_1}\rangle \dots |b_{k_d}\rangle \quad (3.25)$$

où $n_B(l_i)$ est le nombre d'éléments dans la base FBR primitive $B_{l_i}^i$ associée au degré de liberté i , ces éléments étant notés b_{k_i} . Il est important de noter que comme chaque base peut avoir ses propres incréments de Smolyak A_i et B_i , on a pas nécessairement $n_B(l_i) = n_B(l_{i'})$ quand $l_i = l_{i'}$.

Par la suite, une transformation vers la DVR est réalisée en s'appuyant sur la relation de quadrature. Sans perte de généralité, on se restreint au cas où chaque base primitive est associée à une seule coordonnée. L'équation ci-dessus peut alors s'écrire en représentation coordonnées

$$\psi_B^\ell(\mathbf{x}) = \sum_{k_1=1}^{n_B(l_1)} \dots \sum_{k_d=1}^{n_B(l_d)} \psi_{\mathbf{k}}^\ell b_{k_1}(x_1) \dots b_{k_d}(x_d) \quad (3.26)$$

et les coefficients de l'expansion peuvent être déduits de l'évaluation de produits scalaires

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}^\ell &= \langle b_{k_1} b_{k_2} \dots b_{k_d} | \psi \rangle \\ &= \int b_{k_1}(x_1) \times b_{k_2}(x_2) \dots b_{k_d}(x_d) \times \psi(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x} \end{aligned} \quad (3.27)$$

L'emploi de quadratures pour évaluer l'intégrale multidimensionnelle définit la DVR et établit la relation entre les deux bases :

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}^\ell &= \sum_{u_1=1}^{n_G(l_1)} \dots \sum_{u_d=1}^{n_G(l_d)} w_{u_1} b_{k_1}(x_{u_1}) \times \dots w_{u_d} b_{k_d}(x_{u_d}) \times \psi_{\mathbf{u}}^\ell \\ \psi_{\mathbf{u}}^\ell &= \psi_B^\ell(x_{u_1}, \dots, x_{u_d}) := \psi^{G_{l_1}^1, \dots, G_{l_d}^d}(u_1, \dots, u_d) \end{aligned} \quad (3.28)$$

où $n_G(l_i)$ est le nombre de points de quadrature x_{u_i} pour le degré de liberté i à valeur l_i donnée, les poids de quadrature étant notés w_{u_i} . La conversion d'une représentation à l'autre est faite séquentiellement pour chaque FBR primitive $B_{l_i}^i$ vers la DVR $G_{l_i}^i$ associée. Soit la représentation mixte FBR-DVR avec pour coefficients d'expansion :

$$\psi^{B_{l_1}^1, \dots, B_{l_i}^i, G_{l_{i+1}}^{i+1}, \dots, G_{l_d}^d}(k_1, \dots, k_i, u_{i+1}, \dots, u_d) = \psi^\ell(k_1, \dots, k_i, u_{i+1}, \dots, u_d) \quad (3.29)$$

On convertit la i ème coordonnée en représentation DVR par le calcul des nouveaux coefficients :

$$\psi^\ell(k_1, \dots, u_i, u_{i+1}, \dots, u_d) = \sum_{k_i=1}^{n_B(l_i)} b_{k_i}(x_{u_i}) \psi^\ell(k_1, \dots, k_i, u_{i+1}, \dots, u_d) \quad (3.30)$$

Les termes énergie potentielle sont ensuite évalués dans cette représentation. Puis le résultat est transposé dans la représentation FBR par la relation inverse

$$\psi^\ell(k_1, \dots, k_i, u_{i+1}, \dots, u_d) = \sum_{u_i=1}^{n_G(l_i)} w_i b_{k_i}(x_{u_i}) \psi^\ell(k_1, \dots, u_i, u_{i+1}, \dots, u_d) \quad (3.31)$$

L'effet de l'opérateur sur le terme de Smolyak étant à présent connu, la dernière étape consiste à ajouter sa contribution aux autres pour obtenir l'effet de l'opérateur dans la représentation compacte selon (3.24).

Ainsi, aucune fonction d'onde n'est jamais stockée dans la représentation de Smolyak, mais uniquement dans la représentation en base contractée. Seuls les termes de Smolyak sont manipulés explicitement pendant le calcul, ce qui est possible du fait de leur taille beaucoup plus modeste et de l'absence de doublons d'une même fonction de base en leur sein.

Le fait de manipuler les termes de Smolyak plutôt qu'une représentation produit-direct implique une restriction sur les éléments de couplages calculés pour une valeur de L donnée. En effet, l'effet de l'opérateur sur un élément de base dans le terme considéré n'est connu que de façon approchée car il est réduit à sa portion qui peut se décomposer sur l'ensemble des fonctions de base contenues dans le terme. Construire la représentation d'un opérateur dans un terme donné revient à construire la matrice $O_{ij} = \langle b_\ell^j | \hat{O} | b_\ell^i \rangle$, et il ne suffit donc pas que deux fonctions de bases soient présentes dans l'ensemble du schéma de Smolyak pour que leur élément de couplage soit évalué : il faut que ces deux éléments apparaissent au sein d'au moins un même terme de la somme (3.18). Ce n'est pas un problème en soi, car éliminer le calcul de termes superflus est l'un des buts recherchés des approches non-produit direct. C'est plutôt une subtilité qui doit guider le choix du degré d'excitation maximal L et du schéma d'incrémentement des bases. La décomposition de l'effet d'un opérateur au sein de chaque terme dans le second schéma permet une parallélisation efficace du calcul[167], un autre avantage important.

3.3 Application à un système modèle RPH

Dans cette section, on utilise le schéma de Smolyak du second type pour générer les bases FBR et DVR utilisées pour calculer les valeurs propres de $\hat{P}(E)$ pour un système modèle type RPH. Dans le sillage de l'approche ABC-DVR, la méthode ABC-SR ne recourt pas à la diagonalisation directe de l'opérateur probabilité cumulée de réaction. Ses valeurs propres sont déterminées par la méthode de Lanczos au moyen de l'algorithme IRL de la librairie ARPACK implémentée dans le code ElVibRot[168] développé par David Lauvergnat⁴. La section qui suit est en grande partie issue de la publication[169].

On considère l'Hamiltonien modèle de dimension d :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + V_x(x) + \sum_{i=2}^d \frac{\hat{p}_{y_i}^2}{2m} + V_{\mathbf{y}}(x, \mathbf{y}) \quad \text{avec } \hat{p}_X = -i\hbar \frac{\partial}{\partial X} \text{ et } X = \{x, y_i\}_{i=2}^d \quad (3.32)$$

Le modèle imite la forme d'un Hamiltonien de chemin de réaction rectiligne où $V_x(x)$ est le potentiel unidimensionnel le long du chemin de réaction x et $V_{\mathbf{y}}(x, \mathbf{y})$ la composante multidimensionnelle du potentiel contenant notamment le couplage entre les coordonnées

4. Institut de Chimie Physique, Université Paris-Saclay

de bain \mathbf{y} et la coordonnée de réaction. L'expression des deux potentiels utilisés dans l'Équation (3.32) est :

$$V_x(x) = V_0 \operatorname{sech}^2(\alpha x) \quad \text{et} \quad V_{\mathbf{y}}(x, \mathbf{y}) = m \sum_{i=2}^d \frac{\omega_0^2}{2} \left[1 + b \operatorname{sech}^2(\alpha x) \right] y_i^2 \quad (3.33)$$

La masse de la particule est fixée à $m = 1060$ a.u. et les paramètres du potentiel sont respectivement $\alpha = 1$ a.u., et $\hbar\omega_0 = V_0 = 0.015618$ a.u.. La figure 3.4 présente les iso-niveaux de la SEP à deux dimensions, c'est-à-dire pour une seule coordonnée de bain y avec un couplage $b = 0.1$.

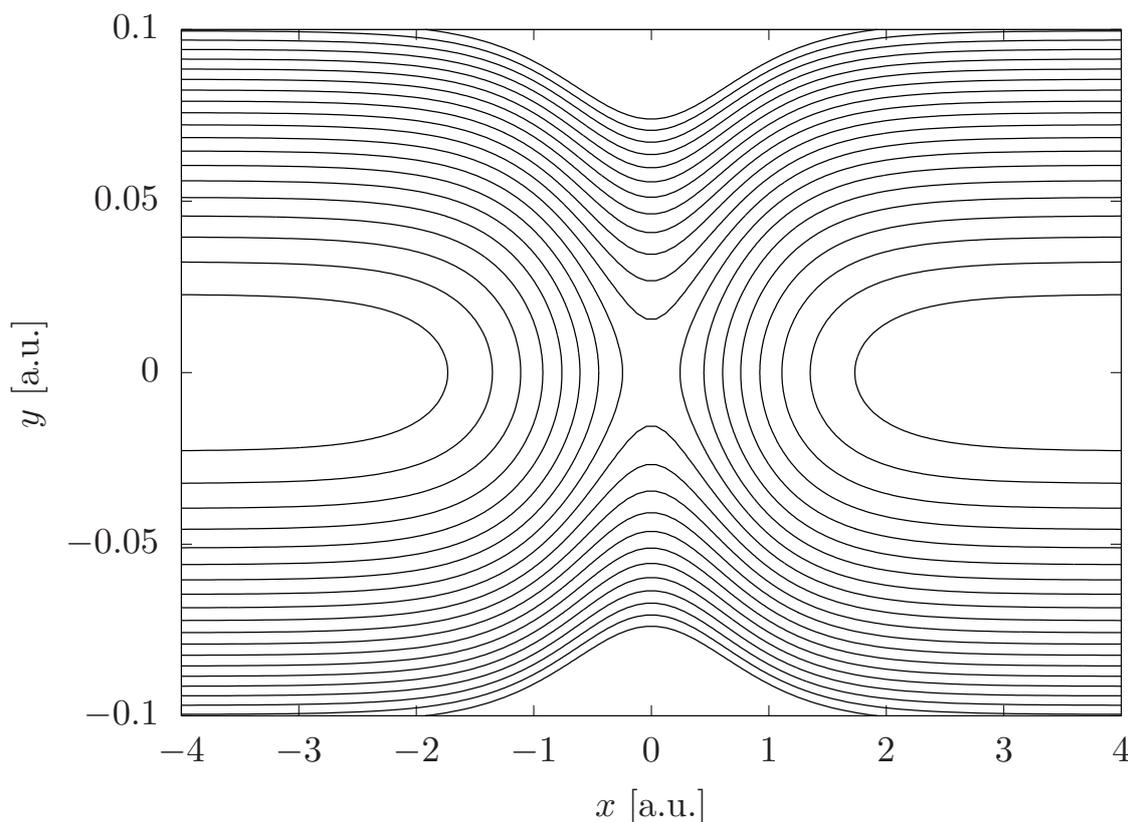


FIGURE 3.4 – Iso-niveaux de la SEP bottleneck avec un couplage $b = 0.1$ à deux dimensions.

La SEP présente une barrière d'Eckart le long de la coordonnée d'interaction, et a la forme d'un oscillateur harmonique dont la pulsation dépend paramétriquement de x le long des coordonnées de bain. Les modes de bain ne sont pas directement couplés entre eux. Le paramètre b permet de spécifier l'intensité du couplage. Ce système modèle correspond donc à une réaction d'abstraction dans la limite des basses températures où les états de diffusion sont localisés le long du chemin d'énergie minimum et l'emploi de coordonnées normales orthogonales au chemin est bien adapté à la description de la dynamique. Le chemin de réaction considéré est rectiligne, ce qui constitue une approximation d'un chemin de réaction réel présentant nécessairement une courbure. Ce n'est cependant pas une limitation de notre approche qui peut employer des coordonnées curvilignes[170] pour explicitement prendre en compte la courbure d'un chemin de réaction donné.

Pour évaluer numériquement l'application de $\hat{P}(E)$ sur un vecteur $|\psi\rangle$ dans l'algorithme de Lanczos, il est nécessaire d'appliquer deux fois l'opérateur de Green. Connaissant la représentation de \hat{H} , il est aisé de calculer l'opérateur inverse $\hat{G}^{-1}(E) = E - \hat{H} + i\hat{\Gamma}$. Il faut ensuite déterminer son inverse.

Si la taille de la matrice à inverser reste raisonnable, la décomposition LU reste employable malgré son coût car il n'est nécessaire d'effectuer la décomposition qu'une seule fois par énergie pour laquelle on calcule $N(E)$. Dans le cas contraire, résoudre le problème inverse

$$\hat{G}|\psi\rangle = |\xi\rangle \iff \hat{G}^{-1}|\xi\rangle = |\psi\rangle \quad (3.34)$$

au moyen d'une méthode itérative basée sur les espaces de Krylov (les algorithmes GMRES[171] et QMR[172] sont d'excellents candidats) est aussi possible. Dans notre cas, la réduction de taille de bases permise par le schéma de Smolyak a été suffisante pour permettre l'emploi de la décomposition LU.

3.3.1 Considérations numériques

Pour traiter ce système modèle, l'emploi de fonctions propres de l'oscillateur harmonique (HO) de fréquence ω_0 et masse m pour construire les bases primitives associées aux modes de bain est optimal.

$$b_{k_i}(y_i) = \frac{1}{\sqrt{2^{k_i} k_i!}} \left(\frac{m\omega_0}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \times \exp\left(-\frac{m\omega_0 y_i^2}{2\hbar}\right) \times H_{k_i}\left(\sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}} y_i\right) \quad (3.35)$$

$$H_{k_i}(z) = (-1)^{k_i} e^{-z^2} \frac{d^{k_i}}{dz^{k_i}} \left[e^{-z^2} \right]$$

La base DVR associée correspond aux points de quadrature de Gauss-Hermite. Les propriétés de la coordonnée x , couvrant un grand intervalle comparée aux coordonnées \mathbf{y} et le long de laquelle le potentiel absorbant sera disposé, demandent l'emploi d'une base différente. Le choix le plus simple est une base de fonctions propres du puits infini (PIB) de dimensions correspondant à la taille h de la région d'interaction.

$$b_{k_1}(x) = \sqrt{\frac{2}{h}} \sin\left(k_1\pi \left[\frac{x}{h} + \frac{1}{2}\right]\right) \quad (3.36)$$

La base DVR sous-jacente est une grille régulière. Les éléments de la base multidimensionnelle auront la forme produit :

$$b_{\mathbf{k}}(x, \mathbf{y}) = b_{k_1}(x) \times \prod_{i=2}^d b_{k_i}(y_i) \quad (3.37)$$

Les bases HO vont nécessiter une augmentation de leur taille moins rapide en fonction de L que la base PIB. On rappelle qu'on emploiera des séquences de forme $nb_{l_i} = A_i + B_i \times l_i$. Il est souhaitable de diminuer la taille minimale A_i pour toutes les bases primitives car

c'est ainsi que la taille des termes de Smolyak sera la plus petite possible et le schéma de Smolyak résultant plus efficace. Dans ce but on choisit $A_i = B_i = 1 \forall i \geq 2$, c'est-à-dire pour tous les oscillateurs harmoniques. Dans le cas de la base PIB, des résultats pour différentes valeurs de A_1 et B_1 ont été obtenus.

Concernant les paramètres du schéma de Lanczos implicitement redémarré, on spécifiera le nombre de valeurs propres à converger comme égal au nombre de canaux ouverts à l'énergie considérée. La taille maximale de la factorisation d'Arnoldi est donnée choisie comme le double de ce nombre, comme conseillé dans la documentation d'ARPACK[135].

La paramétrisation du potentiel absorbant sans transmission (voir équation (2.32)) est faite de manière à assurer la précision du calcul de $N(E)$ jusqu'à une énergie minimum de $E_{min} = 0.0105$ a.u.. Les potentiels absorbants sont disposés de manière à devenir non-nuls à partir de $x_{p,r} = \pm 4$ a.u. et la taille des bandes d'absorptions induite par le choix de E_{min} est $W_{p,r} \times c$ avec $W_{p,r} = 1.33$ a.u. ce qui porte la taille de la région d'interaction à $h = x_p - x_r + c(W_r + W_p) \simeq 15$ a.u.

3.3.2 Résultats

Trois valeurs pour le paramètre de couplage ont été considérées : le cas découplé ($b = 0$) le cas $b = 0.1$ et le cas $b = 1$.

3.3.2.1 Système découplé

Dans le cas découplé l'Hamiltonien est séparable :

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_x + \hat{H}_y \\ \hat{H}_x &= \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + V_x(x) \\ \hat{H}_y &= \sum_{i=2}^d \frac{p_{y_i}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2 y_i^2\end{aligned}\tag{3.38}$$

Ses fonctions propres, les états de diffusion, sont le produit des fonctions propres de \hat{H}_y et de \hat{H}_x . L'Hamiltonien \hat{H}_y est lui-même séparable en un sous-Hamiltonien associé à chaque mode de bain (un seul terme de la somme ci-dessus). Les états propres associés à chaque mode de bain sont les états stationnaires de l'oscillateur harmonique de fréquence ω_0 et constituent les éléments de bases primitives associées à ces degrés de liberté (voir Équation (3.35)). Les états propres de \hat{H}_x sont les états de diffusion à travers le potentiel 1D $V_x(x)$. Le découplage des coordonnées induit que la matrice de diffusion a une structure diagonale : la diffusion à travers la région d'interaction conserve les nombres quantiques vibrationnels des états de diffusion $(v_2, v_3, \dots, v_d) = \mathbf{v}$. Soit E l'énergie totale,

$$S_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}(E) = 0 \quad \text{si } \mathbf{v} \neq \mathbf{v}'\tag{3.39}$$

On peut donc identifier les coefficients $|S_{\mathbf{v}\mathbf{v}}(E)|^2$ aux valeurs propres de l'opérateur probabilité cumulée de réaction. Seule la coordonnée x est impliquée dans la dynamique

réactionnelle. Aussi, dans le produit d'états propres qui construit l'état de diffusion multidimensionnel, seul l'état propre de \hat{H}_x détermine la valeur de $S_{\mathbf{v}\mathbf{v}}(E)$. Cet état propre 1D est complètement déterminé par son énergie E_x . Par conservation de l'énergie totale, on a

$$\begin{aligned} E_x &= E - E_{\mathbf{v}} \\ E_{\mathbf{v}} &= \hbar\omega_0 \sum_{i=2}^d \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (3.40)$$

Il est donc suffisant de calculer la probabilité de réaction 1D à travers le potentiel $V_x(x)$ pour pouvoir calculer la CRP en réalisant une convolution microcanonique[147, 136] :

$$N(E) = \sum_{E_{\mathbf{v}} < E} N_{1D}(E - E_{\mathbf{v}}) \quad (3.41)$$

Le système découplé permet d'illustrer l'évolution du contenu de la représentation de Smolyak avec le paramètre de contrainte L , et d'évaluer la précision de l'algorithme par comparaison au résultat analytique. On a réalisé le calcul de $N(E)$ pour le système bottleneck découplé à trois dimensions (donc deux modes de bain) avec $A_1 = B_1 = 50$ et $L = 1$ puis $L = 2$. Les résultats sont comparés aux valeurs analytiques sur la figure 3.5. Il est nécessaire que l'énergie totale E soit supérieure à $E_{\mathbf{v}}$ pour que l'état de diffusion de nombres quantiques vibrationnels \mathbf{v} soit peuplé. Le nombre de canaux de réactions ouverts est directement donné par le nombre de ces états vibrationnels énergétiquement accessibles. La dégénérescence des oscillateurs induit une ouverture de nouveaux canaux par groupes, du fait que tous les états de diffusion ayant le même total de quanta d'excitation

$$|\mathbf{v}| = \sum_{i=2}^d v_i \quad (3.42)$$

ont la même énergie vibrationnelle asymptotique $E_{\mathbf{v}}$. Le nombre de valeurs propres $p_k(E)$ spécifié à l'algorithme IRL est déduit de cette structure énergétique, en tenant également compte de la paramétrisation des potentiels absorbants : du fait qu'ils sont paramétrés pour les états de diffusion ayant une énergie de translation au minimum égale à E_{min} asymptotiquement, il n'est pas pertinent de chercher à converger les valeurs propres de canaux de réaction ne satisfaisant pas $E - E_{\mathbf{v}} > E_{min}$. C'est le critère utilisé pour déterminer si le canal de nombres quantiques vibrationnels asymptotiques \mathbf{v} est considéré dans l'algorithme de Lanczos.

La contribution de chacun de ses groupes de canaux associés à un nombre total de quanta d'excitation vibrationnelle est aussi représenté sur la figure 3.5 par les lignes pointillées.

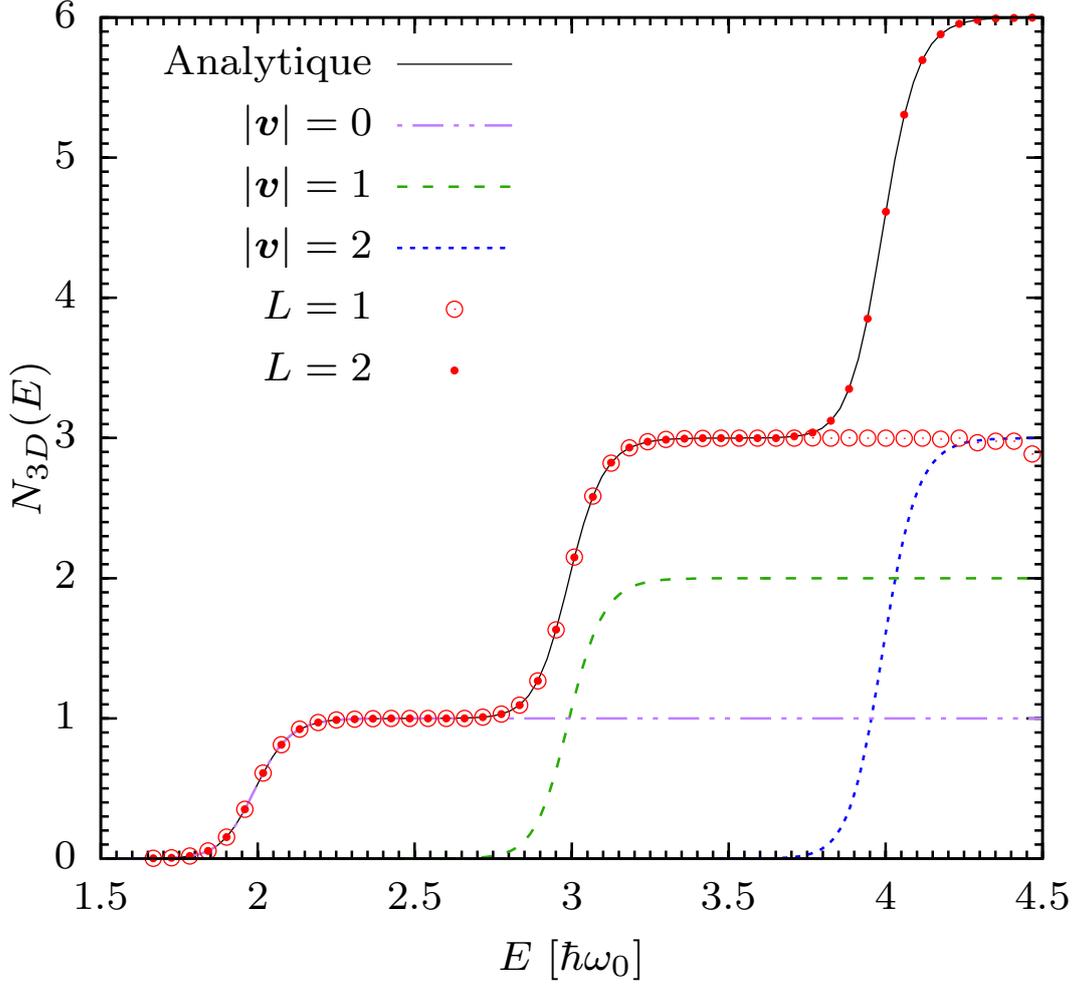


FIGURE 3.5 – Probabilité cumulée de réaction pour $b = 0$. Le résultat analytique est représenté par la courbe noire, les points rouges correspondent aux résultats ABC-SR pour $L = 1$ et 2 , et les lignes pointillées donnent les contribution analytiques de canaux partageant le même nombre de quanta d’excitation dans les modes de bain.

Le résultat de ABC-SR avec $L = 1$ reproduit le résultat exact pour le canal de réaction associé à l’état fondamental vibrationnel et les deux canaux dégénérés correspondant à un quantum d’excitation de l’oscillateur harmonique. Cela était évidemment attendu du fait que dans le cas découplé les états de diffusion sont donnés par le produit de fonctions HO et des fonctions propres de \hat{H}_x . Les contributions à la CRP données par les canaux à deux quanta d’excitation vibrationnelle sont absentes du résultat, et la CRP atteint un plafond du fait de l’absence de fonctions de base primitives HO dont le nombre de quanta d’excitation est égal à 2. Les états de diffusion correspondant aux trois nouveaux canaux ne peuvent être construits sans eux. Augmenter L à 2 permet d’étendre la gamme de validité du calcul ABC-SR aux plus hautes énergies. On remarque aussi dans le cas $L = 1$ la diminution de la CRP au delà de $E = 4\hbar\omega_0$ que l’on attribue à un manque de fonctions de base (et points de grille) associées à la coordonnée de réaction nécessaires pour décrire les hautes énergies de translation. L’application à ce cas simple nous permet d’identifier les dégradations entraînées par un paramètre de convergence L trop faible selon que le problème vienne de la coordonnée de réaction ou des modes de bain.

La table 3.1 compare les valeurs de $N(E)$ obtenues pour $L = 2$ au résultat analytique

pour des énergies croissantes. Le nombre de canaux ouverts ainsi que les valeurs propres minimales de l'opérateur probabilité cumulée de réaction sont également renseignés. L'accord avec les résultats analytiques montre que les calculs sont convergés. Par ailleurs, la propriété $0 \leq p_k \leq 1$ est vérifiée.

Énergie ($\hbar\omega_0$)	n_{ch}	p_k^{\min}	CRP (3D)	
			Smolyak, $L = 2$	Analytique
1.667	1	1.50280×10^{-3}	1.50280×10^{-3}	1.51411×10^{-3}
2.163	1	9.51417×10^{-1}	9.51417×10^{-1}	9.51155×10^{-1}
2.863	3	8.06611×10^{-2}	1.16132	1.16245
3.1545	3	9.44637×10^{-1}	2.88927	2.88849
3.738	6	6.98826×10^{-3}	3.02095	3.02103
4.117	6	8.98919×10^{-1}	5.69676	5.70027

TABLE 3.1 – CRP calculée pour le modèle 3D découplé avec un paramètre de convergence $L = 2$ comparé au résultat analytique. À chaque énergie considérée, le nombre de canaux ouverts n_{ch} est donné ainsi que la valeur minimale des valeurs propres p_k^{\min} .

3.3.2.2 Système faiblement couplé

Si le paragraphe précédent a illustré le lien entre contrainte L et domaine de convergence des calculs ABC-SR, et montré que notre approche était précise, la situation considérée était idéalisée du fait de la partition rigoureuse de l'Hamiltonien de chemin de réaction. Il est nécessaire d'étudier la convergence du calcul vis à vis des paramètres de Smolyak pour un système couplé. Dans ce but, on considère à présent le système bottleneck avec $b = 0.1$. Ce couplage correspond à des modes de vibration relativement peu affectés par le réarrangement moléculaire. Dans le but de maximiser l'efficacité du schéma de Smolyak, on doit tendre à équilibrer l'augmentation des tailles des bases primitives de manière à ce que la représentation de Smolyak à L donné synthétise fidèlement les états de diffusion dans une fenêtre d'énergie totale E avec le minimum de fonctions de base. Il serait idéal de maintenir le lien entre L et valeur maximale de E pour laquelle les calculs de CRP sont convergés. L'avantage est que dans ce cas, le calcul de $N(E)$ peut employer la représentation de Smolyak à valeur de L optimal dans chaque fenêtre d'énergie associée, et diminuer le temps de calcul pour les basses énergies. On a constaté plus haut que les incréments choisis pour la base de la coordonnée de réaction peuvent représenter des états de diffusion de haute énergie de translation alors que les bases HO ne pouvaient en faire autant. Dans le cas couplé, cela devrait s'accroître du fait que les états de diffusion ne peuvent plus s'écrire comme produits de fonctions de base HO et d'un état de diffusion 1D. Aussi, on choisit de diminuer les incréments à $A_1 = B_1 = 40$ en laissant les autres inchangés.

Les résultats obtenus pour le système couplé à trois dimensions avec $L = 1, 2$ et 3 sont comparés au résultat d'un calcul ABC-DVR standard sur la figure 3.6.

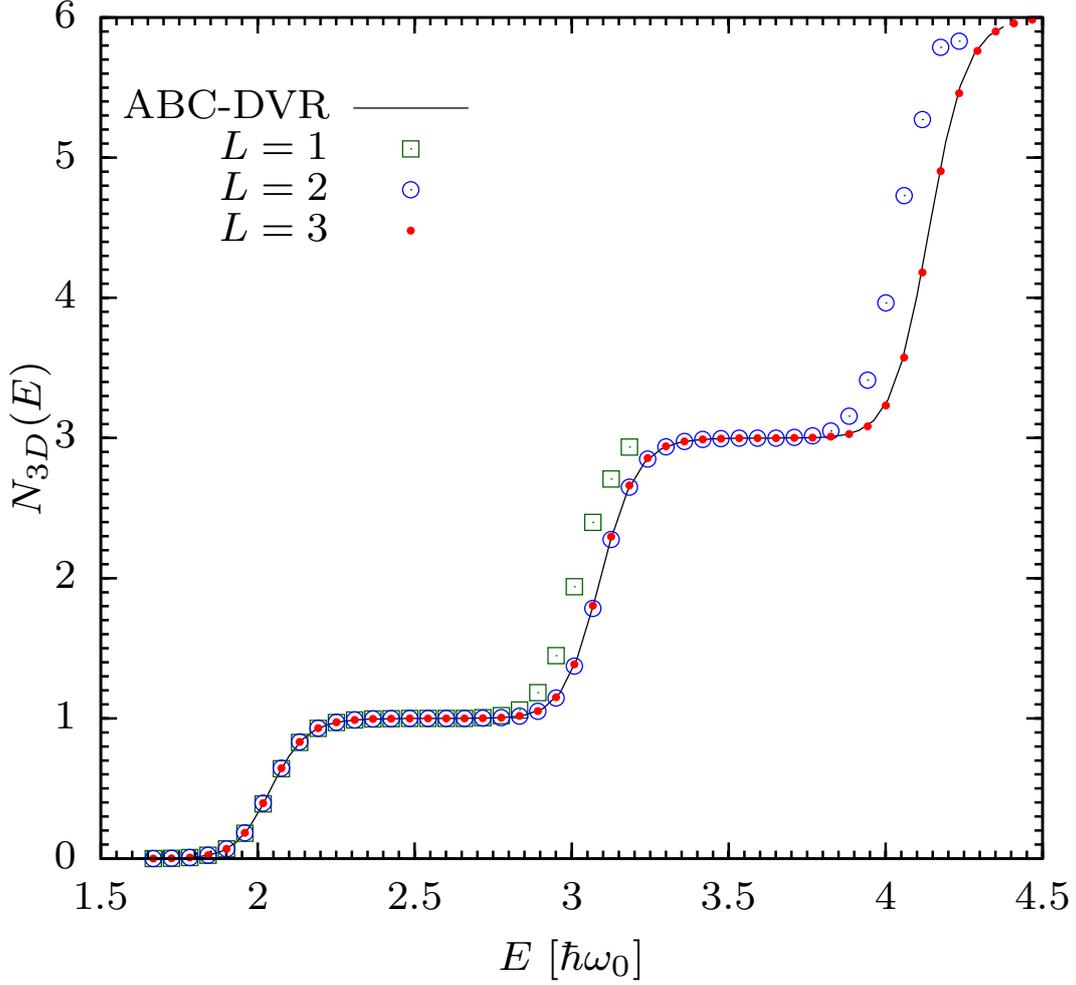


FIGURE 3.6 – Probabilité cumulée de réaction pour le système bottleneck 3D couplé ($b = 0.1$). Les résultats obtenus par DVR standard sont représentés par la courbe noire, ceux obtenus via les schémas de Smolyak pour $L=1,2,3$ sont représentés respectivement par des carrés verts, des cercles bleus et des points rouges.

Le calcul standard utilise uniquement une grille DVR. Celle-ci est générée par le produit-direct de bases primitives de sinus cardinaux définis comme[123] :

$$b_i^{sc}(x) = \frac{1}{\pi(x - x_i)} \text{sinc} \left(\pi \frac{x - x_i}{\Delta x} \right) \quad (3.43)$$

où Δx est l'espacement entre les points de grille, déterminé à partir de la longueur d'onde de de Broglie pour l'énergie cinétique maximale des états de diffusion considérés.

$$\Delta x = \frac{2\pi}{\hbar N_B} \left[2m(E_{max} - V_{min}) \right]^{-1/2} \quad (3.44)$$

La valeur $E_{max} - V_{min}$ est calculée en prenant E_{max} comme l'énergie maximale pour laquelle la CRP est calculée, et V_{min} est le minimum du potentiel dans l'intervalle considéré, c'est-à-dire 0 a.u.. Le nombre de points de grille par longueur d'onde de de Broglie est de 4. Les potentiels absorbants employés sont identiques à ceux du calcul avec la représentation de Smolyak. Les bornes de la région d'interaction selon x sont donc identiques dans les deux calculs. Dans la grille 3D obtenue, seuls les points où le potentiel n'excède pas

le double de l'énergie E à laquelle on calcule la CRP sont conservés. On approxime la représentation de l'opérateur énergie cinétique selon chaque coordonnée par sa forme pour la grille DVR infinie :

$$T_{ij}^x = \frac{\hbar^2}{2m\Delta x^2} (-1)^{i-j} \begin{cases} \pi^2/3 & \text{si } i = j \\ \frac{2}{(i-j)^2} & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (3.45)$$

La représentation de l'opérateur énergie cinétique multidimensionnel est creuse, les seuls éléments non-nuls ayant les indices i et j associés à deux points dont les positions diffèrent uniquement selon une coordonnée. Cette structure particulière aide à diminuer le coût de stockage de la représentation et des opérations matrice-vecteur.

On peut constater l'évolution de la convergence avec L dans ce cas plus général : une valeur de L trop basse mène à un manque des fonctions de base suffisantes pour décrire correctement le couplage entre la coordonnée de réaction et les modes de bains, le résultat tendant vers une approximation d'Energy shifting plutôt que les valeurs exactes⁵. Il est à présent nécessaire d'avoir une valeur de $L - 1$ égale au nombre maximal de quanta d'excitation vibrationnelle des canaux de réaction que l'on souhaite prendre en compte avec précision.

On réalise à présent l'étude de l'évolution du coût numérique de la méthode ABC-SR avec la dimensionalité du système. Dans la table 3.2, l'évolution de la taille des bases FBR et DVR obtenues par le schéma de Smolyak en fonction du nombre de dimensions sont renseignées pour $d=3$ jusqu'à $d=25$.

Dimension	FBR	DVR	DVR produit direct
3D	400	1 120	1 080
6D	1 120	3 640	29 160
9D	2 200	7 600	787 320
12D	3 640	13 000	21 257 640
15D	5 440	19 840	573 956 280
25D	14 040	53 040	3.3891544×10^{13}

TABLE 3.2 – Évolution de la taille des bases de Smolyak avec la taille du système pour une valeur de couplage $b = 0.1$ et un paramètre de convergence $L=2$. La taille DVR produit direct est calculée comme $(A_1 + B_1 \times L) \times \prod_{i=2}^n (A_i + B_i \times L)$.

En comparaison de la grille DVR obtenue ainsi, la grille DVR générée par produit direct est également donnée. Le ratio entre les tailles des DVR augmente exponentielle-

5. L'approximation d'Energy shifting a été exposée dans le chapitre 2, elle consiste à considérer la dynamique le long de x séparable de celle des modes de bains. La factorisation de l'état de diffusion en états propres d'Hamiltoniens d'une coordonnée est réintroduite, et la CRP est de nouveau donnée par convolution microcanonique de la diffusion 1D par $V_x(x)$. Dans cette approximation cependant, la convolution microcanonique emploie les énergies harmoniques E_v calculées à l'état de transition alors qu'ici les résultats Smolyak non convergés correspondent à la convolution par les énergies harmoniques asymptotiques

ment, illustrant l'avantage décisif de la représentation de Smolyak à mesure que la taille du système considéré augmente. La représentation FBR est toujours plus compacte que la DVR du fait de sa structure imbriquée, mais en pratique c'est dans la base FBR compacte que les opérations algébriques liées au schéma de Lanczos sont opérées (notamment la décomposition LU). L'évolution de sa taille en fonction du nombre de dimensions est tracé en figure 3.7.

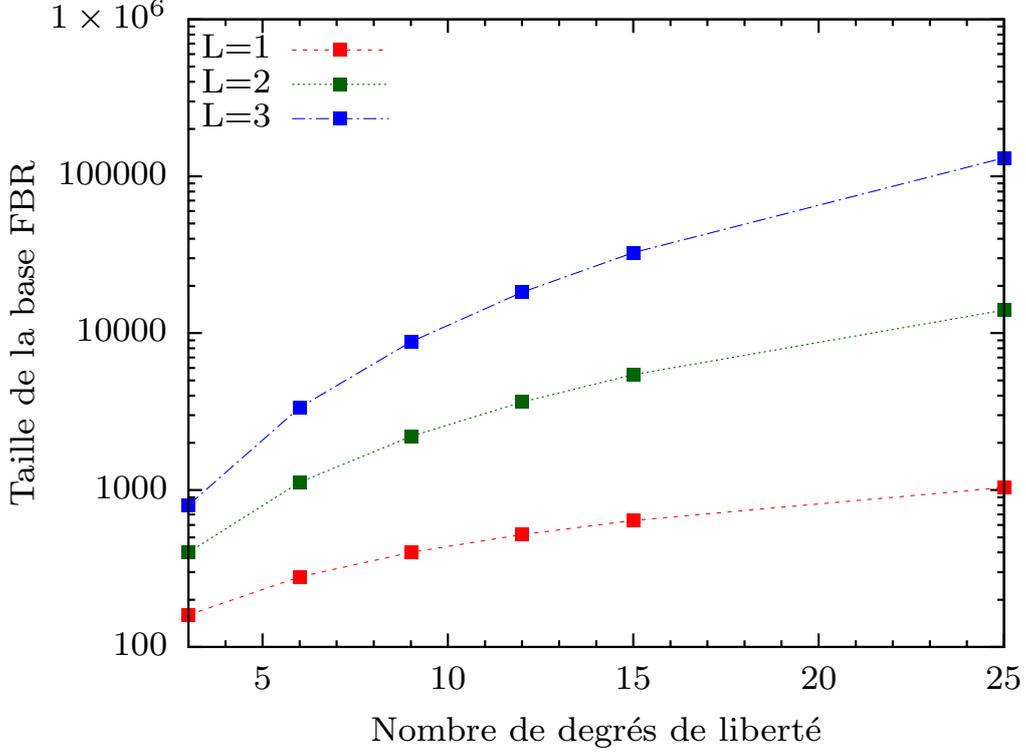


FIGURE 3.7 – Taille de la base FBR de Smolyak selon le nombre de dimensions et pour différentes valeurs de L . Les autres paramètres ont les mêmes valeurs que pour traiter le système couplé $b = 0.1$.

La réduction substantielle de la taille de la représentation permet le calcul de $N(E)$ pour un système à 25 dimensions, le résultat étant reporté sur la figure 3.8.

Il est bien sûr impossible de faire le calcul par l'approche ABC-DVR usuelle pour faire la comparaison, mais pour ce système simple les approximations adiabatiques et d'énergie shifting peuvent fournir des résultats raisonnables, et ceux-ci sont également représentés à titre de comparaison. L'approximation adiabatique consiste à calculer les $p_k(E)$ comme une somme de probabilités de transmission à travers les potentiels 1D effectifs intégrant l'énergie vibrationnelle harmonique adiabatique.

$$V_{\text{ad}}(x; \mathbf{v}) = V_x(x) + \hbar\omega(x) \sum_{i=2}^d \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \quad (3.46)$$

et $\omega(x) = \omega_0 \sqrt{1 + b \operatorname{sech}^2(\alpha x)}$

La faible valeur de couplage et les paramètres du modèle RPH sont favorables à la précision de l'approximation adiabatique. De manière plus générale cependant, la

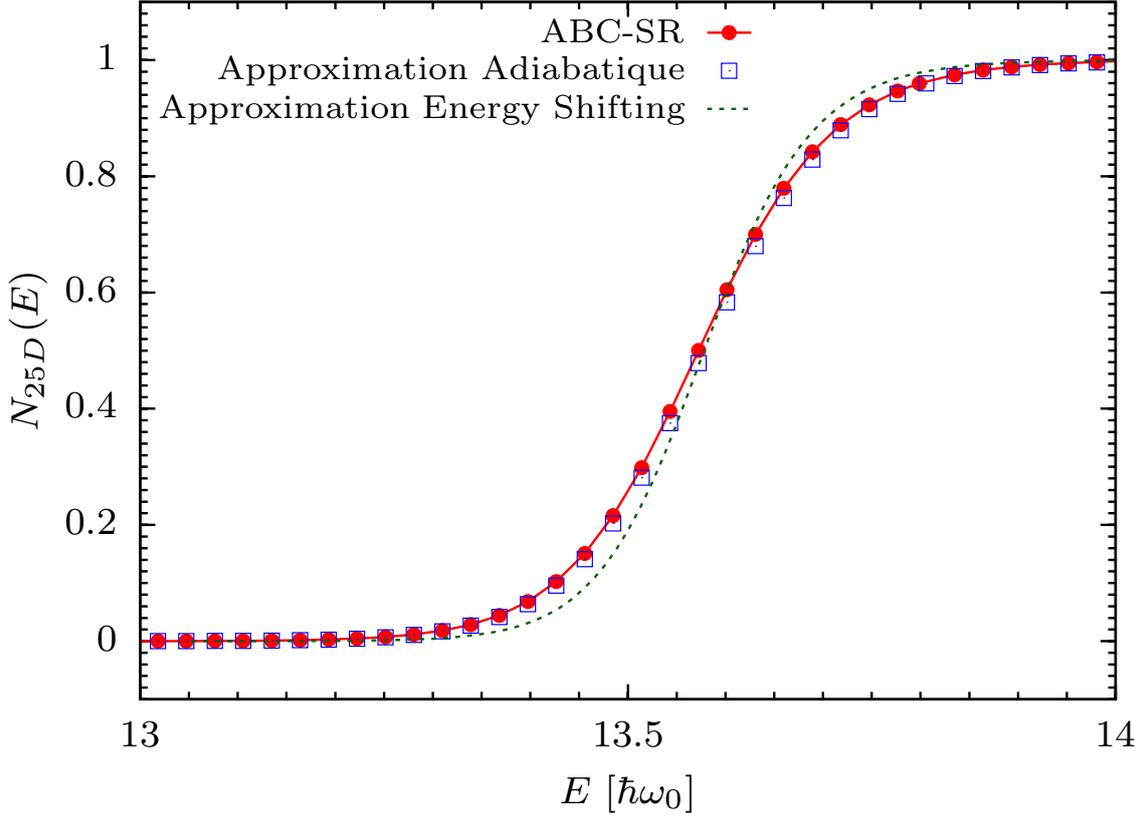


FIGURE 3.8 – CRP pour le système couplé ($b = 0.1$) à 25 dimensions avec $L = 2$, comparé aux résultats en dimension réduite obtenus dans l’approximation adiabatique et l’approximation d’énergie shifting.

méthode ABC-SR restera fiable et applicable hors du régime adiabatique du fait de son caractère rigoureux.

3.3.2.3 Étude de convergence pour un système fortement couplé

Pour compléter la démonstration du potentiel de l’approche ABC-SR faite dans la section précédente, on considère dans cette section les performances comparées de plusieurs choix de paramètres de Smolyak, l’effet du choix de paramétrisation des bases primitives, et celui d’une transformation de coordonnées. Considérer un couplage plus fort, $b = 1$, aide à distinguer les différentes prescriptions. La pulsation harmonique des modes de vibration change plus fortement alors que la réaction a lieu. Ces vibrations correspondent aux modes fortement impliqués dans la dynamique, et au nombre sans doute limité.

On considère le cas à 3 dimensions (deux modes normaux). Les pulsations harmoniques ayant une valeur significativement différente dans les asymptotes et au TS, il est attendu qu’un plus grand nombre de fonctions de base HO sera nécessaire pour représenter un état de diffusion. Il sera sans doute nécessaire de recourir à des valeurs de A_i et B_i ($i = 2, 3$) différentes de 1. Nous les noterons A_{HO}, B_{HO} et les prendrons toujours égales. Notre but est que chaque terme de Smolyak soit utile à décrire un sous-ensemble des états de diffusion. Dans l’idéal, L gardera une relation privilégiée avec un degré d’excitation des canaux ouverts.

Pour commencer, on étudie la convergence de la CRP vis-à-vis de $A_1 = B_1$. On

souhaite décrire le canal fondamental ainsi que les deux premiers canaux excités. On prend $L = 1$ et $A_{HO} = B_{HO} = 1$. Sur la figure 3.9 les valeurs de $N(E)$ obtenues pour différentes valeurs de A_1 et B_1 , de 40 à 120, sont reportées.

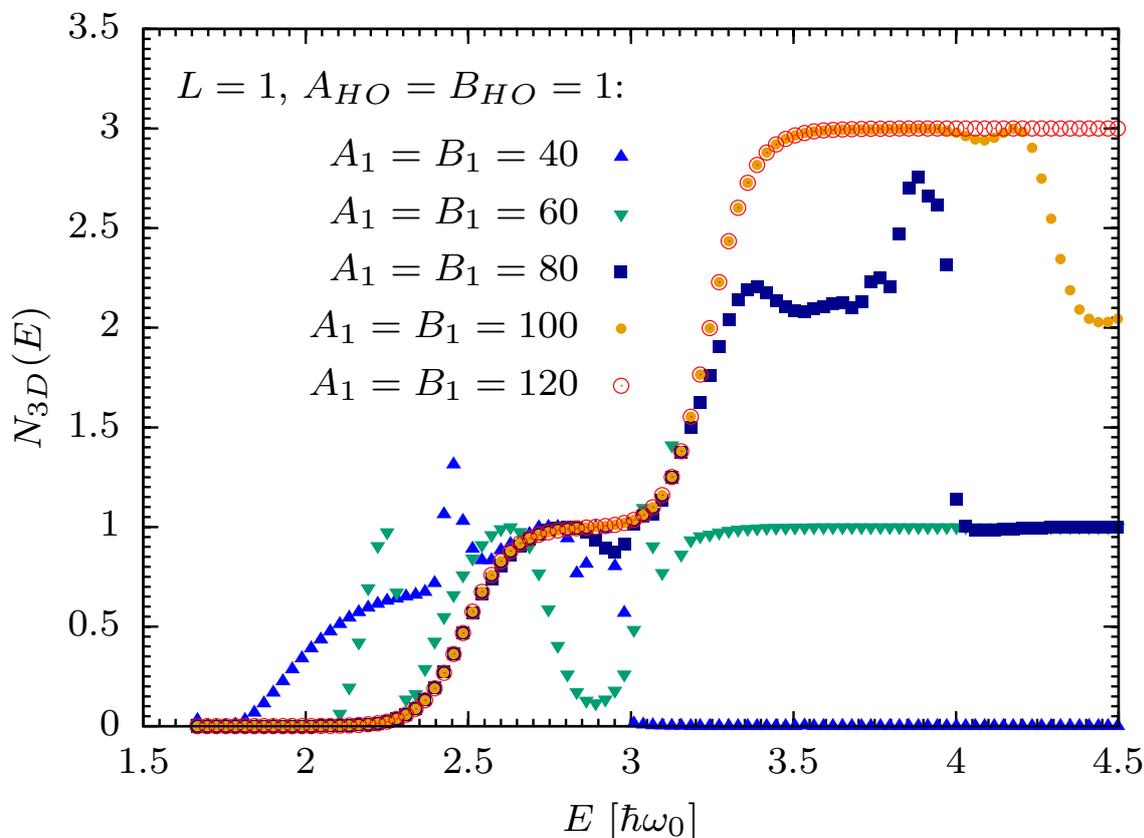


FIGURE 3.9 – CRP pour le système couplé ($b = 1$) à 3 dimensions avec $L = 1$ et $A_{HO} = B_{HO} = 1$ calculée pour différentes valeurs d’incrments de $A_1 = B_1$.

Il apparaît que la valeur maximale permet de donner à la CRP sa forme en escaliers attendue. Cependant, la CRP n’est pas totalement convergée. Nous avons simplement déterminé les valeurs optimales de A_1 et B_1 pour une valeur de L donnée⁶. Il nous faut à présent déterminer quel effort numérique assure la bonne description de la partie harmonique des états de diffusion et de leur interaction avec la coordonnée de réaction. Pour cela, on garde $A_1 = B_1 = 120$ fixé et l’on fait varier A_{HO} et B_{HO} . Les valeurs de CRP résultantes sont reportées sur la figure 3.10 avec des symboles creux. La CRP converge vers la valeur exacte de façon précise à partir de $A_{HO} = B_{HO} = 3$. Ces paramètres constitueront la référence pour les calculs qui vont suivre. À présent, on cherche à savoir s’il est plus efficace de paramétrer les bases HO en utilisant les fréquences à l’État de Transition plutôt que les fréquences asymptotiques. Les calculs précédents sont reproduits avec ce nouveau choix de base, et représentés par les symboles pleins sur la figure 3.10. Il apparaît qu’en l’absence de suffisamment de fonctions de base HO par terme de Smolyak, chaque choix de fréquences pour les bases HO élémentaires mène à un résultat correspondant à une convolution microcanonique employant des fréquences harmoniques différentes pour le calcul de E_v . C’est la raison pour laquelle le deuxième groupe de canaux de réaction ne

6. Augmenter L est une autre manière de réaliser une étude de convergence, mais par souci de clarté nous réaliserons cette étude dans un second temps.

s'ouvre qu'à plus haute énergie en utilisant les fréquences du TS avec $A_{HO} = B_{HO} = 1$ (cet intervalle n'est pas visible sur le graphe). Une fois que suffisamment de fonctions de base sont incluses, les deux choix pour les bases HO convergent vers le bon résultat à une vitesse similaire. On déduit de cette étude que contrairement à l'intuition basée sur la théorie de l'état de transition, qui considère la topologie de la PES dans le voisinage du TS suffisante pour prédire la dynamique, il est aussi nécessaire de décrire rigoureusement les asymptotes que le coeur de la région d'interaction dans le formalisme ABC-SR.

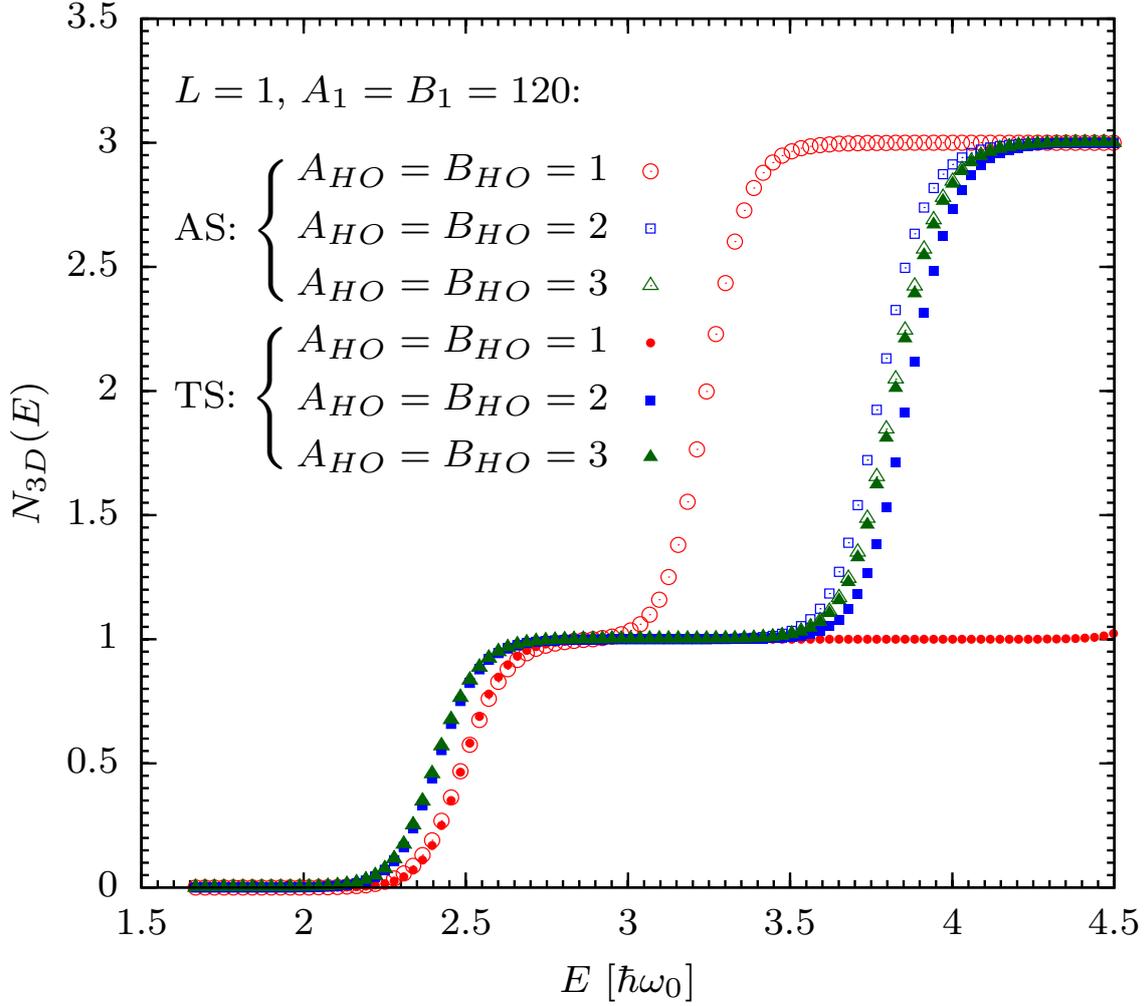


FIGURE 3.10 – CRP pour le système couplé ($b = 1$) à 3 dimensions avec $L = 1$ et $A_1 = B_1 = 120$ calculée pour différentes valeurs d'incrments harmoniques $A_{HO} = B_{HO}$ en utilisant les fréquences de l'état de transition (TS) ou les fréquences asymptotiques (AS) pour paramétrer les bases HO.

Notre second point d'étude consiste à déterminer si toutes les sous-bases contenues dans cette représentation sont nécessaires pour converger le calcul de CRP. Pour cela, on utilise deux autres schémas de Smolyak aux incrments choisis comme $(A, B)_1 = 80$ et $(A, B)_{HO} = 2$, puis $(A, B)_1 = 40$ et $(A, B)_{HO} = 1$.

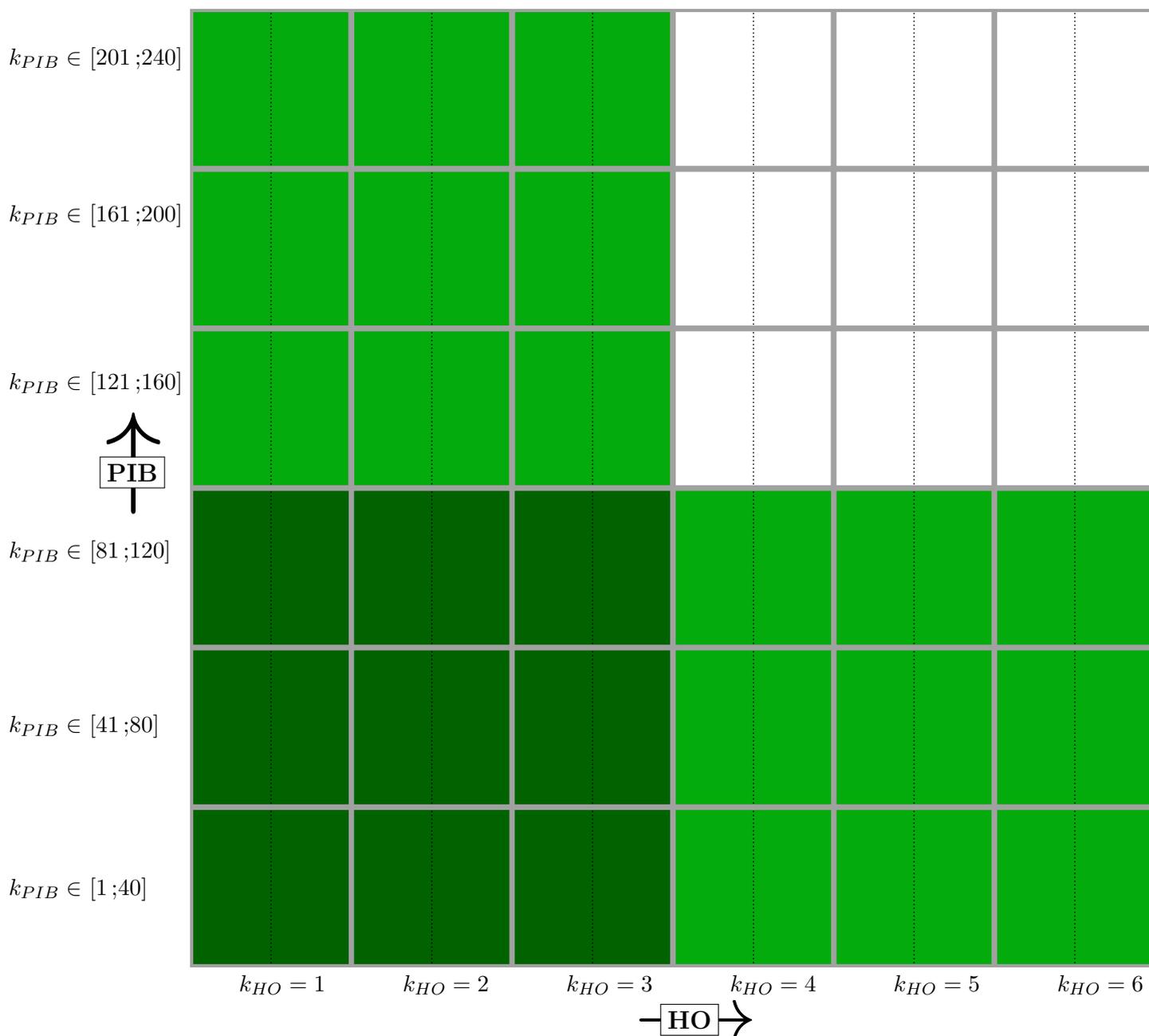


FIGURE 3.11 – Illustration de la structure du schéma de Smolyak avec $(A, B)_1 = 120$ et $(A, B)_{HO} = 3$. Seule la formation de la base 2D formée par combinaison de la base PIB et d’une base HO est représentée. Chaque case contient 40 points, représentant les 40 fonctions de bases formées en combinant une fonction de base HO et 40 fonctions de base PIB. Les bases sont arrangées par degré d’excitation croissant de bas en haut (PIB) et de gauche à droite (HO). Les neuf cases vert sombre forment la base produit-direct générée par les A_1 et A_{HO} premières fonctions de base primitives, et sont contenues dans la représentation de Smolyak pour $L = 0$. Les cases colorées en vert clair sont incluses dans la représentation de Smolyak à partir de $L = 1$.

Une illustration des éléments de base inclus dans la représentation de référence, avec $(A, B)_1 = 120$ et $(A, B)_{HO} = 3$, est donnée sur la figure 3.11. On représente sans perte de généralité la formation d'une base 2D combinant la base primitive PIB avec une base primitive HO. Un total de 36 sous-bases 2D contenant 40 éléments sont schématisées par des cases contenant chacune 40 points. Chaque case est le produit direct d'une fonction de base HO de degré d'excitation croissant de gauche à droite, et de 40 fonctions PIB de degré d'excitation croissant de haut en bas. Les 9 sous-bases colorées en verts sombre sont contenues dans la représentation de Smolyak pour $L = 0$. Cette représentation est simplement le produit direct obtenu avec $A_1 = 120$ fonctions PIB et $A_{HO} = 3$ fonctions HO. Les éléments supplémentaires contenus dans la représentation pour $L = 1$ ont leur sous-base colorée en vert clair. En tout, la représentation pour $L = 1$ contient 4320 fonctions de base FBR et 7560 fonctions de base DVR.

La convergence de la CRP en fonction de L pour ces deux schémas est illustrée sur la figure 3.12, par comparaison du résultat convergé $(A, B)_1 = 120$, $(A, B)_{HO} = 3$ et $L = 1$. Les éléments inclus dans les différentes représentations sont montrés sur les figures 3.13 et 3.14.

Pour $(A, B)_1 = 80$ et $(A, B)_{HO} = 2$, une contrainte $L = 1$ permet de reproduire la CRP jusqu'à $E = 3\hbar\omega_0$, c'est-à-dire quand seul le canal fondamental contribue à la réactivité. Augmenter L à 2 permet également de reproduire la contribution des premiers canaux excités. Dans ce schéma, le lien entre L et la gamme d'énergie pour laquelle $N(E)$ est convergée reste direct. Au vu de la bonne convergence, il apparaît que ce nouveau schéma permet de retirer des éléments de base non-nécessaires à la convergence dans une fenêtre d'énergie donnée et à la valeur de L correspondante. Pour $L = 2$, ces éléments sont visibles sur la figure 3.13 : ce sont les 4 sous-bases incluses dans les cadres verts pointillés mais exclus des zones colorées.

Pour $(A, B)_1 = 40$ et $(A, B)_{HO} = 1$, un paramètre $L = 3$ ne permet pas de converger la CRP, même simplement pour le canal fondamental. C'est le cas pour $L = 4$, cependant le paramètre $L = 4$ donne une représentation employant plus d'éléments que la représentation précédente pour $L = 1$ qui achève le même degré de convergence. Augmenter L jusqu'à 5 permet de converger $N(E)$ sur presque tout l'intervalle, mais manifestement le schéma précédent semble atteindre un optimum d'efficacité et de convergence.

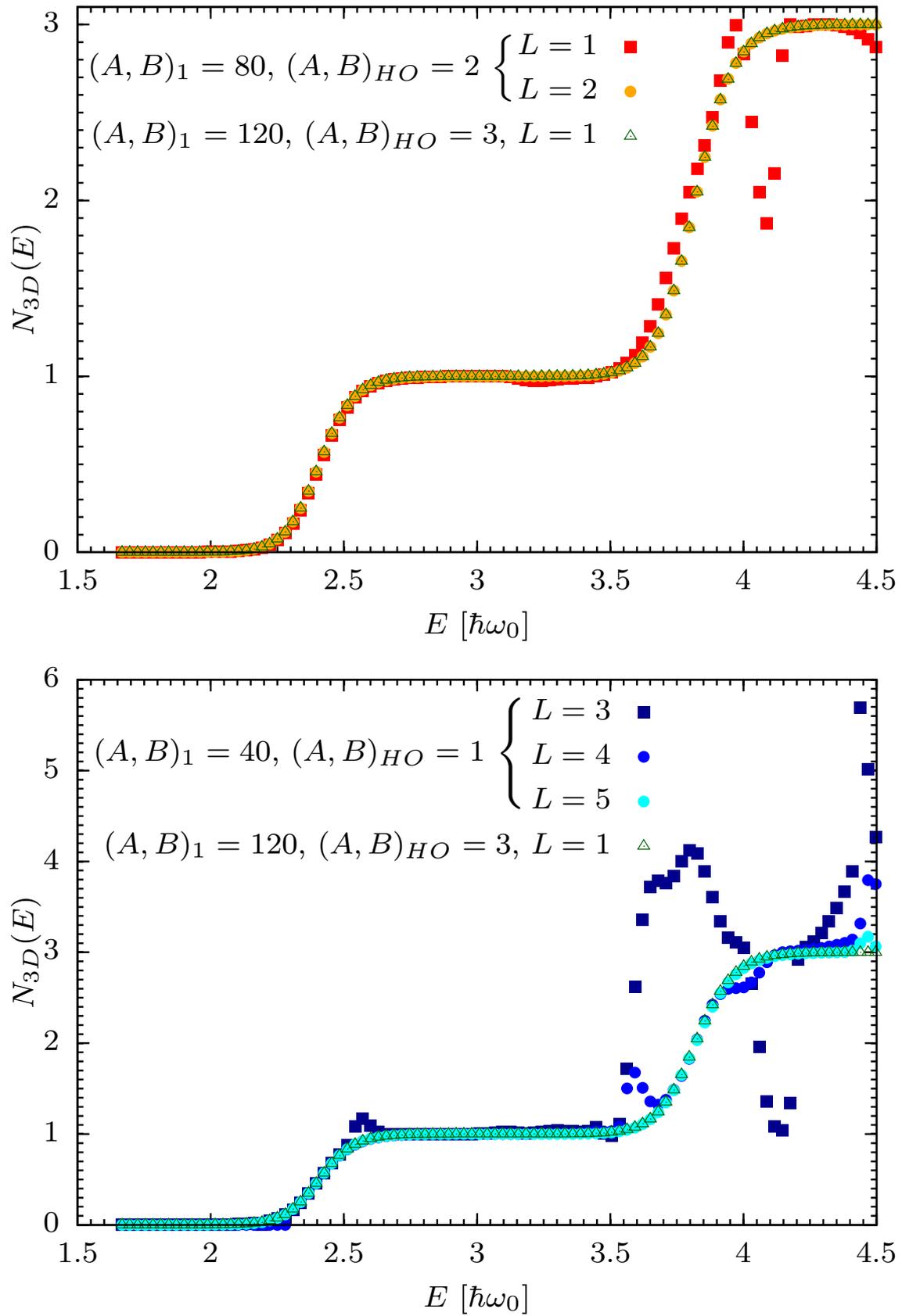


FIGURE 3.12 – Convergence de la CRP pour le système couplé ($b = 1$) à 3 dimensions selon deux schémas de Smolyak différents. La fréquence des bases HO est prise aux asymptotes.

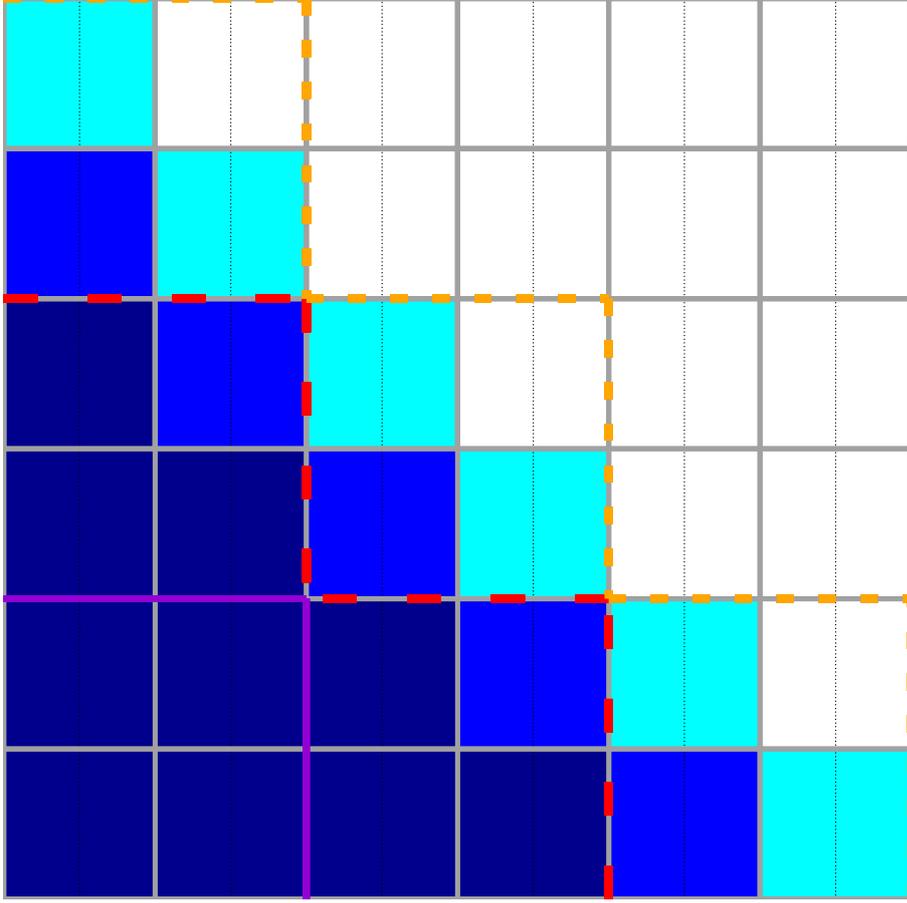


FIGURE 3.14 – Illustration de la structure du schéma de Smolyak avec $(A, B)_1 = 40$ et $(A, B)_{HO} = 1$. Les éléments bleu sombre, bleu clair et cyan sont inclus dans la représentation à partir des valeurs $L = 3, 4$ et 5 respectivement. À titre de comparaison, les cadres continus et pointillés montrent les éléments inclus pour $L = 0, 1$ et 2 dans le schéma précédent, avec $(A, B)_1 = 80$ et $(A, B)_{HO} = 2$, dans le même code couleur que la figure 3.13.

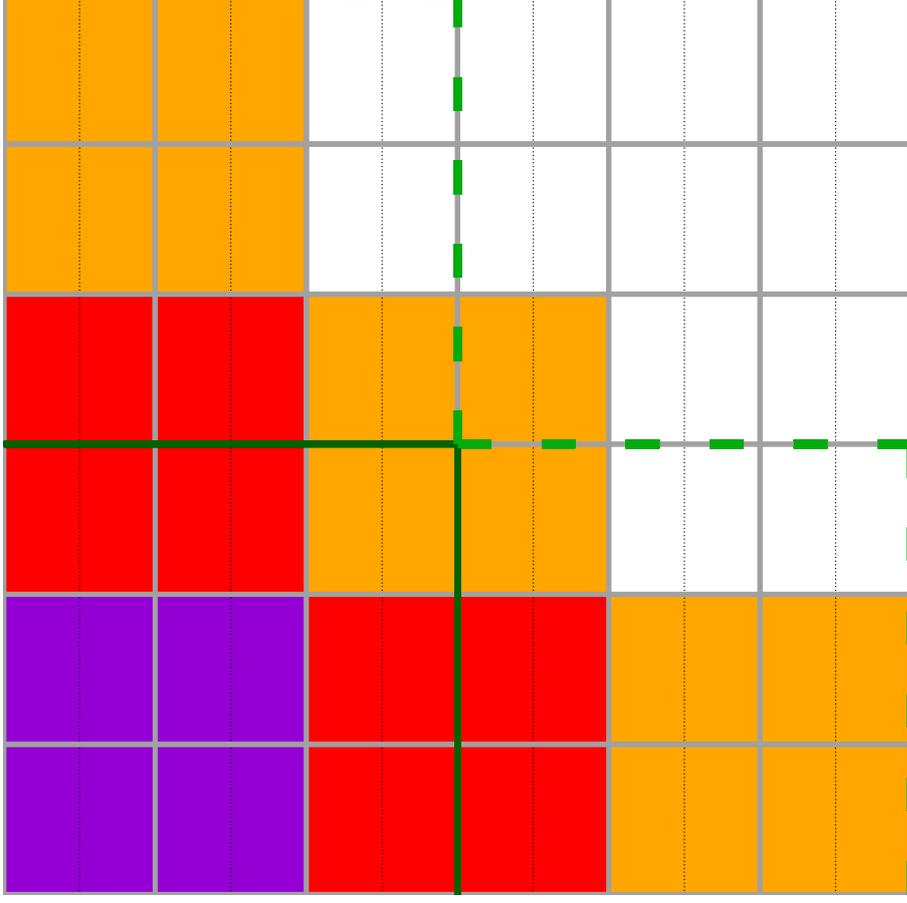


FIGURE 3.13 – Illustration de la structure du schéma de Smolyak avec $(A, B)_1 = 80$ et $(A, B)_{HO} = 2$. Voir la figure 3.11 pour les conventions de représentation. Les éléments violets, rouges et oranges sont inclus dans la représentation à partir des valeurs $L = 0, 1$ et 2 respectivement. À titre de comparaison, les cadres vert sombre et vert clair pointillés montrent les éléments inclus pour $L = 0$ et 1 dans le schéma précédent, avec $(A, B)_1 = 120$ et $(A, B)_{HO} = 1$.

Le nombre de fonctions FBR et DVR employées dans les trois schémas, et ce pour les plus grandes valeurs de L utilisées dans chaque cas, sont reportées dans la table 3.3. L'évolution générale se résume en une diminution de la taille de la base FBR à mesure que des incréments plus petits sont utilisés, comme il pouvait être anticipé grâce aux figures 3.13 et 3.14. On observe également en une augmentation de la taille de la représentation DVR, due à la nature non-imbriquée des quadratures de Gauss de différentes sous-bases. Comme le calcul des valeurs propres de $\hat{P}(E)$ est fait dans la représentation FBR, il est préférable d'employer de plus petits incréments, du temps que la convergence est assurée. Cette comparaison nous inspire la prescription suivante : il est possible de diminuer nettement la taille de la représentation FBR en employant des incréments de Smolyak plus petits. Il n'est pas souhaitable de pousser cette diminution des incréments au delà du point où le lien entre L et convergence systématique dans une fenêtre d'énergie est dégradé. Parmi les trois jeux de paramètres, les incréments $(A, B)_1 = 80$ et $(A, B)_{HO} = 2$ sont les plus satisfaisants ici.

Paramètres des incréments	FBR	DVR
$(A, B)_1 = 120$ $(A, B)_{HO} = 3$ $L = 1$	4320	7560
$(A, B)_1 = 80$ $(A, B)_{HO} = 2$ $L = 2$	3200	8960
$(A, B)_1 = 40$ $(A, B)_{HO} = 1$ $L = 5$	2240	17360

TABLE 3.3 – Nombre de fonctions FBR et DVR utilisées dans les représentations de Smolyak du système Bottleneck 3D pour $b = 1$ permettant d'atteindre la convergence dans la gamme d'énergie considérée.

Il était anticipé qu'un plus grand nombre de fonctions de bases HO serait nécessaire avec l'augmentation du couplage. La comparaison des différents paramètres d'incréments a illustré que la détermination des éléments de base nécessaires à la bonne reproduction des couplages entre coordonnées peut mener à explorer un espace des paramètres larges.

En plus de son caractère analytique et de son spectre d'énergie simple, le cas découplé rendait l'analyse facile du fait que les bases primitives employées dans notre étude sont constituantes des états de diffusion pour ce potentiel. De manière à se rapprocher de cette situation optimale, on explore l'effet du changement de coordonnées suivant :

$$Y_i(x) = y_i \times \sqrt{m\omega_0 \sqrt{1 + b \operatorname{sech}(\alpha x)^2}} = y_i \times \sqrt{m\omega(x)} \quad (3.47)$$

La partie de l'Hamiltonien des modes de bains prenant la forme :

$$\hat{H}_Y = \sum_{i=2}^d \omega(x) \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Y_i^2} + \frac{Y_i^2}{2} \right] \quad (3.48)$$

L'intérêt est de rendre la base d'oscillateurs harmoniques bien adaptés pour l'entièreté de la région d'interaction. La transformation résulte également en un opérateur énergie cinétique modifié pour la coordonné de réaction. L'appendix B présente comment il est

possible de l'exprimer par l'introduction d'un tenseur métrique. Ici, on donne simplement la forme du nouvel Hamiltonien,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j=1}^d \mathcal{J}(\mathbf{q})^{-1} \frac{\partial}{\partial q^i} \mathcal{J}(\mathbf{q}) \mathcal{G}^{ij}(\mathbf{q}) \frac{\partial}{\partial q^j} + V_x(x) + \sum_{i=2}^d \omega(x) \frac{Y_i^2}{2} \quad (3.49)$$

avec \mathbf{q} l'ensemble des coordonnées x et Y_i , $i = 2, d$. On a $\mathcal{J}(\mathbf{q}) = \det|\underline{\mathcal{J}}(\mathbf{q})|$ et la matrice de Jacobi est définie comme

$$\mathcal{J}_{\lambda j}(\mathbf{q}) = \frac{\partial X_L^\lambda}{\partial q^j} \quad (3.50)$$

où l'on note \mathbf{X} l'ensemble des coordonnées x et y_i , $i = 2, d$. L'élément métrique a pour équation

$$\mathcal{G}^{ij}(\mathbf{q}) = \sum_{\lambda=1}^d \frac{\partial q^i}{\partial X_\lambda} \frac{\partial q^j}{\partial X_\lambda} \quad (3.51)$$

Le code Tnum est capable de réaliser cette transformation[170]. Le calcul de la CRP est mené dans ce jeu de coordonnées pour un schéma de Smolyak minimal $A_{HO} = B_{HO} = 1$, et est comparé aux résultats convergés précédents sur la figure 3.15.

L'usage de la transformation de coordonnées permet d'obtenir des résultats convergés pour le nombre minimal de fonctions harmoniques dans le schéma. Cet avantage est très important compte tenu du fait que la taille des incréments des bases HO est le facteur majeur du coût CPU et mémoire quand la taille du système augmente. Les couplages cinétiques supplémentaire se traduisent également par une demande spécifique en fonctions de base le long de la coordonnée de réaction x pour pouvoir décrire les couplages. Pour ce système, il n'apparaît cependant pas nécessaire d'augmenter la taille des incréments pour la coordonnée de réaction au delà des prérequis purement énergétiques, ce qui est la situation idéale. Cet exemple est très important pour illustrer la complémentarité des différentes méthodes d'optimisation de la représentation du problème. Pour les systèmes RPH de grande taille, nous en concluons qu'il est judicieux de procéder à ce changement de coordonnée du temps que le mode de bain ne présente pas de fréquences asymptotiques nulles.

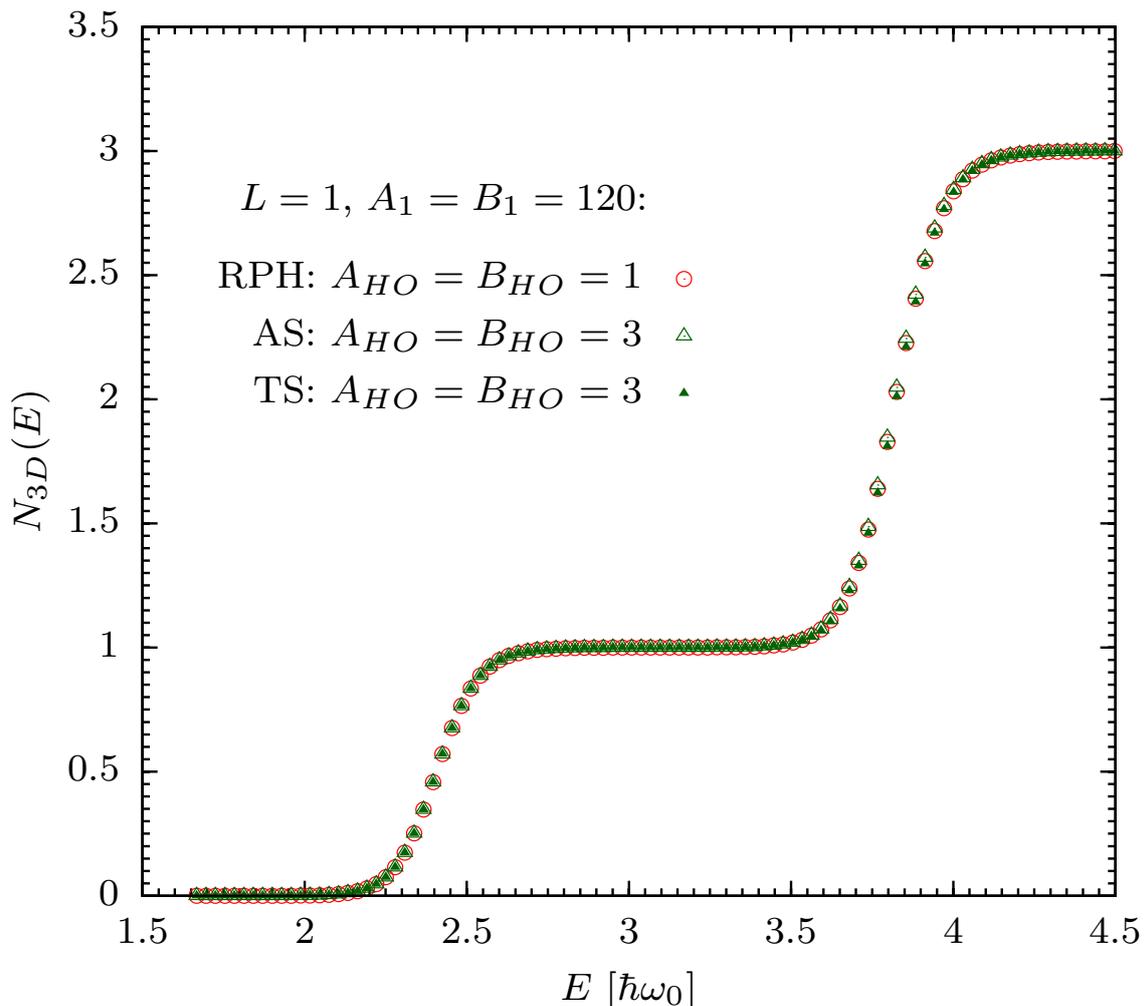


FIGURE 3.15 – CRP pour le système couplé ($b = 1$) à 3 dimensions avec $L = 1$, calculée pour différentes valeurs d’incrments harmoniques $A_{HO} = B_{HO}$ en utilisant les fréquences de l’état de transition (TS) ou les fréquences asymptotiques (AS) pour paramétrer les bases HO.

3.4 Conclusion

La génération de bases FBR et DVR multidimensionnelles par le biais d’un Schéma de Smolyak du deuxième type a été employée pour calculer la probabilité cumulée de réaction dans des systèmes modèles type RPH pour lesquels les tailles des bases FBR et DVR nécessaires à assurer la convergence des résultats sont très inférieures à celles obtenues par produit direct de bases 1D primitives. Cette nouvelle méthodologie, qui se prête à l’appellation *Absorbing Boundary Conditions with Smolyak Representation* (ABC-SR), permet de repousser le nombre de degrés de liberté maximal des systèmes de dynamique réactionnelle quantique pouvant être traités dans le formalisme. L’usage de grilles non-imbriquées, menant à une augmentation plus rapide de leur taille avec le nombre de dimensions du système, ne présente pas un problème numérique du fait que la représentation des opérateurs de Green et de probabilité cumulée de réaction est entièrement générée dans la FBR dont la taille est beaucoup plus favorable aux opérations d’algèbre linéaire. Le grand avantage de la méthode est sa flexibilité : pour traiter un

système de façon optimale, il est possible de choisir librement :

1. Les coordonnées utilisées pour exprimer l'Hamiltonien et autres opérateurs
2. Les bases associées à un ou plusieurs degrés de liberté
3. L'emploi de la DVR ou de la FBR pour représenter un opérateur donné
4. La méthode de sélection des fonctions multidimensionnelles incluses dans la base de travail.

Concernant ce dernier point, on note qu'il est formellement possible d'inclure ou non l'ensemble des bases primitives dans le schéma de Smolyak ou de ne combiner par ce moyen qu'un sous-ensemble d'entre elles, la base complète étant ensuite générée par produit tensoriel direct des termes de Smolyak et des bases primitives restantes. Typiquement, il est envisageable de ne pas inclure la coordonnée de réaction x d'un Hamiltonien RPH du fait de son caractère central vis-à-vis des couplages cinétiques et potentiels. Comme il a été illustré, le choix de la structure d'incrémentement des termes de Smolyak (ici le choix des coefficients A_i et B_i , ou d'une tout autre structure d'incrémentement) est aussi très flexible. Il est complété par le choix du paramètre de contrainte L .

Bien évidemment, la sélection astucieuse de tous ces éléments est déterminante dans la performance de la méthode. Elle a donc pour contrainte l'implication éclairée de l'utilisateur. Le choix des A_i et B_i est déterminant pour la description des couplages entre les degrés de liberté. Il est par ailleurs nécessaire de procéder à plusieurs calculs pour s'assurer de la convergence des résultats vis à vis de L . Il est également nécessaire de s'assurer que les résultats sont convergés vis-à-vis du nombre de valeurs propres déterminées. Le système traité dans ce chapitre montre comment le choix des incréments de Smolyak peut être rationalisé par un raisonnement focalisé sur les canaux de réaction ouverts.

Le cas des réactions d'insertions est plus complexe que le modèle de réaction d'abstraction traité ici. La présence d'un puits profond avec de nombreux états liés démultipliera le coût calculatoire. L'avantage du Schéma de Smolyak par rapport au produit direct pourra être particulièrement mis à profit dans ce contexte. L'approche par fonction de Green est formellement exacte, ce qui donne un grand intérêt au fait de pouvoir étendre son domaine d'applicabilité. Les difficultés fondamentales de l'approche ABC-DVR sont bien connues, les plus importantes étant l'emploi de potentiels absorbants dont la bande d'absorption augmente avec la longueur d'onde asymptotique des états de diffusion, si bien que le coût de calcul à basse énergie est beaucoup plus important. Elle est donc peu optimale pour traiter des réactions à très basse température. L'emploi de la méthode de Lanczos par ailleurs peut être sujet à des problèmes de convergence si des très faibles valeurs de $p_k(E)$ sont recherchées. Quand le nombre de ces valeurs augmente, le nombre d'itérations de Lanczos nécessaire augmente tout autant. C'est cependant moins problématique car aux hautes énergies un traitement classique de la dynamique peut suffire à prédire la vitesse de réaction avec précision.

En perspective, la flexibilité du choix des coordonnées et des bases implique que l'approche relativement simple exposée ici peut se combiner sans difficulté avec les raffinements développés par la communauté dans l'optimisation des bases primitives[148, 153] employées. Concernant les incréments du schéma de Smolyak, des stratégies d'automatisation de leur choix basé sur la structure du spectre des valeurs propres des bases primitives est une idée prometteuse. Pour ce qui est de la méthode de Lanczos, l'emploi de préconditionneurs[173] est un moyen d'accélération de la convergence bien établi.

Quand la taille de la représentation de l'opérateur de Green ne permettra pas d'envisager son inversion explicite dans un temps raisonnable, l'utilisation d'une méthode de

Krylov telle que GMRES[171] ou QMR[172] deviendra plus efficace, menant à un double schéma de Lanczos imbriqué.

Il est communément admis que la précision des calculs Ab Initio de la PES est le principal facteur déterminant la prédictivité d'une simulation de dynamique quantique. Cette priorité à la qualité de la PES pousse à préférer réaliser un calcul en dimensionnalité réduite de manière à calculer moins de points de PES à un plus haut niveau de théorie. La précision de la PES est un facteur indubitablement essentiel, cependant il n'est pas possible d'en conclure que l'inclusion d'un plus grand nombre de coordonnées dans la dynamique constitue toujours un facteur de correction moindre. L'inclusion d'une coordonnée supplémentaire plutôt qu'une augmentation du niveau de calcul Ab Initio a par exemple mené à une amélioration des résultats dans le traitement du mécanisme S_N2 de la réaction $\text{Cl}^- + \text{PH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{ClPH}_2 + \text{Cl}^-$ par Farahani *et al.*[174]

En ce sens, modéliser le système à l'aide d'un Hamiltonien de chemin de réaction est un bon compromis, intégrant explicitement les degrés de liberté importants dans la dynamique tout en limitant la région de l'espace des configurations nucléaires à une vallée de réaction[91]. Sa détermination est numériquement peu coûteuse du fait que seuls des calculs Ab Initio le long du chemin d'énergie minimum sont nécessaires. Dans le cas où le chemin d'effet tunnel le plus efficace diverge significativement du chemin d'énergie minimum[102, 103], une prise en compte de l'anharmonicité des modes de vibration permettra d'explorer les chemins de réactions plus courts[175].

Si l'évolution du coût calculatoire de l'approche avec le nombre de dimensions est très favorable, la complexité du problème de représentation de la fonction d'onde est telle qu'une évolution polynomiale de la demande de ressources avec le nombre de canaux ouverts est difficilement dépassable. Pour aller plus loin, il est nécessaire de recourir à des méthodes plus avancées. Dans le cadre de cette thèse, l'approche ABC-SR a permis d'étudier la précision de méthodes plus efficaces ne requérant pas la représentation de la fonction d'onde. Celles-ci sont basées sur la propagation de trajectoires capables de traversée tunnel. Le formalisme stationnaire de ces trajectoires quantiques est l'objet des deux chapitres suivant.

Chapitre 4

Approche des trajectoires quantiques indépendante du temps

4.1 Introduction

Les approches rigoureuses de dynamique réactionnelle procédant par la résolution de l'équation de Schrödinger offrent en principe une prédiction précise et fiable de la réactivité chimique. Cependant, ces méthodes deviennent numériquement inextricables quand un grand nombre d'états doit être considéré[176]. De plus, l'augmentation exponentielle de la complexité du problème avec le nombre de degrés de liberté du système[146, 44] est prohibitive à l'application de telles méthodes de manière générale. Les approches par trajectoires telles que la méthode des trajectoires quasi-classiques (QCT)[21, 22, 23, 24] sont intrinsèquement beaucoup plus efficaces, aux dépens de la fidélité de la simulation au caractère quantique de la dynamique nucléaire. En profitant de corrections semi-classiques pour inclure un certain degré de quantification à travers les conditions initiales et le traitement statistique d'un grand nombre de trajectoires, cette méthode est capable de donner des résultats quantitatifs à condition que l'effet tunnel ait un impact négligeable sur la réactivité. Dans le cas où une barrière de réaction conséquente sépare les réactifs des produits, l'effet tunnel deviendra le mécanisme dominant à mesure que la température décroît. À titre d'exemple[177], dans la réaction $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$ le taux de réaction prenant en compte l'effet tunnel est supérieur d'un facteur 3 au taux de réaction classique à 300 K. Le ratio augmente jusqu'à 10^8 à 100 K et atteint 10^{80} quand la température est abaissée à 20 K. Quand le principal mécanisme permettant à la réaction d'avoir lieu est la traversée de régions classiquement inaccessibles, intégrer la contribution de l'effet tunnel est donc indispensable. Celle-ci est parfois estimée par le calcul de corrections basées sur des profils analytiques[178], mais cette approche est peu fiable[179], particulièrement à basse température [38]. Au delà des cas où le profil de potentiel est raisonnablement décrit par une barrière d'Eckart ou une barrière parabolique, ce qui présente déjà un degré d'approximation, d'autres structures au rôle important peuvent les distinguer des profils analytiques. C'est le cas par exemple de barrières partiellement submergées[30, 180] ou de profils présentant des puits de van der Waals[181, 182].

Un formalisme quantique rigoureux basé sur la propagation de trajectoires intrinsèquement quantiques est présenté dans ce chapitre. Utilisant les trajectoires introduites en dynamique Bohmienne, l'approche réexprime cependant le potentiel quantique sans aucune référence à la fonction d'onde[87, 88]. Le formalisme qui en dérive est donc purement et uniquement articulé autour des trajectoires comme concept

fondamental. Contrairement aux approches usuelles de dynamique Bohmienne[183, 184, 185], ce chapitre traite d'un formalisme stationnaire où les trajectoires sont les analogues d'états de diffusion plutôt que d'un paquet d'onde. Après l'exposition du formalisme, que nous appellerons TIQT (Time Independent Quantum Trajectories), des considérations numériques quant à son emploi seront présentées.

4.2 Formalisme stationnaire exact à une dimension

4.2.1 Équations hydrodynamiques quantiques

Mahdelung[186] a été le premier à réécrire l'équation de Schrödinger sous une forme hydrodynamique. Dans ce chapitre, on considère des systèmes à une dimension spatiale dont la coordonnée est x . Les équations hydrodynamiques se généralisent sans ambiguïté au cas multidimensionnel. On impose la forme suivante à la fonction d'onde nucléaire dépendant explicitement du temps $\varphi(x, t)$,

$$\varphi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \times \psi(x) \quad (4.1)$$

et son insertion dans l'équation de Schrödinger dépendante du temps montre que $\psi(x)$ est solution de l'équation de Schrödinger stationnaire :

$$H\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (4.2)$$

Écrire $\psi(x)$ sous la forme polaire,

$$\psi(x) = \sqrt{\rho(x)} e^{iS(x)/\hbar} \quad (4.3)$$

où $S(x) \in \mathbb{R}$ et $\rho(x, t) = |\psi(x)|^2$ permet de transformer l'équation de Schrödinger en équation d'évolution pour les deux champs hydrodynamiques :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{i}{\hbar} \frac{d^2S(x)}{dx^2} + \frac{2i}{\hbar} \frac{dS(x)}{dx} \frac{d\sqrt{\rho(x)}}{dx} + \frac{d^2\sqrt{\rho(x)}}{dx^2} - \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{dS(x)}{dx} \right)^2 \right) \psi(x) = [E - V(x)] \psi(x) \quad (4.4)$$

En simplifiant $\psi(x)$ dans chaque membre, on obtient deux équations couplées, une pour la partie réelle et une pour la partie imaginaire.

$$\begin{cases} E = \frac{1}{2m} \left(\frac{dS(x)}{dx} \right)^2 + V(x) - \frac{\hbar^2}{2m\rho^{1/2}(x)} \frac{d^2}{dx^2} \left\{ \rho^{1/2}(x) \right\} \\ \rho^{1/2}(x) \frac{d^2S(x)}{dx^2} + 2 \frac{d}{dx} \left\{ \rho^{1/2}(x) \right\} \frac{dS(x)}{dx} = 0 \end{cases} \quad (4.5)$$

La première équation lie l'énergie (qui est conservée) à la somme d'une énergie cinétique, du potentiel extérieur, et d'une troisième contribution sans analogue classique. Ce troisième terme dépend de la forme locale du profil de densité, mais reste inchangé si $\rho(x)$ est multiplié par un facteur constant. C'est une conséquence de la linéarité de l'équation de Schrödinger qui est simplement réexprimée ici. Ce terme est appelé

potentiel quantique, et est noté $Q(x)$. Son expression en fonction de $\rho(x)$ plutôt que sa racine carrée est :

$$Q(x) = -\frac{\hbar^2}{4m} \left[\frac{1}{\rho(x)} \frac{d^2}{dx^2} \left\{ \rho(x) \right\} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\rho(x)} \frac{d}{dx} \left\{ \rho(x) \right\} \right)^2 \right] \quad (4.6)$$

On identifie la deuxième équation comme l'équation de continuité pour l'écoulement d'un fluide stationnaire. En la multipliant par $\rho^{1/2}(x)$ il apparaît qu'elle peut se mettre sous la forme :

$$\frac{d}{dx} \left\{ \rho(x) \frac{dS(x)}{dx} \right\} = 0 \quad (4.7)$$

Une assertion équivalente à cette équation est d'énoncer que un fluide stationnaire possède le même flux en tout point.

4.2.2 Introduction des trajectoires

Les deux équations hydrodynamiques couplées suggèrent l'interprétation de $\frac{dS}{dx}$ comme un champ de vélocité pour le fluide quantique. Bohm[183, 184] suggère l'introduction de trajectoires guidées par ce champ. En dynamique Bohmienne, on définit les vitesses des trajectoires à partir du courant de probabilité J par l'équation suivante :

$$J = \rho(x)\dot{x} \quad (4.8)$$

Cette définition reste la même dans le cas d'un problème non-stationnaire, où ρ dépend explicitement du temps et J devient une fonction de la position et du temps. Pour un système stationnaire à une dimension, le courant de probabilité est donné par :

$$J = \frac{i\hbar}{2m} \left[\psi(x) \frac{d\psi^*(x)}{dx} - \psi^* \frac{d\psi(x)}{dx} \right] \quad (4.9)$$

où $\psi^*(x)$ est le complexe conjugué de $\psi(x)$. L'insertion de la forme polaire (4.3) donne :

$$J = \frac{1}{m} \rho(x) \frac{dS(x)}{dx} \quad (4.10)$$

On identifie donc le champ de vitesse que les trajectoires suivent.

$$\dot{x} = \frac{1}{m} \frac{dS(x)}{dx} \quad (4.11)$$

Les trajectoires sont complètement déterminées par le profil de la fonction d'onde $\psi(x)$. De façon générale (pour un système multidimensionnel, et également dans le formalisme dépendant du temps), il est possible d'écrire une équation analogue, et de construire les trajectoires quantiques à partir de la fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger considérée.

Plus récemment, Poirier[87] et Schiff & Poirier[88] ont montré qu'il était possible d'utiliser uniquement l'ensemble de trajectoires quantiques pour étudier la dynamique d'un système. Nous nous intéressons dans ce chapitre à sa formulation indépendante du temps à une dimension. Il existe alors une bijection entre x et t , si bien que toutes les trajectoires suivant le champ de vélocité ne diffèrent que par une translation dans le temps.

Une seule trajectoire permet alors de complètement caractériser un état stationnaire de l'équation de Schrödinger. L'intérêt de cette formulation réside dans le traitement d'états de diffusion, car pour les états liés, le flux de probabilité de présence est nul en tout point. La dynamique des trajectoires est alors triviale car elles sont immobiles pour tout t .

La bijection entre le temps et l'espace nous permet de réexprimer toute dérivée spatiale comme une dérivée temporelle :

$$\frac{d}{dx} = \frac{1}{\dot{x}} \frac{d}{dt} \quad (4.12)$$

Utiliser l'équation ci-dessus dans les équations hydrodynamiques quantiques va les transposer d'un référentiel Eulérien (fixe) à un référentiel Lagrangien où l'on suit l'évolution des champs en fonction du temps le long de la trajectoire quantique.

Par ailleurs l'équation de continuité du flux de probabilité J dérivée de (4.7) nous permet de conclure que la vitesse d'une trajectoire est inversement proportionnelle à la densité :

$$\dot{x} = \frac{J}{\rho(x)} \quad (4.13)$$

Cette équation montre une propriété singulière propre aux trajectoires quantiques dans le formalisme indépendant du temps : elles ne bifurquent jamais. En effet, pour que \dot{x} change de signe, il faudrait qu'en un point x la vitesse s'annule et la continuité du flux impliquerait une divergence non physique de la densité $\rho(x)$. L'utilisation combinée de (4.13), (4.11) et (4.12) permet de faire disparaître toute référence aux champs hydrodynamiques des équations couplées (4.5), et d'en déduire une équation du mouvement pour la trajectoire sans référence à la fonction d'onde. En effet, on peut réexprimer le potentiel quantique comme :

$$\begin{aligned} Q &= -\frac{\hbar^2}{4m} \left[\frac{d}{dt} \left\{ \frac{1}{\dot{x}} \frac{d}{dt} \left\{ \frac{1}{\dot{x}} \right\} \right\} - \frac{1}{2} \left(\frac{d}{dt} \left\{ \frac{1}{\dot{x}} \right\} \right)^2 \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{4m} \left(\frac{\ddot{x}}{\dot{x}^3} - \frac{5}{2} \frac{\dot{x}^2}{\dot{x}^4} \right) \end{aligned} \quad (4.14)$$

On reconnaît dans le potentiel quantique une quantité purement dynamique dépendant de \dot{x} et des dérivées d'ordre supérieur \ddot{x} , $\ddot{\dot{x}}$. C'est par son intermédiaire que les effets quantiques vont entraîner une complexification des équations du mouvement de la trajectoire quantique.

L'équation de conservation de l'énergie devient

$$E = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + V(x) + \frac{\hbar^2}{4m} \left(\frac{\ddot{x}}{\dot{x}^3} - \frac{5}{2} \frac{\dot{x}^2}{\dot{x}^4} \right) \quad (4.15)$$

On obtient l'équation du mouvement pour la trajectoire quantique en dérivant cette équation par rapport à x et en faisant usage de (4.12) pour transformer les dérivées spatiales s'appliquant à l'énergie cinétique et à $Q(\dot{x}, \ddot{x}, \ddot{\dot{x}})$ en dérivées temporelles :

$$m \ddot{x} = -\frac{dV(x)}{dx} - \frac{\hbar^2}{4m} \left(\frac{\ddot{\dot{x}}}{\dot{x}^4} - 8 \frac{\ddot{x} \dot{x}}{\dot{x}^5} + 10 \frac{\dot{x}^3}{\dot{x}^6} \right) \quad (4.16)$$

En somme, à chaque état de diffusion quantique d'énergie E correspond une trajectoire de façon bijective. L'évolution d'une trajectoire quantique est donnée par une équation différentielle ordinaire d'ordre 4 ne faisant aucune référence explicite à la fonction d'onde.

4.2.3 Principe de moindre action

Le principe de moindre action[187] stipule que le chemin dynamique qu'un système suivra pour passer d'une configuration initiale (identifiée par la valeur initiales de la coordonnée x_0 et du temps t_0) à une configuration finale (x_f, t_f), sera celui qui minimise l'action \mathcal{S} , définie comme l'intégrale temporelle du Lagrangien.

$$\delta\mathcal{S} = \int_{t_i}^{t_f} \delta L dt = 0 \quad (4.17)$$

Les équations du mouvement introduites au paragraphe précédent peuvent être déduites du principe de moindre action appliqué au Lagrangien indépendant du temps suivant :

$$L(x, \dot{x}, \ddot{x}, \ddot{\ddot{x}}) = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - V(x) - Q(\dot{x}, \ddot{x}, \ddot{\ddot{x}}) \quad (4.18)$$

En effet, de manière générale le principe de moindre action appliqué à un Lagrangien se traduit par la minimisation de la variation de \mathcal{S} vis à vis de toutes les variables dont L dépend. Dans notre cas,

$$\delta L(x, \dot{x}, \ddot{x}, \ddot{\ddot{x}}) = \frac{\partial L}{\partial x} \delta x + \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \delta \dot{x} + \frac{\partial L}{\partial \ddot{x}} \delta \ddot{x} + \frac{\partial L}{\partial \ddot{\ddot{x}}} \delta \ddot{\ddot{x}} \quad (4.19)$$

ce qui donne le principe de moindre action :

$$\int_{t_0}^{t_f} \left[\frac{\partial L}{\partial x} \delta x + \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \delta \dot{x} + \frac{\partial L}{\partial \ddot{x}} \delta \ddot{x} + \frac{\partial L}{\partial \ddot{\ddot{x}}} \delta \ddot{\ddot{x}} \right] dt = 0 \quad (4.20)$$

Or on peut écrire $\delta \dot{x} = \frac{d}{dt}(\delta x)$ et réaliser une intégration par parties du deuxième terme,

$$\int_{t_0}^{t_f} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \delta \dot{x} dt = \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \delta x \right]_{t_0}^{t_f} - \int_{t_0}^{t_f} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) \delta x dt \quad (4.21)$$

La variation laisse les points de départ et d'arrivée du chemin inchangés,

$$\delta x(t_0) = \delta x(t_f) = 0 \quad (4.22)$$

donc le terme tout intégré disparaît. La même procédure appliquée aux termes d'ordre supérieur, en notant que les valeurs de \dot{x}, \ddot{x} et $\ddot{\ddot{x}}$ sont aussi fixées aux extrémités du chemin, nous ramène à un seul paramètre de variation :

$$\int_{t_0}^{t_f} \left[\frac{\partial L}{\partial x} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) + \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{\partial L}{\partial \ddot{x}} \right) - \frac{d^3}{dt^3} \left(\frac{\partial L}{\partial \ddot{\ddot{x}}} \right) \right] \delta x dt = 0 \quad (4.23)$$

Le principe est illustré sur la figure 4.1 . Deux chemins (schématiques) reliant conditions initiales (x_0, t_0) et finales (x_f, t_f) sont représentés, différant l'un de l'autre par une variation $\delta x(t)$. L'égalité ci-dessus devant être vraie pour tout choix de $\delta x(t)$, la quantité entre crochets doit s'annuler pour tout t .

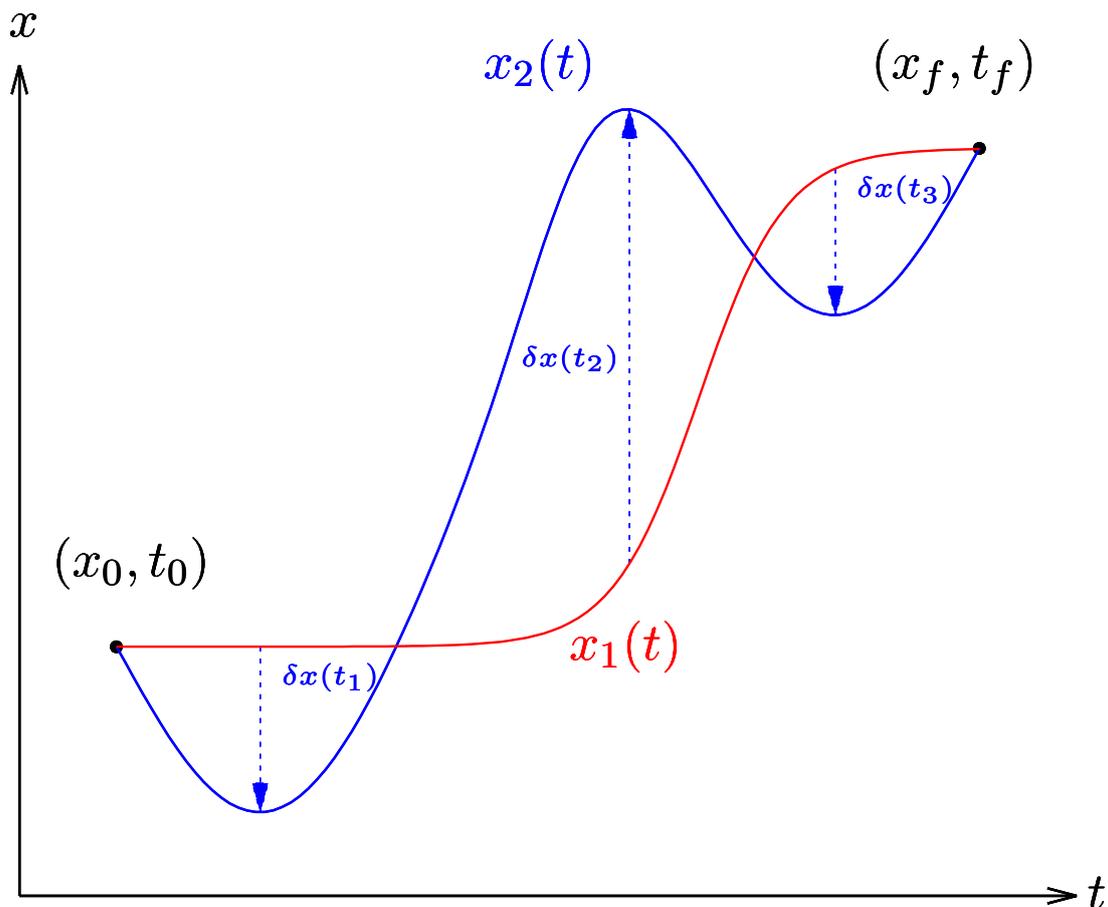


FIGURE 4.1 – Illustration du principe de moindre action appliqué à un chemin 1D $x(t)$. Le chemin $x_1(t)$ décrivant la dynamique d'un système donné entre états initial (x_0, t_0) et final (x_f, t_f) minimisera l'action \mathcal{S} , de telle sorte que tout chemin $x_2(t)$ obtenu par une variation infinitésimale $\delta x(t)$ autour du chemin $x_1(t)$ mène à une augmentation de \mathcal{S} .

$$\frac{\partial L}{\partial x} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) + \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{\partial L}{\partial \ddot{x}} \right) - \frac{d^3}{dt^3} \left(\frac{\partial L}{\partial \ddot{\ddot{x}}} \right) = 0 \quad (4.24)$$

Cette équation d'Euler-Lagrange d'ordre plus élevé que dans les systèmes dynamiques classiques est équivalente à l'équation du mouvement (4.16). La mise sous la forme d'un principe de moindre action avec un Lagrangien associé est utile pour en déduire une forme Hamiltonienne. Dans ce dessein, on commence par noter qu'il est possible de remplacer le Lagrangien introduit au début de ce paragraphe par un Lagrangien d'ordre inférieur dont les équations d'Euler-Lagrange sont les équations du mouvement pour les trajectoire quantiques.

Il est possible d'ajouter à un Lagrangien une dérivée totale par rapport au temps d'une fonction sans changer les équations d'Euler-Lagrange induites[187]. Soit une fonction f , la variation de l'action pour le lagrangien modifié $L' = L + \frac{d}{dt}[f]$ est :

$$\begin{aligned}
& \int_{t_0}^{t_f} \delta L'(x, \dot{x}, \ddot{x}, \ddot{\dot{x}}) dt = 0 \\
& = \int_{t_0}^{t_f} \delta L(x, \dot{x}, \ddot{x}, \ddot{\dot{x}}) + \frac{d}{dt} \left[\delta f(x, \dot{x}, \ddot{x}, \ddot{\dot{x}}) \right] dt \\
& = \int_{t_0}^{t_f} \left[\frac{\partial L}{\partial x} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) + \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{\partial L}{\partial \ddot{x}} \right) - \frac{d^3}{dt^3} \left(\frac{\partial L}{\partial \ddot{\dot{x}}} \right) \right] \delta x dt \\
& \quad + \left[\left\{ \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial f}{\partial \dot{x}} \right) + \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{\partial f}{\partial \ddot{x}} \right) - \frac{d^3}{dt^3} \left(\frac{\partial f}{\partial \ddot{\dot{x}}} \right) \right\} \delta x \right]_{t_0}^t
\end{aligned} \tag{4.25}$$

Le terme tout intégré est encore une fois nul du fait de la fixité des points extrêmes $\delta Q_1(t_f) = \delta Q_1(t_0) = 0$. De ce fait L et L' satisfont bien les mêmes équations d'Euler-Lagrange.

On choisit la fonction f comme suit :

$$f(\dot{x}, \ddot{x}) = \frac{\hbar^2}{4m} \frac{\ddot{x}}{\dot{x}^3}, \quad \frac{df}{dt} = \frac{\hbar^2}{4m} \left(\frac{\ddot{\dot{x}}}{\dot{x}^3} - 3 \frac{\ddot{x}^2}{\dot{x}^4} \right) \tag{4.26}$$

Son ajout au Lagrangien des trajectoires quantiques résulte en un potentiel quantique simplifié, et diminue l'ordre du nouveau Lagrangien

$$L'(x, \dot{x}, \ddot{x}) = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - V(x) - \frac{\hbar^2}{8m} \frac{\ddot{x}^2}{\dot{x}^4} \tag{4.27}$$

C'est à partir de ce Lagrangien qu'on construira la formulation Hamiltonienne dans la section suivante. Le symbole L sera employé en place de L' à partir de maintenant.

4.2.4 Formulation Hamiltonienne

Pour construire l'Hamiltonien associé à un Lagrangien dépendant de dérivées temporelles de x d'ordre supérieur, l'emploi de transformations de Legendre successives pour remplacer \dot{x} , \ddot{x} , etc. par des moments conjugués n'est pas possible (les équations Hamiltoniennes obtenues ne sont pas équivalentes aux équations d'Euler-Lagrange). Ostrogradski[188, 189] a introduit une procédure pour le choix des moments conjugués telle que l'Hamiltonien formé décrive bien le système considéré.

Soit un Lagrangien pour une variable x dépendant de ses n premières dérivées temporelles, on introduit les notations

$$X_i = \frac{d^{i-1}}{dt^{i-1}}(x) \tag{4.28}$$

si bien que le Lagrangien peut s'écrire $L = L(X_1, X_2, \dots, X_{n+1})$, et l'équation d'Euler-Lagrange :

$$\sum_{i=1}^{n+1} (-1)^{i-1} \frac{d^{i-1}}{dt^{i-1}} \left\{ \frac{\partial L}{\partial X_i} \right\} = 0 \tag{4.29}$$

Du moment que l'assomption de non-dégénérescence $\frac{\partial^2 L}{\partial X_{n+1}^2} \neq 0$ est vérifiée, on peut exprimer

$$\frac{\partial L}{\partial X_{n+1}} = f(X_1, X_2, \dots, X_{n+1}) \quad (4.30)$$

et donc reformuler l'équation d'Euler-Lagrange comme

$$\frac{d^n}{dt^n}(X_{n+1}) = X_{2n+1}(X_1, X_2, \dots, X_{2n}) \quad (4.31)$$

Cette équation peut ensuite être intégrée pour donner la trajectoire du système $x(t) = x(t, X_1(t=t_0), \dots, X_{2n}(t=t_0))$ en fonction de $2n$ conditions initiales.

Construire l'Hamiltonien aux équations couplées équivalentes à l'équation d'Euler-Lagrange emploiera de ce fait $2n$ variables canoniques. La prescription d'Ostrogradski est d'utiliser les n variables (X_1, X_2, \dots, X_n) auxquelles on associera leurs moments conjugués (p_1, p_2, \dots, p_n) . L'Hamiltonien et les variables canoniques doivent satisfaire deux jeux de n équations,

$$\dot{X}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad i = 1, \dots, n \quad (4.32)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial X_i} \quad i = 1, \dots, n \quad (4.33)$$

qui doivent être équivalentes aux équations (4.28) et (4.29) de la formulation Lagrangienne. Soit $p_n = \frac{\partial L}{\partial X_{n+1}}$ notre choix pour le moment conjugué d'ordre le plus élevé, la non-dégénérescence du Lagrangien nous permet d'écrire X_{n+1} comme une fonction de $X_1, X_2, \dots, X_n, p_n$. Cela implique que le Lagrangien peut être donné lui aussi comme une fonction de p_n :

$$L = L(X_1, X_2, \dots, X_n, p_n) \quad (4.34)$$

On fait le choix de définir l'Hamiltonien comme :

$$\begin{aligned} H(X_{1\dots n}, p_{1\dots n}) &= \sum_{i=1}^{n-1} p_i X_{i+1} \\ &+ p_n X_{n+1}(X_1, X_2, \dots, X_n, p_n) \\ &- L(X_1, X_2, \dots, X_n, p_n) \end{aligned} \quad (4.35)$$

de manière à rendre le premier jeu d'équations Hamiltoniennes (4.32) équivalent à la définition (4.28) par construction. En effet, le résultat est immédiat pour $i = 1, \dots, n-1$ et pour $i = n$ on a

$$\dot{X}_n = \frac{\partial H}{\partial p_n} = X_{n+1} + \left(p_n - \frac{\partial L}{\partial X_{n+1}} \right) \frac{\partial X_{n+1}}{\partial p_n} = X_{n+1} \quad (4.36)$$

Il reste à trouver $(p_1, p_2, \dots, p_{n-1})$ satisfaisant le deuxième jeu d'équations Hamiltoniennes. En considérant pour commencer la n ème équation

$$\begin{aligned} \dot{p}_n &= -\frac{\partial H}{\partial X_n} = -p_{n-1} + \frac{\partial L}{\partial X_n} + \left(\frac{\partial L}{\partial X_{n+1}} - p_n \right) \frac{\partial X_{n+1}}{\partial X_n} \\ &= -p_{n-1} + \frac{\partial L}{\partial X_n} \end{aligned} \quad (4.37)$$

on déduit pour p_{n-1} la condition suivante :

$$p_{n-1} = \frac{\partial L}{\partial X_n} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial X_{n+1}} \right) \quad (4.38)$$

En répétant le même raisonnement de façon récursive pour chaque moment d'ordre décroissant, une relation de récurrence est établie entre les moments conjugués à partir des équations pour \dot{p}_i , $i = 2, \dots, n$:

$$\begin{aligned} p_i &= \frac{\partial L}{\partial X_{i+1}} - \frac{d}{dt} (p_{i+1}) \\ &= \sum_{j=i}^n \left(-\frac{d}{dt} \right)^{j-i} \left\{ \frac{\partial L}{\partial X_{j+1}} \right\} \\ &= \sum_{j=i+1}^{n+1} \left(-\frac{d}{dt} \right)^{j-(i+1)} \left\{ \frac{\partial L}{\partial X_j} \right\} \end{aligned} \quad (4.39)$$

Finalement, l'équation d'Euler-Lagrange (4.29) est obtenue à partir de l'équation d'Hamilton pour \dot{p}_1 ,

$$\begin{aligned} \dot{p}_1 &= -\frac{\partial H}{\partial X_1} = \frac{\partial L}{\partial X_1} + \left(\frac{\partial L}{\partial X_{n+1}} - p_n \right) \frac{\partial X_{n+1}}{\partial X_1} \\ &= \frac{\partial L}{\partial X_1} \end{aligned} \quad (4.40)$$

En effet, l'insertion de la relation de récurrence dans cette équation donne

$$\frac{\partial L}{\partial X_1} + \sum_{i=2}^{n+1} \left(-\frac{d}{dt} \right)^{i-1} \left\{ \frac{\partial L}{\partial X_i} \right\} = \sum_{i=1}^{n+1} \left(-\frac{d}{dt} \right)^{i-1} \left\{ \frac{\partial L}{\partial X_i} \right\} = 0 \quad (4.41)$$

ce qui prouve bien que les équations d'Hamilton pour ce choix de variables canoniques sont équivalentes au principe de moindre action.

On applique la méthode d'Ostrogradski au Lagrangien des trajectoires quantiques. Le fait d'avoir utilisé le choix de jauge pour diminuer l'ordre du Lagrangien nous permet aussi de satisfaire la non-dégénérescence. On a 4 variables canoniques x , \dot{x} , p et p' avec

$$p = p_1 = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \ddot{x}} \right) = m\dot{x} + \frac{\hbar^2}{4m} \left(\frac{\ddot{x}}{\dot{x}^4} - 2\frac{\ddot{x}^2}{\dot{x}^5} \right) \quad (4.42)$$

$$p' = p_2 = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = -\frac{\hbar^2}{4m} \frac{\ddot{x}}{\dot{x}^4} \quad (4.43)$$

$$H(x, \dot{x}, p, p') = p\dot{x} + p'\ddot{x}(x, \dot{x}, p') - L(x, \dot{x}, p') \quad (4.44)$$

On exprime \ddot{x} en fonction de p' et \dot{x} :

$$\ddot{x} = -\frac{4mp'\dot{x}^4}{\hbar^2} \quad (4.45)$$

Nous sommes alors en mesure, après quelques manipulations, de donner l'expression de l'Hamiltonien en fonction des variables canoniques

$$\begin{aligned} H(x, \dot{x}, p, p') &= p\dot{x} - \frac{4mp'^2\dot{x}^4}{\hbar^2} - \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + V(x) + \frac{\hbar^2}{8m} \frac{\ddot{x}^2(\dot{x}, p')}{\dot{x}^4} \\ &= \left(p - \frac{1}{2}m\dot{x} \right) \dot{x} + V(x) - \frac{4mp'^2\dot{x}^4}{\hbar^2} + \frac{2mp'^2\dot{x}^4}{\hbar^2} \\ &= \left(p - \frac{1}{2}m\dot{x} \right) \dot{x} + V(x) - \frac{2mp'^2\dot{x}^4}{\hbar^2} \end{aligned} \quad (4.46)$$

Il vient finalement :

$$H(x, \dot{x}, p, p') = \dot{x} \left(\frac{2p - m\dot{x}}{2} \right) + V(x) - \frac{2mp'^2\dot{x}^4}{\hbar^2} \quad (4.47)$$

avec pour équations couplées :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{s}{m} \\ \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -\frac{\partial V(x)}{\partial x} \\ \dot{p}' = -\frac{\partial H}{\partial \dot{x}} = p - m\dot{x} - \frac{8mp'^2\dot{x}^3}{\hbar^2} \\ \ddot{x} = \frac{\partial H}{\partial p'} = -\frac{4mp'\dot{x}^4}{\hbar^2} = -\frac{4p's^4}{m^3\hbar^2} \end{array} \right. \quad (4.48)$$

On procède à deux changements de variable avant d'obtenir la forme finale de l'Hamiltonien.

$$\left\{ \begin{array}{l} s = m\dot{x} \\ r = -\frac{p'}{m} \end{array} \right. \quad (4.49)$$

Il vient finalement le système d'équations suivant :

$$H(x, s, p, r) = \frac{s(2p - s)}{2m} + V(x) - \frac{2r^2 s^4}{m\hbar^2} \quad (4.50)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{s}{m} \\ p = m\dot{x} + \frac{\hbar^2}{4m} \left(\frac{\ddot{x}}{\dot{x}^4} - 2\frac{\ddot{x}^2}{\dot{x}^5} \right) \quad ; \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -\frac{\partial V(x)}{\partial x} \\ r = \frac{\hbar^2}{4m^2} \frac{\ddot{x}}{\dot{x}^4} \quad ; \quad \dot{r} = \frac{\partial H}{\partial s} = \frac{p - s}{m} - \frac{8r^2 s^3}{m\hbar^2} \\ s = m\dot{x} \quad ; \quad \dot{s} = -\frac{\partial H}{\partial r} = \frac{4rs^4}{m\hbar^2} \end{array} \right. \quad (4.51)$$

L'Hamiltonien associé aux trajectoires quantiques possède un espace des phases étendu, dédoublé par rapport à son homologue classique. Dans le prolongement de ce raisonnement, on identifie la position x et son moment conjugué p comme l'espace des phases "classique" tandis que la variable de dimension spatiale r et son moment conjugué s sont considérés comme l'espace des phases "quantique". Cette distinction n'est pas à proprement parler une compartimentation rigoureuse, car les 4 variables évoluent de façon couplée et de ce fait les effets quantiques s'expriment à travers leur évolution globale. Néanmoins, on remarque que la limite classique de l'Hamiltonien est retrouvée dans la limite où $r = 0$ et $s \rightarrow p$.

Les deux moments p et s se partagent les propriétés du moment classique, sans toutes les satisfaire séparément : s est directement proportionnel à la vitesse \dot{x} , ce qui n'est pas vrai de p en général. Par ailleurs, p est le moment de Noether associé aux translations spatiales, tandis que s n'est pas en général une quantité conservée dans des régions de potentiel constant. L'explication tient à la relation de proportionnalité entre \dot{x} et $1/\rho(x)$, ce qui induit qu'en présence d'interférence entre ondes progressive et régressive, les variations de la densité doivent être compensées par celles de la vitesse de manière à maintenir la conservation du flux. Le lien entre la densité et s implique comme évoqué précédemment que s ne changera jamais de signe. Ce n'est pas le cas de p . La forme de l'Hamiltonien quantique diffère nettement des Hamiltoniens plus usuels par sa dépendance linéaire en p . De ce fait, une contribution négative de p à l'énergie totale est possible. Ce type d'Hamiltonien est dans certains contextes associé à des comportements pathologiques[190], dûs à l'absence de borne inférieure à l'énergie. Dans notre cas, l'énergie est une quantité conservée et la spécification de 4 conditions initiales (x_0, p_0, r_0, s_0) détermine complètement l'état de diffusion quantique considéré. Le problème ne se pose donc pas par construction. De plus, les valeurs négatives de p , éventuellement très importantes, ont un rôle bien précis : compenser les valeurs de $V(x)$ supérieures à l'énergie totale E et permettre à une trajectoire quantique de pénétrer les régions classiquement interdites par effet tunnel. Il faut noter que dans cet Hamiltonien, seul $\frac{s^2}{2m}$ est le terme énergie cinétique. À l'exception de $V(x)$, le reste de l'Hamiltonien constitue le potentiel quantique.

4.3 Méthode numérique

Pour pouvoir employer les trajectoires quantiques de manière à résoudre des problèmes de diffusion, il faut être capable de déterminer quelle trajectoire correspond à l'état de diffusion d'intérêt. Un jeu de conditions initiales pour cette trajectoire doit être donné, les équations d'Hamilton étant ensuite intégrées numériquement pour la construire. Le lien entre la dynamique de la trajectoire et les observables d'intérêt doit également être construit. Ces points seront abordés dans cette section.

4.3.1 Conditions initiales

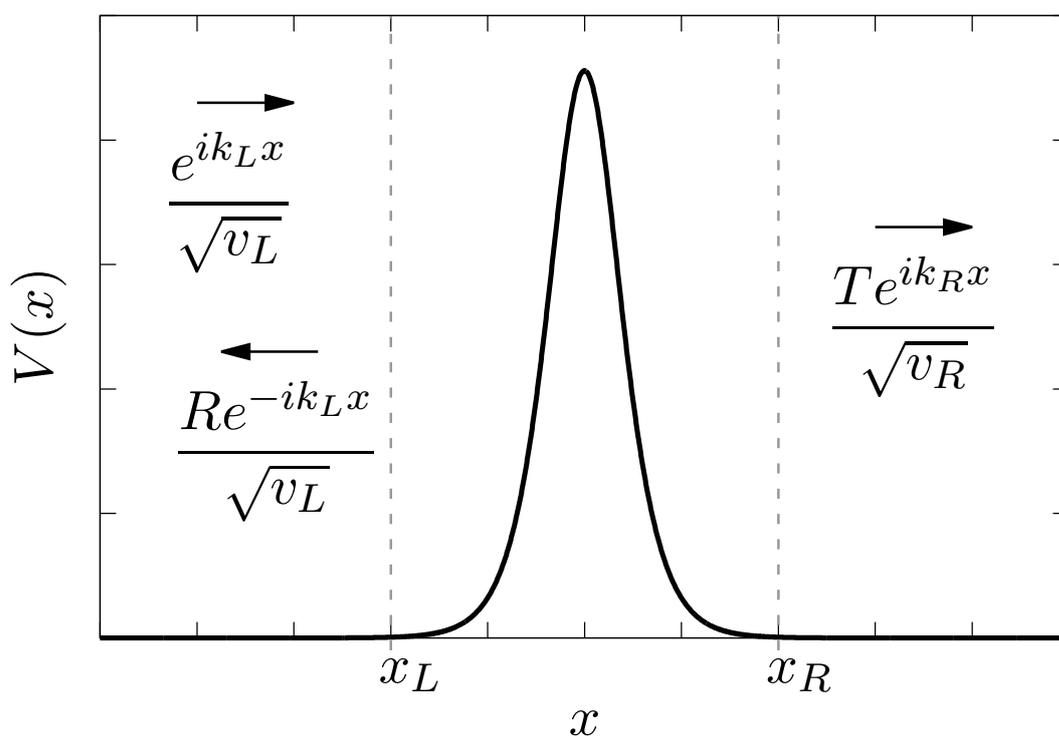


FIGURE 4.2 – Schéma présentant les formes WKB asymptotiques d'un état de diffusion incident par la gauche sur une barrière d'Eckart.

On considère le problème de diffusion-type correspondant à la figure 4.2. Le potentiel extérieur présente des asymptotes planes séparées par une région d'interaction. Ici, sa forme est celle de la barrière d'Eckart.

$$V(x) = V_0 \operatorname{sech}^2(\alpha x) \quad (4.52)$$

Une particule est incidente depuis la gauche. De façon générale, la fonction d'onde du côté incident sera la superposition d'une onde incidente et d'une onde réfléchie,

$$\psi_i(x < x_L; E) + \psi_r(x < x_L; E) = \frac{e^{ik_L(E)x} + R(E)e^{-ik_L(E)x}}{\sqrt{v_L(E)}} \quad (4.53)$$

tandis qu'une seule onde transmise sera présente dans l'autre asymptote.

$$\psi_t(x > x_R; E) = T(E) \frac{e^{ik_R(E)x}}{\sqrt{v_R(E)}} \quad (4.54)$$

Les coefficients complexes $R(E)$ et $T(E)$ sont respectivement l'amplitude de probabilité de réflexion et de transmission. Les vecteurs d'ondes aux asymptotes sont donnés par

$$\hbar k_{L,R} = \sqrt{2m(E - V_{L,R})} \quad (4.55)$$

où $V_{L,R}$ sont les valeurs asymptotiques du potentiel, et $v_{L,R} = \frac{\hbar k_{L,R}}{m}$ les vitesses asymptotiques classiques.

Pour déterminer des conditions initiales de la trajectoire associée à un état de diffusion du côté incident, il est nécessaire de connaître l'amplitude de l'onde réfléchie, ce qui revient à avoir déjà résolu la dynamique. Du côté transmis au contraire, la dynamique est celle d'une onde plane, correspondant à une particule libre et à la limite classique de l'Hamiltonien de la trajectoire quantique.

Il est donc judicieux d'initialiser la trajectoire dans l'asymptote de la région transmise

$$x = x_R, \quad p = s = \hbar k_R, \quad r = 0 \quad (4.56)$$

et de propager la trajectoire en arrière dans le temps au moyen des équations d'Hamilton couplées jusqu'à atteindre l'asymptote incidente.

4.3.2 Détermination de la probabilité de transmission

Une fois l'asymptote incidente atteinte le potentiel $V(x)$ devient constant, et donc le moment de Noether fait de même. Il est alors possible de déterminer la probabilité de transmission $|T(E)|^2$ à partir de p . On a :

$$p(x) = m\dot{x} - \frac{\hbar^2}{4m\dot{x}^2} \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{1}{\dot{x}} \right) \quad (4.57)$$

On réexprime \dot{x} à partir de la densité,

$$\dot{x} = \frac{J(E)}{|\psi(x; E)|^2} = \frac{1}{m} \frac{\hbar k_r(E) |T(E)|^2}{1 + |R(E)|^2 + 2|R(E)| \cos[\theta(x; E)]} \quad (4.58)$$

où la phase $\theta(x; E) = 2k_L(E)x - \phi_R(E)$ avec $R(E) = |R(E)| \exp[i\phi_R(E)]$ n'aura aucun impact sur la valeur de $|T(E)|^2$. Pour simplifier les notations, on omettra ses dépendances en x et E . On a fait usage de l'équation (4.54) pour déterminer le courant de probabilité :

$$J(E) = \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left\{ \psi_r^*(x; E) \frac{\partial}{\partial x} \psi_r(x; E) \right\} = |T(E)|^2 \quad (4.59)$$

On fait de nouveau usage de la bijection entre l'espace et le temps pour calculer la dérivée seconde de $1/\dot{x}$:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{1}{\dot{x}} \right) &= \dot{x} \frac{d}{dx} \left(\dot{x} \frac{d}{dx} \left[\frac{|\psi(x; E)|^2}{|T(E)|^2} \right] \right) = \dot{x} \frac{d}{dx} \left(-\frac{4m|R(E)|}{\hbar|T(E)|^2} \dot{x} \sin[\theta] \right) \\ &= -\frac{4m|R(E)|}{\hbar|T(E)|^2} \left[2k_L(E) \dot{x}^2 \cos[\theta] + \ddot{x} \sin[\theta] \right] \end{aligned} \quad (4.60)$$

Il nous reste à déterminer l'expression de l'accélération \ddot{x} :

$$\ddot{x} = \dot{x} \frac{d}{dx} \left[\frac{|T(E)|^2}{|\psi(x; E)|^2} \right] = \frac{4m}{\hbar} \dot{x}^3 \sin(\theta) \frac{|R(E)|}{|T(E)|^2} \quad (4.61)$$

Nous pouvons à présent réécrire le deuxième terme du membre de droite de l'équation (4.57) en fonction de $k_L(E)$, et des coefficients de réflexion/transmission :

$$-\frac{\hbar^2}{4m\dot{x}^2} \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{1}{\dot{x}} \right) = \frac{2\hbar|R(E)|k_L(E)}{|T(E)|^2} \left[\cos[\theta] + \dot{x} \frac{2m|R(E)|}{\hbar k_L(E)|T(E)|^2} \sin^2[\theta] \right] \quad (4.62)$$

On en tire une expression pour p :

$$\begin{aligned} p(x < x_L; E) &= m\dot{x} + \frac{2\hbar|R(E)|k_L(E)}{|T(E)|^2} \left[\cos[\theta] + \dot{x} \frac{2m|R(E)|}{\hbar k_L(E)|T(E)|^2} \sin^2[\theta] \right] \\ &= m\dot{x} \left(1 + \frac{4|R(E)|^2}{|T(E)|^4} \sin^2[\theta] \right) + \frac{2\hbar k_L(E)|R(E)|}{|T(E)|^2} \cos[\theta] \\ &= \frac{m|T(E)|^2}{|\psi(x; E)|^2} \left(1 + \frac{4|R(E)|^2}{|T(E)|^4} \sin^2[\theta] + \frac{2\hbar k_L(E)|R(E)|}{|T(E)|^4} \cos[\theta] \frac{|\psi(x; E)|^2}{m} \right) \\ &= \frac{m|T(E)|^2}{|\psi(x; E)|^2} \left[1 + \frac{4|R(E)|^2}{|T(E)|^4} \sin^2[\theta] \right. \\ &\quad \left. + \frac{2|R(E)|}{|T(E)|^4} \left(1 + |R(E)|^2 + 2|R(E)| \cos[\theta] \right) \cos[\theta] \right] \\ &= \frac{m|T(E)|^2}{|\psi(x; E)|^2} \left(1 + \frac{4|R(E)|^2}{|T(E)|^4} + \frac{2|R(E)| \times (1 + |R(E)|^2)}{|T(E)|^4} \cos[\theta] \right) \\ &= \frac{\hbar k_L |T(E)|^2}{1 + |R(E)|^2 + 2|R(E)| \cos[\theta]} \\ &\quad \times \left(\frac{(1 - |R(E)|^2)^2 + 4|R(E)|^2 + 2|R(E)| \times (1 + |R(E)|) \cos[\theta]}{|T(E)|^4} \right) \\ &= \frac{\hbar k_L(E)}{|T(E)|^2} \left(\frac{(1 + |R(E)|^2)^2 + (1 + |R(E)|^2) \times 2|R(E)| \cos[\theta]}{1 + |R(E)|^2 + 2|R(E)| \cos[\theta]} \right) \\ &= \frac{\hbar k_L(E)}{|T(E)|^2} (1 + |R(E)|^2) \end{aligned} \quad (4.63)$$

On peut alors en déduire l'expression de la probabilité de transmission :

$$|T(E)|^2 = \frac{2\hbar k_L(E)}{p_L(x < x_L; E) + \hbar k_L(E)} \quad (4.64)$$

4.3.3 Intégrateurs numériques

L'intégration d'équations couplées est un domaine des sciences du calcul en soi[191, 192]. Un grand nombre de méthodes de divers degré de raffinement existent, mais cette diversité tient aussi au fait que l'avantage d'un algorithme d'intégration par rapport à un autre est très dépendant du système d'équations considéré. De manière générale, les méthodes d'intégration à pas de temps variable possèdent une grande supériorité sur les méthodes à pas fixe pour les équations décrivant des systèmes dynamiques. C'est d'autant plus crucial ici car les équations du mouvement des TIQT sont de façon inhérente bien plus complexes que leurs homologues classiques. Leur mise sous forme Hamiltonienne est numériquement très favorable, néanmoins les quatre variables couplées suivent des lois d'évolution pouvant résulter en des variations soudaines dans des régions restreintes de l'espace alternant avec des régimes d'évolution beaucoup plus simples. Dans les travaux passés employant des formalismes dérivés de l'approche TIQT[90, 89], l'algorithme de Runge-Kutta (R-K) d'ordre 4 a été utilisé pour réaliser l'intégration du système Hamiltonien. Les algorithmes de Runge-Kutta sont sans doute les plus employés de toutes les méthodes d'intégration du fait de leur robustesse. Pour calculer l'évolution des variables dans le temps, il recourt à une série de pas intermédiaires (l'évolution des variables aux temps intermédiaires est obtenue par la méthode d'Euler) et utilise la série d'évolutions obtenues pour construire une expansion de Taylor de haut ordre[193]. La méthode dispose d'une estimation intrinsèque de l'erreur numérique commise à travers le premier terme de la série de Taylor négligé. Capables de traiter le plus grand nombre de problèmes, les méthodes de Runge-Kutta sont très efficaces pour obtenir une solution à faible coût CPU avec une erreur numérique modérée (typiquement une erreur relative sur les variables propagées de l'ordre de 10^{-5}).

Dans le cadre de cette thèse, et plus particulièrement du Chapitre 5, l'algorithme de Bulirsch-Stoerr (B-S) a été implémenté et ses performances pour l'intégration du système d'équations TIQT a été comparé à celles de l'algorithme R-K. Cet algorithme réalise également un découpage du pas de temps en une série de pas élémentaires, ceux-ci étant réalisés via la méthode du point médian. De plus, le nombre de ces pas intermédiaires est autorisé à varier. À partir d'une série de calculs d'évolution réalisés avec un nombre croissant de pas intermédiaires, une extrapolation de Richardson[193] permet d'estimer l'évolution dans la limite où la taille des pas de temps intermédiaires tend vers 0. L'extrapolation peut être réalisée par des fonctions rationnelles ou polynomiales, et dans ce travail c'est la seconde option qui est employée. Cette méthode permet de réaliser de grands pas d'intégration, tout en maintenant une très haute précision à condition que le système d'équations ne soit pas entaché d'un bruit numérique trop important (par exemple à travers un potentiel extérieur issu de données entachées d'erreurs numériques) qui rendrait l'extrapolation difficile. De même que les méthodes de Runge-Kutta, la méthode de Bulirsch-Stoerr dispose d'une estimation interne de l'erreur d'intégration lors d'un pas de temps.

Quelle que soit la méthode employée, le choix du pas de temps dt est un point-clé gouvernant l'équilibre entre efficacité et la précision de la propagation. Celui-ci repose sur l'estimation interne de l'erreur $\delta y(t, dt)$ induite à dt donné, de manière à pouvoir choisir de revenir à l'instant précédent et refaire le calcul à dt diminué, ou au contraire accepter le présent résultat et tenter d'augmenter dt pour le pas de temps suivant. Les méthodes B-S et R-K incluent de façon inhérente une estimation de l'erreur δy induite dans le calcul de l'évolution d'une variable y . On ne peut pas cependant en déduire la

dégradation effective du résultat de manière automatique, et recourir à un critère du type

$$\delta y(t, dt) < \varepsilon_0 \quad (4.65)$$

où ε_0 est le critère de tolérance d'erreur spécifié par l'utilisateur. En effet il n'y a aucune raison pour que l'évolution du système soit dégradée de la même manière par une erreur numérique quelque soit la variable affectée. De plus, l'erreur commise doit être comparée à l'ordre de grandeur de la variable y et celui de sa variation Δy qui dépendent du système d'unités choisies. On emploie donc une fonction de pondération $y_{scal}(y, \Delta y)$ spécifique pour chaque variable de manière à rendre le critère d'acceptation du pas de temps plus robuste. L'équation à satisfaire devient :

$$\frac{\delta y(t, dt)}{y_{scal}(y, \Delta y)} < \varepsilon_0 \quad (4.66)$$

La prescription de Numerical Recipes[193] avait été utilisée dans les travaux précédents. Elle définit y_{scal} comme :

$$y_{scal}(y, \Delta y, dt) = y + \Delta y \times dt + \varepsilon \quad (4.67)$$

avec ε un petit paramètre (typiquement 10^{-30}) pour empêcher l'apparition de divergence. Au cours du travail faisant l'objet de ce manuscrit elle s'est avérée inadaptée pour des profils de potentiel plus complexes. Plusieurs choix de fonction ont été testés, et le choix qui s'est avéré le plus efficace a été de multiplier y_{scal} par l'énergie totale E pour $y = x, p, r$ et de remplacer s_{scal} par la valeur minimale par laquelle s est passé au cours de la propagation. Cette question sera traitée plus en détail au chapitre suivant.

Une manière très simple de contrôler l'erreur totale accumulée durant la propagation est de vérifier la conservation de l'énergie totale E , donnée numériquement à un temps donné par la valeur de $H(x, p, r, s)$. Le but des choix de y_{scal} est de donner le lien le plus direct possible entre le choix pour ε_0 et l'erreur totale sur E au long de la propagation.

4.4 Application à un système modèle

Pour illustrer la performance de l'algorithme, on considère la diffusion à travers la barrière d'Eckart, définie plus haut par l'équation (4.52), avec $\alpha = 3$ a.u., $V_0 = 400$ cm⁻¹ et une masse $m = 2000$ a.u. La probabilité de transmission à travers cette barrière admet une solution analytique connue[194].

$$\begin{aligned} |T(E)|^2 &= \frac{\sinh^2[\beta(E)]}{\cosh^2[\gamma(E)] + \sinh^2[\beta(E)]} \\ \beta(E) &= \frac{\pi}{\alpha} \sqrt{2mE} \\ \gamma(E) &= \frac{\pi}{2\alpha} \sqrt{8mV_0 - \alpha^2} \end{aligned} \quad (4.68)$$

Parlant *et al.* ont considéré la barrière d'Eckart pour démontrer le potentiel de l'approche par trajectoires quantiques indépendante du temps[90]. La probabilité de transmission a été déterminée dans tous les régimes énergétiques avec une précision atteignant les 15 digits pour un temps de calcul extrêmement faible. Avec les paramètres choisis, ce système modèle imite un modèle réduit de réaction d'abstraction. Concernant les résultats qui

suivent, 1000 valeurs de $|T(E)|^2$ ont été calculées. Chaque calcul est indépendant, et a recouru à la propagation d'une trajectoire. Les bornes de propagation utilisés sont $[-10;10]$ a.u. et la quadruple précision arithmétique est employée. Leurs énergies forment une série géométrique de raison constante dans l'intervalle $[10^{-9}; 5 \times 10^{-3}]$ a.u. L'algorithme d'intégration utilisé est B-S avec une tolérance d'erreur ODE de $\varepsilon_0 = 10^{-9}$. La taille initiale du pas spatial est fixée à 10^{-2} a.u., et son maximum autorisé est de 1 a.u.¹. Le nombre de pas d'intégration ainsi que l'erreur sur conservation de l'énergie totale E de chaque trajectoire en fonction du rapport E/V_0 sont reportés sur la figure 4.3. L'erreur relative finale sur la conservation de l'énergie est bornée par 10^{-12} sur toute la gamme d'énergie considérée, ce qui est très satisfaisant au vu du critère de tolérance ε_0 spécifié. La forme Hamiltonienne du système d'équation se prête parfaitement à une intégration de haute précision. De plus, le nombre de pas B-S est très faible, toujours inférieur à 500. Le temps nécessaire à la propagation des 1000 trajectoires est d'environ 40 secondes, l'approche est donc très efficace.

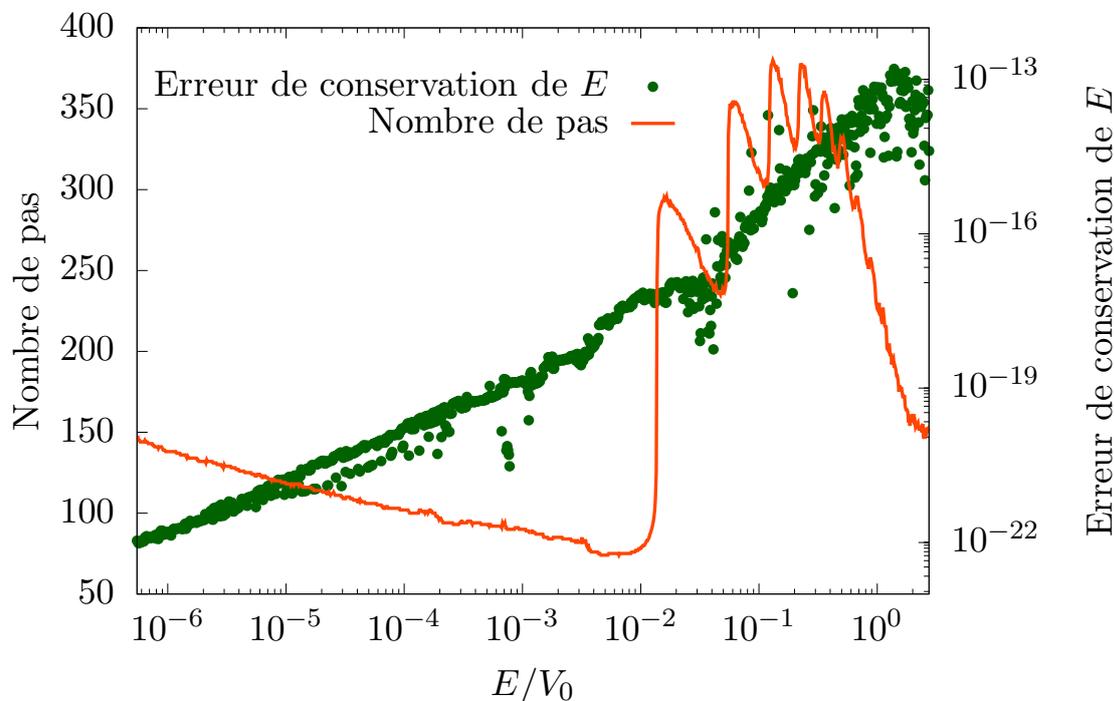


FIGURE 4.3 – Erreur relative sur la conservation de l'énergie et nombre de pas en fonction du rapport E/V_0 . Ces résultats sont obtenus en propageant une trajectoire pour chaque énergie reportée.

Sur la figure 4.4, l'évolution de la probabilité de transmission en fonction du rapport E/V_0 est reportée par la courbe rouge en double échelle logarithmique. Les points bleus indiquent l'erreur relative entre le résultat par trajectoires et les valeurs analytiques.

La précision de l'approche par trajectoires est très encourageante : l'erreur relative sur la probabilité de transmission est bornée par 10^{-11} , et ce même aux très basses énergies. Une bonne conservation de l'énergie apparaît donc comme un moyen fiable de contrôler la précision des résultats extraits de la propagation. Une bonne prise en compte de l'effet

1. Cette limitation est uniquement imposée pour éviter que l'intégrateur ne choisisse des pas trop larges dans l'asymptote initiale, où la dynamique est très simple, et risque de passer au delà de la barrière en un pas d'intégration.

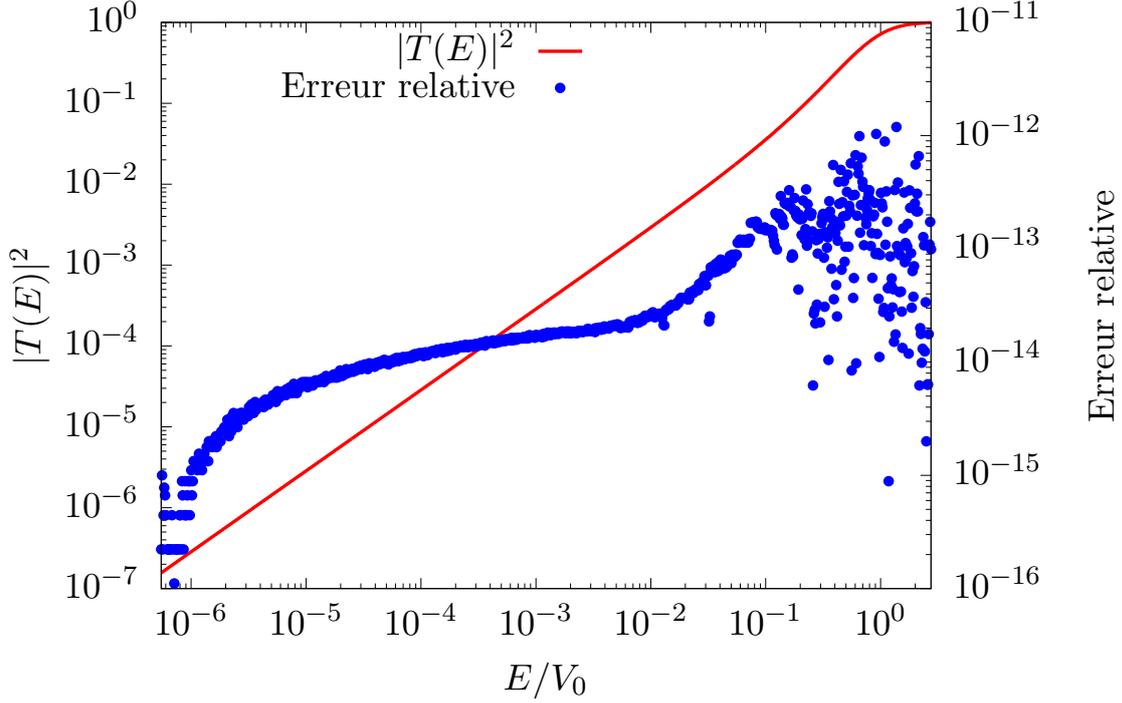


FIGURE 4.4 – Probabilité de transmission à travers la barrière d’Eckart en fonction de l’énergie (courbe rouge). Erreur relative du résultat TIQT comparé au résultat analytique.

tunnel à basse énergie est cruciale pour prédire la réactivité à basse température, et c’est un régime difficile à traiter quantitativement par des méthodes approchées [38]. Par ailleurs, les approximations semi-classiques se rapprochant de WKB[79] ont également des difficultés à reproduire la réflexion aux énergies supérieures à la hauteur de la barrière. Les trajectoires quantiques au contraire réalisent parfaitement la transition entre tous les régimes quantiques et finalement la limite quasi-classique.

Enfin, on réalise la propagation d’une unique trajectoire d’énergie totale $E = 1.5 \times 10^{-3}$ a.u. dans l’intervalle $[-5; 5]$ pour visualiser son allure sur la figure 4.5. On y représente l’évolution de la trajectoire $t(x)$ alors qu’elle traverse la région d’interaction, le potentiel étant également tracé en pointillés pour aider à l’interprétation de la dynamique. Son moment s , directement proportionnel à sa vitesse, est également reporté. Comme la trajectoire est propagée numériquement en arrière dans le temps, on place l’origine de l’échelle des temps à $x_R = 5$. On sait que s est inversement proportionnel à la densité. Comme attendu, la vitesse est constante dans l’asymptote transmise du fait que la fonction d’onde est une unique onde plane progressive de ce côté de la barrière. La trajectoire $t(x)$ est donc une droite. Au contraire, la superposition des ondes incidentes et réfléchies dans l’asymptote incidente donne lieu à une figure d’interférence. La densité y est oscillante avec x , et la vitesse de la trajectoire présente des pics au niveau des minima de densité. La trajectoire quantique reflète les alternances d’accélération et de décélération provoquée par ces interférences.

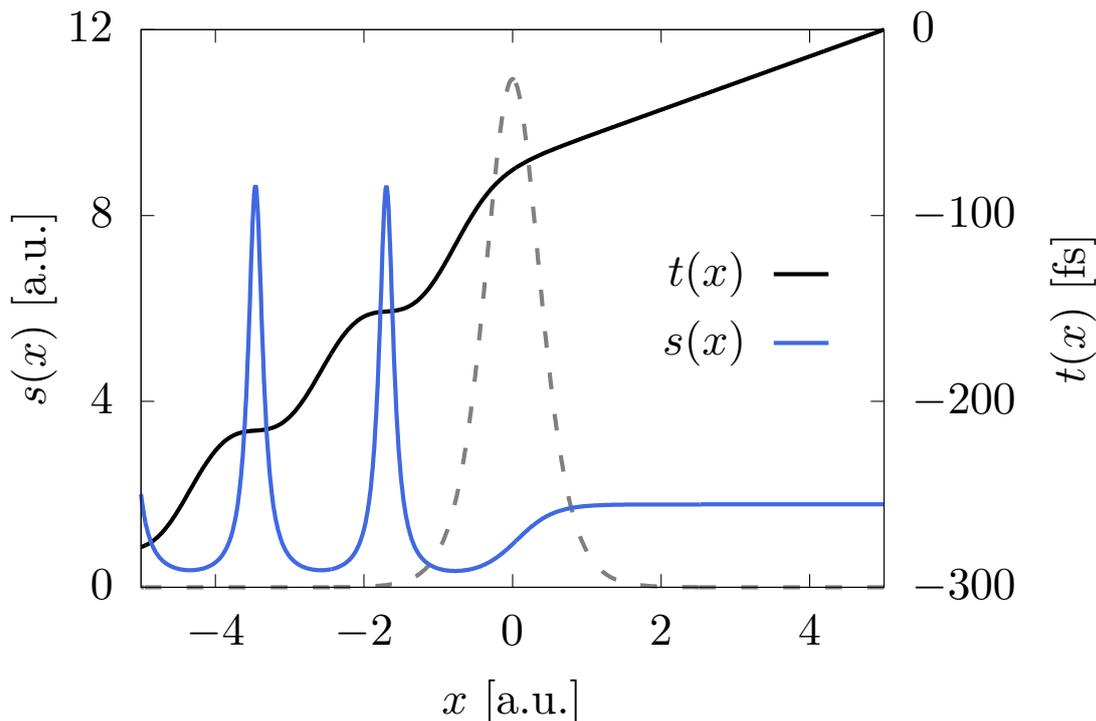


FIGURE 4.5 – Trajectoire quantique $t(x)$ (courbe noire) à travers la barrière d'Eckart (courbe à tirets hors échelle) pour une énergie totale $E = 1.5 \times 10^{-3}$ a.u. comparée à l'évolution de son moment $s(x)$ (courbe bleue).

4.5 Application à la réaction $\text{D} + \text{H}_3^+ \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{D}^+$

H_3^+ et ses isotopologues constituent des traceurs chimiques des régions où les étoiles se forment. Dans ces nuages pré-stellaires, quand la densité de particules atteint environ 10^6 cm^{-3} , les porteurs de charge plus lourds gèleront à la surface de grains de poussière. De ce fait, H_3^+ et ses isotopologues constituent alors les seuls porteurs de charge libre dans le nuage pré-stellaire, et donc vecteurs des interactions avec les champs magnétiques environnants. L'influence de ces champs magnétiques a un rôle déterminants à la provocation de l'effondrement du nuage pré-stellaire pour former des proto-étoiles[7].

De plus, H_3^+ est une espèce au rôle fondamental pour l'astrochimie, étant un donneur de proton quasi-universel à travers la réaction



si bien qu'on lui a attribué le qualificatif d'*acide interstellaire*[195]. Sa capacité à protoner des espèces pour les rendre chimiquement plus actives est une étape essentielle pour l'initiation de nombreux cycles réactionnels conduisant à la complexification chimique du milieu interstellaire[196, 8, 197]. H_3^+ ne peut cependant être observé directement : il n'a pas de moment dipolaire, et donc pas de spectre de rotation pure. Il ne présente pas d'état excité stable, et ne se prête donc pas à la spectroscopie électronique. Il faut en passer par ses isotopes observables, comme H_2D^+ [198, 199, 200]. Dès lors il est nécessaire de connaître les rapports d'abondances entre les isotopologues pour déduire de cette mesure indirecte la concentration de porteurs de charge. Cette connaissance nécessite de calculer les vitesses de réaction des différentes voies de formation de ces molécules.

La première étude théorique de cette réaction a été réalisée par Moyano *et al.* au moyen de l’approche QCT[201]. Malgré la présence d’une barrière de 0.144 eV, leur étude prédit une constante de vitesse de réaction pratiquement constante entre 100 et 1000 K.

Des mesures expérimentales de la vitesse de réaction pour (entre autres) $D+H_3^+ \rightarrow H+H_2D^+$ employant des faisceaux moléculaires ont été réalisées par Hillenbrand *et al.*[30] et Bowen *et al.*[180]. Leur travail expérimental s’est complété d’une étude théorique de ce système. Hillenbrandt *et al.* ont traité la dynamique par l’approche TST en incluant une correction pour l’effet tunnel par le biais d’un ajustement à une barrière d’Eckart. Leur modèle semi-empirique prédit une lente décroissance de la constante de vitesse de réaction dans l’intervalle de température allant de 10 à 1000 K. La constante de vitesse de réaction prédite à 100 K est de trois ordres de grandeur inférieure à celle de Moyano *et al.*, et de 5 ordre de grandeur inférieure à la valeur couramment utilisée dans les modèles astrochimiques[202] à 10 K. Bulutt et al. ont réalisé une étude théorique du système par les méthodes RPMD et QCT[203], et une autre étude du système par Braunstein *et al.* via la méthode QCT[23] a produit des résultats en accord avec ceux obtenus par Bulutt *et al.* via RPMD. Enfin, Bowen *et al.* ont évalué la contribution de l’effet tunnel d’une manière plus précise que dans l’étude d’Hillenbrand *et al.* en calculant la probabilité de transmission le long du chemin d’énergie minimum via un algorithme de Numerov. Les prédictions de Bulutt *et al.* ainsi que celles de Braunstein *et al.* ne reproduisent pas la contribution de l’effet tunnel à basse énergie issue des calculs de Bowen *et al.*. Du fait de cet écart, il est intéressant de comparer les résultats de l’approche TIQT à ceux précédemment obtenus.

On utilise pour ce faire le profil de potentiel effectif à une dimension obtenu par Bowen *et al.*, dont on rappelle la méthode d’obtention ci-dessous. Le profil d’énergie de la PES Born-Oppenheimer associée à l’état fondamental a été déterminée le long du chemin d’énergie minimum, et présente une barrière de potentiel. On le note $V_{MEP}(x)$. Ce profil a été rehaussé de l’énergie de point zéro vibrationnelle harmonique $V_{ZPE}(x)$, de manière à obtenir une courbe d’énergie potentielle 1D adiabatique vibrationnellement.

$$V_{ad}(x) = V_{MEP}(x) + V_{ZPE}(x) \quad (4.70)$$

Il a été calculé comme suit : tout d’abord, les géométries les plus notables, associées aux points stationnaires, à l’état de transition et aux états asymptotiques ont été optimisées via la méthode par interaction de configuration multi-référence avec contraction interne(ic-MRCI). L’espace actif est composé de 16 orbitales moléculaires, la base est cc-pV5Z. Les énergies de ces configurations remarquables sont déterminées en même temps. Ensuite, le chemin d’énergie minimum est déterminé en construisant l’IRC, c’est-à-dire en suivant le gradient de la PES. Pour la détermination du chemin, le niveau de théorie Ab Initio utilisé est différent : la méthode par interaction de configuration quadratique sans restriction avec simple et double excitation (UQCISD) a été employée couplée à la base cc-pVQZ. L’énergie vibrationnelle harmonique de point zéro a été déterminée au même niveau de théorie le long du chemin. Enfin, les valeurs de V_{MEP} en fonction de l’IRC ont été recalculées au même niveau de théorie que les configurations remarquables.

Les valeurs Ab Initio obtenues ont été mises à disposition par les auteurs conjointement à la publication de leur article[180]. Le profil est représenté sur la figure 4.6.

La réaction peut se séparer en 4 étapes élémentaires à partir de la configuration réactive. L’insertion de D sur H_3^+ est associée à un puits de potentiel, suivi de l’ouverture du cycle correspondant à la configuration de l’état de transition, puis la formation d’un nouveau cycle contenant D et associé à un deuxième puits de potentiel, avant la séparation

de l'hydrogène hors cycle. L'asymétrie de la surface est due à la différence d'énergie de point zéro des structures incluant le deutérium par rapport à celles construites uniquement à partir d'hydrogène. C'est à cet effet d'énergie de point zéro que la réaction doit donc son caractère exoénergétique. La présence de puits est connue comme un facteur de magnification de l'effet tunnel à basse énergie (comme par exemple en présence de forces de van der Waals[181, 182]), ce qui pousse à anticiper une décroissance lente de la probabilité de transmission avec l'énergie.

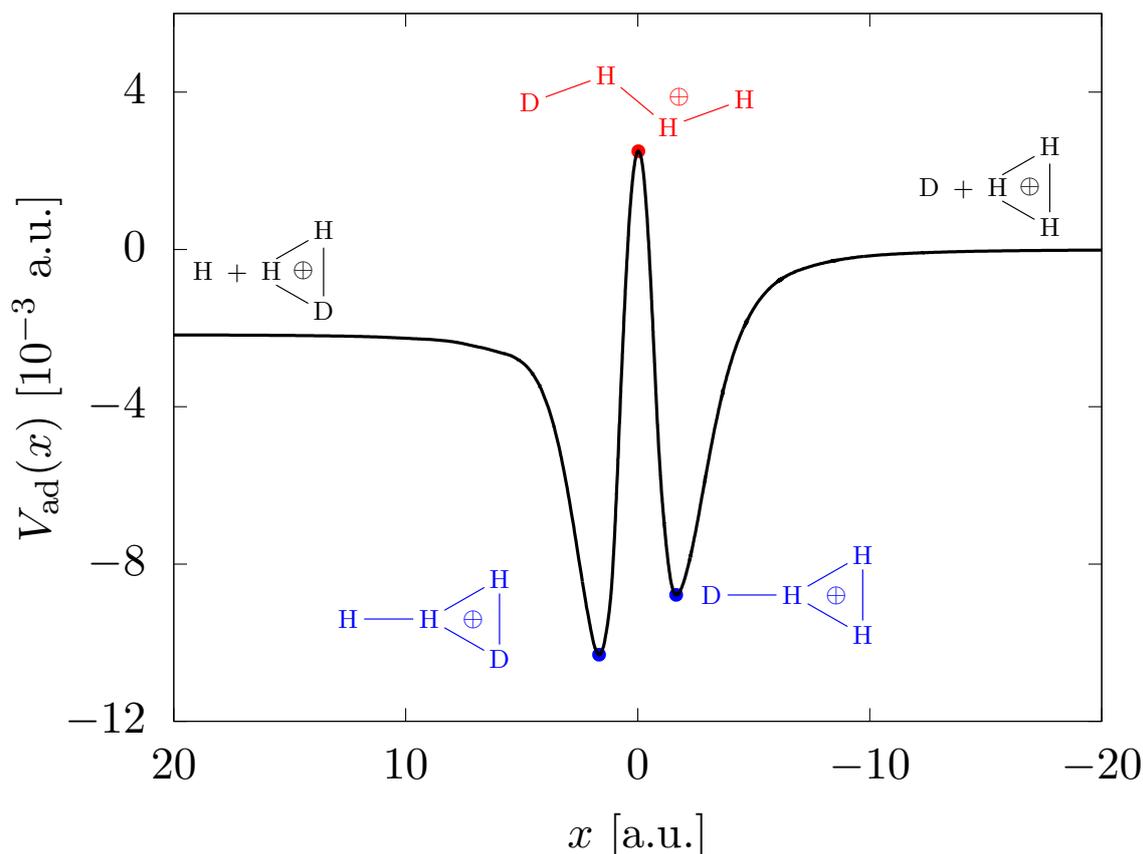


FIGURE 4.6 – Courbe d'énergie adiabatique le long du chemin d'énergie minimum pour la réaction $D + H_3^+ \rightarrow H + H_2D^+$. Données issues de Bowen *et al.*[180]. Les géométries notables le long du chemin sont représentées. L'asymptote de droite correspond aux réactifs, celle de gauche aux produits. Notez que l'axe des abscisses est décroissant de gauche à droite.

Pour déterminer la probabilité de transmission au moyen de l'approche TIQT, une interpolation par splines cubiques des points Ab Initio a été réalisée. Du fait de la sensibilité des états de diffusion de basse énergie aux oscillations introduites par les splines, le potentiel complètement équivalent obtenu par symétrie autour de l'axe $x = 0$ a.u. a été utilisé (voir figure 4.6), et un ajustement par un potentiel inverse a été réalisé pour les trois points extrémaux de l'asymptote des réactifs :

$$V_{ad}(x < x_s) = V_L^{as} + \frac{A_L}{(x - x_L)^3} \quad (4.71)$$

Les paramètres sont rassemblés dans la table 4.1. Il est imposé aux splines cubiques de respecter la continuité de la dérivée du potentiel à la jonction entre les domaines.

V_L^{as}	A_L	x_L	x_s
0.027911 meV	2565.444 meV	-2.193986 a.u.	-20.70567 a.u.

TABLE 4.1 – Paramètres du potentiel inverse asymptotique

La coordonnée de réaction est la coordonnée de réaction intrinsèque de Fukui[204], d'unité $a_0u^{1/2}$. En fixant la masse de la trajectoire à $1 u \approx 1822.8883$ a.u., les valeurs numériques de la coordonnée de réaction ont pour nouvelle unité a_0 , comme sur la figure 4.6. Les trajectoires ont été propagées dans l'intervalle $[-47.32367; 37.15979]$ a.u. correspondant aux deux points extrémaux calculés au niveau Ab Initio, et initialisées du côté réactif. Le critère de tolérance ODE est fixé à $\varepsilon_0 = 10^{-9}$.

Il n'est pas nécessaire d'employer un ajustement du potentiel par une fonction inverse dans l'asymptote des produits. En effet, son niveau est suffisamment bas par rapport à l'autre asymptote pour que l'énergie cinétique d'un état de diffusion soit grande comparée aux oscillations polynomiales introduites par l'interpolation. On impose simplement que la dérivée du spline cubique soit nulle au dernier point Ab Initio, $x_R = 37.15979$ unités atomiques.

Les probabilités de transmission obtenues en fonction de l'énergie de translation initiale sont comparées aux résultats obtenus par Bowen *et al.* au moyen de la méthode de Numerov[179] sur la figure 4.7. Les données de référence ont été obtenues par digitalisation de la figure 6 de leur article.

La lente décroissance de la probabilité de transmission avec l'énergie de collision est signe d'un effet tunnel particulièrement magnifié par la présence des puits, et laisse anticiper une décroissance de la constante de vitesse de réaction avec la température très ralentie par rapport à la prédiction classique. L'accord entre les approches est excellent, démontrant que les trajectoires quantiques sont à même de traiter des profils de réaction plus complexes que la simple barrière.

Hillenbrand *et al.* puis Bowen *et al.* ont développé un modèle semi-empirique pour rationaliser leurs mesures, et incorporer leur prédiction théorique pour extrapoler la constante de vitesse de réaction à basse énergie. Inspiré du modèle de Langevin de la diffusion à travers une barrière de potentiel[205], ce modèle permet de retirer deux effets parasites affectant l'expérience :

1. L'existence de réactions de fragmentation entrant en compétition avec la réaction considérée, et menant à la décroissance du taux de réaction à haute énergie. Un facteur de réduction du flux est introduit dans ce but, et ajusté pour reproduire les résultats expérimentaux.

2. L'excitation interne du cation réactif H_3^+ , causée par son mécanisme de formation via un transfert de proton entre H_2 et H_2^+ , l'un des deux étant excité vibrationnellement[206]. Il est considéré que l'énergie interne du cation réactif est mobilisable pour passer la barrière de potentielle selon un mécanisme purement classique.

La section efficace de réaction modèle classique a pour expression

$$\sigma_c(E, E_{\text{int}}) = \begin{cases} 0 & \text{si } E + E_{\text{int}} < E_b \\ \pi R_b^2 \left(1 - \frac{E_{\text{int}} - E_b}{E}\right) \times S(E, E_{\text{int}}) & \end{cases} \quad (4.72)$$

avec E l'énergie de translation, E_{int} l'énergie interne quantique du cation réactif, E_b la

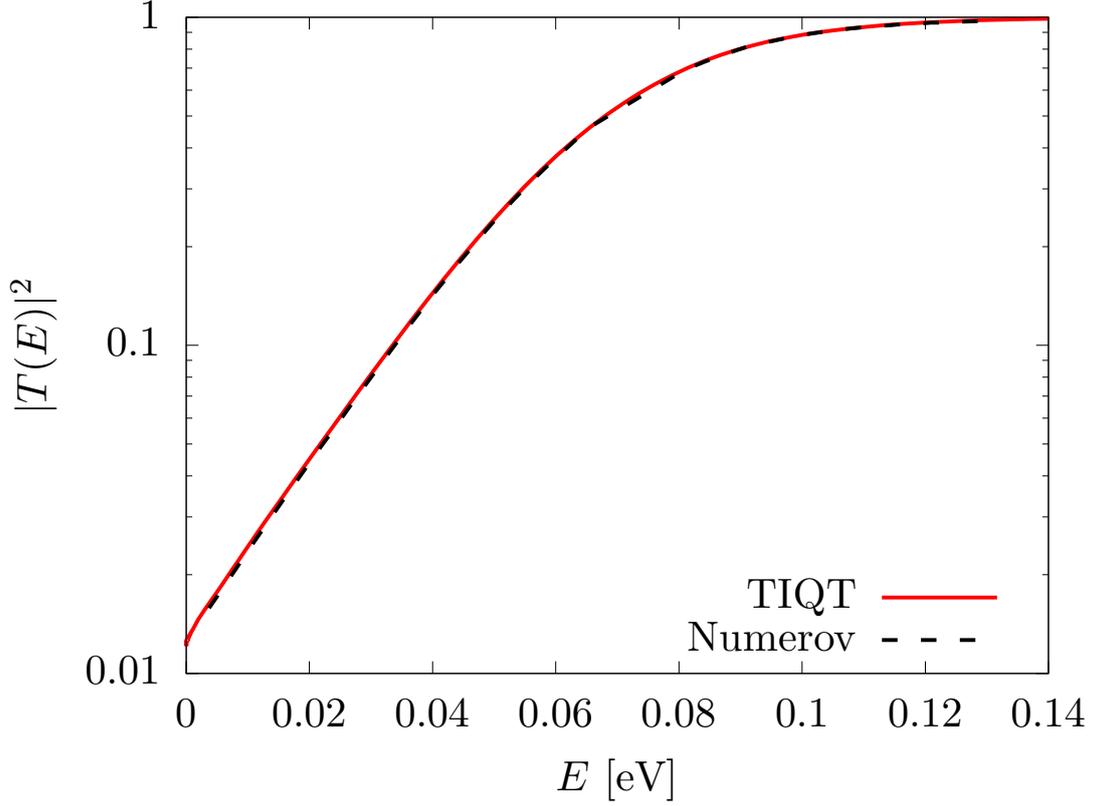


FIGURE 4.7 – Probabilité de transmission en fonction de l'énergie de translation obtenue par l'approche TIQT comparée aux résultats de Bowen *et al.* par la méthode de Numerov[180]

hauteur de la barrière et R_b la distance des centres de masse des réactifs à la géométrie du TS. Le facteur de flux $S(E, E_{\text{int}})$ modélise l'ouverture des 4 premières réactions en compétition avec la réaction considérée.

Pour déduire une section efficace thermalisée, le modèle inclue la température interne du cation à travers la formule suivante :

$$\sigma_c^{\text{th}}(E, T_{\text{int}}) = \frac{1}{\langle E_{\text{int}} \rangle (T_{\text{int}})} \int_0^\infty \frac{3}{4} \min[\sigma_c(E, E_{\text{int}}), \sigma_L(E)] e^{E_{\text{int}}/\langle E_{\text{int}} \rangle (T_{\text{int}})} dE_{\text{int}} \quad (4.73)$$

Le facteur $\frac{3}{4}$ prend en compte la proportion des chemins de réaction menant effectivement à la deutération. La section efficace de Langevin est utilisée comme borne maximale, et est donnée par[205] :

$$\sigma_L(E) = \pi e \sqrt{\frac{2\alpha_D}{E}} \quad (4.74)$$

$$\alpha_D = \frac{9 a_0^3}{8\pi\epsilon_0}$$

avec α_D la polarisabilité dipolaire statique du deutérium[207]. Y apparaissent également le rayon de bohr a_0 , la permittivité diélectrique du vide ϵ_0 et la charge de l'électron e .

L'énergie interne moyenne du cation réactif est dérivée de sa fonction de partition[208] $Q(T)$ comme :

$$\langle E_{\text{int}} \rangle(T_{\text{int}}) = k_B T_{\text{int}}^2 \frac{d \ln(Q(T_{\text{int}}))}{dT_{\text{int}}} \quad (4.75)$$

Les paramètres du facteur de réduction du flux $S(E, E_{\text{int}})$ ont été ajustés pour reproduire les données expérimentales. De la même manière, la température interne des cations réactifs ont été déterminés par ajustement pour différentes conditions de pression. Nous renvoyons le lecteur aux deux articles originaux pour plus de détails[30, 180].

Ce modèle, contraint par les résultats expérimentaux, permet de déduire la constante de vitesse de réaction (sans contribution de l'effet tunnel) comme :

$$k_c(T) = \sqrt{\frac{8}{\pi \mu k_B^3 T^3}} \int_0^\infty \sigma_c^{\text{th}}(E, T) \times E \times e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (4.76)$$

avec $\mu = \frac{m_D m_{\text{H}_3^+}}{m_D + m_{\text{H}_3^+}}$ la masse réduite des réactifs.

Au vu de l'excitation interne des réactifs facilitant la réaction, il n'est pas nécessaire d'inclure l'effet tunnel dans le modèle pour reproduire les résultats expérimentaux. En revanche, une fois le modèle ajusté, il peut être utilisé pour en déduire la constante de vitesse de réaction pour une température interne du gaz réactif égale à la température de la distribution des vitesses de collision. De plus, les valeurs de probabilité de transmission qu'ils ont obtenu par leur modèle réduit permettent d'inclure la contribution de l'effet tunnel à basse température.

Pour cela, le calcul classique de la section efficace est remplacé par la formule suivante :

$$\sigma_{\text{tun}}(E, E_{\text{int}}) = 2\pi S(E, E_{\text{int}}) \int_0^\infty |T(E_{TS}(E, E_{\text{int}}, b))|^2 b db \quad (4.77)$$

$$E_{TS}(E, E_{\text{int}}, b) = E + E_{\text{int}} - E_b - \frac{b^2 E}{R_b^2}$$

et quelque soit la manière dont cette section efficace est obtenue, sa convolution par l'énergie interne est calculée par somme discrète sur l'ensemble des états quantiques de H_3^+ dans le cas où la température est inférieure à 500K :

$$\sigma_{\text{tun},c}^{\text{th}}(E, T) = \frac{1}{Q(T)} \sum_i \sigma_{\text{tun},c}(E, E_i) \times [2J_i + 1] g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (4.78)$$

La liste des niveaux d'énergie E_i et des dégénérescences rotationnelles J_i et de spin g_i utilisée a été obtenue par Sochi & Tennyson[209]. Notez que le niveau fondamental est interdit par symétrie, et donc ignoré. La constante de vitesse de réaction incluant la contribution de l'effet tunnel s'obtient de manière similaire au cas classique :

$$k_{\text{tun}}(T) = \sqrt{\frac{8}{\pi \mu k_B^3 T^3}} \int_0^\infty \sigma_{\text{tun}}^{\text{th}}(E, T) \times E \times e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (4.79)$$

Nous avons répété la procédure de Bowen *et al.* avec nos propres résultats, et le comparons à la prédiction classique négligeant tout effet tunnel dans l'intervalle de 10 à 4000 Kelvins. Les deux courbes sont tracées sur la figure 4.8.

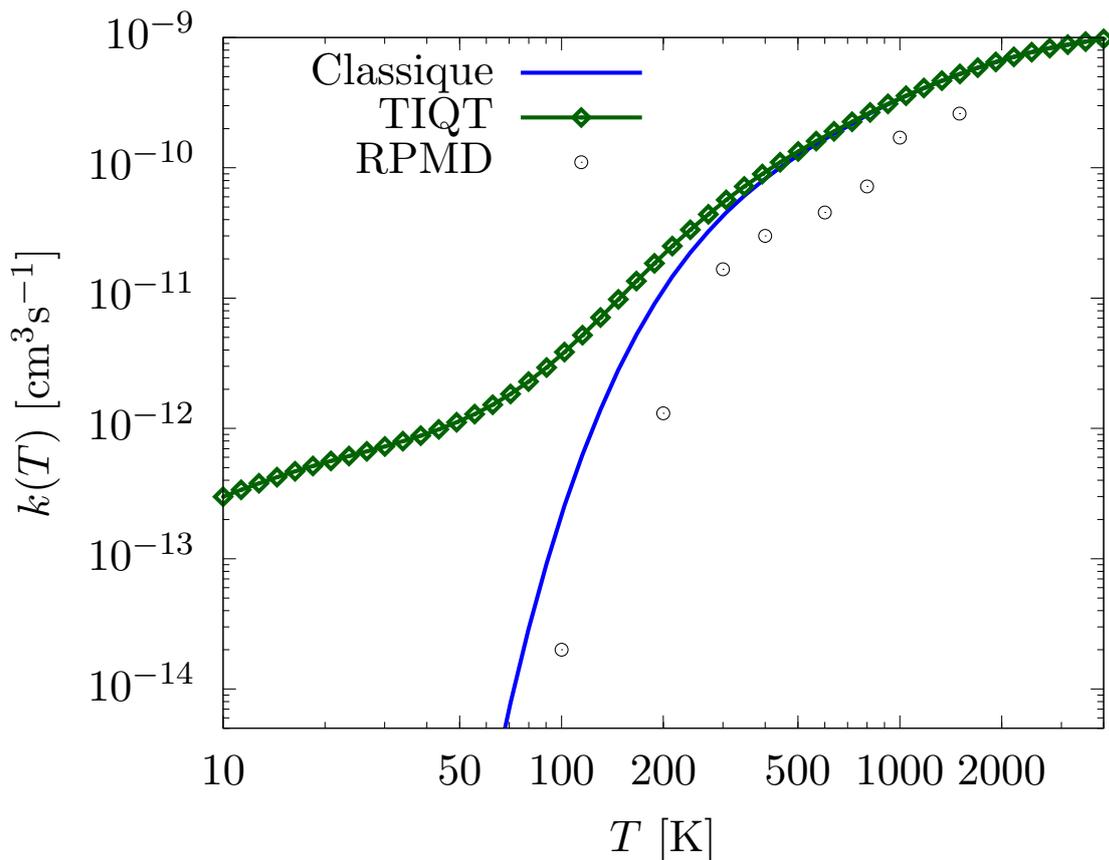


FIGURE 4.8 – Comparaison des constantes de vitesse de réaction classique et incluant l’effet tunnel à l’aide de l’approche TIQT en fonction de la température. Les résultats RPMD de Bulutt *et al.* obtenus par digitalisation de la figure 10 de la référence [180] sont également reportés à titre de comparaison.

L’inclusion de l’effet tunnel change drastiquement la constante de vitesse de réaction en dessous de 50K, celle-ci tendant à une décroissance bien plus faible, atteignant environ $3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à 10 K. Bowen *et al.* ont conclu que cette valeur est cependant trop faible en comparaison de la voie de formation[210, 211, 212] $\text{HD} + \text{H}_3^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{D}^+$ pour que la réaction considérée aie un impact sur les abondances. Un calcul de la constante de vitesse de réaction incluant l’ensemble des degrés de liberté dans La simulation dynamique réalisée par Bulutt *et al.*[203] au moyen de l’approche RPMD inclue l’ensemble des degrés de liberté, et est aussi reportée sur la figure 4.8. Bien que cette méthode soit en principe capable de prendre en compte l’effet tunnel, leurs résultats ne prédisent pas la lente décroissance de $k(T)$ de 10 à 50K, et sont très proches du résultat purement classique. Une partie des trajectoires RPMD reste en effet piégée dans les puits sans réussir à s’en échapper, même après un temps de propagation de 1 ns. L’étude employant les trajectoires quasi-classiques de Braunstein *et al.*[23], par construction incapable de rendre compte de l’effet tunnel, a donné des résultats très proches de l’étude RPMD. Si l’approche RPMD a montré sa capacité à prédire la constante de vitesse de réaction dans une vaste gamme d’énergie, beaucoup d’attention doit être consacrée au choix de paramètres de convergence adaptés dans le régime des basses températures[213, 214, 215]. Le nombre de répliques dans le polymère doit y être augmenté, tout comme la séparation asymptotique entre réactifs. Cela résulte en des besoins numériques augmentés pour décrire le régime deep

tunneling. De plus, quand comme ici un temps de propagation particulièrement long est nécessaire, il est à craindre que la nature approchée du lien entre simulation RPMD et constante de vitesse de réaction à travers la transformation du Kubo[74, 75, 76] mène à une perte de fidélité des résultats à la vraie dynamique.

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, le formalisme des trajectoires quantiques indépendant du temps à une dimension a été introduit. Rigoureusement équivalent à l'équation de Schrödinger, il associe à chaque état de diffusion une trajectoire à la dynamique gouvernée par un potentiel quantique en complément du potentiel extérieur. Quand ce potentiel est exprimé sans référence explicite à la densité, l'équation du mouvement de la trajectoire devient une équation différentielle ordinaire du quatrième ordre. La dynamique des trajectoires peut également être déduite d'un principe de moindre action pour un Lagrangien dont l'ordre est supérieur à son analogue classique. De ce fait, une transformation de Legendre ne permet pas de construire un Hamiltonien aux équations couplées équivalentes aux équations d'Euler-Lagrange. Cet Hamiltonien existe néanmoins, et peut être obtenu via la procédure d'Ostrogradski. La méthode de détermination de la probabilité de transmission à travers un profil de potentiel 1D déduite de ce formalisme a fait l'objet d'une présentation détaillée. Ces performances ont été illustrées par le traitement de la barrière d'Eckart, et la comparaison aux résultats analytiques. L'approche est extrêmement précise tout en ne requérant qu'un très petit nombre de pas, et ce dans tous les régimes dynamiques. Sa capacité à calculer la probabilité de transmission dans le régime "deep tunneling", l'absence de toute référence à la fonction d'onde et de tout paramètre à optimiser est très encourageante. Elle ne souffre pas des difficultés rencontrées à basse température par les approches ABC-DVR et ABC-SR, du fait que l'emploi de potentiels absorbants n'est pas nécessaire.

Les conditions initiales employées pour les trajectoires supposent un potentiel asymptotiquement constant, de même que le lien établi entre le moment de Noether et la probabilité de transmission. C'est le cas du potentiel d'Eckart, mais n'est pas une propriété générale des profils d'énergie potentielle rencontrés en chimie. Malgré cette assumption concernant les asymptotes, la méthode a été appliquée au calcul de probabilités de transmission dans un modèle de capture quantique en régime ultra froid[89] pour lequel l'évaluation de la probabilité de transmission doit être faite dans une région où le potentiel prend la forme d'un puits infini. Bien que l'asymptote ne présente pas une valeur de potentiel constante, la probabilité de transmission déduite du moment de Noether converge vers la valeur exacte de manière oscillante. Les résultats obtenus pour ce système au moyen de l'algorithme de Numerov[216] ont été parfaitement reproduits par les trajectoires. De plus, suivre la convergence de la probabilité de transmission à mesure que la trajectoire pénètre dans le puits fournit un critère simple pour évaluer la distance de capture, qu'il serait nécessaire d'optimiser empiriquement si nous ne disposions pas de ce formalisme.

Au vu de ces performances, l'application de la méthode à des profils de potentiel sujets à un effet tunnel résonant a été réalisée dans le cadre de cette thèse. L'effet tunnel résonant résulte en des variations hautement non-monotones de la probabilité de transmission, et celles-ci peuvent grandement affecter la réactivité. Il est difficile à traiter dans la plupart des approches semi-classiques, si bien que la possibilité de le prédire à

l'aide des trajectoires quantiques leur donnerait un avantage notable. Cette extension au régime quantique résonant est l'objet du prochain chapitre. De plus, la reformulation de la dynamique par le biais d'un espace des phases étendu évoluant selon une structure Hamiltonienne offre une vision simple du processus de diffusion. Un aspect de la trajectoire dont nous n'avons pas exploré la signification dans le présent chapitre est son temps de propagation, et le traitement du régime quantique résonant dans le prochain chapitre nous donnera l'occasion d'en faire l'étude.

Enfin, son application au modèle 1D de la réaction de $D + H_3^+ \rightarrow H + H_2D^+$ a donné des résultats en excellent accord avec ceux obtenus par Bowen *et al.*[180] au moyen d'une méthode de Numerov. Au vu de la difficulté rencontrée par l'approche RPMD pour reproduire l'effet tunnel dans ce système par un traitement dynamique incluant tous les degrés de liberté, et l'incapacité des trajectoires quasi-classiques à le faire par construction, disposer d'une méthode exploitant les avantages des trajectoires quantiques pour réaliser des simulations de dynamique multidimensionnelle est très souhaitable. Ce sera le sujet du chapitre 6.

Chapitre 5

Extension au régime quantique résonant

5.1 Introduction

La manifestation la plus singulière de l'effet tunnel est peut-être le régime résonant[217]. La figure 5.1 compare schématiquement un système fictif sujet à un effet tunnel résonant (traits pleins) à un système aux caractéristiques proches (traits pointillés), mais ne donnant lieu qu'à l'effet tunnel usuel. On nomme par effet tunnel résonant la présence dans le profil de la probabilité de transmission de variations brusques, le plus courant étant un pic de transmission dans le voisinage d'une énergie dite de résonance E_r , si bien qu'un état de diffusion ayant cette énergie passe le profil de potentiel comme s'il lui était transparent (voir le panneau du milieu de la figure 5.1). L'effet tunnel résonant est causé par l'existence d'un état métastable dont le caractère est pseudo-lié, avec une durée de vie finie. Contrairement à un état lié son énergie \bar{E} est complexe : la partie réelle donne l'énergie de la résonance (représentée par la ligne verte horizontale sur la figure 5.1), et la partie imaginaire la largeur caractéristique du pic de résonance.

$$\bar{E} = E_r - i\frac{\Gamma}{2} \quad (5.1)$$

Aux énergies proches de E_r , le système est temporairement piégé en adoptant la forme de l'état métastable avant de s'échapper de la région d'interaction. Ceci résulte en un délai temporel quantique[218] $\Delta t(E)$ maximal à l'énergie de résonance (voir panneau de droite de la figure 5.1), et ce maximum $\Delta t(E_r)$ est en lien direct avec le temps de vie de l'état métastable qui lui est associée[219], \hbar/Γ . L'existence et les caractéristiques de ces états métastables sont déterminées par la surface de potentiel sous-jacente, qui doit le plus souvent présenter un ou plusieurs puits de potentiel, ou plusieurs barrières.

Cette magnification spectaculaire de la probabilité de transmission pour des intervalles d'énergie restreints est un effet quantique complexe qui a une influence dans plusieurs champs de la physique. Il donne notamment lieu à l'effet Ramsauer dans certains semi-conducteurs dont le profil de potentiel présente une double barrière[220]. Sa capacité à augmenter significativement la probabilité de transmission aux basses énergies est un accélérateur de la réactivité chimique pour des systèmes dont les surfaces d'énergie potentielle comportant un ou des puits à la géométrie d'un intermédiaire réactionnel.

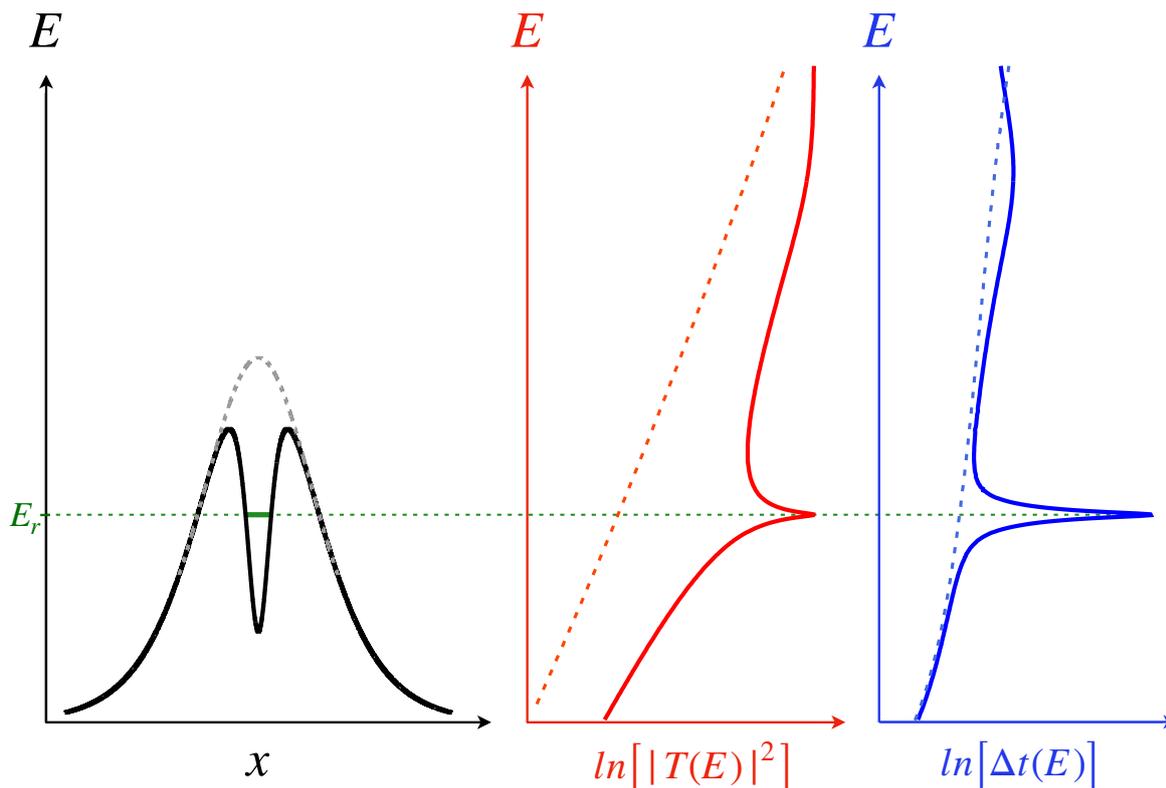


FIGURE 5.1 – Comparaison schématique d’un système sujet à l’effet tunnel résonant (traits pleins) avec un système plus usuel (traits pointillés). La figure de gauche compare les profils de potentiels, celle du milieu les valeurs de la probabilité de transmission, et celle de droite les profils du délai temporel quantique. Le trait pointillé horizontal vert repère l’énergie de résonance. Un commentaire plus détaillé se situe dans le corps du texte.

C’est le cas de réactions d’isomérisation comme celle du Cétène[147] et de l’Acétylène[221]. L’effet tunnel résonant a aussi lieu dans des réactions de combustion comme par exemple $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ [222]. La présence de puits de Van der Waals peut également induire ce phénomène[181, 182]. Enfin, la réaction $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$ dans le milieu interstellaire est grandement accélérée par l’effet tunnel résonant[29].

Pour l’étude de tels systèmes, l’emploi de méthodes semi-classiques[223, 79] est inadapté pour évaluer $k(T)$ avec précision au vu de la prépondérance des effets d’interférence et des effets quantiques aux temps longs. Concernant les approches quantiques, les méthodes indépendantes du temps sont numériquement avantageuses vis-à-vis des méthodes dépendantes du temps : Au vu du caractère énergétiquement résolu de l’effet tunnel résonant, il est attendu qu’une représentation de la fonction d’onde du système en termes d’états de diffusion, c’est-à-dire d’états propres de E , soit plus propice à rendre compte de ce phénomène. Au contraire, toute approche dépendante du temps nécessite d’employer des paquets d’ondes d’une grande largeur spatiale pour obtenir une bonne résolution du moment cinétique p . Cela implique d’utiliser des grilles spatiales très étendues et donc coûteuses en mémoire et temps de calcul. Une méthode très utilisée pour déduire la constante de vitesse de réaction $k(T)$ d’une propagation de paquet d’onde est le calcul de l’intégrale de la fonction d’auto-corrélation du flux introduit par

Miller et al.[111, 154]. Pour cette approche, la capture temporaire du système dans un état métastable entraîne un long temps de propagation, qui augmente encore le coût numérique pour obtenir la fonction d'auto-corrélation complète. La méthode de moyenne du flux de Peskin et al.[224, 225, 226] constitue la forme optimale de l'approche de Miller et al. pour diminuer son coût calculatoire en présence de résonances. Elle reste cependant inapplicable dans le régime "deep tunneling" résonant du fait de l'aggravation des problèmes de convergence[227].

Ce chapitre expose les travaux menés pour étendre l'approche TIQT au traitement de l'effet tunnel résonant. Cette extension comporte deux aspects : Premièrement, l'amélioration de la procédure numérique de propagation manière à conserver précision et efficacité dans l'évaluation de la probabilité de transmission dans le régime deep tunneling résonant. Deuxièmement, la caractérisation complète du phénomène résonant en complétant la détermination de la probabilité de transmission par celle du délai temporel quantique[218], et ce uniquement à partir des trajectoires.

5.2 Traitement du régime deep tunneling

Le régime deep tunneling n'est pas défini avec précision dans la littérature, aussi est-il préférable de clarifier la signification qui lui est prêtée dans le présent manuscrit. On ne le caractérise pas par une gamme d'énergie E précise, ni par celle de la probabilité de transmission finale obtenue. Le régime deep tunneling correspond à l'occurrence durant la dynamique de la trajectoire quantique (donc également de l'état de diffusion lui correspondant) d'une superposition d'ondes progressive et régressive d'amplitudes comparables. Cette superposition induit des interférences destructrices particulièrement prononcées, où la densité atteint des minima très proches de zéro. On les désignera sous l'appellation de pseudo- ou quasi-noeuds. Comme il sera montré dans l'étude de systèmes sujets à l'effet tunnel résonant, la présence d'une telle superposition peut être confinée dans un intervalle de la région d'interaction, si bien qu'elle n'est pas synonyme de valeurs asymptotique faible pour la probabilité de transmission.

5.2.1 Le problème des noeuds de densité

Les pseudo-noeuds de densité rencontrés dans le régime deep tunneling ont constitué une difficulté numérique pour l'approche TIQT exposée au chapitre précédent, comme il va être illustré à travers le système à double barrière suivant :

$$V(x) = V_0 \left(\operatorname{sech}^2(x + \alpha) + \operatorname{sech}^2(x - \alpha) - 2\operatorname{sech}^2(x)\operatorname{sech}^2(\alpha) \right) \quad (5.2)$$

$$\text{avec : } \quad \alpha = 2.0 \text{ a.u.}, \quad V_0 = 0.310 \text{ eV}, \quad m = 1834 \text{ a.u.}$$

La propagation démarre avec comme position initiale $x_R = 6$ a.u. et s'achève quand la trajectoire atteint $x_L = -6$ a.u.. De manière à minimiser les erreurs d'arrondi, on travaille en quadruple précision.

Cette double-barrière d'Eckart est l'un des systèmes modèles traités par Mandrà et al.[65] au moyen d'une méthode ODE pour la résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire. Le profil de potentiel est représenté sur la figure 5.2.

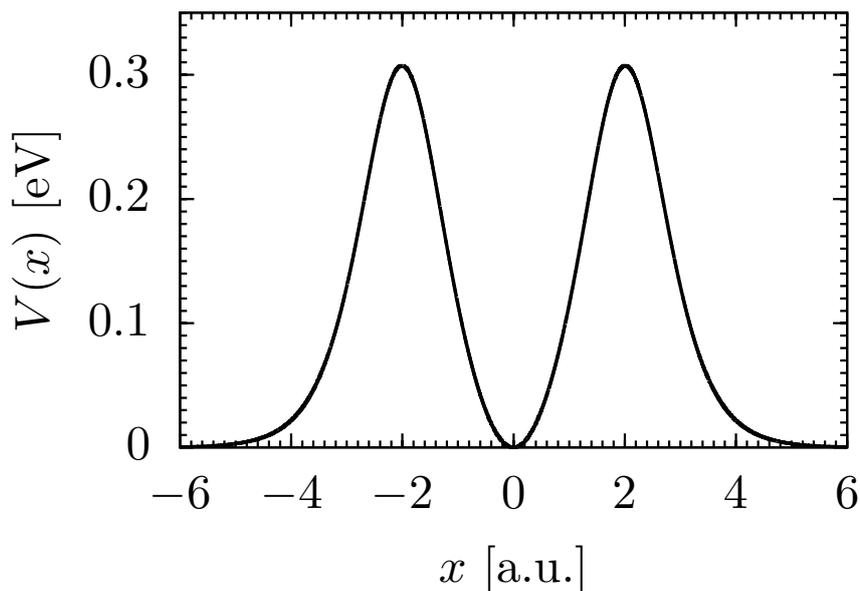


FIGURE 5.2 – Profil de potentiel pour la double-barrière d’Eckart avec grand écart.

C’est le système le plus exigeant qu’ils ont considéré dans leur article, l’écart entre les deux barrières d’Eckart induisant l’existence d’un grand nombre d’états métastables dont les énergies de résonance atteignent des intervalles où la probabilité de transmission serait uniformément extrêmement faible (jusqu’à 10^{-24}) sans leur contribution. Il constitue donc une situation retorse où le régime ”deep tunneling” doit être considéré.

Position du problème :

Calculer des probabilités de transmission aussi basses présente de nouvelles difficultés numériques qui ne se manifestent pas dans le cas de simples barrières comme traité précédemment. Pour exposer ces difficultés, on considère la propagation d’une trajectoire d’énergie $E = 0.2$ eV. L’intégration des équations couplées est faite au moyen des deux algorithmes présentés chapitre précédent : Runke-Kutta d’ordre 4 à pas adaptatif (R-K) et Bulirsch-Stoer à pas adaptatif (B-S). Le schéma de normalisation d’erreur utilisé est le schéma standard issu de Numerical Recipes[193]. Le critère de tolérance pour l’erreur d’intégration est 10^{-16} . Cette valeur anormalement élevée doit être mise en relation avec la conservation de l’énergie durant la dynamique reportée ci-dessous.

L’erreur relative de conservation de l’énergie totale,

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{|E(x) - E(x_R)|}{E(x_R)} \quad (5.3)$$

est reportée sur le graphe du haut de la figure 5.3. L’algorithme B-S est plus précis sur tout l’intervalle de propagation. L’algorithme R-K a demandé 358 000 pas de temps et 8.2525 secondes de temps d’exécution. L’algorithme B-S n’a fait que 3 154 pas et réduit le temps d’exécution à 1.0426 secondes¹. Néanmoins, il est clair que le critère de précision n’est respecté par aucun des deux algorithmes, qui sous-estiment complètement l’erreur

1. Les calculs ont été réalisés sur le cluster MUSE MESO@LR à l’aide d’un unique coeur sur une machine Dell PowerEdge C6320 avec processeur Intel Xeon E5-2680 v4 2.4 Ghz. Le code a été compilé via gfortran version 8.5.0

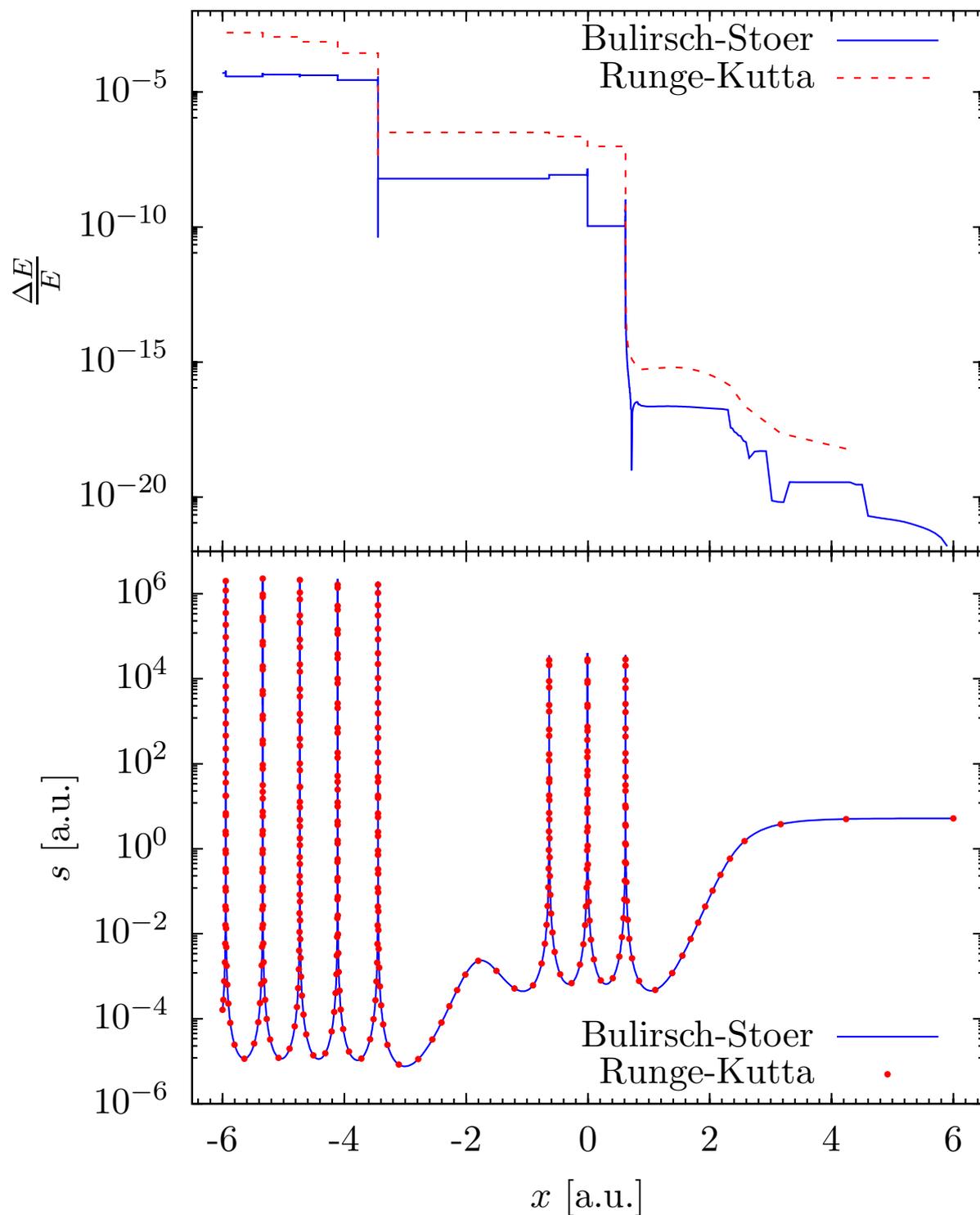


FIGURE 5.3 – En Haut, l'évolution de l'erreur sur la conservation de l'énergie selon la position (la propagation est faite de droite à gauche). L'énergie totale est $E = 0.2$ eV et le critère de tolérance d'erreur utilisé est 10^{-16} . En bas, le profil de $s = m\dot{x}$ le long de x . Les résultats obtenus par les algorithmes R-K et B-S sont comparés pour les mêmes paramètres de convergence.

d'intégration commise dans un certain nombre d'intervalles spatiaux très resserrés. Le critère de tolérance extrêmement restrictif est employé car des valeurs plus faibles mènent à une erreur trop substantielle sur la conservation de l'énergie, un signe de l'inadéquation de la procédure numérique pour traiter des problèmes plus complexes. Le profil de s , directement proportionnel à la vitesse de la trajectoire, est reporté sur le graphe du bas de la figure 5.3. Dans les intervalles où l'intégration est imprécise la vitesse varie brusquement de 6 ordres de magnitude pour former un pic, signe de la présence d'un quasi-noeud de la densité. Il est à noter que de telles figures d'interférences peuvent être observées dans la diffusion à travers une unique barrière de potentiel. Cependant les énergies cinétiques correspondantes sont telles que la longueur d'onde de l'état de diffusion est très grande, et les quasi-noeuds sont situés au delà de l'intervalle de propagation, loin dans l'asymptote réactive. Ici, d'important pics de s apparaissent dès la région intermédiaire entre les deux barrières.

Il apparaît que le schéma de normalisation des erreurs d'intégrations employé dans les précédentes études n'est pas adapté au vu de la sous-estimation de l'erreur qu'il entraîne dans certains intervalles. L'origine en est claire : comme la normalisation de l'erreur sur s est donnée par la somme de sa magnitude et de sa variation dans un petit laps de temps, la tolérance d'erreur numérique devient de plus en plus laxiste à mesure qu'on s'approche du pic. Or, l'accélération (proportionnelle à rs^4) varie brutalement dans cette région puisqu'elle est de grande magnitude tout en changeant brusquement de signe de part et d'autre du pic, ce qui nécessiterait donc une réduction du pas de temps pour préserver la précision de l'intégration. Il est donc nécessaire de modifier la normalisation de l'erreur d'intégration de manière à permettre l'adaptation correcte de la taille du pas de temps.

Changement de normalisation :

Le changement de normalisation le plus efficace de ceux qui furent testés consiste à multiplier le précédent facteur par l'énergie du système : $y_{scal} \longrightarrow y_{scal} \times E$ et à utiliser la valeur minimale atteinte par s jusqu'au pas de temps considéré pour générer s_{scal} :

$$s_{scal} = s_{min} \times E \quad (5.4)$$

L'usage de cette nouvelle normalisation avec un critère de tolérance d'erreur de 10^{-6} donne les résultats de la figure 5.4 par les algorithmes B-S et R-K, toujours pour une énergie de 0.2 eV. La supériorité de cette normalisation est claire, car l'erreur de conservation finale reportée sur le graphe du haut est en bon accord avec le critère initialement donné. Le graphe du bas compare le nombre de pas effectués par les deux algorithmes selon la normalisation utilisée, les courbes continues correspondant aux nouvelles formules avec une tolérance d'erreur de 10^{-6} , et les courbes en tirets à l'ancienne normalisation pour une tolérance de 10^{-16} . L'écrasante majorité des pas d'intégration est concentrée au niveau des pics de s , et permet même une diminution du nombre total de pas pour l'algorithme R-K. Le nombre de pas est de 4 053 pour l'algorithme B-S et le temps d'exécution est 1.2 secondes. Avec l'algorithme R-K, le nombre de pas est 237 688, le temps d'exécution est 6.2 secondes. La supériorité de l'algorithme B-S devient manifeste dans le régime "deep tunneling", offrant simultanément une plus grande vitesse d'exécution et une meilleure précision. En effet, l'erreur relative de conservation sur l'énergie est d'environ deux ordres de magnitude inférieure avec l'algorithme B-S pour ces paramètres. Notre modification du schéma numérique assure donc à l'approche de conserver sa précision à l'énergie considérée.

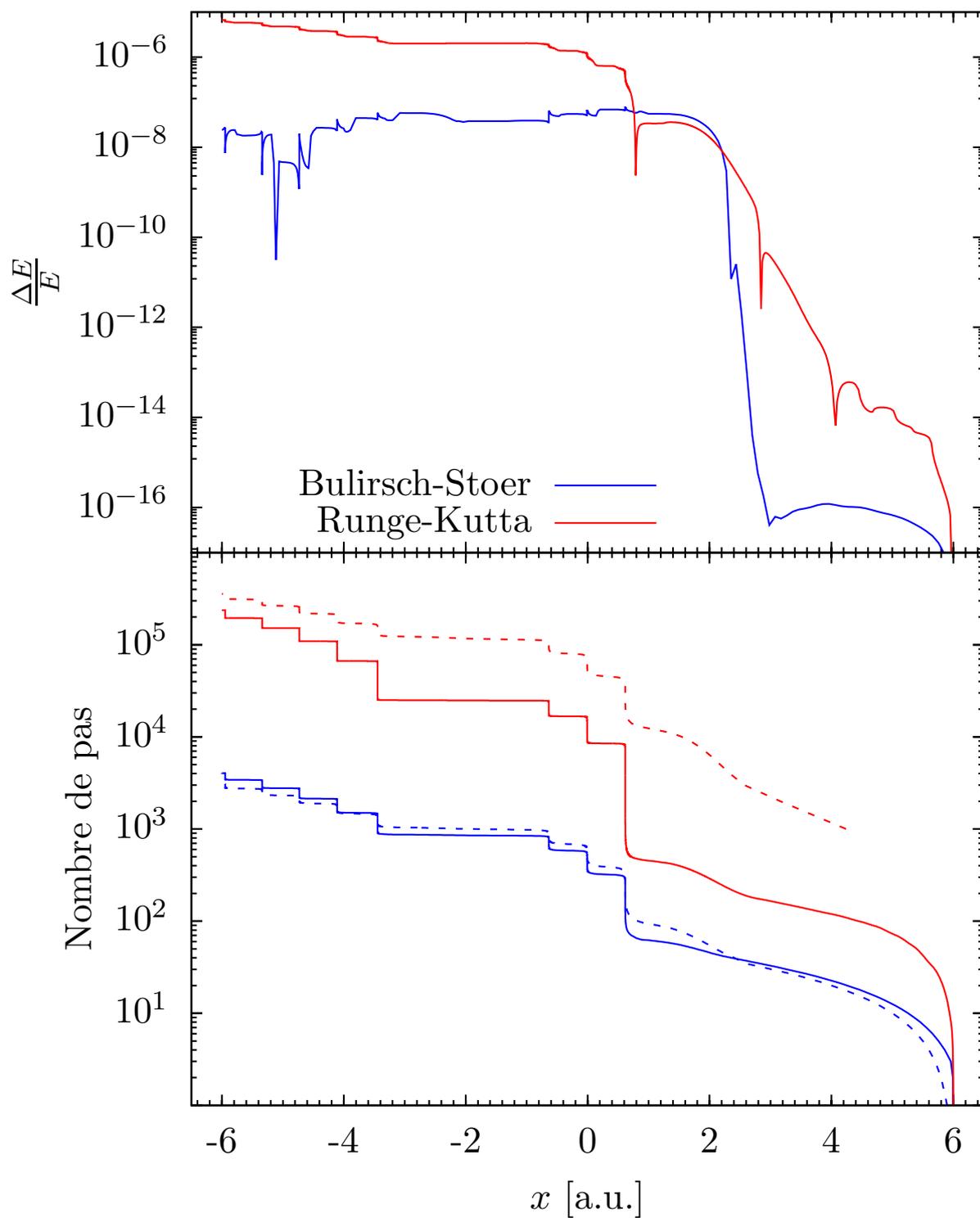


FIGURE 5.4 – En haut, erreur sur la conservation de l'énergie selon la position via la nouvelle normalisation de l'erreur d'intégration pour s . Les algorithmes B-S et R-K sont comparés. L'énergie totale est $E = 0.2$ eV et le critère de tolérance d'erreur utilisé de 10^{-6} . En bas, le nombre de pas est reporté en traits pleins pour la nouvelle normalisation d'erreur, et en tirets pour l'ancienne normalisation avec une tolérance d'erreur de 10^{-16} .

Évolution du nombre de pas aux basses énergies :

Le nombre de pas d'intégration nécessaires à la propagation de la trajectoire quantique

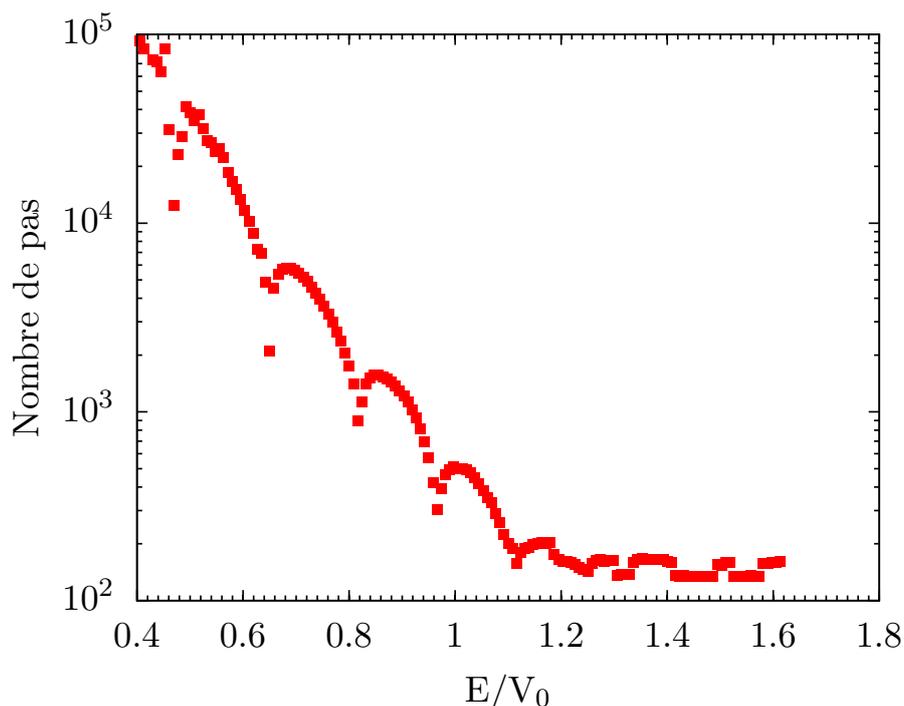


FIGURE 5.5 – Évolution du nombre de pas avec l'énergie pour l'algorithme B-S avec la nouvelle normalisation.

en fonction de l'énergie est reporté sur la figure 5.5. À plus basse énergie les variations de s deviennent plus sévères encore et la taille du pas de temps autour des quasi-noeuds devient si petite que les erreurs d'arrondi risquent d'affecter la simulation. L'emploi d'une librairie de calcul en précision arbitraire[228] a permis de réaliser la propagation de trajectoires pour des énergies inférieures à l'intervalle présenté sur la figure², mais le coût numérique de la manipulation de nombres en précision non-standard rend le schéma numérique beaucoup moins efficace que dans les situations du chapitre précédent. De plus, nous sommes intéressés par la détermination de la probabilité de transmission à partir de la valeur finale de p , et celui-ci varie d'autant moins au niveau du pic que ce dernier est de grande magnitude $\frac{dp}{dx} = -\frac{m}{s} \frac{dV}{dx}$. Il est donc peu satisfaisant que l'intégration doive concentrer tout son effort dans une région spatiale où le potentiel $V(x)$ ne contribue presque pas à affecter la dynamique.

L'allure symétrique du profil de s sur la figure 5.5 suggère qu'il serait peut-être profitable de recourir à un passage des pics simplifié en déterminant sa forme à l'avance pour remplacer l'intégration numérique par une intégration semi-analytique. Son développement est l'objet de la sous-section suivante.

2. Ces résultats ne sont pas reportés car nous allons recourir à la méthode de Mandrà et al.[65] spécifiquement adaptée au régime deep tunneling résonant pour réaliser une comparaison à notre approche. Cette méthode, que nous appellerons ODE Ψ , sera présentée dans la suite du chapitre.

5.2.2 Solution analytique pour un potentiel constant par morceaux

Notre objectif est de réaliser de façon approximative l'intégration des équations Hamiltoniennes dans le voisinage des pseudo-noeuds en s'appuyant sur des solutions analytiques du mouvement. Dans cette première section, on présente la solution analytique dans la situation où elle est exacte.

Dans le cas où la région d'interaction peut être découpée en intervalle où le potentiel $V(x)$ est constant, la fonction d'onde peut s'écrire comme une superposition d'ondes planes se propageant en sens inverse (on omet les dépendances paramétriques à l'énergie totale E)

$$\Psi_i(x) = \frac{1}{v_i^{1/2}} e^{ik_i x} + \frac{R_i}{v_i^{1/2}} e^{-ik_i x} \quad (5.5)$$

avec $v_i = \hbar \frac{k_i}{m} = \sqrt{\frac{2(E - V_i)}{m}}$ où V_i est la valeur du potentiel dans l'intervalle spatial i et R_i le coefficient de réflexion constant sur l'intervalle.

Par définition, p est constant (de valeur notée p_i) dans chaque intervalle. Ce n'est pas le cas des variables r et s , affectées par les interférences entre les deux composantes de la fonction d'onde. On a par l'équation de continuité (J_{tr} est le courant de probabilité) :

$$\begin{aligned} s_i(x) &= \frac{m J_{\text{tr},i}}{\rho_i(x)} = \frac{m |T_i|^2}{|\Psi_i|^2} \\ &= \frac{\hbar k_i |T_i|^2}{1 + |R_i|^2 + R_i e^{-2ik_i x} + R_i^* e^{2ik_i x}} \\ &= \frac{\hbar k_i |T_i|^2}{1 + |R_i|^2 + 2|R_i| \cos(2k_i x - \phi_i)} \end{aligned} \quad (5.6)$$

$$\text{avec } R_i = |R_i| e^{i\phi_i}$$

Il est clair que quand l'argument du cosinus vaudra 0 modulo 2π , $s_i(x)$ passera par un minimum de $\frac{k_i |T_i|^2}{(1 + |R_i|)^2}$. À l'inverse pour un argument égal à π modulo 2π , $s_i(x)$ atteindra un maximum de $\frac{k_i |T_i|^2}{(1 - |R_i|)^2}$. Si $|R_i|^2$ est très proche de 1, des quasi-noeuds apparaissent dans la densité à intervalle de $\frac{\pi}{k_i}$ et $s_i(x)$ y présente une (quasi)-singularité. D'où la difficulté de calculer son évolution précisément.

On peut déterminer $r_i(x)$ à partir de l'expression de $s_i(x)$ et des équations d'Hamilton et de la bijection entre x et t ,

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{s} = \frac{4rs^4}{\hbar^2 m} \\ \frac{d}{dx} = \frac{1}{\dot{x}} \frac{d}{dt} \end{array} \right. \quad (5.7)$$

et l'on obtient la relation suivante :

$$\begin{aligned}
\frac{ds_i(x)}{dx} &= \frac{4r_i(x)s_i^3(x)}{\hbar^2} \\
&= \frac{\hbar k_i |T_i|^2}{[1 + |R_i|^2 + 2|R_i| \cos(2k_i x - \phi_i)]^2} (4|R_i|k_i \sin(2k_i x - \phi_i)) \\
&= \frac{4\hbar k_i^2 |R_i| |T_i|^2 \sin(2k_i x - \phi_i)}{[1 + |R_i|^2 + 2|R_i| \cos(2k_i x - \phi_i)]^2}
\end{aligned} \tag{5.8}$$

On en déduit l'expression de r :

$$\begin{aligned}
r_i(x) &= \frac{\hbar^2}{4s_i^3(x)} \frac{ds_i}{dx}(x) \\
&= \frac{|R_i| \sin(2k_i x - \phi_i)}{k_i |T_i|^4} [1 + |R_i|^2 + 2|R_i| \cos(2k_i x - \phi_i)]
\end{aligned} \tag{5.9}$$

La seule quantité dont nous ne connaissons pas déjà l'expression en fonction des variables de la trajectoire est la phase ϕ_i . Dériver son expression est très simple en considérant le produit des fonctions $r_i(x)$ et $s_i(x)$:

$$r_i(x) \times s_i(x) = \frac{\hbar |R_i|}{|T_i|^2} \sin(2k_i x - \phi_i) \tag{5.10}$$

On inverse l'expression pour obtenir

$$\sin(2k_i x - \phi_i) = \frac{r_i(x)s_i(x)}{\hbar} \frac{|T_i|^2}{|R_i|} \tag{5.11}$$

ce qui nous donne ϕ_i en fonction de x , p_i , r_i et s_i :

$$\phi_i = 2k_i x - \sin^{-1} \left(\frac{2k_i r_i(x) s_i(x)}{\sqrt{p_i^2 - (\hbar k_i)^2}} \right) \tag{5.12}$$

Comme il nous est possible de calculer ϕ_i à partir des valeurs locales des variables de la trajectoire, nous sommes en mesure de prédire la position x_0 du prochain noeud. Au vu du fait que l'évolution de $s_i(x)$ et $r_i(x)$ de part et d'autre d'un pseudo-noeud est respectivement symétrique et antisymétrique, une méthode très simple pour éviter les problèmes numériques associés à l'intégration explicite des équations du mouvement consiste à effectuer une intégration analytique des équations du mouvement jusqu'à l'instant où x est à la position symétriquement opposée $x' = x_0 - |x - x_0|$.

Pour connaître la distance Δx entre le point x d'où on fait le saut et son symétrique de l'autre côté du noeud, on utilise le fait que

$$\cos(2k_i x_0 - \phi_i) = -1 \tag{5.13}$$

ce qui implique :

$$2k_i x_0 - \phi_i = \pi \quad \text{modulo } 2\pi \tag{5.14}$$

On peut donc réécrire l'argument du sinus intervenant dans l'équation pour $r_i(x) \times s_i(x)$ comme $2k_i(x - x_0) + \pi = k_i \Delta x + \pi$ où $\Delta x = 2(x - x_0)$ est l'intervalle symétrique franchi au moyen des formules analytiques. On en déduit que

$$r_i(x) \times s_i(x) = \frac{\hbar |R_i|}{|T_i|^2} \sin(k_i \Delta x + \pi) = -\frac{\hbar |R_i|}{|T_i|^2} \sin(k_i \Delta x) \quad (5.15)$$

et l'expression pour Δx est :

$$\Delta x = -\frac{1}{k_i} \sin^{-1} \left(\frac{2k_i r_i(x) \times s_i(x)}{\sqrt{p_i^2 - \hbar^2 k_i^2}} \right) \quad (5.16)$$

Cette relation permet de calculer le pas spatial à réaliser uniquement en fonction des variables utilisées pour la propagation des trajectoires quantiques.

Il est possible de connaître le temps écoulé en intégrant l'équation pour $\frac{1}{s_i(x)}$:

$$\begin{aligned} \Delta t &= \int_x^{x'} m \frac{dq}{s_i(q)} \\ &= \frac{m}{\hbar k_i |T_i|^2} \int_x^{x'} (1 + |R_i|^2 + 2|R_i| \cos(2k_i q - \phi_i)) dq \\ &= \frac{m}{\hbar k_i |T_i|^2} \left((1 + |R_i|^2)[x' - x] + \frac{|R_i|}{k_i} \left[\sin(2k_i x' - \phi_i) - \sin(2k_i x - \phi_i) \right] \right) \\ &= \frac{m p_i}{\hbar^2 k_i^2} [x' - x] + \frac{m \sqrt{p_i^2 - k_i^2}}{2\hbar^2 k_i^3} \left[\sin(2k_i x' - \phi_i) - \sin(2k_i x - \phi_i) \right] \end{aligned} \quad (5.17)$$

En prenant $\Delta x = x' - x$, pour un intervalle symétrique autour d'un quasi-noeud on a

$$\Delta t = \frac{m p_i}{\hbar^2 k_i^2} \Delta x - \frac{m \sqrt{p_i^2 - k_i^2}}{\hbar^2 k_i^3} \sin(k_i \Delta x) \quad (5.18)$$

L'intérêt de cette solution analytique tient dans l'inspiration qu'elle nous apporte pour une méthode de passage des noeuds dans le cas de potentiels quelconques.

5.2.3 Méthode semi-analytique générale

Dans le cas d'un potentiel quelconque, p n'est plus constant et du fait de son importance pour le calcul de $|T(E)|^2$ il est nécessaire de prendre en compte son évolution autour du noeud. L'idée est d'estimer l'évolution de p dans l'approximation où $s(x)$ et $r(x)$ évoluent selon les formes analytiques (à p fixé). Bien que s'appuyant sur la solution analytique, la méthode exposée dans cette sous-section est néanmoins approchée, d'où le qualificatif de méthode semi-analytique. L'utilisation des formules d'évolution analytiques à potentiel constant comme une approximation de l'évolution au voisinage des pseudo-noeuds se justifie du fait que plus le pic de $s(x)$ est important, moins la trajectoire est influencée par le potentiel dans son voisinage. L'approximation est d'autant plus précise et efficace comparée à la propagation numérique explicite que le pseudo-noeud est prononcé. De ce fait, constituer une méthode semi-analytique générale et robuste demande d'élaborer un critère d'applicabilité, qui permettra d'estimer le bénéfice à employer les formules semi-analytiques plutôt que l'intégration explicite en amont du pseudo-noeud, et une estimation de la variation de p .

On note Δy la variation de la quantité y lors du pas de temps permettant de franchir le pseudo-noeud. Deux approches ont été testées pour évaluer Δp :

1. On peut estimer la variation de p de part et d'autre d'un quasi-noeud en considérant le potentiel linéaire dans l'intervalle spatial considéré.

$$\Delta p = \int \dot{p} dt = -m \int \frac{dV}{dx} \frac{dx}{s} \quad (5.19)$$

L'approximation de potentiel linéaire permet de transformer l'équation exacte ci-dessus en :

$$\Delta p \approx -m \frac{dV}{dx} \int \frac{dx}{s} = -m \frac{dV}{dx} \Delta t \quad (5.20)$$

2. Une autre approche serait de faire évoluer p de manière à assurer la conservation de l'énergie, donnée par l'Hamiltonien :

$$H(x, p, r, s) = \frac{s(2p - s)}{2m} + V(x) + \frac{2r^2 s^4}{\hbar^2 m} \quad (5.21)$$

Il vient le système d'équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{s\Delta p}{m} = -\Delta V \\ p = -\frac{m\Delta V}{s} \end{array} \right. \quad (5.22)$$

En pratique la première approche donne une évolution de p de part et d'autre du noeud en accord avec la propagation numérique, et la deuxième approche s'est avérée inférieure.

Concernant le choix d'appliquer ou non les formules semi-analytiques, on emploie un ensemble de critères : En propageant en arrière dans le temps, la région juste avant le noeud est caractérisée par une décélération ($r < 0$). En sus, le noeud est difficile à traiter numériquement quand le taux de variation de s est important. Notre critère fondamental donc que r soit négatif et que le taux de variation de s excède une valeur seuil (critère 1).

$$\left\{ \begin{array}{l} r < 0 \\ \frac{1}{s} \frac{ds}{dx} = 4rs^2 > 10 \end{array} \right. \quad (5.23)$$

Le deuxième critère contrôle l'erreur commise sur la conservation de l'énergie. Le potentiel varie en réalité d'une quantité ΔV lors du saut . On ne compense qu'en partie cette variation par la variation de p . La variation de l'énergie totale est donc de

$$\Delta E = \frac{s\Delta p}{m} - \Delta V \quad (5.24)$$

Un critère pertinent pour faire le saut est d'exiger que cette variation soit compatible avec les exigences de précision (critère 2) :

$$\left| \frac{s\Delta p}{m} - \Delta V \right| < \epsilon_0 \times E \quad (5.25)$$

Il est clair que l'approximation sera d'autant meilleure que la variation du potentiel dans la zone sautée est faible.

Un dernier critère (ou plutôt ensemble de critères) imposé pour permettre le saut n'est pas directement lié à sa précision, mais à des conditions pratiques : le saut ne doit pas amener la trajectoire au delà de la position finale x_L .

$$x - \Delta x > x_L \quad (5.26)$$

De plus, il est cohérent qu'il respecte la taille spatiale maximale Δx_{max} définie par l'utilisateur pour un pas d'intégration.

$$\Delta x < \Delta x_{max} \quad (5.27)$$

Enfin, s'il ne permet pas de parcourir une distance spatiale supérieure à 5 pas d'intégration standards, il n'est pas vraiment nécessaire d'y recourir.

$$\Delta x > 5 \Delta x_{int} \quad (5.28)$$

Dans l'ordre chronologique de vérification, les critères sont les suivants :

$$\text{Critère 1 : } \quad r < 0 \quad \text{et} \quad 4rs^2 > 1$$

$$\text{Critère 2 : } \quad \left| \frac{s\Delta p}{m} - \Delta V \right| < \epsilon_0 \times E \quad (5.29)$$

$$\text{Critère 3 : } \quad \Delta x < \Delta x_{max} \quad \text{et} \quad x - \Delta x > x_L \quad \text{et} \quad \Delta x > 5\Delta x_{int}$$

Du fait que la propagation de la trajectoire est faite en arrière dans le temps, l'évolution des variables lors du saut est résumée à :

$$\begin{aligned} x &\longrightarrow x - \Delta x = x - \frac{1}{k_i} \sin^{-1} \left(\frac{2\hbar k_i r_i(x) \times s_i(x)}{\sqrt{p_i^2 - \hbar^2 k_i^2}} \right) \\ s &\longrightarrow s \\ r &\longrightarrow -r \end{aligned} \quad (5.30)$$

$$p \longrightarrow p - \Delta p = p + m \frac{dV}{dx} \Delta t$$

$$t \longrightarrow t - \Delta t = t - \frac{m p_i}{\hbar^2 k_i^2} \Delta x + \frac{m \sqrt{p_i^2 - \hbar^2 k_i^2}}{\hbar^2 k_i^3} \sin(k_i \Delta x)$$

Il est important de noter que si la décomposition WKB n'est qu'approximative, ce n'est pas dû à la forme fonctionnelle choisie pour écrire Ψ , mais bien parce que l'évolution des amplitudes et phases des ondes progressive/régressive est calculée de façon approchée. Comme nous tirons leur évolution de la simulation par trajectoires, qui elle est exacte (formellement), nous n'introduisons une erreur que quand on suppose que l'évolution de l'onde autour du quasi-noeud peut être prédite par WKB (et éviter une coûteuse propagation de la trajectoire).

5.3 Autres méthodes numériques pour le régime deep tunneling résonant

Pour juger de la performance de notre schéma numérique, on le comparera à deux autres méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps à une dimension. La première, la méthode du moment complexe[229, 230], est d'intérêt pour ses similitudes conceptuelles avec la nôtre qui la rendent sensible au problème des noeuds. La deuxième, la méthode de propagation de la fonction d'onde introduite par Mandrà *et al.*[65, 227], constitue une méthode très efficace et précise conçue spécialement pour le traitement du régime deep tunneling résonant. Dans ce manuscrit, on y référera par l'appellation ODE- Ψ .

5.3.1 Méthode du moment complexe

La méthode de propagation la plus proche de celle qui fait l'objet de ce chapitre est sans doute celle proposée par Chou & Wyatt[229, 230]. Elle est basée sur une décomposition de la fonction d'onde différente de la nôtre, faisant intervenir une phase complexe explicitement dépendante du temps.

$$\Psi(x, t) = e^{iS(x,t)/\hbar} \quad (5.31)$$

L'insérer dans l'équation de Schrödinger dépendante du temps fait apparaître l'équation de Hamilton-Jacobi quantique :

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + V(x) + \frac{\hbar}{2mi} \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \quad (5.32)$$

Une approche stationnaire est alors retrouvée par l'introduction de la fonction de Hamilton telle que $S(x, t) = W(x, E) - Et$. En effet, l'équation résultante est une équation de propagation spatiale pour une variable complexe, la fonction moment quantique $\mathcal{P}(x, E) = \frac{\partial W}{\partial x}$.

$$\frac{1}{2m} \mathcal{P}(x, E)^2 + V(x) + \frac{\hbar}{2mi} \frac{\partial \mathcal{P}(x, E)}{\partial x} = E \quad (5.33)$$

À travers son lien à la phase complexe, il est clair que déterminer $\mathcal{P}(x, E)$ par propagation de l'équation ci-dessus permet de complètement déterminer la fonction d'onde de l'état de diffusion. Il est nécessaire de disposer d'une condition initiale pour réaliser l'intégration, et Chou & Wyatt ont naturellement été menés à exploiter sa limite classique :

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} \mathcal{P}(x, E) = \mathcal{P}_c(x, E) = \sqrt{2m[E - V(x)]} \quad (5.34)$$

Elle est précisément valide dans les mêmes conditions que l'est celle de notre formulation Hamiltonienne, c'est à dire dans l'asymptote transmise. Aussi, leur procédure est très similaire : utiliser la limite classique pour démarrer la propagation dans l'asymptote des produits, et propager vers l'asymptote des réactifs jusqu'à pouvoir évaluer la probabilité de réflexion. L'expression de l'amplitude de réflexion en fonction de la valeur asymptotique du moment complexe est :

$$R(E) = e^{2ik_L(E)x_L} \frac{\hbar k_L(E) - \mathcal{P}(x_L, E)}{\hbar k_L(E) + \mathcal{P}(x_L, E)} \quad (5.35)$$

Il existe un lien direct entre les parties réelles et imaginaires du moment quantique d'une part, et les variables r et s de notre formulation :

$$\mathcal{P}(x, E) = s + \frac{2irs^2}{\hbar} \quad (5.36)$$

Il est donc immédiat que sa propagation spatiale souffrira du même problème que la propagation temporelle de la trajectoire quantique. Elle sera sans doute plus pathologique encore, car la partie imaginaire au niveau du noeud changera brutalement de signe avec r tout en ayant une magnitude très grande avant et après le noeud, du fait du maximum de s . Pour y pallier, cependant, Chou & Wyatt ont exploité la structure spécifique de leur propre équation de propagation, qui est une équation de Riccati. En effet, une fois l'équation réarrangée,

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} \left[-\mathcal{P}^2(x) + 2m(E - V(x)) \right] \quad (5.37)$$

il apparaît qu'elle obéit bien à la structure générale suivante :

$$\frac{dy}{dx} = \alpha(x)y + \beta(x) - y\gamma(x)y - y\delta(x) \quad (5.38)$$

avec $\alpha(x) = \delta(x) = 0$, $\beta(x) = 2im[E - V(x)]/\hbar$ et $\gamma(x) = -i/\hbar$

Dans le but d'intégrer cette classe d'équations en présence de discontinuités, Schiff et Schnider ont introduit un outil très puissant : le Schéma de Möbius[231]. Le fait qu'une telle intégration soit possible tient au fait que les singularités sont artificielles, en cela qu'elles sont dues aux coordonnées utilisées pour réaliser l'intégration. Au contraire, en interprétant l'équation de Riccati en termes géométriques, elle devient un flux dans le Grassmannien associé à un espace vectoriel, et ce flux est dépourvu de toute singularité. La méthode est réminiscente des approches recourant à un changement de coordonnées, cependant la transformation qui est utilisée est réexprimée en fonction des variables originales et devient implicite. Cette transformation est une transformation de Möbius, d'où le nom du schéma est inspiré.

Un schéma de Möbius donne la relation entre la solution $y_i = y(x_i)$ à une position connue et celle à déterminer $y(x_i + h) = y_{i+1}$ comme

$$y_{i+1} = \frac{\tilde{\alpha}(x_i, h)y_i + \tilde{\beta}(x_i, h)}{\tilde{\gamma}(x_i, h)y_i + \tilde{\delta}(x_i, h)} \quad (5.39)$$

le lien avec les facteurs dans l'équation de Riccati étant :

$$\begin{cases} \tilde{\alpha}(x_i, h) = 1 + h\alpha(x_i) + O(h^2) \\ \tilde{\beta}(x_i, h) = h\beta(x_i) + O(h^2) \\ \tilde{\gamma}(x_i, h) = h\gamma(x_i) + O(h^2) \\ \tilde{\delta}(x_i, h) = 1 + \delta(x_i, h) + O(h^2) \end{cases} \quad (5.40)$$

5.3.2 Méthode ODE- Ψ

On résume brièvement l'approche ODE de Mandrà et al.[65, 227] utilisée pour traiter les systèmes sujets à l'effet tunnel résonant. Cette méthode consiste à propager conjointement $\Psi(x)$ et $\Psi'(x) = \frac{d}{dx} [\Psi(x)]$ au moyen des équations couplées :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dx} [\Psi(x)] = \Psi'(x) \\ \frac{d}{dx} [\Psi'(x)] = -\frac{2m[E - V(x)]}{\hbar^2} \Psi(x) \end{array} \right. \quad (5.41)$$

Similairement à l'approche du moment complexe et à la nôtre, la simplicité des conditions initiales correspondant à l'asymptote transmise est exploitée. La normalisation de la fonction d'onde utilisée dans leurs travaux est cependant différente,

$$\Psi(x) = \left\{ \begin{array}{ll} \exp\left(i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x\right) & \text{si } x > x_R \\ \frac{T(E)}{|T(E)|^2} \exp\left(i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x\right) + \frac{R(E)}{|T(E)|^2} \exp\left(-i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x\right) & \text{si } x < x_L \end{array} \right. \quad (5.42)$$

si bien que les conditions initiales pour la fonction d'onde sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi(x_R) = 1 \\ \Psi'(x_R) = i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \end{array} \right. \quad (5.43)$$

La propagation est donc initialisée dans l'asymptote des produits et menée en direction de l'asymptote des réactifs.

Cette normalisation et les conditions initiales associées ne sont cependant valides que dans le cas d'un potentiel nul dans les deux asymptotes. On emploiera donc la généralisation à des potentiels constants dans les deux asymptotes donnée ci-dessous :

$$\Psi(x) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{v^{1/2}(x_R)} \exp(ik(x_R) x) & \text{si } x > x_R \\ \frac{T(E) \exp(ik(x_L) x) + R(E) \exp(-ik(x_L) x)}{v^{1/2}(x_L)|T(E)|^2} & \text{si } x < x_L \end{array} \right. \quad (5.44)$$

avec $v(x) = \sqrt{2\frac{E - V(x)}{m}}$ et $k(x) = \frac{mv(x)}{\hbar}$. Les conditions initiales deviennent alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi(x_R) = \frac{1}{v^{1/2}(x_R)} \\ \Psi'(x_R) = i\frac{mv^{1/2}(x_R)}{\hbar} \end{array} \right. \quad (5.45)$$

Une fois la région asymptotique finale atteinte, la probabilité de transmission est obtenue à partir de la fonction d'onde et de sa dérivée :

$$|T(E)|^2 = \frac{4}{v(x_L)} \left| \Psi(x_L) + \frac{\hbar}{i\hbar k(x_L)} \Psi'(x_L) \right|^{-2} \quad (5.46)$$

5.4 Des temps de propagation des trajectoires aux temps de vie de collision

La question de la durée de traversée par effet tunnel d'un obstacle par une particule est l'objet d'une littérature théorique abondante dont on ne saurait faire un inventaire exhaustif. Les références[232, 233] offrent une revue de ces nombreuses contributions, aucune réponse définitive n'ayant émergé. Cette question présente un intérêt dans le contexte de la physique de la matière condensée[234], en particulier le transport électronique. De plus, la possibilité de mener des expériences pour en donner une mesure n'a pas permis de trancher la question, du fait que l'interprétation même des résultats expérimentaux est au coeur du problème[235].

Du point de vue théorique, trois principaux axes de raisonnement ont été développés. Le premier, par la contribution de Bohm[236], Eisenbud[237] et Wigner[218] relie le délai temporel entre l'injection d'une impulsion dans un canal incident et l'apparition d'un pulse dans un canal final au moyen de l'argument de la phase stationnaire. Le deuxième, développé par Büttiker[238] définit des temps de traversée par le biais de la précession de Larmor. Enfin, la dernière voie consiste à introduire des horloges quantiques au moyen d'un sous-système en interaction avec la particule dans une région précise et dont l'impact sur la dynamique du système étudié est négligeable. Les contributions à cette voie remontent à Wigner & Salecker[239] qui ont étudié les contraintes de masse auxquelles doit obéir une horloge quantique pour satisfaire des critères d'utilité. Par la suite, Peres[240] a repris leur modèle avec pour but de caractériser le temps de propagation d'une particule.

Toutes ces ingénieuses propositions ont leur attrait, et se révèlent insatisfaisantes pour des raisons différentes[241]. Parmi 7 définitions différentes de grandeurs temporelles associées au processus de diffusion, il a été démontré[241] que seules deux d'entre elles satisfont un ensemble de prérequis logiques désirables. Ce sont les temps de traversée de Smith[219] et les temps de transmission ou réflexion dérivés du principe de la phase stationnaire[218]. Ils sont néanmoins incapables de donner une réponse définitive à la question initiale du fait du caractère mal-posé du problème souligné par certains auteurs[242].

Pour autant, il existe des grandeurs temporelles bien définies caractérisant les processus collisionnels : les délais temporels quantiques également introduits par Wigner et Eisenbud, les temps de vie de collision et le temps de traversée moyen de Smith dans une formulation stationnaire de la dynamique. Ils sont d'un grand intérêt dans le cadre de l'étude d'un système propice à l'effet tunnel résonant du fait que le piégeage temporaire de l'état de diffusion par un état métastable aux énergies avoisinant l'énergie de résonance associée résulte en un délai temporel significatif, maximal à la résonance. Cette propriété a été utilisée pour déceler leur influence[243, 244] dans des réactions.

Dans le cadre de cette thèse, le lien entre le temps de traversée des trajectoires et ces délais temporels quantiques caractéristiques du problème de diffusion dans sa formulation stationnaire a été établi.

5.4.1 Formulation de Smith

Smith a introduit la définition du temps quantique de traversée d'une région d'interaction $[x_L; x_R]$ comme l'intégrale de la densité de probabilité de présence de l'état de diffusion en son sein, normalisée par le flux total rentrant dans la région Φ_{in} ³.

$$\tau_D = \frac{1}{\Phi_{in}} \int_{x_L}^{x_R} |\Psi(x)|^2 dx' \quad (5.47)$$

L'interprétation physique est claire : pour un écoulement stationnaire de fluide, la présence d'une région de sur-densité est due au ralentissement de sa vitesse d'écoulement et allonge donc le temps de traversée d'un élément de fluide. On rappelle que le flux entrant dans la région d'interaction est nécessairement égal au flux sortant pour une solution stationnaire.

La définition du temps de traversée de Smith et du champ de vitesse des TIQT reposent sur les mêmes concepts, et l'expression du premier dans ce formalisme est encore plus explicite. On rappelle le lien entre vitesse des trajectoires et courant de probabilité transmise J :

$$J = |\Psi(x)|^2 \dot{x} \quad (5.48)$$

En réexprimant le temps de traversée via cette relation il vient :

$$\tau_D = \frac{J_{tr}}{\Phi_{in}} \int_{x_L}^{x_R} \frac{1}{\dot{x}} dx' = \frac{J_{tr}}{\Phi_{in}} \int_{t_L}^{t_R} dt \quad (5.49)$$

Par définition, le rapport du flux transmis sur le flux incident est égal à la probabilité de transmission, si bien qu'on a un lien direct entre le temps de propagation de la trajectoire et le temps de traversée de Smith.

$$\tau_D(E) = |T(E)|^2 (t_R - t_L) \quad (5.50)$$

Le formalisme des trajectoires quantiques voit naturellement émerger la définition de Smith pour le temps de traversée quantique.

Le temps caractéristique du processus de diffusion le plus intéressant que Smith ait introduit est la matrice des temps de vie collisionnels[219] $\underline{Q}(E)$. Chacun de ses éléments diagonaux $Q_{ii}(E)$ est le délai temporel quantique pour une particule incidente dans le canal i (identifiant un état quantique asymptotique) causé par l'interaction avec le potentiel $V(x)$ lors de la traversée de la région d'interaction. Cette quantité n'est donc pas la mesure d'un temps absolu mais bien la différence de deux temps : celui d'une propagation libre hypothétique en absence de potentiel extérieur, et celui donné par l'intégrale de la densité dans la région d'interaction. Comme la définition de Smith pour le temps de traversée s'applique sans difficulté au cas d'une propagation libre, on peut directement exprimer la différence des temps comme l'excès ou le défaut de densité dans la région d'interaction causé par $V(x)$.

On choisit l'asymptote de gauche comme le canal 1 et celle de droite comme le canal 2. Soit la matrice de diffusion $\underline{S}(E)$ donnant les amplitudes complexes des ondes planes dans chaque canal asymptotiquement,

3. En 1D et pour un système stationnaire, le flux total entrant dans la région d'interaction correspond au courant de probabilité associé à l'onde incidente

$$\underline{\mathbf{S}}(E) = \begin{pmatrix} S_{11}(E) & S_{12}(E) \\ S_{21}(E) & S_{22}(E) \end{pmatrix} \quad (5.51)$$

où $S_{12}(E)$ et $S_{21}(E)$ sont les amplitudes de transmission alors que $S_{11}(E)$ et $S_{22}(E)$ sont les amplitudes de réflexion, la matrice de temps de vie collisionnel obéit à la relation :

$$Q_{ij}(E) = i\hbar \sum_{l=1,2} S_{il}(E) \frac{\partial S_{jl}^*(E)}{\partial E} \quad (5.52)$$

Pour obtenir le lien entre le temps de traversée quantique et les éléments diagonaux de $\mathbf{Q}(E)$, Smith utilise la relation ci-dessus comme suit : On dérive l'équation de Schrödinger indépendante du temps par rapport à l'énergie,

$$\frac{\partial}{\partial E} \left\{ \hat{H} \Psi(x; E) \right\} = \frac{\partial}{\partial E} \left\{ E \Psi(x; E) \right\} \quad (5.53)$$

d'où l'on tire la relation :

$$\Psi(x; E) = \left(\hat{H} - E \right) \frac{\partial \Psi(x; E)}{\partial E} \quad (5.54)$$

Il vient l'identité suivante pour $|\Psi(x; E)|^2$:

$$\begin{aligned} \Psi^*(x; E) \Psi(x; E) &= \Psi(x; E) \hat{T} \frac{\partial \Psi^*(x; E)}{\partial E} - \frac{\partial \Psi^*(x; E)}{\partial E} \hat{T} \Psi(x; E) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial \Psi(x; E)}{\partial x} \frac{\partial \Psi^*(x; E)}{\partial E} - \Psi(x; E) \frac{\partial^2 \Psi^*(x; E)}{\partial E \partial x} \right] \end{aligned} \quad (5.55)$$

En insérant cette identité dans l'expression du temps de traversée de Smith, on obtient :

$$\tau_D(E) = \frac{\hbar^2}{2m\Phi_{in}} \left[\frac{\partial \Psi(x; E)}{\partial x} \frac{\partial \Psi^*(x; E)}{\partial E} - \Psi(x; E) \frac{\partial^2 \Psi^*(x; E)}{\partial E \partial x} \right]_{x_L}^{x_R} \quad (5.56)$$

En considérant une particule incidente de la gauche, on a

$$\begin{array}{ll} \text{Gauche :} & \text{Droite :} \\ \psi_L(x; E) = \frac{e^{ik_L(E)x} + S_{11}(E)e^{-ik_L(E)x}}{\sqrt{v_L(E)}} & \psi_R(x; E) = S_{12}(E) \frac{e^{ik_R(E)x}}{\sqrt{v_R(E)}} \end{array} \quad (5.57)$$

avec les vecteurs d'onde et vitesses asymptotiques,

$$\left\{ \begin{array}{l} v_L(E) = \hbar \frac{k_L(E)}{m} = \sqrt{2 \frac{E - V_L}{m}} \\ v_R(E) = \hbar \frac{k_R(E)}{m} = \sqrt{2 \frac{E - V_R}{m}} \end{array} \right. \quad (5.58)$$

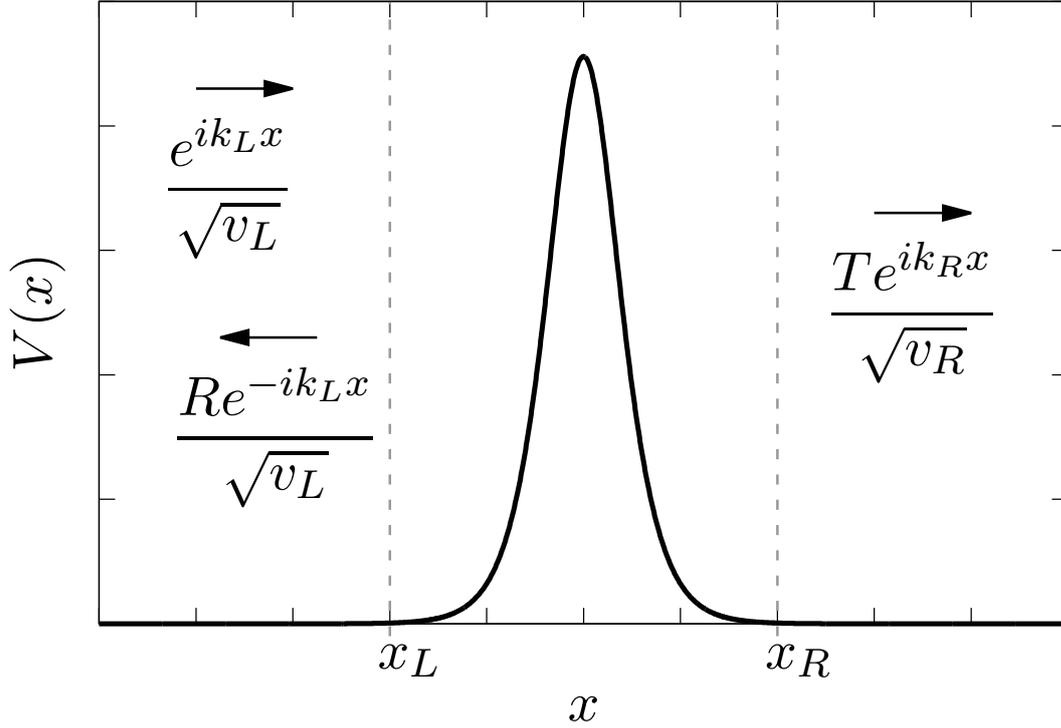


FIGURE 5.6 – Réplique de la figure 4.2

où $V_{L/R}$ sont les valeurs asymptotiques de $V(x)$. La situation est illustrée sur la figure 5.6, déjà employée au chapitre précédent (figure 4.2).

L'insertion de ces expressions dans l'équation 5.47 pour τ_D donne :

$$\begin{aligned}
 \tau_D(E; [x_L : x_R]) = & i\hbar \left(S_{11}(E) \frac{S_{11}^*(E)}{dE} + S_{12}(E) \frac{S_{12}^*(E)}{dE} \right) \\
 & + x_R \frac{|T(E)|^2}{v_R(E)} - x_L \frac{1 + |R(E)|^2}{v_L(E)} \\
 & + \frac{\hbar |R(E)|}{2[E - V(x_L)]} \sin(2k_L(E)x_L - \phi_{11}(E))
 \end{aligned} \tag{5.59}$$

Les phases complexes $\phi_{ij}(E)$ sont définies comme $S_{ij}(E) = |S_{ij}(E)|e^{i\phi_{ij}(E)}$.

On identifie la première ligne de l'équation à $Q_{11}(E)$ via l'équation (5.52). La deuxième ligne constitue le temps de traversée classique effectif $\tau_D^f(E)$ à soustraire au temps de traversée de Smith. La troisième ligne en revanche porte la contribution des interférences entre ondes progressive et régressive sur le temps de traversée. Pour utiliser les expressions, relativement simples, des temps de traversée libre et quantique pour calculer $Q_{ii}(E)$, Smith propose de calculer la moyenne de $\tau_D(E) - \tau_D^f(E)$ pour des intervalles $[x_L; x_R]$ de taille croissante de manière à se débarrasser du terme d'interférence.

Il est possible de recourir à cette méthode au moyen de l'approche TIQT, car nous pouvons aisément calculer $\tau_D(E)$ à partir du temps de propagation des trajectoires. Cela constitue néanmoins une voie insatisfaisante : pour faire disparaître la contribution du terme d'interférence, il serait nécessaire de propager la trajectoire dans l'asymptote incidente sur une distance proportionnelle à la longueur d'onde de l'état de diffusion, ce

qui serait particulièrement coûteux à basse énergie, et imprécis. En réalité, nous pouvons directement déterminer le terme d'interférence localement, à n'importe quelle position dans une région classiquement autorisée, en fonction des variables de la trajectoire.

En effet, on a montré précédemment que

$$\phi_{11}(E) = 2k_L(E)x - \sin^{-1} \left(r_L(x) \times s_L(x) \frac{|S_{12}(E)|^2}{\hbar|S_{11}(E)|} \right)$$

et comment calculer la probabilité de transmission $|S_{12}(E)|^2 = 1 - |S_{11}(E)|^2$ en fonction de $k_L(E)$ et p_L . Insérer l'expression pour $\phi_{11}(E)$ dans l'équation précédente permet de déduire la définition de $Q_{11}(E)$ en fonction des variables TIQT :

$$Q_{11}(E) = |T(E)|^2 (t_R - t_L) - x_R \frac{|T(E)|^2}{v_R(E)} + x_L \frac{1 + |R(E)|^2}{v_L(E)} + \frac{|T(E)|^2}{2[E - V(x_L)]} r(x_L) \times s(x_L) \quad (5.60)$$

Le même raisonnement pour un état stationnaire incident de la droite donne :

$$Q_{22}(E) = |T(E)|^2 (t_L - t_R) - x_R \frac{1 + |R(E)|^2}{v_R(E)} + x_L \frac{|T(E)|^2}{v_L(E)} - \frac{|T(E)|^2}{2[E - V(x_R)]} r(x_R) \times s(x_R) \quad (5.61)$$

5.4.2 Détermination du délai temporel quantique via les trajectoires

Notre intérêt pour les temps de vie collisionnels de Smith tient dans leur lien avec la matrice délai temporel quantique. En effet, les délais temporels quantiques d'Eisenbud-Wigner donnent un moyen supplémentaire de caractériser l'effet tunnel résonant. Ils sont définis comme

$$\Delta t_{ij}(E) = \text{Im} \left\{ \hbar \frac{1}{S_{ij}(E)} \frac{dS_{ij}(E)}{dE} \right\} = \hbar \frac{d\phi_{ij}(E)}{dE} \quad (5.62)$$

Les éléments de matrice de $\underline{\Delta t}(E)$ sont des délais conditionnels : soit en transmission ($i \neq j$) soit en réflexion ($i = j$). C'est là ce qui les distingue des éléments diagonaux de la matrice $\underline{Q}(E)$, dont l'expression en fonction des délais temporels quantiques est :

$$Q_{ii}(E) = \sum_j |S_{ij}(E)|^2 \Delta t_{ij}(E), \quad (5.63)$$

L'éléments $Q_{ii}(E)$ est donc bien un délai temporel quantique, mais un délai *moyen* qui ne fait aucune hypothèse sur le sort final de la particule, réfléchi ou transmise, et stipule seulement son canal d'incidence.

En utilisant les propriétés de la matrice de diffusion, il est possible d'exprimer les éléments de $\underline{\Delta t}(E)$ en fonction de $Q_{11}(E)$ et $Q_{22}(E)$. Ces propriétés sont rassemblées ci-dessous :

$$\left\{ \begin{array}{l} S_{12}(E) = S_{21}(E) = T(E) \\ |S_{11}(E)|^2 = |S_{22}(E)|^2 = |R(E)|^2 \\ |R(E)|^2 + |T(E)|^2 = 1 \\ S_{11}(E) = -S_{22}^*(E) \frac{S_{12}(E)}{S_{12}^*(E)} \end{array} \right. \quad (5.64)$$

On en déduit la relation entre les phases $\phi_{ij}(E)$:

$$\frac{d\phi_{22}(E)}{dE} = 2 \frac{d\phi_{12}(E)}{dE} - \frac{d\phi_{11}(E)}{dE} \quad (5.65)$$

qui implique les liens suivant entre les délais temporels quantiques

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta t_{21}(E) = \Delta t_{12}(E) \\ \Delta t_{12}(E) = \frac{\Delta t_{11}(E) + \Delta t_{22}(E)}{2} \end{array} \right. \quad (5.66)$$

Il n'y a donc que deux éléments réellement indépendants qu'il nous faut calculer. Nous avons vu que la propagation d'une trajectoire quantique permet de calculer l'élément diagonal de $\underline{Q}(E)$ associé à son canal incident. Le lien entre les éléments de $\underline{\Delta t}(E)$ et $\underline{Q}(E)$ nous permet d'écrire

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta t_{12}(E) = \frac{Q_{11}(E) + Q_{22}(E)}{2} \\ \Delta t_{11}(E) = \frac{Q_{11}(E)(1 + |R(E)|^2) - Q_{22}(E)|T(E)|^2}{2|R(E)|^2} \\ \Delta t_{22}(E) = \frac{Q_{22}(E)(1 + |R(E)|^2) - Q_{11}(E)|T(E)|^2}{2|R(E)|^2} \end{array} \right. \quad (5.67)$$

Il est donc possible de complètement déterminer la matrice des délais temporels quantiques en propageant deux trajectoires, une incidente de la gauche et une de la droite, de manière à calculer $Q_{11}(E)$ et $Q_{22}(E)$ puis d'en déduire $\underline{\Delta t}(E)$. Dans le cas d'un potentiel symétrique, c'est-à-dire $V(x) = V(-x)$, on a la relation $\phi_{11}(E) = \phi_{22}(E)$. Elle implique alors que tous les délais temporels quantiques sont égaux, et égaux à tous les éléments diagonaux de $\underline{Q}(E)$. Une seule trajectoire, incidente de n'importe quel côté, suffit alors à complètement caractériser le processus de diffusion.

5.5 Résultats

5.5.1 Systèmes modèles

5.5.1.1 Comparaison à l'approche par moment complexe

Nous reprenons le potentiel et les paramètres utilisés par Chou & Wyatt dans leur article présentant l'approche par moment complexe[230] pour nous y comparer.

La forme du potentiel est la suivante,

$$V(x) = V_0 \left[1 - \left(\frac{1 - e^x}{1 + ce^x} \right) \right] \quad (5.68)$$

où c est un paramètre contrôlant l'asymétrie du potentiel. La valeur $c = 1$ correspond à la barrière d'Eckart symétrique, tandis que pour $c \in [0; 1[$ la barrière devient progressivement dissymétrique. Le domaine de propagation spatial est $[x_L; x_R] = [-30; 30]$ en a.u., la propagation démarrant à x_R . La magnitude du potentiel est $V_0 = 1$ a.u. et la masse de la particule incidente est $m = 1$ également en unités atomiques.

Chou & Wyatt ont commencé par la présentation de résultats obtenus via le Schéma de Möbius d'ordre 2 pour $c = 0.5$, $E = 0.8$ a.u. en utilisant un pas spatial fixe, $h_x = 0.01$ a.u. ce qui correspond à un total de 6000 pas d'intégration. La valeur asymptotique du moment quantique leur prédit une probabilité de transmission de $|T(E)|^2 = 0.2310596$, le résultat exact étant de $|T(E)|^2 = 0.2310640$ (simple précision).

Par la méthode Hamiltonienne, la valeur obtenue est égale à la valeur exacte en simple précision. Le critère de précision est $\epsilon_0 = 10^{-9}$, pour lequel l'algorithme B-S réalise un total de 551 pas.

Déterminer la valeur exacte avec plus de décimales permet de calculer l'erreur relative sur $|T(E)|^2$ de l'approche Hamiltonienne, qui est de l'ordre de 10^{-9} , en cohérence avec ϵ_0 .

Les graphes des parties réelle et imaginaire du moment quantique complexe calculées à partir de r s sont rassemblés dans la figure 5.7, semblable à la figure 6 de la référence[230].

Pour ce système, la propagation TIQT ne rencontre aucune difficulté et le saut semi-analytique n'est jamais employé par l'algorithme. Il apparaît qu'en intégrant r et s séparément, le système d'équation est bien plus facile à traiter avec un algorithme d'intégration standard. Cela confirme notre analyse précédente.

La table 5.1 compare les erreurs relatives pour $|T(E)|^2$ obtenues pour différentes énergies et paramètres c par le biais de l'approche Hamiltonienne, l'approche de Chou & Wyatt avec un schéma de Möbius d'ordre 4 ainsi que par l'algorithme de Numerov. Ces deux résultats de comparaison sont issus de la référence[230], et obtenues avec un pas spatial de $h_x = 0.0125$ a.u., c'est-à-dire pour 4800 pas. La meilleure précision des résultats des deux algorithmes comparés étant de l'ordre de 10^{-12} , c'est le critère ϵ_0 qui a été utilisé. Le nombre de pas B-S pour notre approche est aussi reporté. La qualité du résultat TIQT pour un petit nombre de pas démontre l'efficacité et la précision du schéma de normalisation de l'erreur et de la méthode Hamiltonienne à pas adaptatif en général.

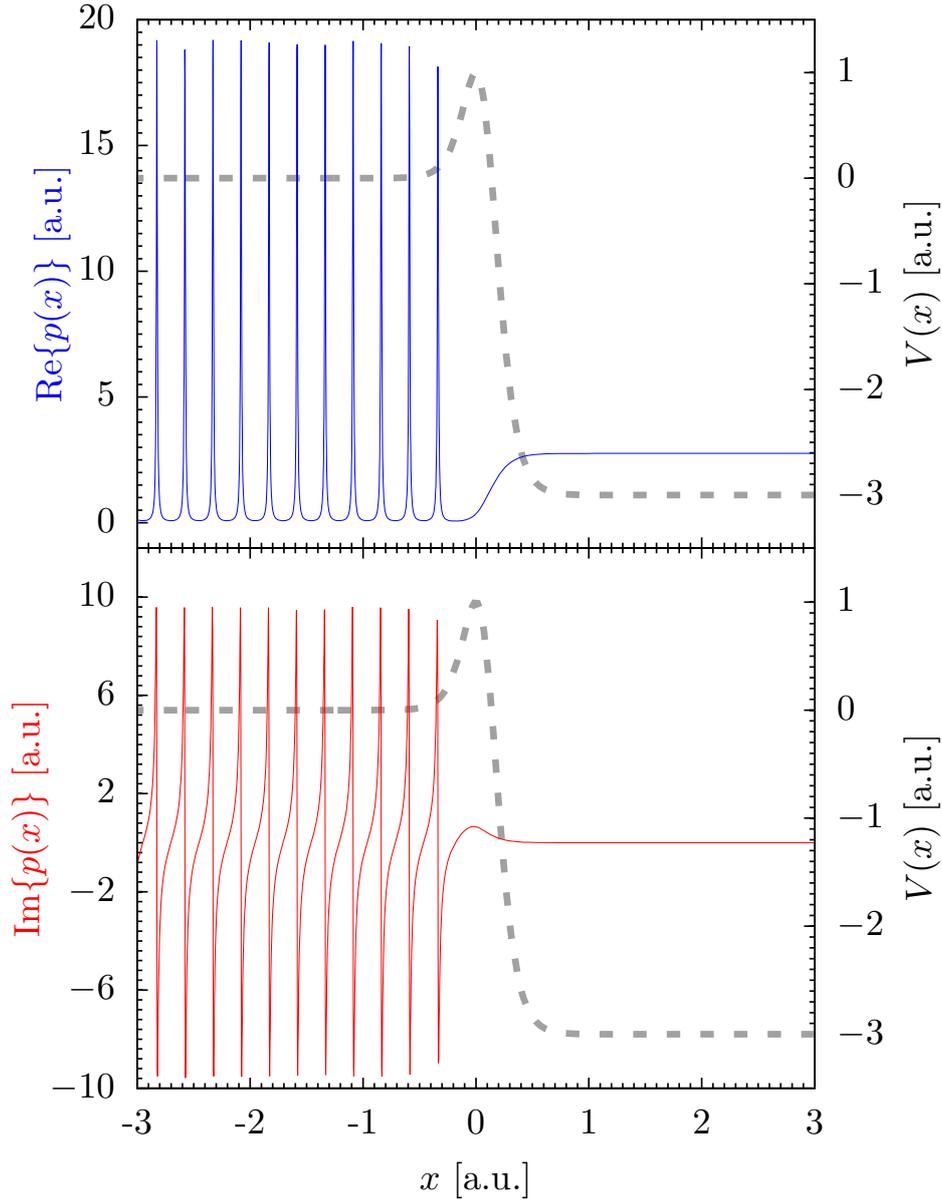


FIGURE 5.7 – Parties réelle et imaginaire du moment quantique complexe obtenues à partir de r et s pour une énergie totale $E = 0.8$ a.u. à travers le profil de potentiel pour $c = 0.5$ (le potentiel est représenté en pointillés).

c	E (a.u.)	# Pas (TIQT)	Erreur (TIQT)	Erreur (Chou)	Erreur (Numerov)
1	0.5	1616	10^{-13}	3×10^{-10}	2×10^{-11}
1	1.2	281	2×10^{-14}	7×10^{-12}	2×10^{-11}
0.25	0.5	1171	5×10^{-14}	4×10^{-9}	4×10^{-7}
0.25	1.2	473	2×10^{-13}	2×10^{-11}	5×10^{-10}

TABLE 5.1 – Comparaison des erreurs relatives (valeurs absolues) du calcul de $|T(E)|^2$ au moyen de notre approche, la méthode à moment complexe de Chou & Wyatt, et l'algorithme de Numerov. Les deux résultats de comparaison sont issus de la référence[230]. Différentes valeurs pour l'énergie totale E et le paramètre de forme du potentiel c sont considérées. Le nombre de pas effectués par l'algorithme B-S dans l'approche Hamiltonienne est aussi reporté, à comparer avec le nombre fixe de pas utilisé dans les deux autres approches, 4800.

5.5.1.2 Double barrière d'Eckart

Nous revenons à la double barrière d'Eckart définie par

$$V(x) = V_0 \times \left(\frac{1}{\cosh^2(x+a)} + \frac{1}{\cosh^2(x-a)} - \frac{2}{\cosh^2(a)\cosh^2(x)} \right) \quad (5.69)$$

Paramètres	V_0 [eV]	a [a_0]	m [a.u.]
Valeurs	0.310	2	1834

TABLE 5.2 – Paramètres du potentiel à double barrière d'Eckart

avec les paramètres donnés en table 5.2 et représentée sur la figure 5.2.

La probabilité de transmission à travers la double barrière d'Eckart a été calculée par le biais des trajectoires quantiques et de l'approche ODE- Ψ de Mandrà *et al.*[65] et les résultats sont comparés sur la figure 5.8. Les deux méthodes sont en parfait accord⁴

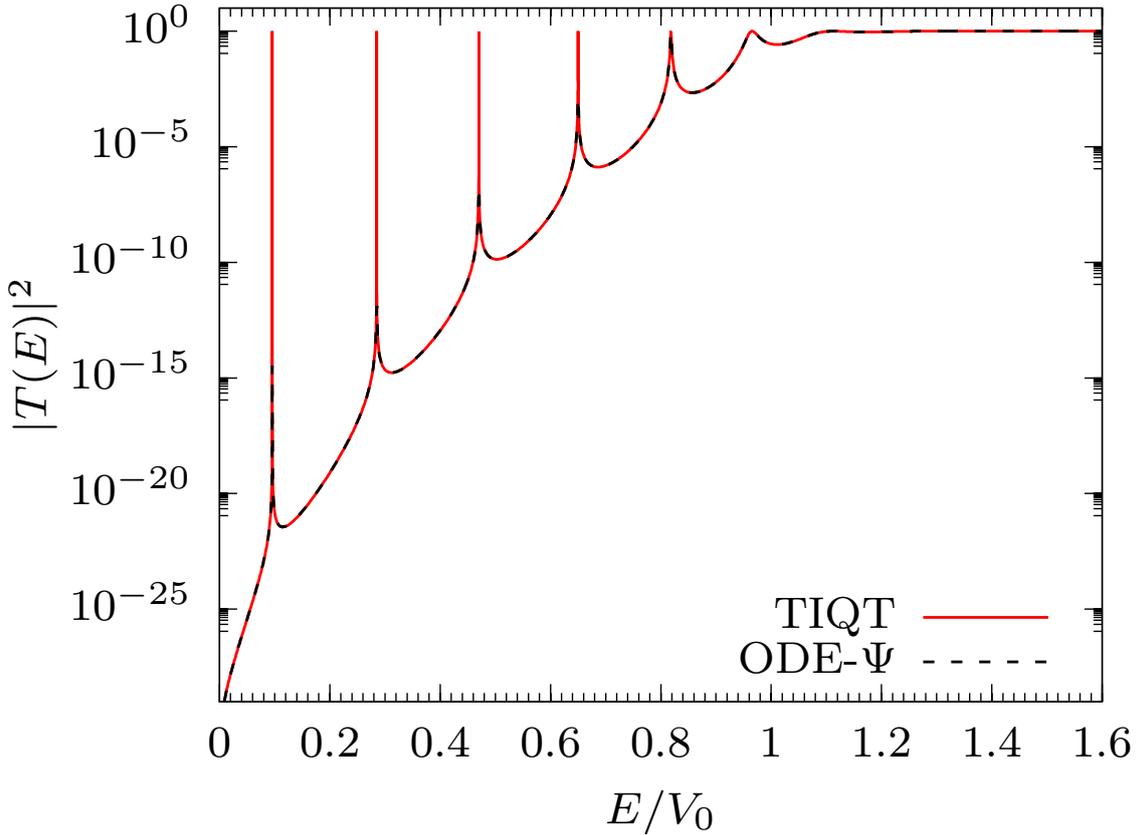


FIGURE 5.8 – Probabilité de transmission à travers la double barrière d'Eckart obtenue par la propagation de trajectoires quantiques (TIQT) et par la méthode ODE- Ψ de Mandrà.

⁴ Une grille d'énergie régulière espacée de 10^{-5} a.u. a été utilisée pour la méthode ODE- Ψ , d'où le fait que les pics de résonance les plus étroits ne sont pas parfaitement résolus.

Des grilles plus fines ont été employées autour des pics dans l'approche TIQT de manière à pouvoir représenter les pics plus précisément dans le but de réaliser un fit de Breit-Wigner pour les 5 premiers pics de la probabilité de transmission, selon l'équation

$$|T_{BW}(E)|^2 = \frac{(\Gamma_r/2)^2}{(E - E_r)^2 + (\Gamma_r/2)^2} \quad (5.70)$$

avec E_r l'énergie de résonance et Γ_r la largeur associée. Les résultats sont rassemblés dans la table 5.3.

Résonance	1	2	3	4
TIQT	1.09×10^{-3}	3.25×10^{-3}	5.34×10^{-3}	7.41×10^{-3}
	$[2.98 \times 10^{-15}]$	$[9.62 \times 10^{-12}]$	$[3.31 \times 10^{-9}]$	$[3.69 \times 10^{-7}]$
ODE- Ψ [65]	1.09×10^{-3}	3.25×10^{-3}	5.36×10^{-3}	7.41×10^{-3}
	$[2.94 \times 10^{-15}]$	$[9.54 \times 10^{-12}]$	$[3.28 \times 10^{-9}]$	$[2.66 \times 10^{-7}]$

TABLE 5.3 – Comparaison des paramètres Breit-Wigner des résonances dans la probabilité de transmission pour le système à double barrière d'Eckart. La référence d'où sont issues les résultats ODE- Ψ est précisée dans sa colonne. Les valeurs sans crochets sont les énergies de résonance E_r , les valeurs entre crochets donnent les largeurs caractéristiques Γ_r . Toutes les valeurs sont en unités atomiques.

On constate un bon accord entre les ajustements pour les 3 premiers pics, et une différence plus significative pour la largeur du quatrième. Nous l'attribuons à une coquille dans l'article original de Mandrà *et al.*, car nous avons employé les deux méthodes et confirmé qu'elles produisent la même largeur de pic d'environ 3.69×10^{-7} unités atomiques.

Une comparaison des probabilités de transmission obtenues par la méthode de propagation de trajectoires usuelle à celle recourant au saut des noeuds est tracée sur la figure 5.9. Le parfait accord entre les deux résultats montre que le schéma semi-analytique préserve précision de l'approche. De plus, une comparaison du nombre de pas d'intégration nécessaires à terminer la propagation pour une énergie donnée en utilisant ou non le saut des noeuds est reporté en figure 5.10. Le schéma semi-analytique permet de diminuer drastiquement le nombre de pas à basse énergie, et même de lui faire atteindre un plateau. De ce fait, traiter le régime deep tunneling de façon efficace et très précise devient possible en employant des trajectoires.

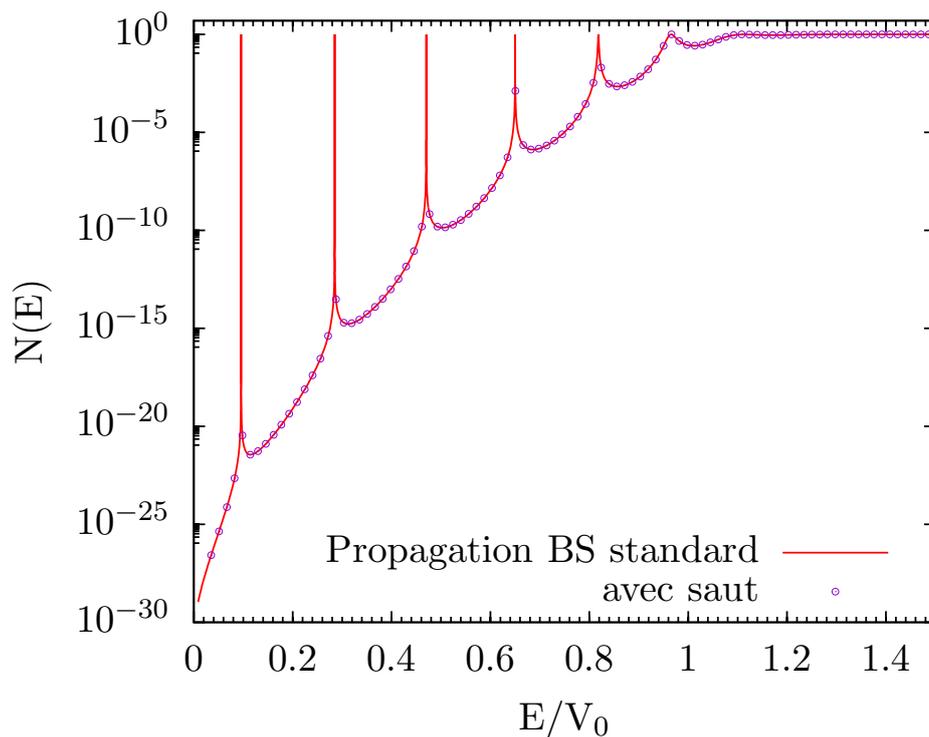


FIGURE 5.9 – Comparaison de la probabilité de transmission à travers la double barrière d’Eckart calculée de façon purement numérique et à l’aide de la procédure de saut semi-analytique.

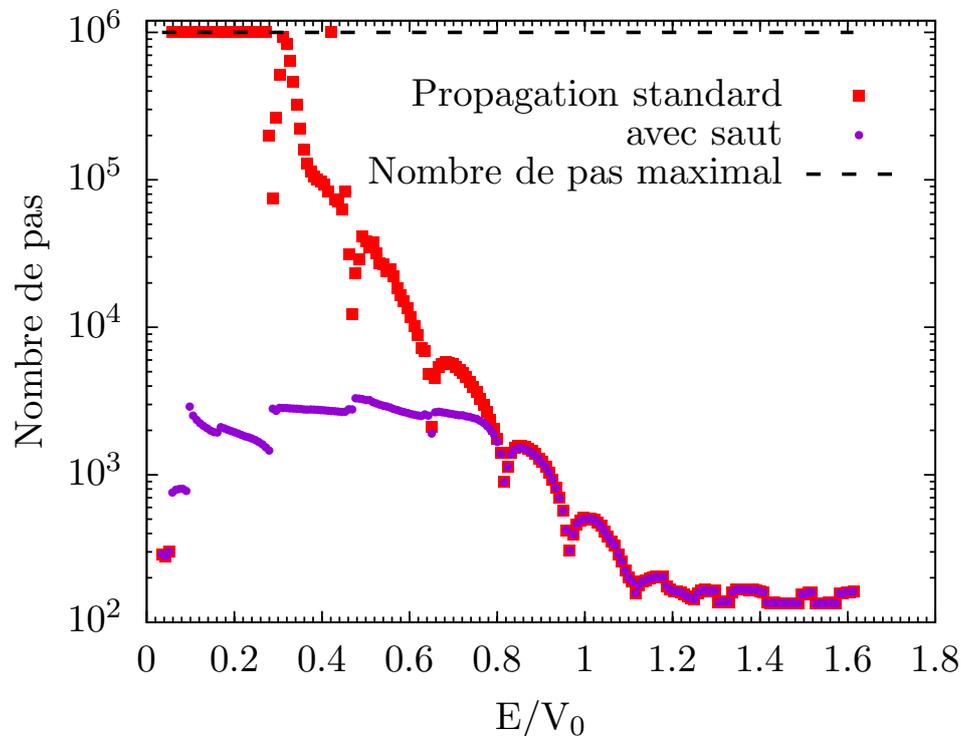


FIGURE 5.10 – Comparaison du nombre de pas d’intégration nécessaire à la propagation à travers la double barrière d’Eckart par la procédure numérique standard, et en utilisant le schéma de saut analytique. L’algorithme de Bulirsch-Stoer est utilisé.

Enfin, le délai temporel quantique en fonction de l'énergie a été déduit des valeurs finales de l'espace de phases des trajectoires, et est reporté sur la figure 5.11 avec la probabilité de transmission pour comparaison. Les maxima du délai quantique correspondent à chaque résonance dans $|T(E)|^2$, avec des valeurs d'autant plus importantes que l'état métastable dont ils dévoilent la présence ont une énergie basse et une durée de vie très longue.

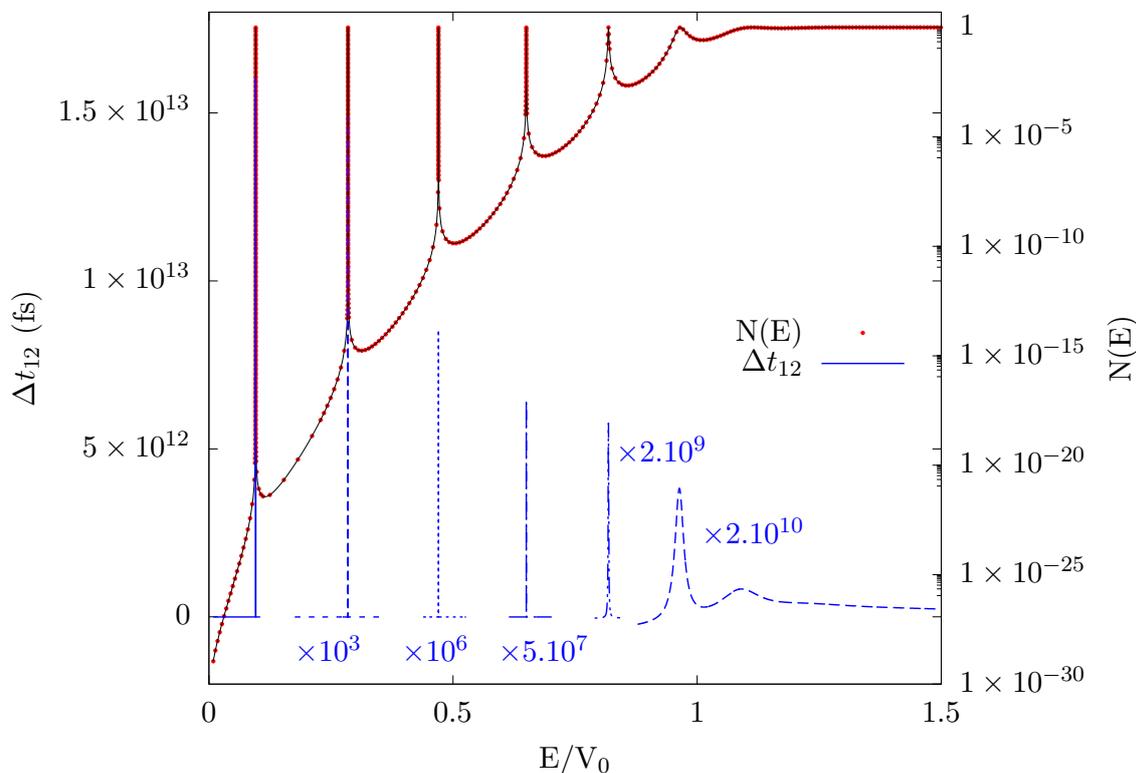


FIGURE 5.11 – Probabilité de transmission et délai temporel quantique à travers la double barrière d'Eckart.

Si la capacité du délai temporel quantique déduit des trajectoires à signaler la présence de résonances est bien illustrer, il reste à caractériser la précision des valeurs de délai temporel quantique obtenues au moyen des trajectoires. Pour ce faire, nous considérons à présent le cas de barrières rectangulaires admettant des résultats analytiques.

5.5.1.3 Barrière rectangulaire

Pour traiter les barrières discontinues au moyen des trajectoires de façon numérique, nous approximations la forme du potentiel via une fonction dont la dérivée est bien définie. Une barrière rectangulaire de hauteur V_0 et de largeur $2d$ est remplacée par le potentiel suivant :

$$V(x) = \frac{V_0 \tanh[\alpha(x+d)] + \tanh[\alpha(-x+d)]}{2 \tanh(\alpha d)}, \quad (5.71)$$

avec $V_0 = 3.6749 \times 10^{-3}$ a.u. (≈ 0.1 eV) et $d = 1.0 a_0$. La masse employée est celle d'un proton, $m = 1836.152$ a.u.. Le paramètre α contrôle la raideur du potentiel, de manière à ce qu'il devienne discontinu dans la limite où α devient infini. La zone de

propagation est $[-1.05; 1.05]$. Du fait de l'étroitesse des zones où le potentiel varie, la taille maximale du pas spatial à été restreinte à 10^{-6} a.u. dans deux bandes larges de 10^{-1} a.u. centrées en $x = \pm d$. Plusieurs valeurs de α ont été utilisées pour étudier l'impact de la forme approchée du potentiel sur la probabilité de transmission obtenue pour $\epsilon_0 = 10^{-6}$, comparée au résultat analytique donné par :

$$|T(E)|^2 = \frac{1}{1 + \gamma \sinh^2(2\beta d)} \quad (5.72)$$

$$\gamma = \frac{(\beta^2 + k^2)^2}{4k^2\beta^2}, \quad \beta = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

Cette étude de convergence est reportée sur la figure 5.12.

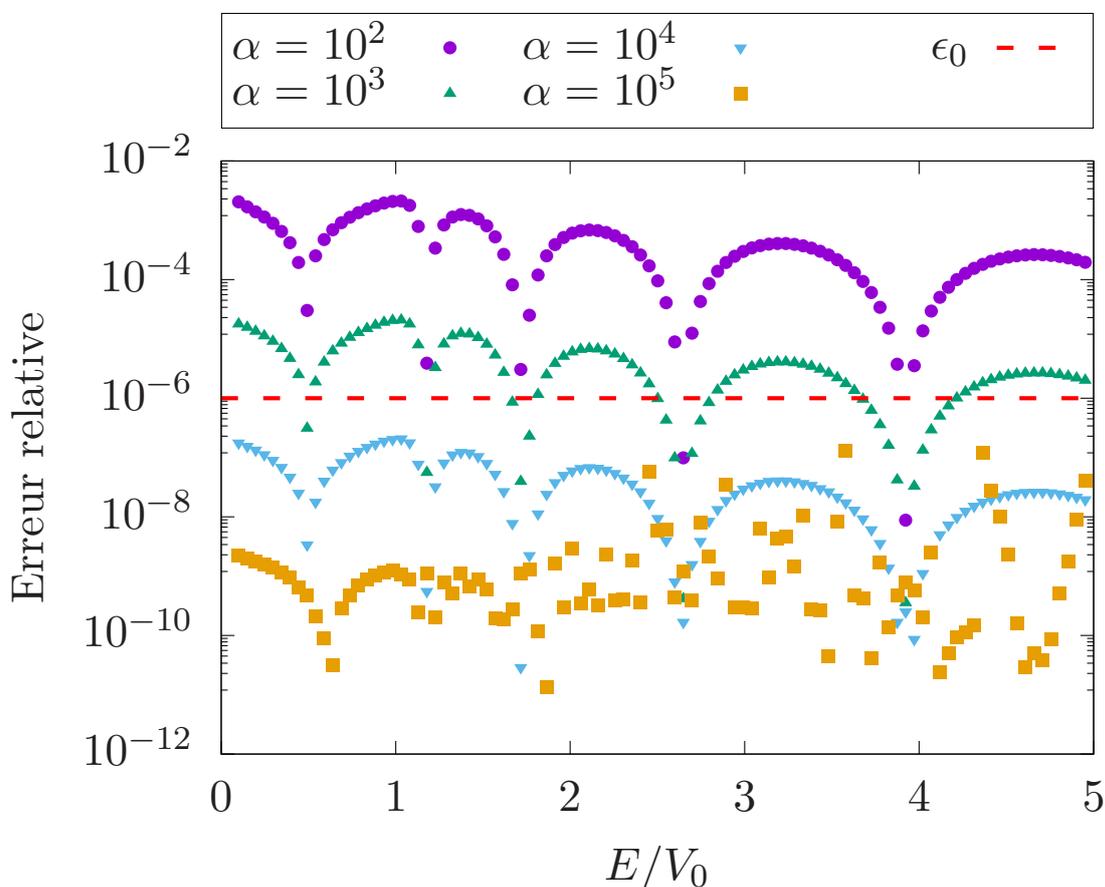


FIGURE 5.12 – Évolution de l'erreur relative (en valeur absolue) de la probabilité de transmission calculée par propagation de trajectoire à travers la barrière pseudo-rectangulaire selon la valeur du paramètre de raideur α . Le critère de tolérance d'erreur d'intégration ODE ϵ_0 utilisé est indiqué pour comparaison.

La valeur de $\epsilon_0 = 10^{-6}$ utilisée ne résulte pas en une erreur relative inférieure au critère de tolérance ODE avant $\alpha = 10^4$. De plus, l'erreur diminue fortement quand la raideur du potentiel est accrue. Avec la forme régulière, presque continue de l'erreur relative pour les basses valeurs de α , ces trois observations sont le signe d'une contribution majoritaire de la forme du potentiel approché. Pour une valeur de $\alpha = 10^5 a_0^{-1}$ l'allure de l'erreur

change nettement aux énergies supérieures à V_0 , et son caractère beaucoup plus bruité est signe d'une erreur numérique d'intégration. À basse énergie, la forme du potentiel est encore le facteur dominant. Du fait que les valeurs supérieures de α résultent en des variations plus brusques et importantes de la dérivée du potentiel, certaines valeurs de $|T(E)|^2$ obtenues pour $\alpha = 10^5$ sont entachées d'une erreur supérieure à celles obtenues pour $\alpha = 10^4$. Au vu de la valeur de ϵ_0 employée, ces calculs sont tout-à-fait satisfaisants. Ils résultent d'une recherche d'équilibre entre précision et nombre de pas d'intégration par l'algorithme, ce dernier tendant à diminuer à haute énergie.

La valeur $\alpha = 10^{-5}$ est cohérente avec la précision $\epsilon_0 = 10^{-6}$ recherchée, et nous utilisons ces deux paramètres pour étudier la précision de la détermination du délai temporel quantique au moyen des trajectoires.

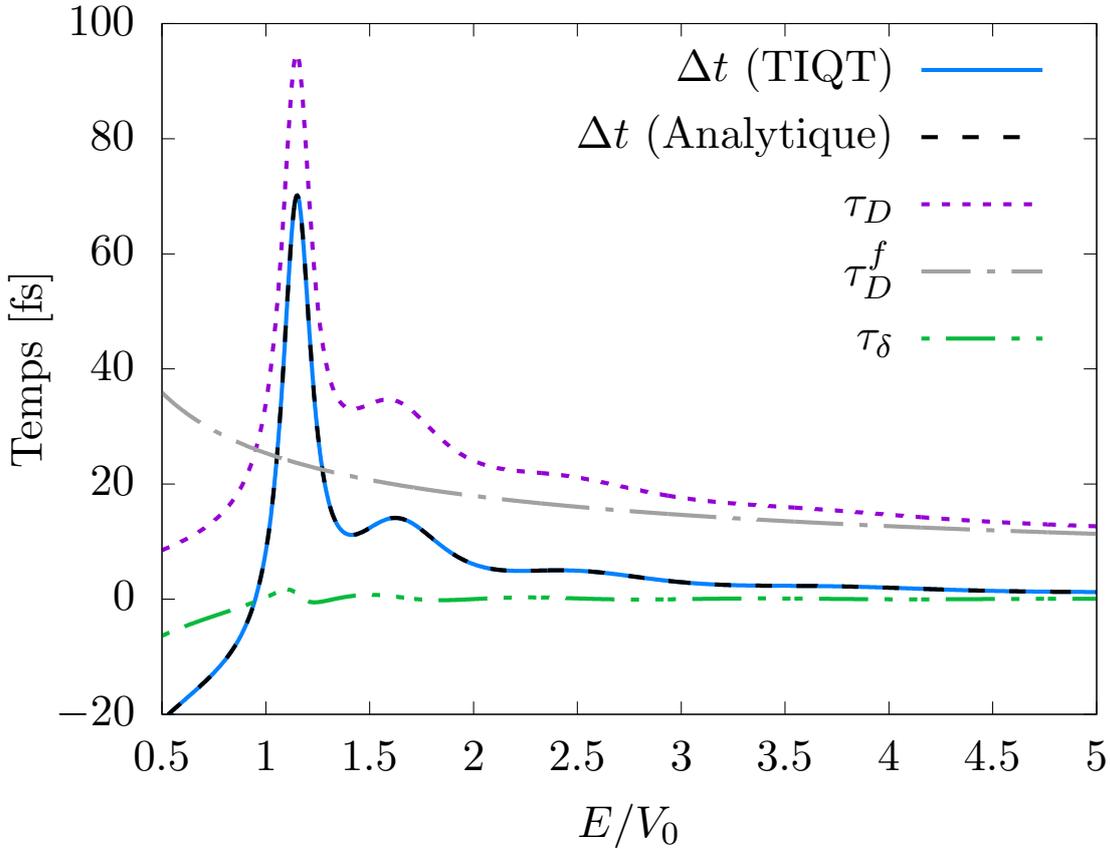


FIGURE 5.13 – Comparaison du délai temporel quantique obtenu analytiquement et au moyen de la propagation de trajectoires quantiques pour la barrière rectangulaire. Les trois quantités composant le délai temporel quantique, c'est-à-dire le temps de séjour, le temps de séjour libre, et le délai d'interférence sont également reportés à titre de comparaison.

Celui-ci peut être calculé analytiquement par

$$\Delta t = \frac{m}{\hbar k \beta} \frac{4\beta k^2 d(\beta^2 - k^2) + k_0^4 \sinh(4\beta d)}{4k^2 \beta^2 + k_0^4 \sinh^2(2\beta d)} - 2d \frac{m}{\hbar k} \quad (5.73)$$

$$k_0 = \frac{\sqrt{2mV_0}}{\hbar}$$

où les symboles apparaissant également dans l'équation pour la probabilité de transmission analytique ont les mêmes définitions que précédemment. La comparaison est reportée sur la figure 5.13, ainsi que les temps de traversée quantique et libre, et le délai d'interférence. L'excellent accord entre les résultats analytique et TIQT pour Δt démontrent la précision dont est capable l'approche par trajectoires quantiques pour étudier ces données temporelles. La figure 5.14 montre l'allure de $|T(E)|^2$ pour ce système, dont les résonances sont toutes associées à un maximum du délai temporel quantique.

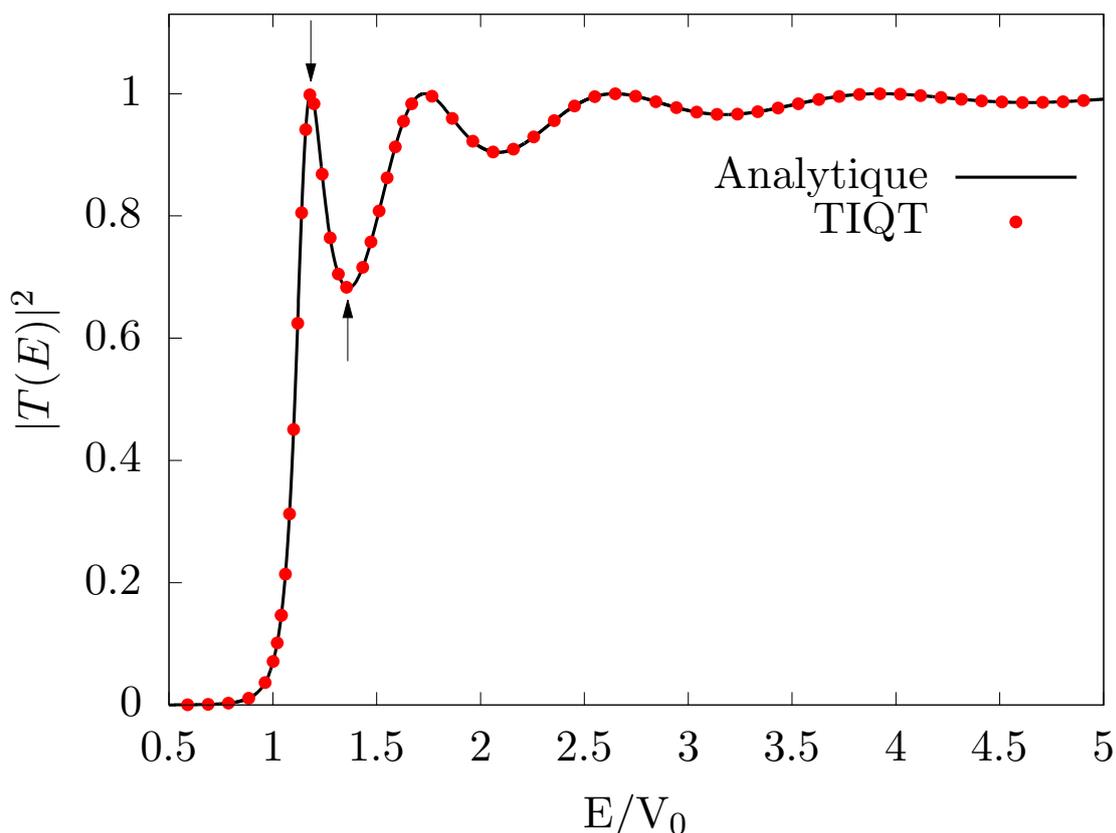


FIGURE 5.14 – Probabilité de transmission à travers la barrière rectangulaire. La courbe noire correspond au résultat analytique, les points rouges aux calculs TIQT. Les flèches indiquent les énergies à la résonance et hors résonance utilisées pour produire les figures suivantes.

Deux flèches marquent les énergies à la résonance et hors résonance pour lesquelles l'évolution du temps de propagation selon x sont reportées en figures 5.15 et 5.16 respectivement. À la résonance, le temps de propagation de la trajectoire à travers la région d'interaction est égal au temps de séjour de Smith. La comparaison au temps de propagation libre montre que le délai quantique est accumulé à l'intérieur de la barrière, les deux temps de propagation ayant une évolution parallèle avant et après l'obstacle. Le profil de densité de l'état de diffusion est dépourvu d'oscillations hors de la barrière du fait de l'absence d'onde réfléchie, et une importante surdensité est contenue dans la barrière, densité qui fournit une mesure du temps passé par la trajectoire dans un voisinage du point.

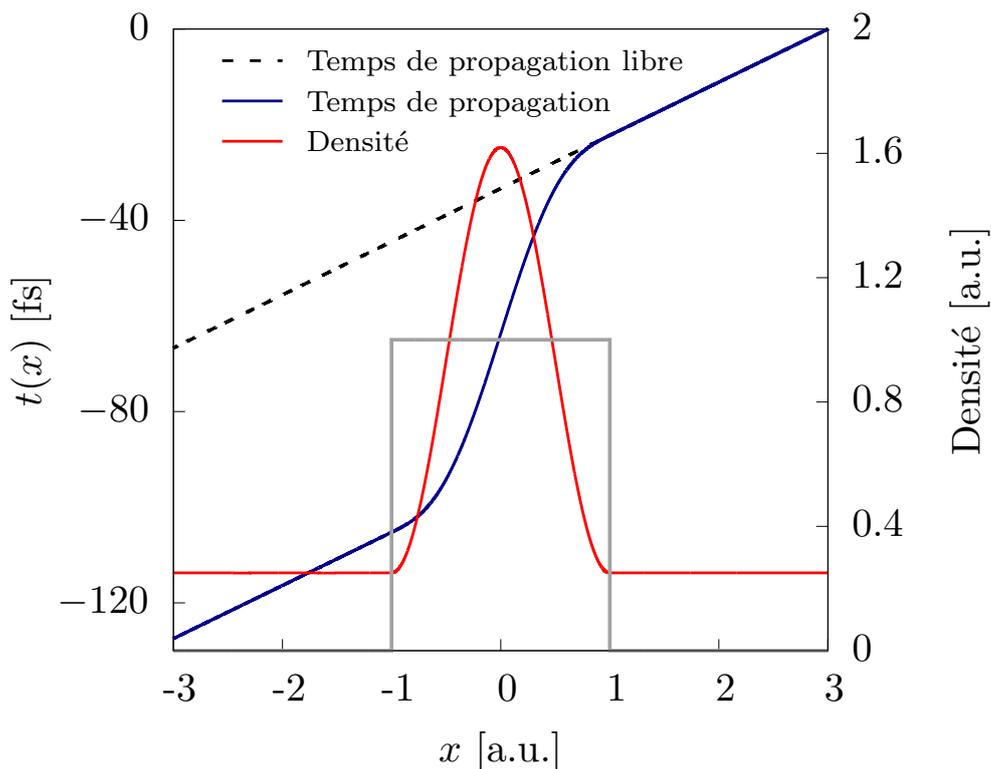


FIGURE 5.15 – Temps de propagation de la trajectoire quantique/libre et densité associée selon x à l'énergie de résonance indiquée en figure 5.14. Le potentiel rectangle (sans respect d'échelle) est dessiné en gris pour procurer une référence.

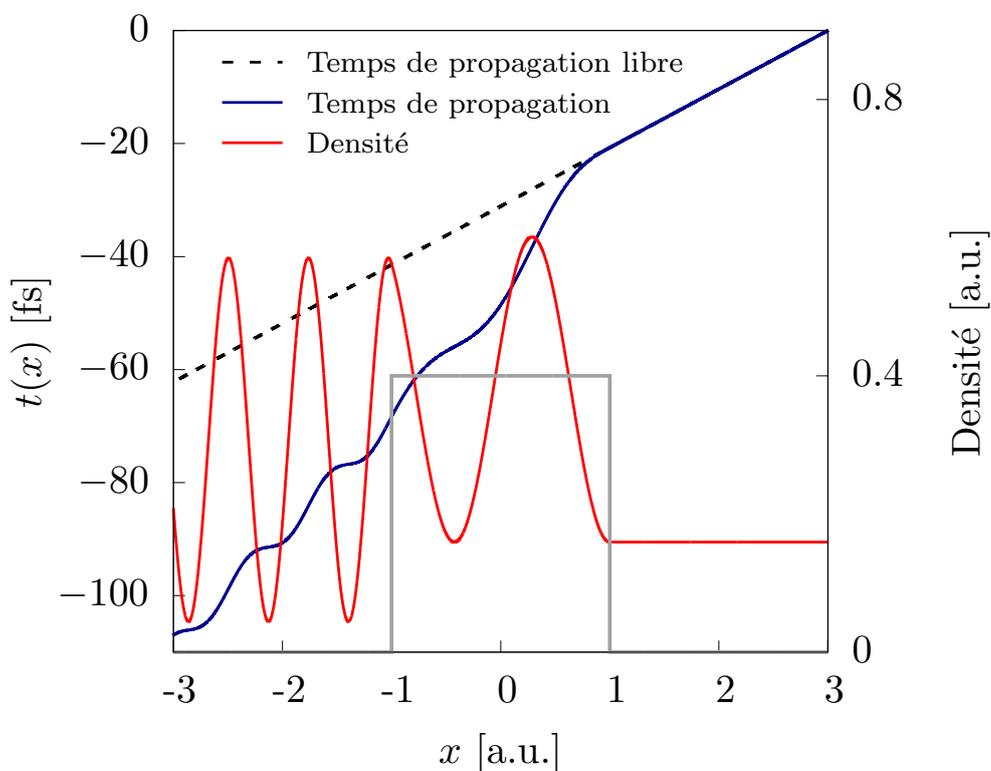


FIGURE 5.16 – Temps de propagation de la trajectoire quantique/libre et densité associée selon x à l'énergie hors-résonance indiquée en figure 5.14. Le potentiel rectangle (sans respect d'échelle) est dessiné en gris à titre de référence.

Hors résonance, le temps de propagation est supérieur au temps de traversée de Smith et la comparaison des temps de propagation libre et quantique ne suffisent pas à l'interprétation. D'une part, la présence d'interférences du côté incident résulte en la présence d'oscillation dans la densité et en conséquence dans le temps de propagation. Ces oscillations sinusoidales ne donnent pas lieu à un délai effectif supérieur, et correspondent au délai d'interférence qui doit être soustrait au temps de propagation normalisé pour obtenir un résultat physique.

La présence d'une onde réfléchie entraîne une augmentation de la densité moyenne du côté incident, ce qui se traduit par une plus grande pente pour $t(x)$ qui n'est pas parallèle au temps de propagation libre. Il faut se garder d'interpréter la différence entre ces temps de propagation comme une mesure du délai accumulé, car si le temps de propagation est normalisé par la probabilité de transmission obtenue à la fin de la propagation, ce temps effectif que l'on peut interpréter comme un temps de séjour partiel est de pente inférieure au temps de séjour libre du côté transmis. C'est là que toute l'importance de la symétrie de l'intervalle $[x_L; x_R]$ apparaît : en augmentant symétriquement les bornes de propagation, le retard accumulé par la trajectoire quantique du côté incident sera compensé par une avance prise du côté transmis.

5.5.1.4 Métastabilités classique et quantique

Friedman & Truhlar[245] ont utilisé un potentiel modèle dépendant d'un paramètre continu α de telle sorte que pour $\alpha = 0$, son profil est celui d'une barrière d'Eckart, et qu'un puits se creuse à son sommet à mesure que α augmente.

Son expression est donnée ci-dessous :

$$V(x, \alpha) = V_0 \left[\frac{e^{\beta x}}{1 + e^{\beta x}} - \frac{\alpha}{2} \frac{e^{5\beta x}}{(1 + e^{5\beta x})^2} \right] \quad (5.74)$$

avec $V_0 = 8 \times 10^{-2}$, $\beta = 1$ et $m = 1224.5$, toutes quantités en unités atomiques.

Leur étude de l'évolution du profil de probabilité de transmission et du délai temporel quantique avec α a été réalisée en considérant 8 valeurs : $\alpha = 0, 0.17, 0.32, 0.49, 0.68, 1, 1.45$ et 1.6 respectivement. Les profils de potentiel associés sont représentés sur la figure 5.17, et les valeurs de probabilité de transmission et délai temporel quantique obtenues au moyen de la propagation de trajectoires quantiques à travers ces potentiels sont reportées sur la figure 5.18. Nos résultats sont en excellent accord avec les calculs originaux, basés sur la détermination et interpolation de l'amplitude de transmission $T(E)$ sur une grille d'énergie[245]. Dans l'étude originale, une interpolation du coefficient complexe écrit sous forme polaire a été ensuite réalisée pour en déduire le délai temporel quantique. Notre approche est supérieure car il n'est pas nécessaire de recourir à cette interpolation, le délai temporel quantique étant directement déterminé à partir d'une seule propagation de trajectoire à l'énergie considérée.

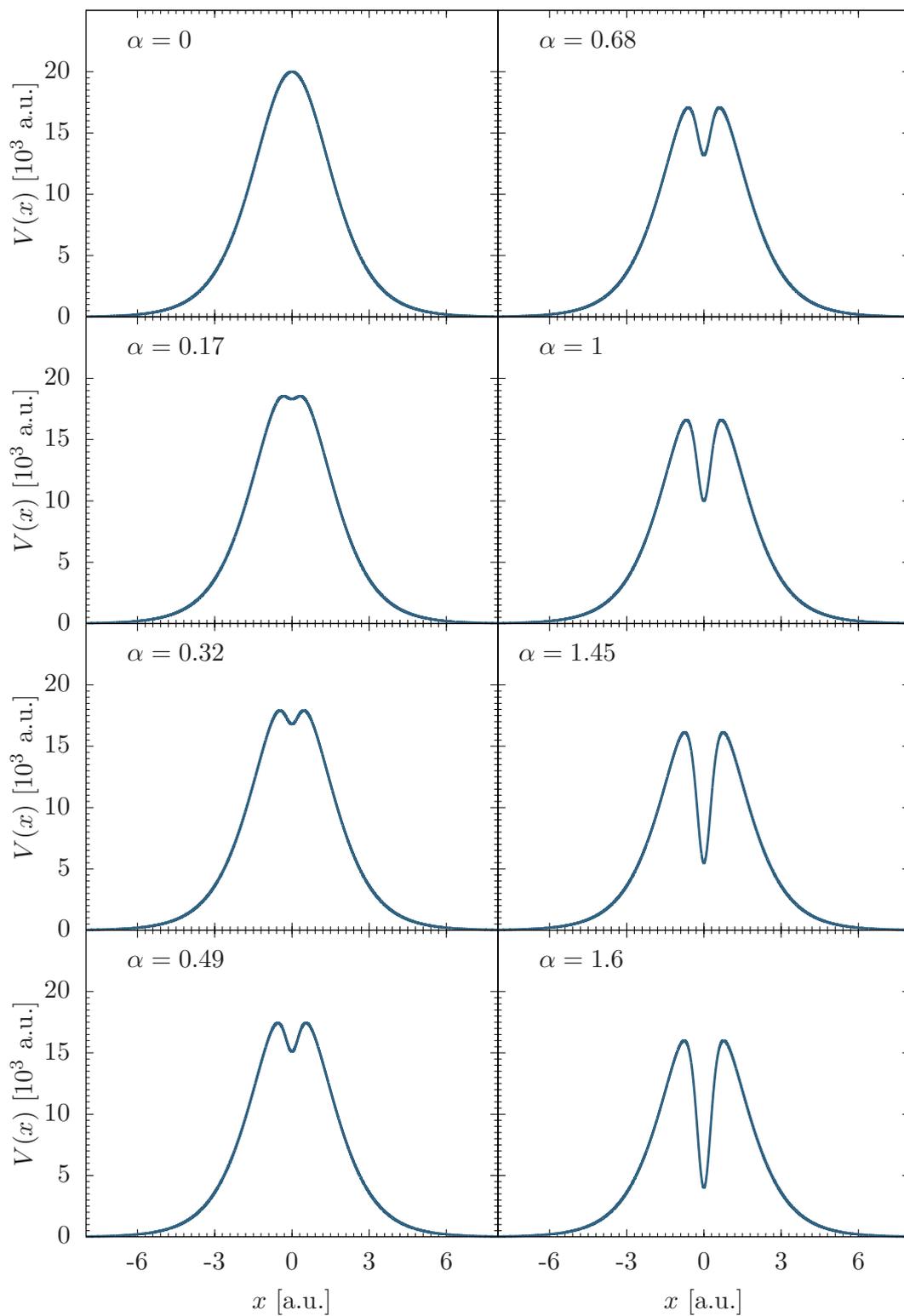


FIGURE 5.17 – Profils de potentiel considérés et valeurs de α associées.

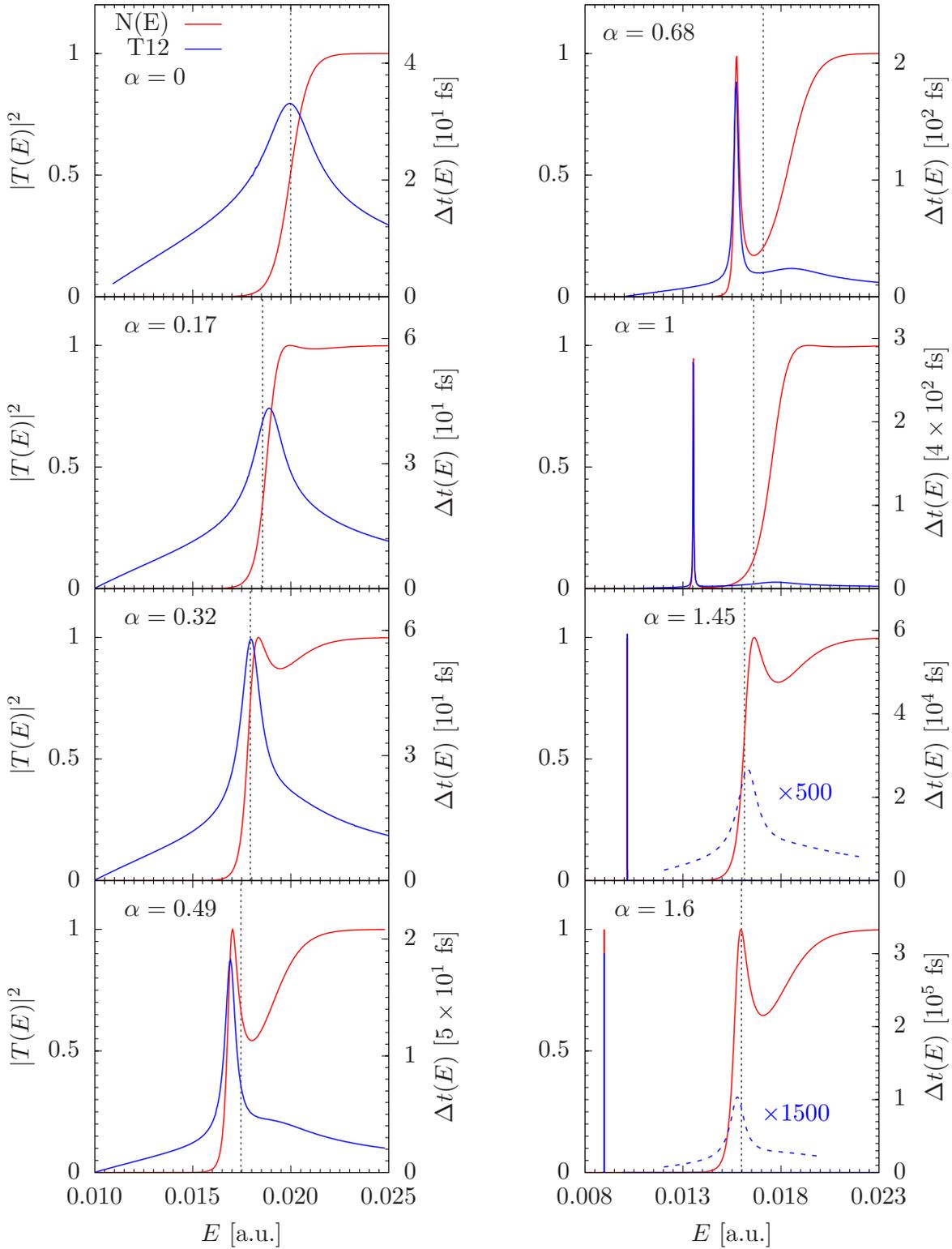


FIGURE 5.18 – Probabilités de transmission et délai temporel quantique à travers les profils de potentiels reportés sur la figure 5.17.

Pour $\alpha = 0$, on observe un unique maximum de $\Delta t(E)$ situé à l'énergie égale à la hauteur de la barrière d'Eckart. Ce maximum s'explique par un raisonnement purement classique, cette énergie-seuil correspondant à la transition entre la réflexion d'une particule classique et son passage du côté transmis. Pour une énergie rigoureusement égale à la hauteur de la barrière cependant, le système classique a une trajectoire tout à fait singulière, devenant métastablement piégé au sommet de la barrière avec une énergie cinétique nulle. On parle de métastabilité classique, le délai temporel quantique étant associé à la forte décélération de la particule rencontrant la barrière.

À mesure que α augmente, on réalise la transition depuis un profil de probabilité de transmission monotone avec un unique maximum du délai temporel quantique à un profil de $|T(E)|^2$ plus complexe, marqué de pics de résonances à des énergies correspondant aux maxima de $\Delta t(E)$ bien supérieurs à celui situé à l'énergie-seuil. Ces délais temporels très importants sont la signature de la présence d'un état métastable, et le phénomène de capture de la trajectoire est qualifié de métastabilité quantique.

Cependant comme l'ont argué Friedman & Truhlar[245], la définition la plus rigoureuse d'une résonance est la présence d'un pôle dans la matrice de diffusion $\underline{\mathcal{S}}(\bar{E})$ dans le plan complexe[243]. Et selon cette définition, les deux phénomènes métastables sont dus à des résonances. De plus, la variation de α déplace continûment les pôles à proximité de l'axe des réels, transformant les résonances de seuil en résonances de forme. Il n'y a pas de frontière nette entre état quantique métastable et métastabilité classique, et les deux mécanismes de réactivité chimique sont décrits au niveau le plus fondamental comme des phénomènes résonants.

Notre approche est capable de traiter tous les régimes intermédiaires, et n'est nullement limitée aux résonances dont les poles sont bien isolés et situés près de l'axe des réels, bien décrits par le modèle Breit-Wigner.

5.5.2 Application à l'isomérisation du Cétène

D'importants effets résonants ont été discernés expérimentalement dans l'isomérisation du Cétène par Lovejoy & Moore[246]. Contrairement aux réactions bimoléculaires pour lesquelles les résultats expérimentaux sont moyennés pour un grand nombre de paramètres d'impact et de valeurs du moment angulaire total, les réactions unimoléculaires se prêtent à une observation plus directe des résonances réactives. La constante de vitesse de réaction unimoléculaire expérimentale a une évolution hautement non-monotone avec l'énergie qui a été attribuée à l'impact d'état métastables associés à l'intermédiaire oxirène[247, 248]. Le rôle de l'isomérisation du Cétène dans le réarrangement de Wolff[249, 250] a aussi été supposé, processus par lequel les diazocétones produisent des céto-carbènes par photolyse, eux-mêmes formant le cétène après réarrangement. La présence simultanée d'isotopologues différents à l'issue du réarrangement quand un ^{13}C est introduit dans la structure corrobore cette hypothèse[251, 252, 253].

Pour dernier système, on étudie un modèle à une dimension de l'isomérisation du Cétène proposé par Gezelter & Miller[147] pour rationaliser les résultats expérimentaux. Ceux-ci ont utilisé les résultats de Scott *et al.*[254] pour ajuster un potentiel modèle de l'isomérisation dont la forme le long du chemin de réaction 1D que nous considérerons est la suivante :

$$V(x) = a_2x^2 + a_4x^4 + a_6x^6 + cx^2e^{-ds^2} \quad (5.75)$$

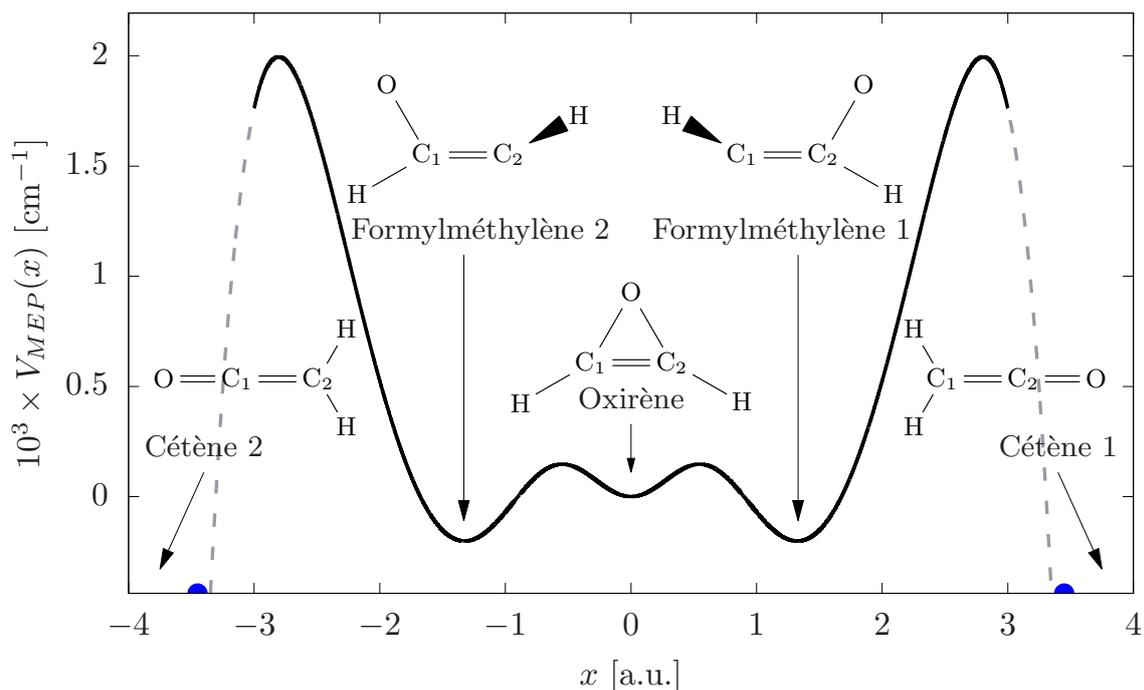


FIGURE 5.19 – Potentiel modèle 1D de l’isomérisation du Cétène. Les points bleus marquent les bornes de propagation $[x_L : x_R]$.

$a_2 [E_h \cdot a_0^{-2}]$	$a_4 [E_h \cdot a_0^{-4}]$	$a_6 [E_h \cdot a_0^{-6}]$	$c [E_h \cdot a_0^{-2}]$	$d [a_0^{-2}]$	$\mu [a.u.]$
-2.3597×10^{-3}	1.0408×10^{-3}	-7.5496×10^{-5}	7.7569×10^{-3}	1.9769	29203.22

TABLE 5.4 – Paramètres du profil de réaction unidimensionnel de Gezelter & Miller[147]

Les paramètres sont rassemblés dans la Table 5.4, ainsi que la valeur de la masse réduite μ et le profil est représenté sur la figure 5.19. Le passage du puits à $x_L = -3.45$ a.u. à son symétrique en $x_r = 3.45$ a.u. requiert la traversée d’une double-barrière dont le puits intermédiaire possède trois minima, associés aux deux isomères formyléthylène et à l’oxirène. Ce dernier, choisi comme l’origine de l’axe d’énergie potentielle, n’a qu’un caractère de stabilité relative du fait que sa géométrie est associée à une énergie supérieure à celle des deux formylméthylènes. Le puits soutient un grand nombre d’états métastables délocalisés sur toute sa topologie du fait de sa profondeur, et seulement une partie d’entre eux ont été caractérisés par Gezelter et Miller dans leur étude originale au moyen de l’approche ABC-DVR. Les résonances associées aux états métastables de plus basse énergie sont trop fines pour affecter la réactivité, et les travaux précédents ont montré que l’effet tunnel à l’oeuvre est hautement multidimensionnel, les résonances de Feshbach jouant un rôle important. La surface de potentielle multidimensionnelle construite par Gezelter & Miller ne permettait qu’un accord qualitatif avec l’expérience par l’emploi de la méthode ABC-DVR. Aussi, notre intérêt pour ce modèle est qu’il constitue un défi numérique réaliste. Le système est étudié en propageant des trajectoires dans l’intervalle $[-3.45 ; 3.45]$ correspondant à celui des calculs originaux. La forme du potentiel absorbant est quar-

$$\varepsilon(x) = \begin{cases} A \left(\frac{x - x_0}{x_R - x_0} \right)^4 & \text{si } |x| > x_0 \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (5.76)$$

avec $x_0 = 2.7$ a.u., $x_R = 3.45$ a.u. et $A = 10^{-2}$ a.u.

La base DVR employée est la base de sinus cardinaux de Colbert & Miller[123], dont nous rappelons l'expression bien qu'elle ait déjà été présentée au chapitre 3 :

$$b_i^{sc}(x) = \frac{1}{\pi(x - x_i)} \text{sinc} \left(\pi \frac{x - x_i}{\Delta x} \right) \quad (5.77)$$

où Δx est l'espacement entre les points de grille, déterminé à partir de la longueur d'onde de de Broglie associée à l'énergie cinétique maximale des états de diffusion considérés.

$$\Delta x = \frac{2\pi}{\hbar N_B} \left[2\mu(E_{max} - V_{min}) \right]^{-1/2} \quad (5.78)$$

La valeur $E_{max} - V_{min}$ est calculée en prenant E_{max} comme l'énergie maximale pour laquelle la CRP est calculée, et V_{min} est le minimum du potentiel dans l'intervalle considéré, c'est-à-dire $V(x_L)$. Le nombre de points de grille par longueur d'onde de de Broglie est de 4. Dans nos calculs, l'ensemble des points de grille est conservé au vu de la gamme d'énergie dans laquelle nous calculons la CRP. Cette dernière inclue des énergies assez grandes pour que tout le profil de potentiel soit exploré.

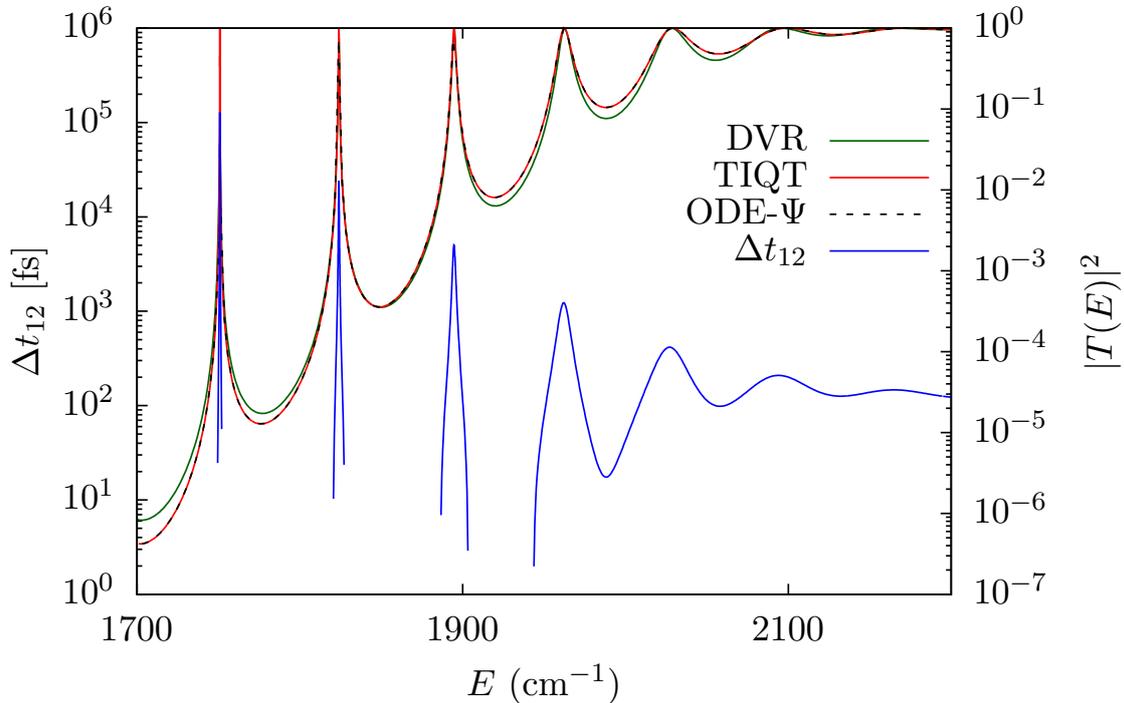


FIGURE 5.20 – Comparaison des calculs de $|T(E)|^2$ au moyen des approches ABC-DVR, ODE et TIQT. Le délai temporel quantique est aussi représenté.

Sur la figure 5.20, les probabilités de transmission obtenues au moyen des trajectoires sont comparées à la reproduction des calculs ABC-DVR, et des résultats de la méthode ODE- Ψ .

L'accord entre les approches ODE et TIQT dans la gamme d'énergie est excellent. Le fait que l'approche par trajectoires quantiques donne un résultat aussi précis alors que les conditions asymptotiques ne correspondent pas à un potentiel constant est à souligner. C'est là la preuve de la robustesse de l'approche, qui avait déjà été entrevue dans l'étude du modèle de capture quantique.

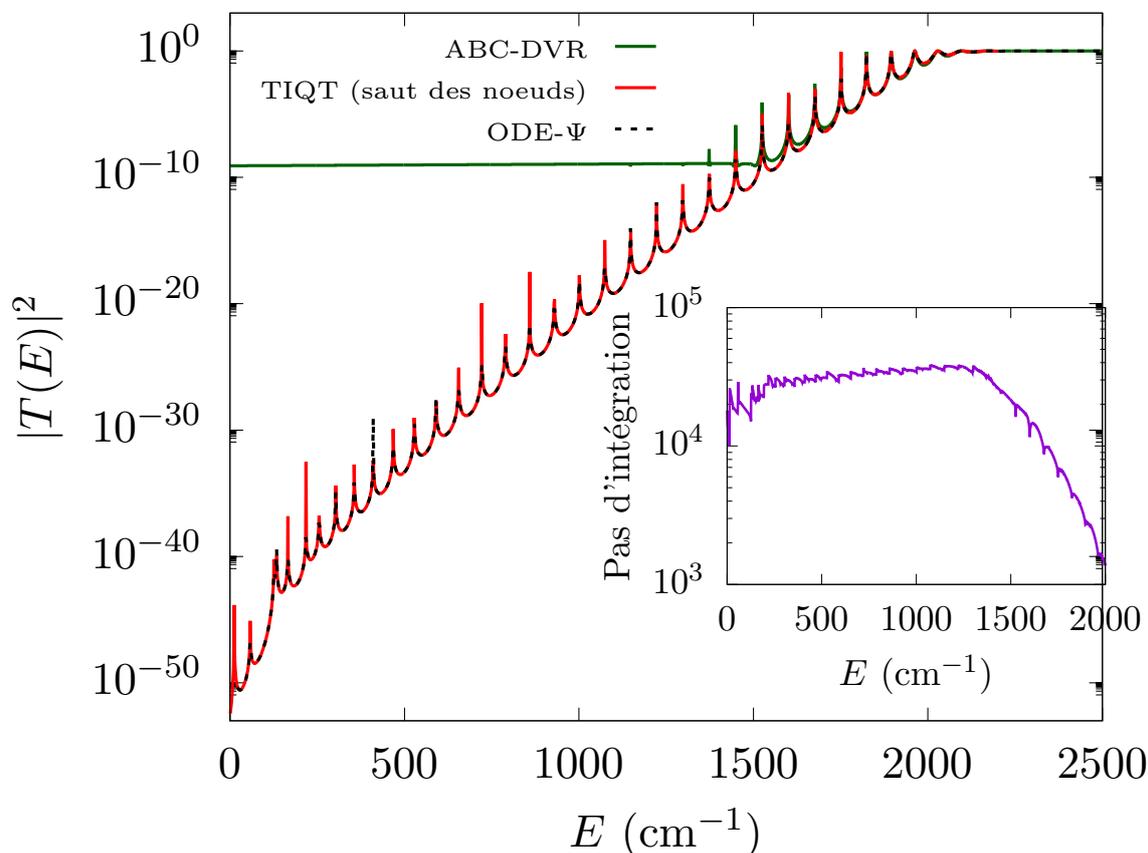


FIGURE 5.21 – Probabilité de transmission à travers le profil d'isomérisation du Cétène obtenue au moyen des trajectoires jusque dans le régime "deep tunneling". Le nombre de pas d'intégration en fonction de l'énergie est également montré sur le graphe inséré.

De plus, l'approche a l'avantage de ne pas avoir recours à des potentiels absorbants à la manière de la méthode ABC-DVR, dont l'optimisation est une tâche difficile pour laquelle on ne dispose pas de prescription générale, et qui résulte ici en un accord inférieur avec les autres approches. Le délai temporel quantique est également reporté sur la figure, et ses maxima donnent une mesure du temps de vie des états métastables à l'origine des résonances.

Enfin, le régime "deep tunneling" est étudié au moyen du schéma semi-analytique de saut des noeuds. La probabilité de transmission en fonction de l'énergie ainsi que le nombre de pas d'intégration nécessaires à la propagation de la trajectoire quantique sont dessinés sur la figure 5.21. La comparaison aux résultats de la méthode ODE- Ψ de Mandrà montre que l'approche TIQT est capable de traiter avec précision ce cas extrême, jusqu'à des probabilités de transmission de l'ordre de 10^{-50} . De plus, le traitement adapté des noeuds permet de limiter drastiquement le nombre de pas, celui-ci restant toujours inférieur à 10^5 . L'approche ABC-DVR peine quant à elle à reproduire les valeurs de CRP inférieures à un seuil de 10^{-9} .

5.6 Conclusion

Dans ce chapitre, la méthode des trajectoires quantiques indépendante du temps a été appliquée pour la première fois aux processus sujets à l'effet tunnel résonant. Ces résonances sont causées par la présence d'états métastables à longue durée de vie entraînant un important délai temporel quantique dans le processus réactionnel. Celui-ci constitue donc un moyen complémentaire de caractériser un processus résonant, distinguant la métastabilité classique (l'effet de seuil du sommet de la barrière) de la métastabilité quantique (l'interaction avec des états métastables). Le lien profond entre temps de propagation des trajectoires et temps de vie de collision au sens de Smith a été mis à jour. Une méthode de détermination des temps de vie de collision et délai temporels quantiques directement à partir de l'espace des phases étendue de la trajectoire quantique et de son temps de propagation a été proposée et appliquée à des processus modèles. Celle-ci s'est avérée extrêmement précise, et sans coût numérique additionnel vis-à-vis d'une propagation standard. Le temps de vie de collision fait partie des grandeurs fondamentales implicitement décrites par la dynamique des trajectoires quantiques, qui sont l'objet dynamique sous-jacent à la vision de Smith de la diffusion dans la grammaire de la dynamique des fluides. Les trajectoires quantiques caractérisent donc d'un point de vue formel complètement ce phénomène très riche. D'un point de vue numérique, l'application de la méthode TIQT aux modèles présentant des structures résonantes dans le régime "deep tunneling" conduite dans ce travail est la première à avoir été réalisée. Elle a montré que la dynamique des trajectoires y était soumise à des variations brutales du champ de vitesse au voisinage de minima de densité très prononcés, appelés quasi-noeuds. Une adaptation de la procédure d'intégration a été nécessaire pour contrôler l'erreur numérique. Un grand nombre de pas est nécessaire dans ces régions, et celui-ci augmente de façon inversement proportionnelle au minimum de densité. L'efficacité de la méthode s'en trouvait fortement diminuée, et le pas de temps devenait assez petit pour mener à d'importantes erreurs d'arrondi dans l'intégration du moment de Noether. Ce problème se rapporte à la limitation bien connue des approches de dynamique Bohmienne, dit "problème des noeuds". Une méthode semi-analytique pour traverser le voisinage d'un noeud en évitant ces problèmes de divergence numérique a été proposée, implémentée et testée. En utilisant les valeurs locales des variables r et s liés aux figures d'interférences, la position du noeud est déterminée à l'avance et une propagation analytique dans l'approximation d'une évolution libre est réalisée dans un intervalle symétrique de part et d'autre du noeud. Cette procédure permet de retrouver l'efficacité de la méthode en diminuant drastiquement le nombre de pas nécessaires, sans perte significative de précision. Les difficultés rencontrées par l'approche ABC-DVR dans ce régime démontrent qu'il n'est pas aisé à traiter, même à l'aide de méthodes formellement exactes. Ce point avait également été mis en avant par Mandrà et al.[65, 227] dans le cas des approches dépendantes du temps, ce qui est connu, mais aussi de l'approche stationnaire par dérivé logarithmique. La comparaison avec leur méthode 1D exacte basée sur la propagation de la fonction d'onde par le biais d'un système ODE a montré que notre approche pouvait être aussi précise. Si la méthode ODE- Ψ n'est pas sensible au problème des noeuds et est donc plus efficace, sa généralisation en une méthode multidimensionnelle ne porte pas les mêmes perspectives que l'approche des trajectoires dans le but d'éviter les problèmes de représentation de la fonction d'onde dans un espace multidimensionnel de grande taille. La question de la généralisation de l'approche des trajectoires quantiques indépendante du temps aux systèmes multidimensionnels est l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 6

Vers une approche multidimensionnelle

6.1 Introduction

Dans l'optique de généraliser le formalisme des trajectoires indépendant du temps à plusieurs dimensions, un élément de la dérivation exposée au chapitre 4 devient ambigu. Soit la fonction d'onde nucléaire multidimensionnelle écrite sous forme polaire,

$$\psi(\mathbf{x}) = \sqrt{\rho(\mathbf{x})} e^{iS(\mathbf{x})/\hbar} \quad (6.1)$$

où \mathbf{x} est le vecteur des coordonnées nucléaires cartésiennes¹, son insertion dans l'équation de Schrödinger stationnaire multidimensionnelle

$$\hat{H}\psi(\mathbf{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \{\psi(\mathbf{x})\} + V(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) = E \psi(\mathbf{x}) \quad (6.2)$$

$$\text{avec } \nabla \{f(\mathbf{x})\} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_1} \\ \dots \\ \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_d} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \nabla^2 \{f(\mathbf{x})\} = \sum_{i=1}^d \frac{\partial^2 f(\mathbf{x})}{\partial x_i^2} \quad (6.3)$$

nous donne les analogues des équations 1D pour l'énergie et la conservation de la probabilité de présence :

$$\begin{cases} E = \frac{1}{2m} \nabla \{S(\mathbf{x})\}^2 + V(\mathbf{x}) - \frac{\hbar^2}{2m\rho^{1/2}(\mathbf{x})} \nabla^2 \left\{ \rho^{1/2}(\mathbf{x}) \right\} \\ \nabla \left\{ \rho(\mathbf{x}) \nabla \{S(\mathbf{x})\} \right\} = 0 \end{cases} \quad (6.4)$$

Le potentiel quantique a donc pour expression :

$$Q_\psi(\mathbf{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m\rho^{1/2}(\mathbf{x})} \nabla^2 \left\{ \rho^{1/2}(\mathbf{x}) \right\} \quad (6.5)$$

1. Par simplification on note une fonction $f(\mathbf{x})$ du moment qu'elle dépende des éléments du vecteur \mathbf{x} , quand bien même elle ne manipule pas le vecteur directement.

Identifier le champ de vitesse à partir du courant de probabilité peut être réalisé sans difficulté,

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}) = \rho(\mathbf{x}) \dot{\mathbf{x}} = \rho(\mathbf{x}) \frac{\nabla\{S(\mathbf{x})\}}{m} \quad (6.6)$$

et dériver l'équation de conservation de l'énergie par rapport au temps (dans le point de vue Lagrangien) avant d'insérer l'expression du champ de vitesse donne l'équation du mouvement des trajectoires :

$$m\ddot{\mathbf{x}} = -\nabla\left\{V(\mathbf{x}) + Q_\psi(\mathbf{x})\right\} \quad (6.7)$$

Néanmoins pour obtenir une formulation uniquement par trajectoires de la dynamique, il faut réexprimer le potentiel quantique sans référence à la fonction d'onde. Il était non-ambigu en 1D de transformer les dérivées spatiales en dérivées temporelles, mais l'équation multidimensionnelle liant dérivées spatiales et temporelle ci-dessous,

$$\frac{df}{dt} = \dot{\mathbf{x}} \cdot \nabla\{f\} \quad (6.8)$$

ne peut pas s'inverser trivialement². Aussi dans ce chapitre nous ne considérons pas la généralisation *exacte* de l'approche stationnaire par trajectoires, mais le développement de méthodes approchées capitalisant sur les avantages du formalisme unidimensionnel qui a fait l'objet des deux chapitres précédents.

Le concept central pour toutes les approches stationnaires par trajectoires quantiques est l'identification d'une coordonnée nucléaire dont on pose la relation bijective avec le temps, dans l'esprit de la formulation 1D exacte. Soit χ cette coordonnée, elle vérifie

$$\frac{d}{dt} = \frac{1}{\dot{\chi}} \frac{\partial}{\partial \chi} \quad (6.9)$$

et permet de reformuler l'équation du mouvement des trajectoires en prenant en compte le caractère stationnaire de la solution.

Dès lors, la (bonne) définition de cette coordonnée privilégiée est essentielle. Nous avons rencontré aux chapitres précédents une coordonnée qu'on identifie à χ : la coordonnée de réaction des approches RPH[86]. Cette coordonnée est en effet interprétée comme une mesure de l'avancement de la réaction, visualisée d'un point de vue classique comme le suivi du chemin de réaction dans l'espace des configurations pour passer de la structure moléculaire des réactifs à celle des produits. La coordonnée de réaction est donc dans ce raisonnement idéalisé en relation bijective avec le temps. Du point de vue des trajectoires quantiques, suivant l'écoulement de la probabilité de présence, la coordonnée de réaction idéale suit la direction d'écoulement du courant de probabilité en tout point. Satisfaire une telle propriété demande (sauf cas très particulier) d'employer un système de coordonnées curvilignes. La généralisation multidimensionnelle la plus simple de l'approche des deux chapitres précédents constitue en la prise en compte rigoureuse du caractère curviligne de la coordonnée de réaction.

2. Un formalisme multidimensionnel doit en passer pas des équations aux dérivées partielles pour prédire la dynamique, et un ensemble de trajectoires couplées doit être employé. C'est le cas du formalisme des trajectoires quantiques dépendant du temps dès le cas 1D (ce sera le sujet du Chapitre 7). Utiliser le formalisme dépendant du temps multidimensionnel, qui a déjà été dérivé par Poirier[87] et Schiff[88] comme point de départ constitue une piste intéressante pour généraliser l'approche indépendante du temps à plusieurs dimensions.

C'est l'objet de la première partie de ce chapitre : l'extension de l'approche 1D rigoureuse en prenant en compte les effets cinétiques liés au caractère non-rectiligne du chemin de réaction via l'introduction d'un élément métrique le long du chemin. Pour un chemin de réaction donné, l'approche résultante consiste à propager une seule trajectoire contrainte à évoluer sur le chemin. Le nouvel Hamiltonien est déduit rigoureusement, et la méthode est appliquée à des systèmes modèles.

La deuxième partie du chapitre est consacrée à des développements et applications d'une méthode par trajectoires mixte quantique-classique introduite par Parlant *et al.*[90]. Celle-ci consiste à propager un ensemble de trajectoires découplées dont la dynamique est déduite d'un Hamiltonien hybride *ad hoc* inspiré de l'approche RPH, la coordonnée de réaction étant traitée quantiquement, et les modes de bain de façon classique.

L'échantillonnage des conditions initiales permet la prise en compte de la quantification des modes de bain, et les trajectoires sont en capacité de traverser la région d'interaction par effet tunnel le long de la coordonnée de réaction.

6.2 Extension du formalisme dans un espace courbe

Dans cette section, on développe une méthode pour évaluer rigoureusement la probabilité de transmission le long d'un chemin imbriqué dans un espace des configurations multidimensionnel en généralisant l'approche TIQT 1D au cas d'une coordonnée curviligne. Évaluer ainsi la réactivité d'un système chimique revient à mener un traitement en dimensionnalité réduite, employant les approximations introduites au chapitre 2, en considérant la plus importante réduction du nombre de dimensions réalisable : un traitement unidimensionnel contraint, la seule coordonnée dynamique étant la coordonnée de réaction χ paramétrisant un chemin de réaction joignant réactifs et produits. Un traitement en dimension réduite doit sa qualité –ou son imprécision– au choix du sous-espace optimal pour décrire la dynamique de façon fidèle. Le choix de ce sous-espace se base autant sur des critères énergétiques (il doit permettre d'explorer les régions de la PES où la densité de probabilité de présence est non-négligeable) que de séparabilité (l'influence des degrés de liberté exclus du traitement dynamique doit être bien approximée adiabatiquement). Deux questions critiques émergent naturellement : Dans le but de réaliser un traitement dynamique adiabatique aussi fidèle que possible au système complet,

1. quel est le meilleur chemin de réaction ?
2. comment simuler la dynamique contrainte à suivre ce chemin de manière rigoureuse ?

La complexité de ces questions découle pour bonne part de la capacité du système à franchir par effet tunnel des obstacles classiquement insurmontables. Le chemin de réaction le plus fidèle à la dynamique est hautement dépendant du chemin tunnel optimal et de la prévalence de l'effet tunnel sur le mécanisme de franchissement classique. La référence[255] procure une vue d'ensemble de plusieurs prescriptions ayant déjà émergé. Nous nous bornons ici à traiter la question 2, et ce dans l'approche indépendante du temps des trajectoires quantiques.

Considérons le chemin de réaction choisi, et le profil de potentiel le long de ce chemin déterminé. Pour inclure une correction de la constante de vitesse de réaction incluant l'effet tunnel, il est usuellement fait recourt à une approximation semi-classique type

WKB[79], ou à l'ajustement du profil de potentiel le long du chemin par une forme analytique[38, 30].

L'usage de l'approximation WKB ne reproduit pas correctement tous les effets quantiques. Elle ne rend notamment pas compte des résonances causées par la présence d'états métastables, ni de la réflexion quantique pour des énergies supérieures à la hauteur de la barrière. Quand à l'ajustement à un profil de potentiel admettant une solution analytique pour la probabilité de transmission, c'est une méthode peu fiable[38] et ce particulièrement dans le régime "deep tunneling"[102]. De plus, le caractère curviligne de la coordonnée de réaction est le plus souvent ignoré. Pourtant, le changement de forme de l'opérateur énergie cinétique[85, 170] a un impact sur la réactivité[256]. Il permet d'incorporer une partie de l'influence des degrés de liberté traités adiabatiquement, de façon analogue à l'inclusion de l'énergie de point zéro dans le terme d'énergie potentielle.

Le coeur du travail exposé ici est l'extension du formalisme des trajectoires quantiques pour calculer de manière exacte la probabilité de transmission le long d'un chemin arbitraire. En considérant ici l'équation de Schrödinger le long du chemin, pour laquelle l'opérateur énergie cinétique peut se donner en fonction d'un élément de tenseur métrique, on obtient une généralisation de la formulation Hamiltonienne pour une masse dépendante de la position.

6.2.1 Dérivation des équations Hamiltoniennes

La formulation tensorielle de l'opérateur énergie cinétique en coordonnées curvilignes est rappelée dans l'Appendix B.

Dans le cas où seule la coordonnée de réaction χ est explicitement traitée dynamiquement, la configuration nucléaire étant contrainte à suivre le chemin de réaction $\mathbf{x}(\chi)$, l'opérateur énergie cinétique s'écrit

$$\begin{aligned} \hat{T} = & -\frac{\hbar^2}{2}G(\chi)\frac{d^2}{d\chi^2} + v(\chi) \\ & -\frac{\hbar^2}{2}\left[G(\chi)\frac{d}{d\chi}\left[\ln(\varrho(\chi))\right] + \frac{d}{d\chi}\left[G(\chi)\right]\right]\frac{d}{d\chi} \end{aligned} \quad (6.10)$$

avec le tenseur métrique réduit à un scalaire tel que

$$G^{-1}(\chi) = \left\{ \frac{d\mathbf{x}(\chi)}{d\chi} \right\}^T \frac{d\mathbf{x}(\chi)}{d\chi} \quad (6.11)$$

et le terme extrapotentiel $v(\chi)$:

$$\begin{aligned} v(\chi) = & \frac{\hbar^2}{4}\frac{d}{d\chi}\left[G(\chi)\frac{d\ln(J(\chi)/\varrho(\chi))}{d\chi}\right] \\ & -\frac{\hbar^2G(\chi)}{8}\left[\left(\frac{d\ln(\varrho(\chi))}{d\chi}\right)^2 - \left(\frac{d\ln(J(\chi))}{d\chi}\right)^2\right] \end{aligned} \quad (6.12)$$

et $J(\chi) = \sqrt{G(\chi)^{-1}}$.

Similairement à la dérivation des équations Bohmiennes dans le cas colinéaire, on obtient les équations de Mahdelung propres à ce Hamiltonien plus général en insérant la

forme polaire de la fonction d'onde $\psi(\chi) = R(\chi)e^{iS(\chi)/\hbar}$ dans l'équation de Schrödinger stationnaire. La partie réelle de l'équation de Schrödinger donne la nouvelle forme de l'énergie totale, où apparaît le facteur $G(\chi)$ en lieu et place de l'inverse de la masse et le terme extrapotentiel lié au choix de normalisation.

$$E = \frac{\hbar^2}{2}G(\chi) \left(\frac{dS(\chi)}{d\chi} \right)^2 + V(\chi) + v(\chi) + Q(\chi) \quad (6.13)$$

La forme du potentiel quantique est également modifiée, et on constate bien qu'il se réduit à sa forme usuelle si $G(\chi)$ est constant et $\varrho(\chi) = 1$.

$$Q(\chi) = -\frac{\hbar^2}{2}G(\chi) \left(\frac{1}{R(\chi)} \frac{d^2R(\chi)}{d\chi^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2R(\chi)} \frac{dR(\chi)}{d\chi} \left(\frac{G(\chi)}{\varrho(\chi)} \frac{d\varrho(\chi)}{d\chi} + \frac{dG(\chi)}{d\chi} \right) \quad (6.14)$$

La partie imaginaire de l'équation de Schrödinger donne la nouvelle équation de conservation de la densité de probabilité,

$$\frac{d}{d\chi} \left[\varrho(\chi) G(\chi) R^2(\chi) \frac{dS(\chi)}{d\chi} \right] = 0 \quad (6.15)$$

Il faut maintenant introduire les trajectoires par la relation constitutive entre la vitesse et le flot de probabilité. Nous allons la dériver à partir du cas multidimensionnel, dans lequel on peut associer à chaque trajectoire le Lagrangien suivant :

$$L(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}) = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{x}}^2 - V(\mathbf{x}) - Q_\psi(\mathbf{x}) \quad (6.16)$$

En effet, ses équations d'Euler-Lagrange donnent l'équation du mouvement (6.7).

Le fait de contraindre une trajectoire à suivre un chemin 1D paramétré par χ établit une bijection entre le temps et cette coordonnée. Par analogie au lien entre phase de la fonction d'onde et action associée au Lagrangien dans le cas colinéaire, on définit l'action contrainte comme l'intégrale du Lagrangien au cours du temps le long du chemin de réaction.

$$S(\chi) = \int_{t(\chi_0)}^{t(\chi)} L(\mathbf{x}(\tau), \dot{\mathbf{x}}(\tau)) d\tau \quad (6.17)$$

Les équations d'Euler-Lagrange nous permettent d'exprimer

$$\frac{\partial S(\chi)}{\partial x_i} = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = \dot{x}_i(\chi) \quad (6.18)$$

d'où l'on tire le lien entre la phase et la vitesse le long de la trajectoire contrainte par dérivation en chaîne :

$$\frac{dS(\chi)}{d\chi} = \sum_i \dot{x}_i(\chi) \frac{dx_i(\chi)}{d\chi} = \dot{\chi} \left\{ \frac{d\mathbf{x}(\chi)}{d\chi} \right\}^T \frac{d\mathbf{x}(\chi)}{d\chi} \quad (6.19)$$

La relation fait intervenir l'élément métrique le long du chemin, si bien qu'on peut réécrire l'équation ci-dessus d'une manière à donner à nouveau à l'inverse de l'élément métrique le rôle d'une masse effective dépendante de la position χ ,

$$\frac{dS(\chi)}{d\chi} = \frac{\dot{\chi}}{G(\chi)} \quad (6.20)$$

Nous pouvons maintenant insérer cette expression dans l'équation de continuité (6.15) pour obtenir une expression de la densité de probabilité le long du chemin en fonction de ϱ et $\dot{\chi}$:

$$R^2(\chi) = \frac{J}{\varrho(\chi)\dot{\chi}} \quad (6.21)$$

où J est le courant de probabilité le long du chemin, constant dans notre formalisme stationnaire. Nous sommes maintenant en mesure de retirer toute dépendance explicite à la fonction d'onde de la partie réelle de l'équation de Schrödinger, et nous allons également introduire des dérivées temporelles en lieu et place des dérivées par rapport à χ en tirant profit de la bijection entre les deux,

$$\frac{d}{d\chi} = \frac{1}{\dot{\chi}} \frac{d}{dt} \quad (6.22)$$

Il vient :

$$\begin{aligned} E = & \frac{1}{2} \frac{\dot{\chi}^2}{G(\chi)} - \frac{\hbar^2}{4} \frac{d}{dt} \left[\frac{\varrho(\chi)G(\chi)}{\dot{\chi}} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\varrho(\chi)\dot{\chi}} \right) \right] \\ & + \frac{\hbar^2 G(\chi)}{8} \left[\frac{1}{\varrho^2(\chi)} \left(\frac{d\varrho(\chi)}{d\chi} \right)^2 + \frac{\ddot{\chi}^2}{\dot{\chi}^4} + \frac{2}{\varrho(\chi)} \frac{\ddot{\chi}}{\dot{\chi}^2} \frac{d\varrho(\chi)}{d\chi} \right] \\ & + V(\chi) + v(\chi) \end{aligned} \quad (6.23)$$

Dans cette nouvelle équation pour l'énergie totale, on peut séparer la contribution de l'énergie cinétique classique (le premier terme) de la contribution d'un potentiel effectif purement statique, somme de $V(\chi)$ et du terme extrapotentiel $v(\chi)$, et la forme plus générale du potentiel quantique $Q(\chi, \dot{\chi}, \ddot{\chi}, \ddot{\chi})$. Cela nous amène à construire le lagrangien \tilde{L}_c associé à la trajectoire quantique contrainte comme la différence du terme cinétique et des trois potentiels,

$$\begin{aligned} \tilde{L}_c(\chi, \dot{\chi}, \ddot{\chi}, \ddot{\chi}) = & \frac{1}{2} \frac{\dot{\chi}^2}{G(\chi)} - V(\chi) - v(\chi) + \frac{\hbar^2}{4} \frac{d}{dt} \left[\frac{\varrho(\chi)G(\chi)}{\dot{\chi}} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\varrho(\chi)\dot{\chi}} \right) \right] \\ & - \frac{\hbar^2 G(\chi)}{8} \left[\frac{\ddot{\chi}^2}{\dot{\chi}^4} + \left(\frac{d \ln(\varrho(\chi))}{d\chi} \right)^2 + 2 \frac{\ddot{\chi}}{\dot{\chi}^2} \frac{d \ln(\varrho(\chi))}{d\chi} \right] \end{aligned} \quad (6.24)$$

dont les équations d'Euler-Lagrange associées seront les mêmes que celles obtenues en différentiant l'équation (6.23) par rapport à χ . Nous ne voulons pas nous en tenir à cette équation du mouvement, équation différentielle ordinaire d'ordre 4, mais cherchons à obtenir la forme Hamiltonienne associée, avec 4 équations du premier ordre couplées, analogue au cas rectiligne. Dans ce but, connaître le lagrangien est suffisant pour appliquer la procédure d'Ostrogradski. Comme précédemment, l'apparition d'une dérivée totale par rapport au temps d'une fonction des variables canoniques, qui peut être absorbée dans le choix de jauge qu'il nous est possible de faire, permet de diminuer l'ordre du Lagrangien :

$$L_c(\chi, \dot{\chi}, \ddot{\chi}) = \frac{1}{2} \frac{\dot{\chi}^2}{G(\chi)} - V(\chi) - v(\chi) - \frac{\hbar^2 G(\chi)}{8} \left[\frac{\ddot{\chi}^2}{\dot{\chi}^4} + \left(\frac{d \ln(\varrho(\chi))}{d\chi} \right)^2 + 2 \frac{\ddot{\chi}}{\dot{\chi}^2} \frac{d \ln(\varrho(\chi))}{d\chi} \right] \quad (6.25)$$

Suivant Ostrogradski, nous définissons les moments p' et p , conjugués de $\dot{\chi}$ and χ , respectivement :

$$p' = \frac{\partial L_c}{\partial \ddot{\chi}} ; \quad p = \frac{\partial L_c}{\partial \dot{\chi}} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L_c}{\partial \ddot{\chi}} \right) \quad (6.26)$$

ainsi que l'Hamiltonien associé

$$H(\chi, \dot{\chi}, p, p') = p\dot{\chi} + p'\ddot{\chi}(\chi, \dot{\chi}, p') - L_c(\chi, \dot{\chi}, p') \quad (6.27)$$

On obtient pour les moments conjugués les expressions suivantes :

$$p' = -\frac{\hbar^2 G(\chi)}{4} \left[\frac{\ddot{\chi}}{\dot{\chi}^4} + \frac{1}{\dot{\chi}^2} \frac{d \ln(\varrho(\chi))}{d\chi} \right] \quad (6.28)$$

$$p = \frac{\dot{\chi}}{G(\chi)} + \frac{\hbar^2 dG(\chi)}{4 d\chi} \left(\frac{\ddot{\chi}}{\dot{\chi}^3} + \frac{1}{\dot{\chi}} \frac{d \ln(\varrho(\chi))}{d\chi} \right) + \frac{\hbar^2 G(\chi)}{4} \left[\frac{\ddot{\chi}}{\dot{\chi}^4} - 2 \frac{\ddot{\chi}^2}{\dot{\chi}^5} + \frac{1}{\dot{\chi}} \frac{d^2 \ln(\varrho(\chi))}{d\chi^2} \right] \quad (6.29)$$

et H devient :

$$H(\chi, \dot{\chi}, p, p') = \frac{\dot{\chi}(2p - \dot{\chi}/G(\chi))}{2} - \frac{2p'^2 \dot{\chi}^4}{\hbar^2 G(\chi)} - p' \dot{\chi}^2 \frac{d \ln(\varrho(\chi))}{d\chi} + V(\chi) + v(\chi) \quad (6.30)$$

Il est préférable de procéder au changement de variables $r = -p'$ and $s = \dot{\chi}$ pour obtenir des équations Hamiltoniennes plus proches de la forme habituelle.

$$H(\chi, s, p, r) = \frac{s(2p - s/G(\chi))}{2} - \frac{2r^2 s^4}{\hbar^2 G(\chi)} + r s^2 \frac{d \ln(\varrho(\chi))}{d\chi} + V(\chi) + v(\chi) \quad (6.31)$$

Les nouvelles équations Hamiltoniennes prennent la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial \chi} = -\frac{dV(\chi)}{d\chi} - \frac{1}{G^2(\chi)} \frac{dG(\chi)}{d\chi} \left[\frac{s^2}{2} + \frac{2r^2 s^4}{\hbar^2} \right] - r s^2 \frac{d^2 \ln(\varrho(\chi))}{d\chi^2} - \frac{dv(\chi)}{d\chi} \\ \dot{\chi} = \frac{\partial H}{\partial p} = s \end{array} \right. \quad (6.32)$$

Similairement au cas rectiligne, p est le moment de Noether associé à la symétrie de translation par rapport à χ .

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{r} = \frac{\partial H}{\partial s} = p - \frac{s}{G(\chi)} - \frac{8r^2 s^3}{\hbar^2 G(\chi)} + 2rs \frac{d \ln(\varrho(\chi))}{d\chi} \\ \dot{s} = -\frac{\partial H}{\partial r} = \frac{4rs^4}{\hbar^2 G(\chi)} - s^2 \frac{d \ln(\varrho(\chi))}{d\chi} \end{array} \right. \quad (6.33)$$

Dans la jauge de Wilson, ($\varrho(\chi) = 1$) le signe de r donnera toujours le signe de l'accélération. La limite classique de H est retrouvée pour $r \rightarrow 0$ et $s/G(\chi) = p$ avec $G(\chi)$ constant. De plus, le lien entre la probabilité de transmission et la valeur asymptotique de p est toujours valide, la condition $V(\chi)$ constant étant complétée par la condition $G(\chi)$ constant.

Nous connaissons donc les équations du mouvement généralisées pour une coordonnée curviligne χ . Pour pouvoir propager une trajectoire quantique, en plus de la connaissance de $V(\chi)$ et $\frac{dV}{d\chi}$, il est nécessaire de connaître $G(\chi)$ et ses deux premières dérivées, ainsi que ρ , J et leur trois premières dérivées.

6.2.2 Application à des processus modèles

À titre de première application numérique, nous considérons deux systèmes modèles utilisés précédemment dans la littérature[257]. La jauge de Wilson ($\varrho(\chi) = 0$) est employée. La forme du potentiel extérieur est celle d'une barrière d'Eckart

$$V(x) = V_0 \operatorname{sech}^2(\alpha\chi) \quad (6.34)$$

où $V_0 = 0.425$ eV et $\alpha = 1$ a.u.. L'élément métrique $G(\chi)$ a pour forme fonctionnelle :

$$G(\chi) = \frac{1}{\mu_0(1 + b \times e^{-2\chi^2})} \quad (6.35)$$

avec $\mu_0 = 1060$ a.u. la masse asymptotique. Trois valeurs sont considérées pour le paramètre b : $b = 0$ correspond à une masse effective constante, $b = -0.5$ assure une diminution de moitié de la masse effective au coeur de la région d'interaction, et $b = 0.5$ à une augmentation de moitié. Les profils des masses effectives en fonction de χ sont comparés sur la figure 6.1.

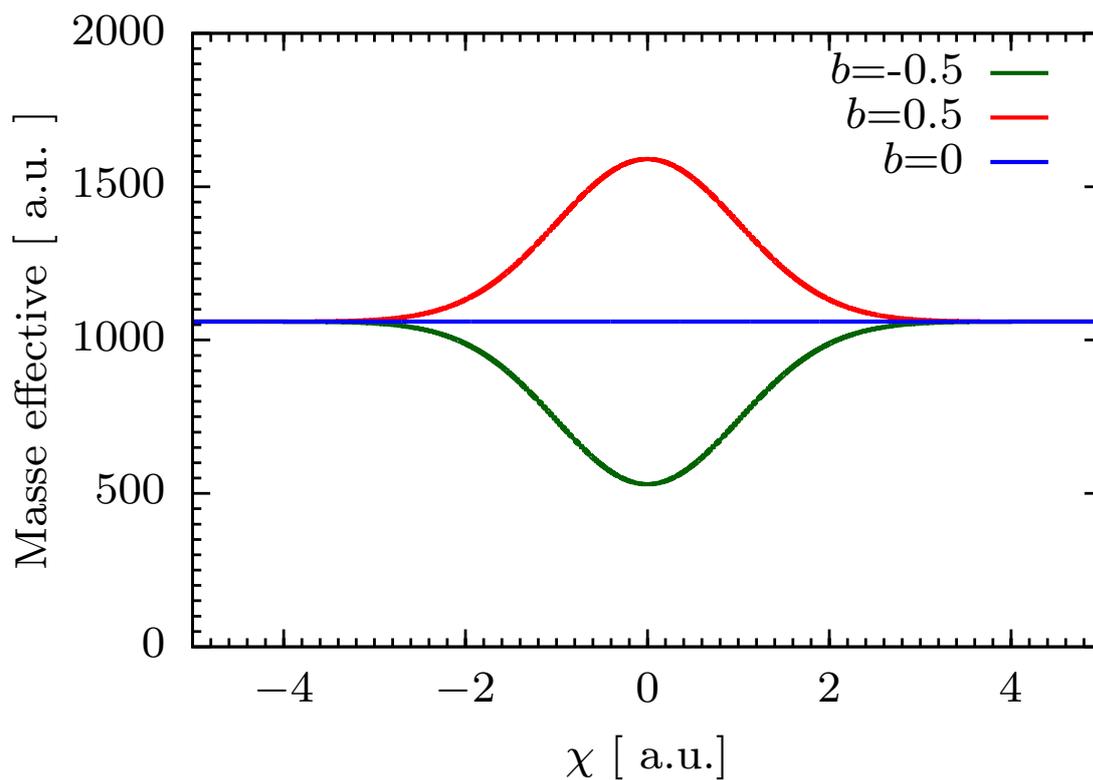


FIGURE 6.1 – Profils de masse effective en fonction de la coordonnée de réaction.

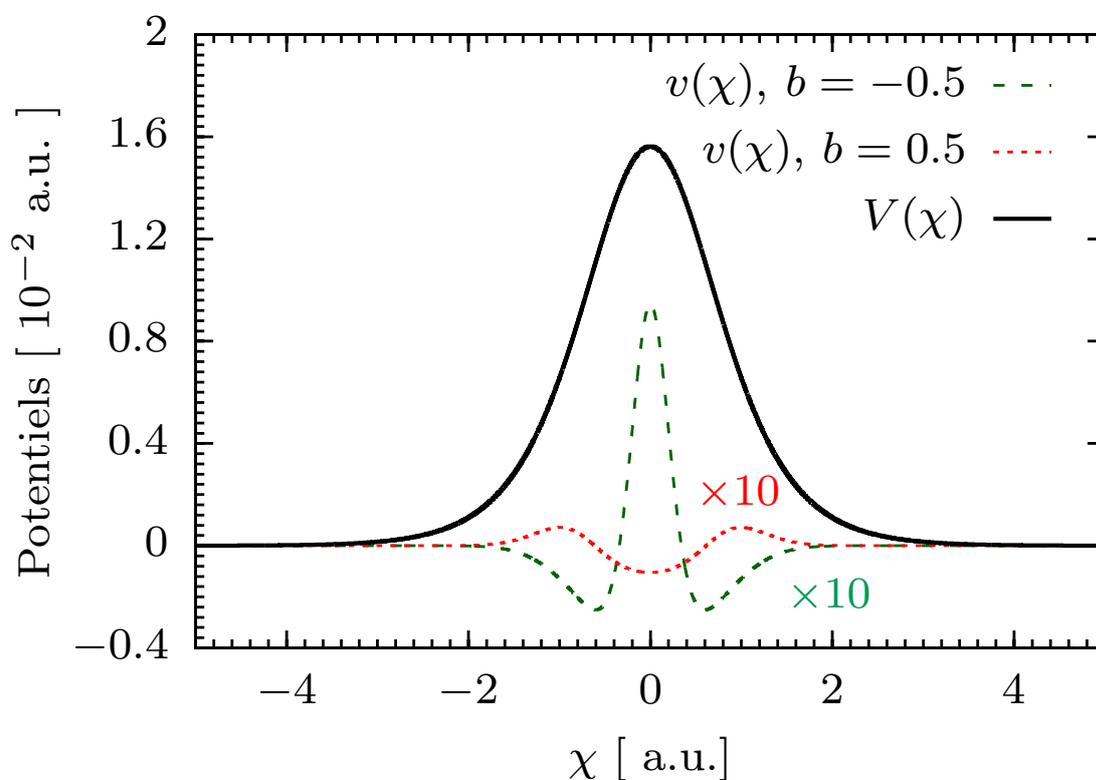


FIGURE 6.2 – Profils du potentiel extérieur et des termes extrapotentiels en fonction de la coordonnée de réaction. Notez que les potentiels extérieurs sont représentés avec 10 fois leur valeur originale pour faciliter la visualisation vis-à-vis du potentiel extérieur.

Dans la jauge de Wilson, le terme extrapotentiel $v(\chi)$ est explicitement présent dans l'Hamiltonien des trajectoires. Étant purement statique, sa forme ne change pas selon les conditions initiales de la trajectoire quantique et peut être comparé au potentiel extérieur $V(\chi)$. Cette comparaison est faite sur la figure 6.2. Notez que les termes extrapotentiels sont de magnitude nettement inférieure à $V(\chi)$, et sont représentés avec dix fois leur vraie valeur pour faciliter la comparaison. Au vu de cet important écart, leur impact dans la dynamique est assez faible.

Pour calculer la probabilité de transmission, les trajectoires quantiques sont propagées de $\chi_r = 5$ a.u. à $\chi_l = -5$ a.u. par le biais de l'intégrateur BS avec une tolérance d'erreur ODE de $\epsilon_0 = 10^{-6}$. La méthode ABC-DVR a également été utilisée pour reproduire les résultats, via le code ElVibRot[170], et valider l'implémentation numérique de l'approche des trajectoires pour une masse dépendante de la position.

Le calcul ABC-DVR utilise la base de fonctions particule dans une boîte (PIB) dont on rappelle la définition :

$$b_k(\chi) = \sqrt{\frac{2}{h}} \sin \left(k\pi \left[\frac{\chi}{X} + \frac{1}{2} \right] \right)$$

Le domaine spatial couvert est $[-h; h]$ avec $h = 9$ a₀. Un total de 500 fonctions de base/points de grilles sont générés uniformément. Le potentiel absorbant de Manolopoulos est utilisé, et l'on en rappelle également l'expression :

$$\epsilon_{r,p}(\chi) = E_{min} \left(\frac{4}{(\Lambda_{r,p}(\chi) + c)^2} + \frac{4}{(\Lambda_{r,p}(\chi) - c)^2} - \frac{8}{c^2} \right)$$

$$\Lambda_p(\chi) = \begin{cases} \frac{\chi - \chi_p}{W_p}, & \chi > \chi_p \\ 0, & \chi < \chi_p \end{cases} \quad \Lambda_r(\chi) = \begin{cases} -\frac{\chi - \chi_r}{W_r}, & \chi < \chi_r \\ 0, & \chi > \chi_r \end{cases}$$

$$W_{r,p} = \frac{2\pi}{\sqrt{2\mu_0(E_{min} - V_{r,p})}} \quad c = 2.62206$$

avec $\chi_{r,p} = \pm 5$ a.u., $V_{r,p} = 0$ a.u., $E_{min} = 0.008$ a.u., et μ_0 la masse asymptotique donnée plus haut.

L'opérateur énergie cinétique est généré comme

$$\hat{T}(\chi) = -\frac{\hbar^2}{2} G(\chi) \frac{d^2}{d\chi^2} - \frac{\hbar^2}{2} \frac{dG(\chi)}{d\chi} \frac{d}{d\chi} + v(\chi) \quad (6.36)$$

Les résultats sont comparés sur la figure 6.3, les courbes pleines étant les résultats TIQT tandis que les points sont les résultats ABC-DVR. L'accord est excellent, ce qui constitue une validation de la dérivation théorique et de la viabilité de la méthode numérique.

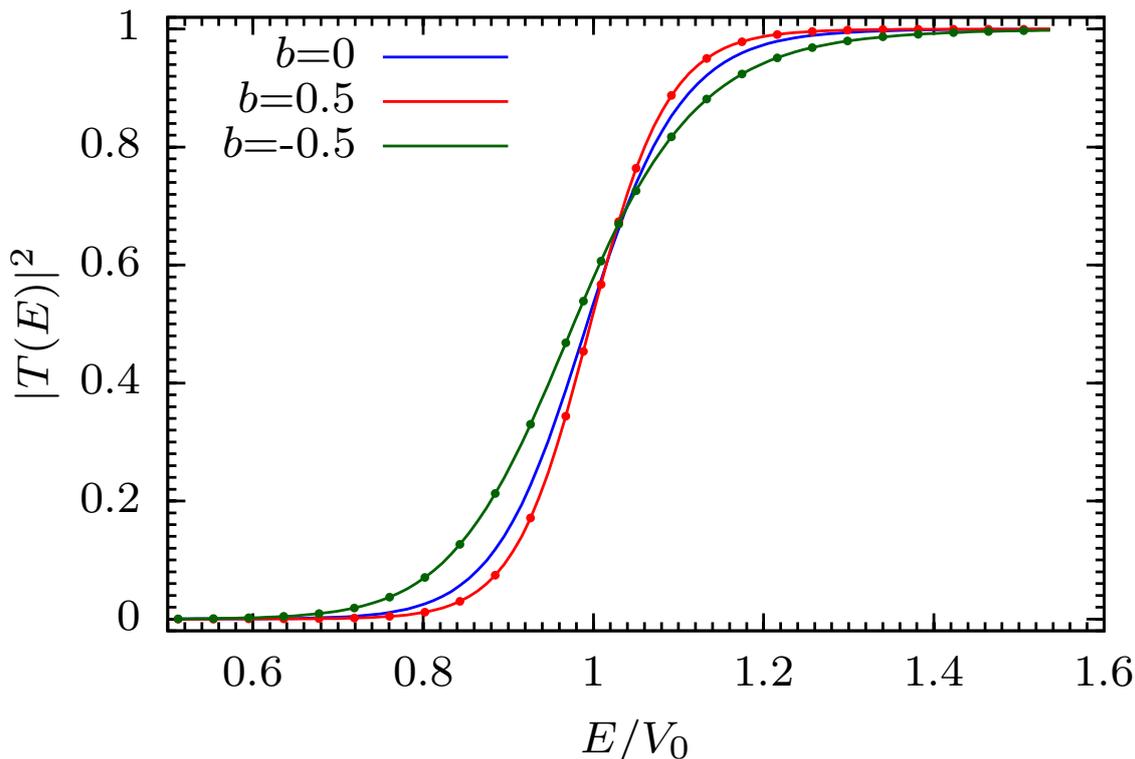


FIGURE 6.3 – Probabilité de transmission à travers la barrière d’Eckart pour les trois profils de masse. Les courbes continues sont les résultats obtenus par propagation de trajectoires, les points sont ceux obtenus par l’approche ABC-DVR.

Comparé à la forme sigmoïde analytique du cas à masse constante, on observe un élargissement de la sigmoïde quand pour b négatif, alors qu’avec b positif la sigmoïde se rapproche d’une fonction de Heaviside. Les résultats s’interprètent clairement par raisonnement sur la masse effective. Quand celle-ci augmente dans la région d’interaction, on s’attend à un comportement plus classique du système, et donc une diminution de l’effet tunnel comme de la réflexion quantique. Symétriquement, une diminution de la masse effective tend à magnifier l’effet tunnel et la réflexion.

Les effets de courbure du chemin peuvent être explorés d’une manière plus précise par le biais de la formulation locale que les trajectoires offrent. On raisonnera sur l’évolution des variables couplées de l’Hamiltonien à travers les équations (6.32,6.33), en particulier le moment de Noether p . L’évolution spatiale de p est approximativement donnée par

$$\frac{\partial p}{\partial \chi} = \frac{\dot{p}}{s} \approx \mathcal{V} + \mathcal{G}$$

$$\mathcal{V} = -\frac{1}{s} \frac{d}{d\chi} \left\{ V(\chi) + v(\chi) \right\} \quad (6.37)$$

$$\mathcal{G} = -\frac{1}{G^2(\chi)} \frac{dG(\chi)}{d\chi} \left[\frac{s^2}{2} + \frac{2r^2 s^4}{\hbar^2} \right]$$

où l’on distingue les contributions dérivées du potentiel extérieur et celles impliquant le

tenseur métrique. Les natures statique et dynamique des deux contributions entraînent une dépendance à la vitesse de la trajectoire diamétralement opposée. La contribution du potentiel extérieur est d'autant plus importante que la trajectoire reste longtemps dans une région où son gradient est grand. Au contraire, la contribution de la métrique est plus grande quand la vitesse et l'accélération sont élevées.

Cet état de fait est illustré sur la figure 6.4 où le panneau du haut compare en fonction de χ le potentiel total (mis à l'échelle) avec le moment de Noether et le produit de la vitesse par la masse asymptotique. Le panneau du bas compare les contributions statique et dynamique de l'évolution spatiale de p . Dans la région incidente, les pics de la vitesse induits par les interférences correspondent à des minimas de la contribution des potentiels statiques, et des maximas de contribution dynamiques issues de la métrique. Aux alentours du sommet de la barrière de potentiel et du côté transmis de manière générale, la vitesse est nettement plus faible ce qui favorise la contribution du potentiel statique. Pour comparer l'effet des différentes masses effectives, on considère deux énergies de part et d'autre du point de croisement des courbes de probabilité de transmission, point où l'effet des masses effectives variables sur la capacité du système à franchir la barrière semble s'inverser. Sur la figure 6.5, l'évolution de p pour les 3 profils de masse sont comparés, les panneaux de gauche et droite correspondant aux énergies inférieure et supérieure à V_0 respectivement.

On peut noter que l'évolution de p de $\chi = -0.5$ à 4 a.u. est qualitativement semblable pour ces deux énergies. Une masse diminuant dans la région d'interaction conduit à une valeur de p en $\chi = -0.5$ a.u. dans les deux cas. Cependant, à l'énergie supérieure à la hauteur de la barrière, les courbes de p se croisent aux alentours de $\chi = -1$ a.u., là où un pic de vitesse magnifie la contribution du terme dynamique à la variation du moment de Noether. Les contributions dynamiques étant de signe opposé selon si la masse effective est augmentée ou diminuée, la traversée tunnel est favorisée pour $b = -0.5$. L'effet est bien sûr visible sur les deux panneaux, mais il est attendu qu'avec l'augmentation de l'énergie au delà de V_0 la trajectoire sera en mesure de maintenir une vitesse globalement plus élevée dans l'ensemble de la région d'interaction, ce qui favorise la contribution dynamique aux dépens de celle issue des potentiels statiques.

$$E = 1.527 \times 10^{-2} \text{ a.u.}$$

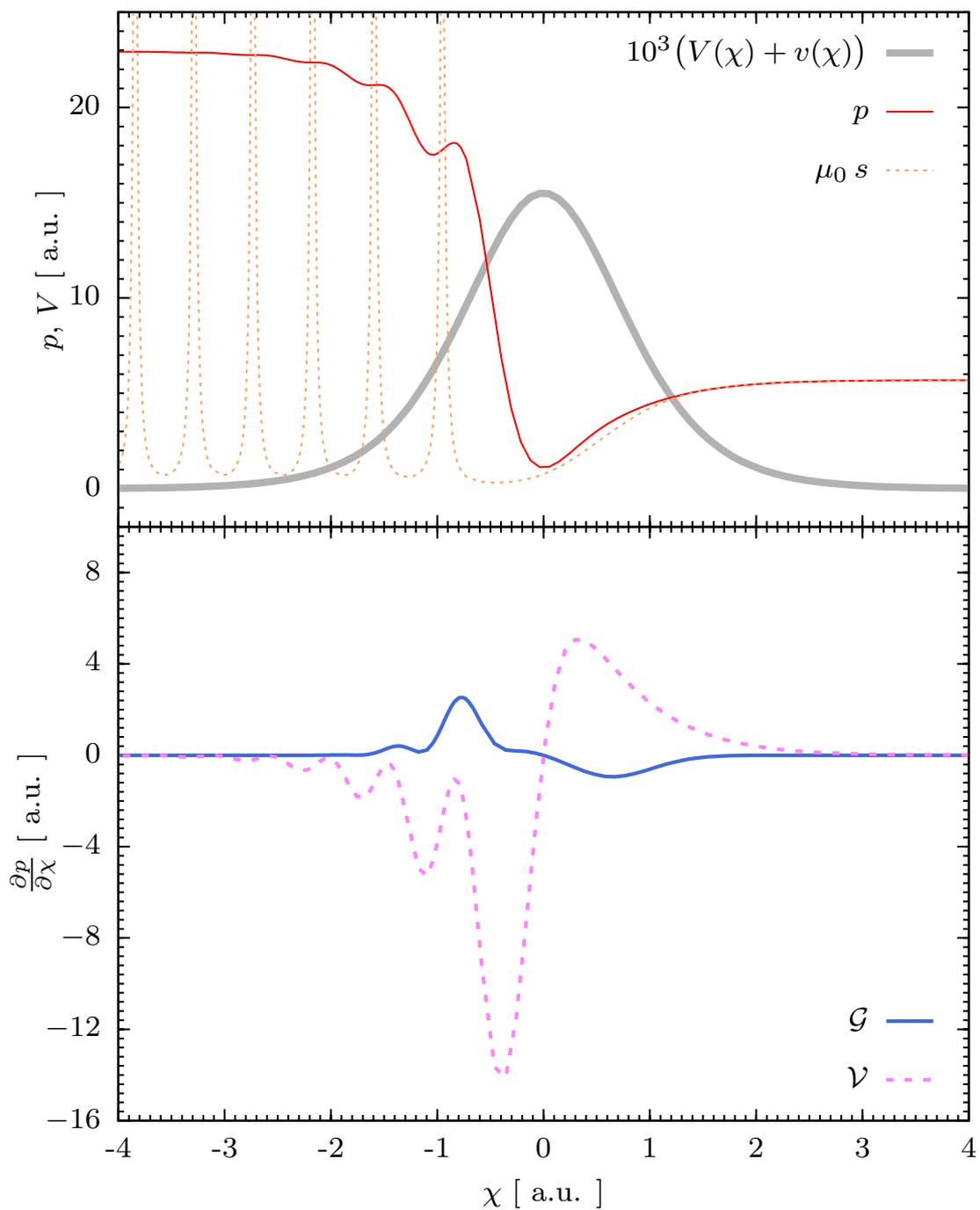


FIGURE 6.4 – Vue d’ensemble de la dynamique de la trajectoire quantique d’énergie $E = 0.01527$ a.u. avec une masse effective augmentant dans la région d’interaction ($b = 0.5$). Le panneau du haut compare le potentiel total, le moment de Noether et le produit de la vitesse par la masse asymptotique. Le panneau du bas compare les deux contributions statique et dynamique de la variation spatiale du moment de Noether.

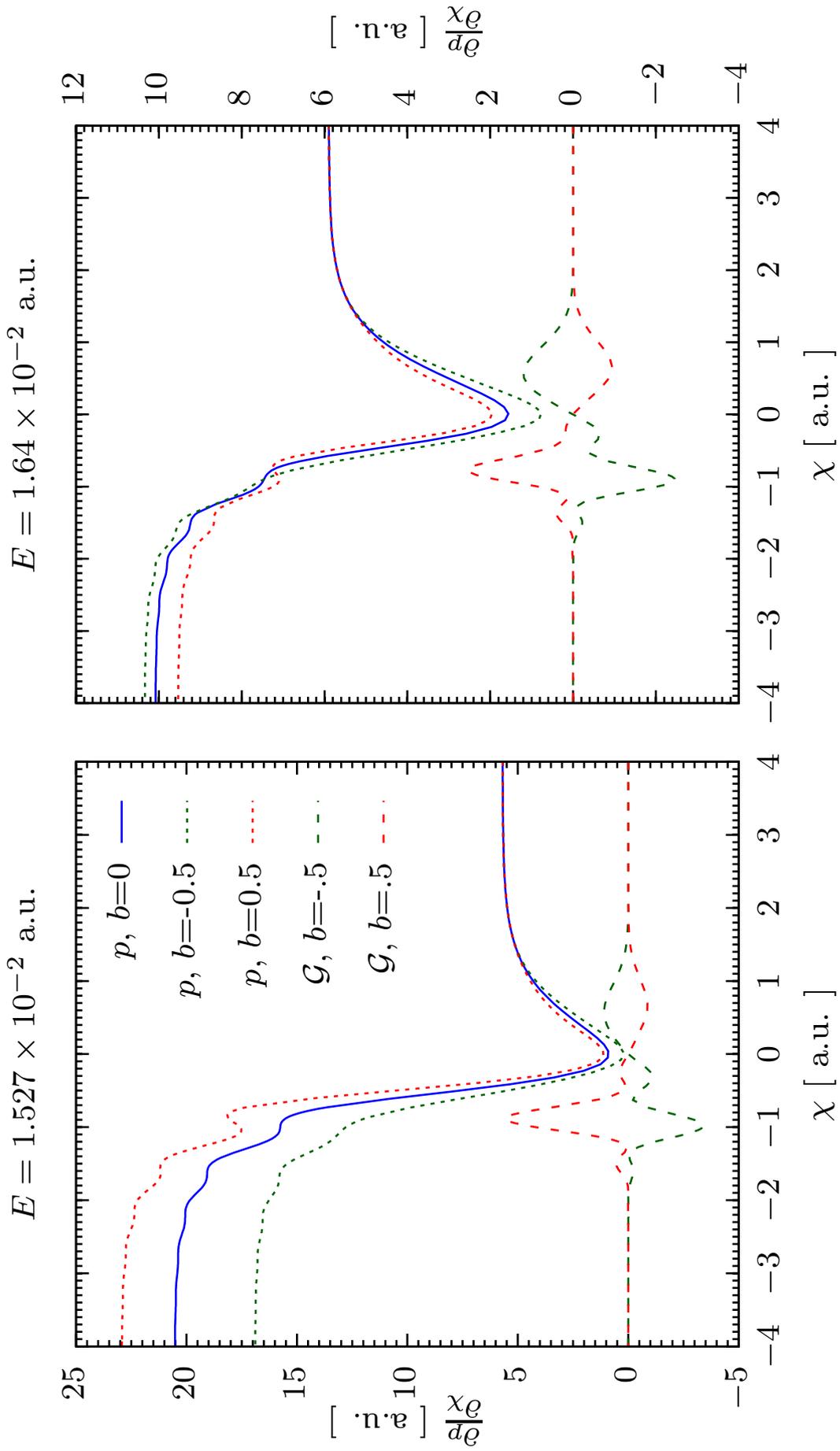


FIGURE 6.5 – Évolution de p pour tous les profils de masse à des énergies précédant et suivant le croisement des courbes de $|T(E)|^2$. Sa variation spatiale due aux effets cinétiques de courbure est également représentée.

6.3 Méthode des trajectoires hybrides quantique-classique

Parlant, Ou, Park & Poirier^[90] ont introduit une approche mixte quantique-classique dérivée de l'approche TIQT pour traiter les systèmes multidimensionnels, et ce en dimensionnalité complète. Tentant d'exploiter la grande précision de l'approche TIQT 1D tout en gardant une complexité numérique aussi proche que possible d'une propagation de trajectoires classiques, elle consiste à propager un ensemble de trajectoires indépendantes dont le mouvement le long de la coordonnée de réaction obéit aux équations Hamiltoniennes TIQT 1D, tandis que le mouvement le long des autres coordonnées reste purement classique. Ce schéma hybride est complété par une méthode d'échantillonnage spécifique. Dans le reste de cette section, les équations du mouvement sous forme Hamiltonienne sont introduites. Ensuite, l'échantillonnage des conditions initiales pour les trajectoires est détaillé. Dans le cadre de cette thèse, une approximation adiabatique locale a été développée pour accélérer la propagation des trajectoires hybrides dans le régime deep tunneling. Elle sera exposé en troisième sous-section. Enfin, la procédure sera appliquée à des systèmes modèles de taille croissante pour illustrer les performances de l'approche.

6.3.1 Hamiltonien hybride modèle

Pour un système à $n + 1$ degrés de liberté, avec n le nombre de modes de bain orthogonaux à la coordonnée de réaction, l'Hamiltonien des trajectoires hybrides comporte $n + 2$ degrés de liberté. On pose sa forme *ad hoc* :

$$H(x, p, r, s, \mathbf{y}, \mathbf{p}_y) = \frac{s(2p - s)}{2m} - \frac{2r^2 s^4}{\hbar^2 m} + \frac{\mathbf{p}_y^2}{2m} + V(x, \mathbf{y}) \quad (6.38)$$

et les équations du mouvement associées sont

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{s}{m} \\ \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -\frac{\partial V}{\partial x} \\ \dot{r} = \frac{\partial H}{\partial s} = \frac{(p - s)}{m} - \frac{8r^2 s^3}{\hbar^2 m} \\ \dot{s} = -\frac{\partial H}{\partial r} = \frac{4rs^4}{\hbar^2 m} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \dot{y}_i = \frac{\partial H}{\partial p_{y_i}} = \frac{p_{y_i}}{m} \\ \dot{p}_{y_i} = -\frac{\partial H}{\partial y_i} = -\frac{\partial V}{\partial y_i} \end{array} \right. \quad (6.39)$$

Le Lagrangien sous-jacent à cette forme Hamiltonienne est :

$$L = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}m\dot{\mathbf{y}}^2 - V(x, \mathbf{y}) - \frac{\hbar^2}{8m} \frac{\ddot{x}^2}{\dot{x}^4} \quad (6.40)$$

Les constantes du mouvement dans le formalisme TIQT 1D sont préservées par l'approximation, c'est-à-dire l'énergie totale E égale à tout temps à l'Hamiltonien, et le moment de Noether p dans toute région où le potentiel extérieur est indépendant de x . C'est notamment le cas aux asymptotes pour les réactions directes où elles correspondent à de grandes distances entre les fragments qui les empêchent de s'influencer. On a alors

deux autres constantes du mouvement dans cette limite, l'énergie dans la coordonnée de réaction

$$E_{L,R}^x = \frac{\hbar^2 k_{L,R}^2}{2m} = \frac{s(2p-s)}{2m} - \frac{2r^2 s^4}{\hbar^2 m} \quad (6.41)$$

et l'énergie dans l'ensemble des modes de bain

$$E_{L,R}^y = \frac{\mathbf{p}_y^2}{2m} + V_{L,R}(\mathbf{y}) \quad (6.42)$$

. Cette séparabilité aux asymptotes sera exploitée pour initialiser les trajectoires (voir sous-section suivante). De plus, la méthode de calcul de la probabilité de transmission pour une trajectoire quantique utilisée dans le cas 1D s'applique toujours du temps qu'on vérifie bien cette séparabilité du potentiel dans l'asymptote finale. Comme les trajectoires donnent individuellement une mesure de la réflexion et de la transmission, et ne sont pas simplement réfléchies ou transmises, il faut beaucoup moins de trajectoires quantiques pour obtenir un résultat convergé que de trajectoires classiques dans une simulation CTS. De plus, le fait que la propagation de chaque trajectoire est indépendante (ce qui constitue bien entendu une approximation) rend la procédure très simple à paralléliser (cas "embarrassingly parallel").

Obtenir la CRP et d'autres quantités d'intérêt caractérisant la diffusion à partir d'une moyenne statistique sur l'ensemble des trajectoires hybrides nécessite que le volume d'espace des phases soit conservé lors de la dynamique. Cela revient à montrer que leur dynamique obéit à un analogue du théorème de Liouville, comme il a été démontré[258]. Nous redonnons la démonstration ci-dessous.

Considérons, sans perte de généralité, le cas où il y a un seul mode de bain y . Le volume d'espace des phases \mathcal{V} à un temps quelconque peut s'écrire :

$$\mathcal{V} = \int dx dp dr ds dy dp_y \quad (6.43)$$

Pour étudier sa variation au cours de la dynamique, on commence par l'exprimer en fonction du volume initial, choisit comme celui correspondant à la configuration des produits de la réaction, que l'on distingue via l'indice 0.

$$\mathcal{V} = \int \det|\underline{\mathbf{J}}| dx_0 ds_0 dy_0 dp_0 dp_{y_0} = \int \det|\underline{\mathbf{J}}| d^6 \mathbf{q}_0 \quad (6.44)$$

On a fait apparaître le déterminant de la matrice de Jacobi pour la transformation de l'espace des phases initial \mathbf{q}_0 vers l'espace des phases à un temps quelconque \mathbf{q} .

$$J_j^i = \frac{\partial q^i}{\partial q_0^j} \quad (6.45)$$

$$\mathbf{q} = \{x, p, r, s, y, p_y\}$$

Par convention, q^j désigne la $j^{\text{ième}}$ composante de \mathbf{q} . La variation temporelle du volume d'espace des phases est :

$$\frac{d\mathcal{V}}{dt} = \sum_{n=1}^6 \int \det|\underline{\mathbf{J}}_n| d^6 \mathbf{q}_0 \quad (6.46)$$

$$(\underline{\mathbf{J}}_n)_j^i = \frac{\partial q_n^i}{\partial q_0^j}$$

où q_n^i est la $i^{\text{ième}}$ coordonnée du vecteur \mathbf{q}_n , obtenu en dérivant la $n^{\text{ième}}$ coordonnée de \mathbf{q} par rapport au temps,

$$\mathbf{q}_n = \{\dots q^{n-1}, \dot{q}^n, q^{n+1} \dots\} \quad (6.47)$$

L'expression peut être considérablement simplifiée en réexprimant l'intégrale dans \mathbf{q} plutôt que \mathbf{q}_0 :

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{V}}{dt} &= \sum_{n=1}^6 \int \det|\underline{\mathbf{A}}_n| d^6 \mathbf{q} \\ (\underline{\mathbf{A}}_n)_j^i &= \frac{\partial q_n^i}{\partial q^j} \end{aligned} \quad (6.48)$$

En effet, les matrices \mathbf{A}_n sont presque des matrices identité, à l'exception de la $n^{\text{ième}}$ ligne contenant les dérivées de \dot{q}^n par rapport à l'ensemble des variable du vecteur \mathbf{q} . Le déterminant d'une telle matrice se réduit au $n^{\text{ième}}$ élément de la diagonale, c'est-à-dire

$$\det|\underline{\mathbf{A}}_n| = \frac{\partial \dot{q}^n}{\partial q^n} \quad (6.49)$$

La variation du volume d'espace des phases devient

$$\frac{d\mathcal{V}}{dt} = \int \left[\frac{\partial \dot{x}}{\partial x} + \frac{\partial \dot{p}}{\partial p} + \frac{\partial \dot{r}}{\partial r} + \frac{\partial \dot{s}}{\partial s} + \frac{\partial \dot{y}}{\partial y} + \frac{\partial \dot{p}_y}{\partial p_y} \right] d^6 \mathbf{q} \quad (6.50)$$

On peut montrer que la forme Hamiltonienne des équations du mouvement implique que la quantité entre crochets s'annule. L'insertion des équations Hamiltoniennes pour les dérivées temporelles de x , p , r , s , y et p_y donne :

$$\frac{d\mathcal{V}}{dt} = \int \left[\frac{\partial^2 H}{\partial x \partial p} - \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial x} + \frac{\partial^2 H}{\partial r \partial s} - \frac{\partial^2 H}{\partial s \partial r} + \frac{\partial^2 H}{\partial y \partial p_y} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_y \partial y} \right] d^6 \mathbf{q} = 0 \quad (6.51)$$

ce qui prouve la conservation du volume d'espace des phases. Le théorème de Liouville est donc satisfait, et il est valide d'extraire des observables par moyenne statistique sur un ensemble de trajectoires.

6.3.2 Échantillonnage des conditions initiales

On considère que le système n'est soumis à aucune influence extérieure, et satisfait à tout instant les conditions d'équilibre statistique impliquant que des trajectoires échantillonnées uniformément portent le même poids statistique. L'échantillonnage des conditions initiales (au sens numérique) est fait dans l'asymptote des produits, à la valeur $x_0 = x_R$ pour la coordonnée de réaction, où l'on suppose la séparabilité de l'Hamiltonien en une partie liée aux modes de bains d'énergie conservée E_0^y et une autre liée à la coordonnée de réaction avec pour énergie E_0^x .

De plus, les états de diffusion sont incidents du côté de réactifs, ce qui fixe $r_0 = 0$ et $s_0 = p_0 > 0$ lors de l'échantillonnage dans l'asymptote des produits. Il est nécessaire d'échantillonner les valeurs de $s_0 = p_0$, \mathbf{y}_0 et \mathbf{p}_{y_0} . Nous allons rappeler le principe de l'échantillonnage micro-canonique classique, et ainsi que deux méthodes d'échantillonnage semi-classique qui seront utilisées dans le cadre de cette thèse : l'échantillonnage en espace des phases quasi-classique, et l'échantillonnage WKB.

6.3.2.1 Échantillonnage microcanonique classique

La méthode d'échantillonnage microcanonique standard consiste à explorer les valeurs de ces variables telles que l'énergie totale E est égale à une valeur donnée. Il est alors suffisant d'échantillonner l'espace des phases des modes de bain, la valeur de $s_0 = p_0$ étant alors contrainte par la condition sur E . Comme les modes de bain sont associés à des mouvements liés, il est très commode d'utiliser une représentation action-angle pour (y_0, p_{y_0}) .

L'action pour un mode de bain (y, p_y) dans l'asymptote des produits est l'intégrale du moment associé sur une période complète du mouvement

$$S_0 = \oint p_{y_0} dy_0 = \oint \sqrt{2m[E_0^y - V_0^y(y_0)]} dy_0 = f(E_0^y) \quad (6.52)$$

où $V_0^y(y_0)$ est le potentiel associé au mode y tel que l'on puisse écrire son énergie comme $E_0^y = \frac{p_{y_0}^2}{2m} + V_0^y(y_0)$. Du fait que l'action est uniquement fonction de E_0^y , on peut procéder à l'échantillonnage par le biais de deux tirages de nombres pseudo-aléatoires uniformes : un pour la valeur de l'action S_0 , autorisée à prendre uniformément n'importe quelle valeur telle que E_0^y soit inférieure au maximum fixé par E , et un pour la phase θ_0 , sa variable conjuguée qui donne la partition entre énergie cinétique et potentielle par l'intermédiaire des valeurs initiales de y et p_y .

On illustre la procédure en l'appliquant à un mode de bain dont le potentiel associé asymptotiquement est un oscillateur harmonique.

$$H_0^y(y_0, p_{y_0}) = \frac{p_{y_0}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 y_0^2 \quad (6.53)$$

Les relations de passage entre représentation position-impulsion et action-angle sont

$$y_0 = \sqrt{\frac{2S_0}{2\pi m\omega}} \cos(\theta_0) \quad (6.54)$$

$$p_{y_0} = \sqrt{\frac{2m\omega S_0}{2\pi}} \sin(\theta_0)$$

et la représentation action-angle pour l'Hamiltonien, indépendante de θ_0 , est

$$H_0^y(S_0) = \frac{\omega S_0}{2\pi} \quad (6.55)$$

d'où l'on tire la valeur maximale de l'action pour l'échantillonnage comme $S_{\max} = 2\pi E/\omega$. La phase varie de 0 à 2π . La figure 6.6 illustre géométriquement le lien entre les deux représentations de l'espace des phases.

Pour cette méthode d'échantillonnage, la probabilité cumulée de réaction est obtenue par la moyenne des probabilités de transmission de l'ensemble des trajectoires normalisée par le nombre de canaux ouverts (ici un nombre effectif continu proportionnel à la valeur maximale de l'action) :

$$N(E) = \frac{S_{\max}}{2\pi\hbar} \frac{1}{N_{\text{traj}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{traj}}} |T_i(E)|^2 \quad (6.56)$$

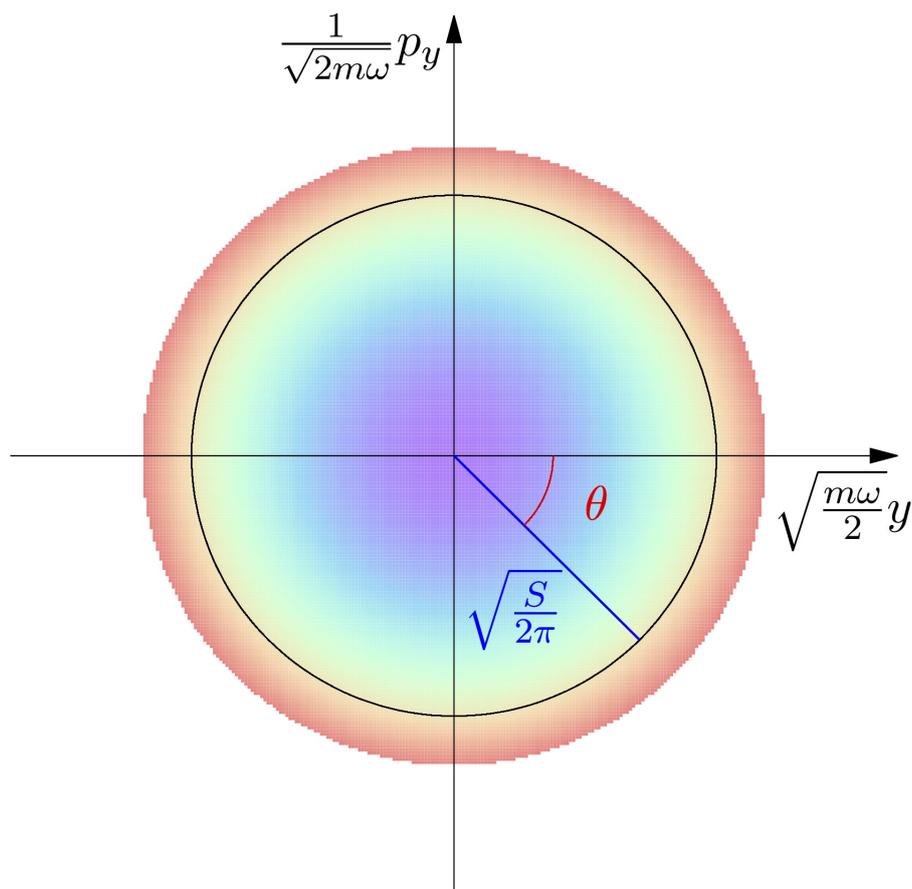


FIGURE 6.6 – Lien entre représentation position-impulsion (y, p_y) et action-angle (S, θ) pour l'oscillateur harmonique de pulsation ω . La couleur illustre la valeur de l'énergie déduite de la valeur de l'Hamiltonien pour les valeurs d'espace des phases (y, p_y) considérées. L'orbite noire est un isocontour de l'action, également isocontour de l'énergie. Si l'oscillateur est isolé, l'énergie est conservée et le système parcourt l'isocontour dans le sens horaire.

Cette méthode d'échantillonnage est tout-à-fait usuelle, la seule différence avec les simulations par trajectoires quasi-classiques tient dans la manière de déduire la CRP à partir de la disposition finale des trajectoires, car dans notre approche elles portent une information cohérente de la réflexion et de la transmission, alors que les trajectoires classiques sont uniquement réactives ou non-réactives.

Les trajectoires hybrides sont très bien disposées à rendre compte de l'effet tunnel, mais en revanche le recours à une dynamique classique pour les modes de bain néglige d'autres effets quantiques importants liés à la quantification des états vibrationnels. Pour recouvrir autant que possible ces effets sans complexifier la dynamique, il est possible de les incorporer dans la procédure d'échantillonnage des conditions initiales. Dans ce travail, nous utilisons la méthode d'échantillonnage quasi-classique de l'espace des phases (QC PSA pour quasi-classical phase space approximation) introduite par Poirier[259] et l'échantillonnage WKB.

6.3.2.2 Échantillonnages semi-classiques

L'approximation QC PSA est dérivée à partir de la correspondance de Wigner-Weyl[260, 261, 262] entre opérateurs quantiques et espace des phases classique[263], reposant sur l'isomorphisme entre la multiplication d'opérateurs $\hat{A}\hat{B}$ et l'opération "★" appliquée à deux fonctions de Wigner $A(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \star B(\mathbf{x}, \mathbf{p})$, aussi appelés symboles de Weyl³. Le point névralgique du passage de cette représentation dans l'espace des phases exacte vers une approximation semi-classique est le choix d'une opération approchée pour remplacer l'opération "★" :

$$\star = \exp\left(\frac{i\hbar \overleftrightarrow{\Lambda}}{2}\right) \quad \text{avec} \quad \overleftrightarrow{\Lambda} = \sum_{k=1}^d \left\{ \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial q_k} \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial p_k} - \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial p_k} \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial q_k} \right\} \quad (6.57)$$

Rien ne garantit à cette substitution de préserver l'ensemble des propriétés quantiques fondamentales des états propres (comme leur orthogonalité), et il est fortement souhaitable d'obtenir une hiérarchie d'approximations qui satisfont ces propriétés. L'approximation employée est quasi-classique en cela que seule l'information contenue dans la densité (module carré de l'amplitude de la fonction d'onde) est employée, et la phase est ignorée, de manière analogue à ce qui est fait lors de l'expansion d'expressions exactes en puissances de \hbar (typiquement, l'équation de Schrödinger pour l'approximation WKB) tronquée à l'ordre 0. Une telle expansion tronquée de l'opération "★" lui substitue la multiplication usuelle de fonctions. L'ensemble de propriétés quantiques que les états propres approchés doivent satisfaire les détermine alors complètement[259]. Ces fonctions d'onde QC PSA pour les systèmes liés sont constantes dans une région de l'espace des phases et nulles partout ailleurs, si bien qu'il est intuitif de considérer ces régions elles-mêmes comme approximation quasi-classique des états propres. Les états propres QC PSA partitionnent l'espace des phases en régions contiguës délimitées par des isocontours de l'Hamiltonien classique associé au système (ou plus précisément de l'action $S_0^y[H_0^y(y_0, p_{y_0})]$ associée au contour).

La différence fondamentale entre cette approximation et les approximations type WKB est que la première est formulée dans l'espace des phases, l'autre à partir de l'espace des configurations. De manière plus concrète, elles aboutissent à des règles de quantification des modes de bain aux asymptotes fondamentalement différentes, que l'on va expliciter.

Dans la théorie WKB, la quantification d'un système lié est associée de manière fondamentale à des orbites périodiques dans l'espace des phases. C'est le long de ces orbites que la phase de la fonction d'onde WKB est déterminée en fonction de l'action classique[264]. Une condition fondamentale à la validité de la fonction d'onde approchée est qu'elle soit univaluée. Cela implique que la phase soit inchangée par une intégration de l'action d'une période complète le long de l'orbite. C'est précisément de cette condition que découle la quantification de l'énergie : C'est d'abord une quantification de l'action telle que

$$S_0^y = \oint p_{y_0} dy_0 = 2\pi\hbar \left(i + \frac{m}{4}\right) \quad (6.58)$$

avec m l'indice de Maslov, donnant le nombre de points tournants rencontrés par la trajectoire le long de l'orbite d'iso- S_0^y dans l'espace des phases. Pour un système 1D on

3. Les symboles de Weyl représentent des quasi-distributions dans l'espace des phases, que l'on a dénoté par leur dépendance à l'ensemble des position \mathbf{x} et moments \mathbf{p}

a $m/4 = 1/2$, et de manière générale i est le nombre quantique associé à un état WKB donné.

Alors que les états propres QC PSA sont des volumes d'espaces des phases pris entre deux isocontours de l'action, les états propres WKB se réduisent à une unique orbite.

Les prescriptions d'échantillonnage pour (y_0, p_{y_0}) s'en déduisent directement : La prescription WKB contraint l'échantillonnage à satisfaire $E^y(y_0, p_{y_0}) = H_y(S_0)|_{S_0=(i+1/2)}$ (l'action est donnée en unités $2\pi\hbar$). Autrement dit, les conditions initiales permises par WKB sont contenues dans l'isocontour de l'action $S_0 = i + 1/2$ dans l'espace des phases. Au contraire, la quantification QC PSA permet à $E^y(y_0, p_{y_0})$ de prendre toutes les valeurs comprises entre l'isocontour de $S_0 = i$ et $S_0 = i + 1$. Les conditions initiales permises forment la région d'espace des phases définissant l'état QC PSA i . La comparaison des échantillonnages est illustrée pour le cas d'un oscillateur harmonique comme unique mode de bain sur la figure 6.7.

Concernant l'énergie associée à un état semi-classique, la correspondance énergie-action pour des systèmes Hamiltoniens implique que l'énergie de l'état WKB est directement déduite de l'équation (6.58) et de la relation entre S et $H(y, p_y) = E$. Dans le cas de l'oscillateur Harmonique, on a

$$S = 2\pi E/\omega \quad (6.59)$$

dont l'insertion dans (6.58) donne le résultat exact ⁴ :

$$E^y(i) = \hbar\omega \left(i + \frac{1}{2} \right) \quad (6.60)$$

Concernant l'échantillonnage du système 2D (coordonnée de réaction x et un mode de bain y décrit au niveau harmonique) illustré sur la figure 6.7, une fois l'état asymptotique initial i de l'oscillateur choisi, E_0^y est connu par la formule ci-dessus et par conservation de l'énergie totale E on a $E_0^x = E - E_0^y(i)$. Selon les axes (y_0, p_{y_0}, E_0^x) de la figure, les conditions initiales WKB forment donc des cercles (de manière générale des ellipses) d'iso- E_0^x .

Dans le cas des états QC PSA, leur énergie est déterminée par intégration de l'Hamiltonien classique sur toute la région d'espace des phases qui les définit,

$$E_0^y(i) = \langle H^y(S_y) \rangle_{[i; i+1]} \quad (6.61)$$

Dans le cas particulier de l'oscillateur harmonique, les énergies quantifiées WKB, QC PSA et exacte sont égales, valant toutes $\hbar\omega(i + 1/2)$.

L'échantillonnage QC PSA représenté sur la figure 6.7 est donc formé de disques (éventuellement creusés) dont les coordonnées (y_0, p_{y_0}) peuvent prendre n'importe-quelles valeurs telles que $S(H^y(y_0, p_{y_0})) \in [i; i + 1]$. Bien que les valeurs initiales $H^y(y_0, p_{y_0}) = E_0^y$ de plusieurs trajectoires associées au même état i puissent être différentes, l'énergie de l'état i est néanmoins quantifiée et égale à une valeur moyenne. De ce fait, on applique la condition de conservation de l'énergie sous la forme suivante :

$$E_0^x = E - \langle H^y(S_y) \rangle_{[i; i+1]} \quad (6.62)$$

si bien que toutes les trajectoires associées au même état i ont la même valeur de E_0^x dans l'échantillonnage QC PSA, et donc leur énergie totale propre $E_0^x + H^y(y_0, p_{y_0})$ sera

4. C'est là un cas particulier.

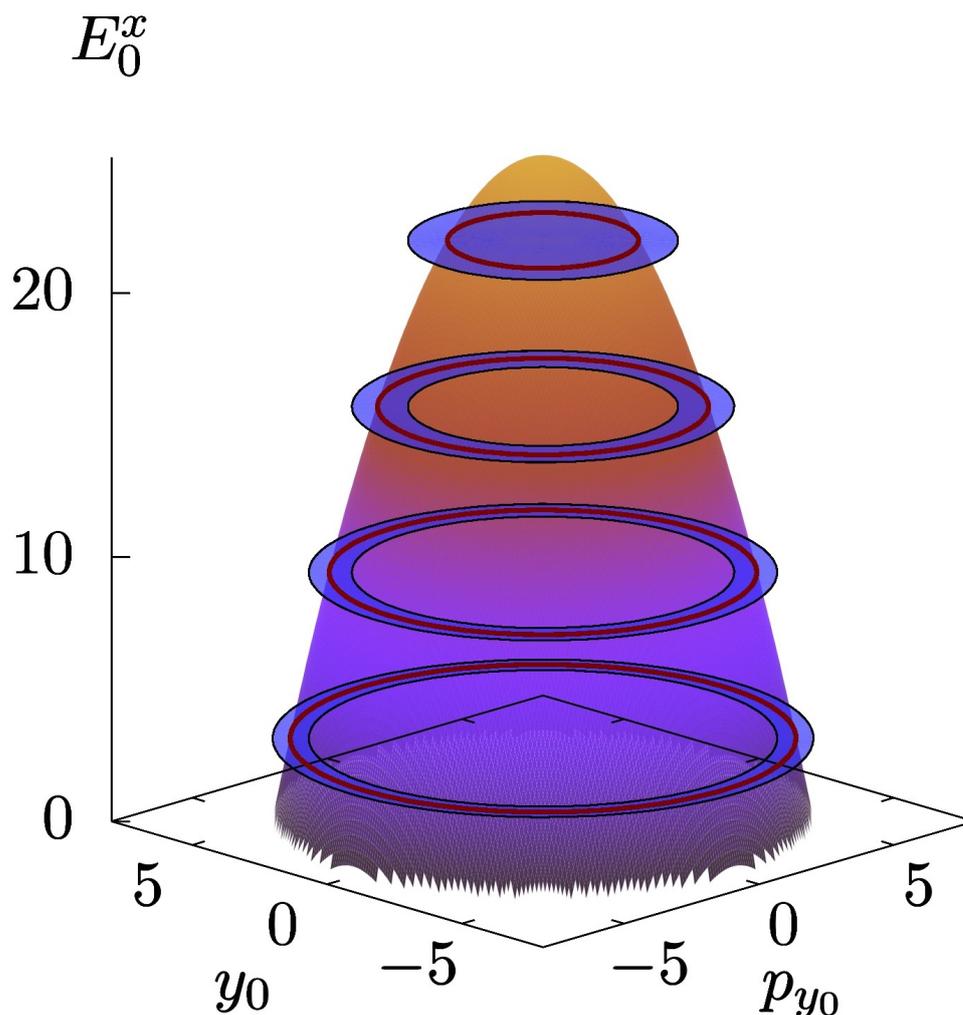


FIGURE 6.7 – Comparaison des échantillonnages microcanonique standard, WKB et QC PSA. On prend pour exemple un seul mode de bain (y, p_y) décrit par un oscillateur harmonique de pulsation $\omega = 1$ a.u. et de masse $m = 1$ a.u. avec une énergie totale $E = 4 \hbar\omega$. La surface d'espace des phases uniformément échantillonnée dans l'approche standard est représentée par le cône arrondi dont la hauteur et la couleur donnent l'énergie initiale (purement cinétique) dans la direction de la coordonnée de réaction x . L'échantillonnage QC PSA est partitionné en 4 sous-ensembles (de même taille) de trajectoires, restreints aux régions d'espace des phases représentés par les disques bleus. Chacun d'entre eux est associé à un des états liés QC PSA et toutes les trajectoires d'un même sous-ensemble ont pour énergie cinétique initiale selon x la différence entre l'énergie totale et l'énergie QC PSA du mode de bain, bien que l'énergie initiale des trajectoires dans ce dernier peut prendre n'importe quelle valeur entre les isocontours délimitant le disque représentés en noir. Les disques sont donc contenus dans un isoplan de E^x , et l'énergie de la trajectoire n'est pas contrainte d'être égale à l'énergie totale E . Enfin l'échantillonnage WKB distingue aussi 4 sous-ensembles de trajectoires associés à chaque état lié, mais l'énergie initiale dans le mode de bain est donnée par l'énergie WKB de l'état correspondant (égale à l'énergie QC PSA pour l'oscillateur harmonique). Aussi les 4 régions d'échantillonnage se réduisent à 4 isocontours de l'action au milieu des disques QC PSA, obtenus avec la restriction supplémentaire que l'énergie de la trajectoire soit égale à l'énergie totale. Tous les axes sont en unités atomiques.

le plus souvent différente de E . Il est important de mettre ce point en évidence : dans l'échantillonnage QC PSA, les trajectoires associées initialement à un même état vibrationnel auront la même énergie de translation selon la coordonnée de réaction x , mais des énergies différentes dans les modes de bain. Selon les axes (y_0, p_{y_0}, E_0^x) de la figure 6.7, les conditions initiales QC PSA forment donc des disques éventuellement percés contenus dans un plan d'iso E_0^x .

On résume les deux procédures d'échantillonnage semi-classique ci-dessous.

Procédure d'échantillonnage QC PSA :

Soit une énergie E donnée, un tirage de N trajectoires est effectué pour chaque état vibrationnel asymptotique i accessible énergétiquement. La procédure de tirage est la suivante :

1. Choisir aléatoirement et uniformément une valeur de S_0^y dans l'intervalle associé à l'état i , $[S_0^y(i); S_0^y(i + 1)]$. Il s'ensuit que l'énergie E_0^y sera différente pour chaque trajectoire associée à cet état vibrationnel.
2. Choisir aléatoirement et uniformément une valeur de θ_0 dans l'intervalle $[0; 2\pi]$.
3. En déduire (y_0, p_{y_0}) par sa relation avec la représentation action-angle (par exemple l'équation (6.54) pour l'oscillateur harmonique).
4. Déduire la valeur $s_0 = p_0 = \sqrt{2mE_0^x}$ uniquement de l'état vibrationnel i à travers l'équation (6.62). Elle est la même pour les N trajectoires qui sont associées à cet état vibrationnel.

Procédure d'échantillonnage WKB :

Similairement à l'échantillonnage QC-PSA, un tirage de N trajectoires est effectué pour chaque état vibrationnel asymptotique i accessible pour une énergie totale E . La procédure de tirage est la suivante :

1. Déduire la valeur de S_0^y (donc de E_0^y) directement comme $S_0^y = 2\pi\hbar(i + \frac{1}{2})$. L'énergie E_0^y est la même pour toutes les trajectoires associées à cet état vibrationnel.
2. Choisir aléatoirement et uniformément une valeur de θ_0 dans l'intervalle $[0; 2\pi]$.
3. En déduire (y_0, p_{y_0}) par sa relation avec la représentation action-angle (par exemple l'équation (6.54) pour l'oscillateur harmonique).
4. Déduire la valeur $s_0 = p_0 = \sqrt{2mE_0^x}$ à partir de $E_0^x = E - E_0^y$. Elle est la même pour les N trajectoires qui sont associées à cet état vibrationnel.

Calcul de la probabilité cumulée de réaction :

Le calcul de $N(E)$ est similaire pour les deux procédures d'échantillonnage semi-classique : Après propagation de l'ensemble des N trajectoires associées au canal i , une probabilité de transmission partiellement cumulée, somme des modules carrés des éléments de la matrice $\underline{\mathcal{S}}^5$ depuis les états des réactifs énergétiquement accessibles vers l'état i des produits, est obtenue comme la moyenne statistique de la probabilité de transmission des trajectoires $\langle |T(E)|^2 \rangle$:

5. À distinguer de l'action classique S .

$$P_i(E) = \sum_j |\mathcal{S}_{ji}(E)|^2 \approx \frac{1}{N_i} \sum_{l=1}^{N_i} |T_l(E)|^2 \quad (6.63)$$

La somme de ces contributions pour tous les canaux ouverts donne la CRP,

$$N(E) = \sum_{i=0}^{n_{oc}-1} P_i(E) \quad (6.64)$$

Les procédures d'échantillonnage donnent le résultat exact dans la limite d'un Hamiltonien séparable en x et y . La généralisation de ce qui a été exposé pour plusieurs modes de bain est directe du temps où on peut les considérer comme découplés dans l'asymptote. Chaque état vibrationnel est associé à un ensemble de nombres quantiques, et l'échantillonnage de S_0^y et θ_0 est répété pour chaque degré de liberté y .

L'étude de Parlant *et al.*[90] a montré la supériorité de l'échantillonnage QC PSA sur l'approche classique. Aussi, nous ne considérerons que les deux méthodes d'échantillonnage semi-classique dans ce travail.

6.3.3 Représentation action-angle et approximation adiabatique locale

À l'occasion des premières applications de la méthode hybride[90], il fut constaté que les trajectoires quantiques ayant une faible énergie cinétique initiale selon x , celles sujettes au régime "deep tunneling", demandent beaucoup plus de temps CPU pour être propagées jusqu'à l'asymptote finale. Cette augmentation du coût calculatoire a été précédemment contournée en arrêtant prématurément les trajectoires concernées, arguant du fait que leur probabilité de transmission est si faible que l'on peut les considérer nulles. C'est tout à fait justifié quand elles ne représentent qu'une petite fraction de l'ensemble propagé. Cependant, si la gamme d'énergie d'intérêt pour l'étude correspond à ce régime, là où par ailleurs l'approche de l'Hamiltonien de chemin de réaction avec traitement harmonique des modes de baigns est la plus justifiée, alors il n'est pas envisageable d'ignorer ces trajectoires. De plus, estimer leur contribution à la CRP à partir des valeurs locales de la probabilité de transmission peut être trompeur, par exemple pour un système dans lequel l'effet tunnel résonant intervient. La valeur de la probabilité de transmission entre deux barrières de potentiel ne donne pas d'information fiable sur la probabilité de transmission finale. Pour diminuer le nombre de pas nécessaire à la propagation des trajectoires hybrides dans le régime "deep tunneling", leur comportement a été étudié numériquement. Il est apparu que l'augmentation du nombre de pas pour les basses valeurs de E_R^x , phénomène tout à fait absent des propagations 1D exactes, est du à la dynamique des modes de bain. En effet, quand la trajectoire pénètre une barrière avec une très faible énergie de réaction, celle-ci est extrêmement freinée dans la direction produits-réactifs. Ce freinage peut devenir si important que la période d'oscillation des modes de baigns devient très petite devant le temps caractéristique de propagation de la trajectoire selon x . De ce fait, l'intégrateur ne peut pas augmenter la taille du pas spatial car si il est adapté à suivre la lente évolution du sous-système associé à la coordonnée de réaction, il ne maintiendrait pas une précision adéquate quand à l'intégration temporelle du sous-système des modes de baigns.

Ce problème numérique peut être corrigé sans perte de précision. En effet, dans la limite où la période des modes de bain devient très petite devant le temps caractéristique

d'évolution du sous-système quantique, les deux sous-systèmes évoluent adiabatiquement. Réaliser un changement de représentation de l'Hamiltonien en introduisant les variables action-angle des modes de bain, puis utiliser sa limite adiabatique pour propager les trajectoires permettra de diminuer substantiellement le nombre de pas d'intégration. On verra par la suite qu'il atteint une borne à basse énergie, rendant la méthode très robuste. De plus, comme les trajectoires sont purement locales et indépendantes, il est possible d'effectuer un changement de représentation uniquement dans les intervalles de x où c'est utile de façon adaptée à chaque trajectoire. Il est aisé de réaliser la transformation inverse dans les régions où l'approximation adiabatique est peu précise, si bien que la méthode est très souple.

On dérive la représentation action-angle et l'approximation adiabatique pour le cas d'un mode de bain décrit comme un oscillateur harmonique dont la pulsation dépend paramétriquement de x :

$$H(x, p, r, s, \mathbf{y}, \mathbf{p}_y) = \frac{s(2p - s)}{2m} - \frac{2r^2 s^4}{\hbar^2 m} + V_0(x) + \frac{\mathbf{p}_y^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2(x) \times \mathbf{y}^2 \quad (6.65)$$

De manière analogue à la dérivation de Miller *et al.*[86] pour la représentation action-angle de l'Hamiltonien de chemin de réaction classique, nous employons la transformation de type F_2 [187] qui laisse x inchangé :

$$\begin{aligned} F_2(y, S, x, p') &= p'x + f_2(y, S, x) = p'x + \int_0^y dy' \sqrt{2m \left[S\omega(x) - \frac{1}{2} m \omega^2(x) y'^2 \right]} \\ &= p'x + S \sin^{-1} \left(\sqrt{\frac{m\omega(x)}{2S}} y \right) + \frac{y}{2} \sqrt{2m \left[S\omega(x) - \frac{1}{2} m \omega^2(x) y^2 \right]} \end{aligned} \quad (6.66)$$

La transformation est définie par les dérivées partielles de F_2 :

$$\begin{cases} p_y = \frac{\partial F_2}{\partial y} \\ \theta = \frac{\partial F_2}{\partial S} \end{cases} \quad \begin{cases} x' = \frac{\partial F_2}{\partial p'} \\ p = \frac{\partial F_2}{\partial x} \end{cases} \quad (6.67)$$

Le calcul des membres de droite donne :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_2}{\partial y} &= S \sqrt{\frac{m\omega(x)}{2S}} \frac{d}{d\alpha} (\sin^{-1}(\alpha)) \\ &+ \frac{1}{2} \sqrt{2m \left[S\omega(x) - \frac{1}{2} m \omega^2(x) y^2 \right]} - \frac{m^2 \omega^2(x) y^2}{2 \sqrt{2m \left[S\omega(x) - \frac{1}{2} m \omega^2(x) y^2 \right]}} \end{aligned} \quad (6.68)$$

$$\text{avec } \alpha = \sqrt{\frac{m\omega(x)}{2S}}y.$$

$$\text{De plus, sachant que } \frac{d}{d\alpha} (\sin^{-1}(\alpha)) = \frac{1}{\cos(\sin^{-1}(\alpha))} = \frac{1}{\sqrt{1-\alpha^2}},$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_2}{\partial y} &= \sqrt{\frac{Sm\omega(x)}{2}} \frac{1}{\sqrt{1-\frac{m\omega(x)}{2S}y^2}} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sqrt{2m \left[S\omega(x) - \frac{1}{2}m\omega^2(x)y^2 \right]} - \frac{m^2\omega^2(x)y^2}{2\sqrt{2m \left[S\omega(x) - \frac{1}{2}m\omega^2(x)y^2 \right]}} \\ &= \sqrt{\frac{mS\omega(x)}{2}} \sqrt{\frac{S\omega(x)}{S\omega(x) - \frac{1}{2}m\omega^2(x)y^2}} + \frac{1}{2} \sqrt{2m \left[S\omega(x) - \frac{1}{2}m\omega^2(x)y^2 \right]} \\ &\quad - \frac{m^2\omega^2(x)y^2}{2\sqrt{2m \left[S\omega(x) - \frac{1}{2}m\omega^2(x)y^2 \right]}} \tag{6.69} \\ &= \frac{1}{2} \frac{2m \left[S\omega(x) - \frac{1}{2}m\omega^2(x)y^2 \right]}{\sqrt{2m \left[S\omega(x) - \frac{1}{2}m\omega^2(x)y^2 \right]}} + \frac{1}{2} \sqrt{2m \left[S\omega(x) - \frac{1}{2}m\omega^2(x)y^2 \right]} \\ &= \sqrt{2m \left[S\omega(x) - \frac{1}{2}m\omega^2(x)y^2 \right]} \end{aligned}$$

Les trois autres expressions donnent :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_2}{\partial S} &= \sin^{-1} \left(\sqrt{\frac{m\omega(x)}{2S}}y \right) - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{m\omega(x)}{2S}}y \frac{1}{\sqrt{1-\frac{m\omega(x)}{2S}y^2}} + \frac{y}{2} \frac{2m\omega(x)}{2\sqrt{2m \left[S\omega(x) - \frac{1}{2}m\omega^2(x)y^2 \right]}} \\ &= \sin^{-1} \left(\sqrt{\frac{m\omega(x)}{2S}}y \right) \tag{6.70} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial F_2}{\partial p'} = x = x' \tag{6.71}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F_2}{\partial x} &= p' + \sqrt{\frac{mS}{2}} y \frac{\omega(x)'}{2\sqrt{\omega(x)}} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{m\omega(x)}{2S} y^2}} + \frac{y}{2} \frac{2m [S\omega'(x) - m\omega(x)\omega'(x)y^2]}{2\sqrt{2m [S\omega(x) - \frac{1}{2}m\omega^2(x)y^2]}} \\
&= p' + \frac{y}{2} \frac{Sm\omega'(x)}{\sqrt{2m [S\omega(x) - \frac{1}{2}m\omega^2(x)y^2]}} + \frac{y}{2} \frac{m\omega'(x)}{\omega(x)} \frac{S\omega(x) - m\omega(x)^2 y^2}{\sqrt{2m [S\omega(x) - \frac{1}{2}m\omega^2(x)y^2]}} \\
&= p' + \frac{y}{2} \frac{\omega'(x)}{\omega(x)} \left(\frac{S\omega(x) - m\omega(x)^2 y^2}{\sqrt{2m [S\omega(x) - \frac{1}{2}m\omega^2(x)y^2]}} + \frac{S\omega(x)}{\sqrt{2m [S\omega(x) - \frac{1}{2}m\omega^2(x)y^2]}} \right) \\
&= p' + \frac{y}{2} \frac{\omega'(x)}{\omega(x)} \frac{2m [S\omega(x) - \frac{1}{2}m\omega(x)^2 y^2]}{\sqrt{2m [S\omega(x) - \frac{1}{2}m\omega^2(x)y^2]}} \\
&= p' + \frac{y}{2} \frac{\omega'(x)}{\omega(x)} \sqrt{2m \left[S\omega(x) - \frac{1}{2}m\omega(x)^2 y^2 \right]} \\
&= p' + \frac{y p_y \omega'(x)}{2 \omega(x)}
\end{aligned} \tag{6.72}$$

+ avec $\omega'(x) = \frac{d}{dx} [\omega(x)]$. On peut éliminer les dépendances en (y, p_y) de cette expression de manière à obtenir :

$$p = p' + S \frac{\omega'(x)}{\omega(x)} \sin(\theta) \cos(\theta) \tag{6.73}$$

Les relations entre anciennes et nouvelles variables deviennent

$$\begin{cases} p_y = \sqrt{2Sm\omega(x)} \cos(\theta) \\ y = \sqrt{\frac{2S}{m\omega(x)}} \sin(\theta) \end{cases} \quad \begin{cases} S = \frac{E_y}{\omega} \\ \theta = \sin^{-1} \left(\sqrt{\frac{m\omega(x)}{2S}} y \right) \end{cases} \quad \begin{cases} p = p' + \frac{S}{2} \frac{\omega'(x)}{\omega(x)} \sin(2\theta) \\ x' = x \end{cases} \tag{6.74}$$

Et la nouvelle représentation de l'Hamiltonien (avec x' et p' notés x and p par simplicité) est :

$$H(x, p, r, s, S, \theta) = \frac{s(2p - s)}{2m} - \frac{2r^2 s^4}{\hbar^2 m} + V_0(x) + S\omega(x) + \frac{s}{2m} S \frac{d \ln[\omega(x)]}{dx} \sin(2\theta) \tag{6.75}$$

Le dernier terme est purement sinusoidal en θ , si bien qu'il aura une valeur moyenne nulle si $\omega(x)$ varie suffisamment lentement dans le temps. Moyenner l'Hamiltonien sur une période du mouvement de l'oscillateur en fixant x donne l'expression de l'Hamiltonien adiabatique :

$$H_{adia}(x, p, r, s, S) = \langle H(x, p, r, s, S, \theta) \rangle_\theta = \frac{s(2p - s)}{2m} - \frac{2r^2 s^4}{\hbar^2 m} + V_0(x) + S\omega(x) \tag{6.76}$$

L'erreur introduite sur l'énergie dans le degré de liberté classique est faible si l'amplitude du terme oscillant est petite comparée au terme adiabatique.

$$\frac{s}{2m} \frac{d \ln(\omega(x))}{dx} \ll \omega(x) \quad (6.77)$$

Une illustration est donnée ci-dessous sous la forme de la propagation d'une trajectoire à travers le potentiel bottleneck utilisé par Babyuk & Wyatt[265] :

$$V_0(x) = A e^{-\alpha x^2}, \quad \omega(x) = \omega_0 \times \sqrt{1 + \frac{b}{n_y} V_0(x)} \quad (6.78)$$

avec $A = 4.6 \times 10^{-3}$ a.u., $\alpha = 1.5$ a.u., et $b = -0.1/A$ (la masse est $m = 2000$ a.u. et l'énergie $E = 1.5 \times 10^{-2}$ a.u.). La constante n_y est le nombre de modes de bain, ici 2. Une représentation de l'une des surfaces 2D équivalentes du potentiel est faite sur la figure 6.8.

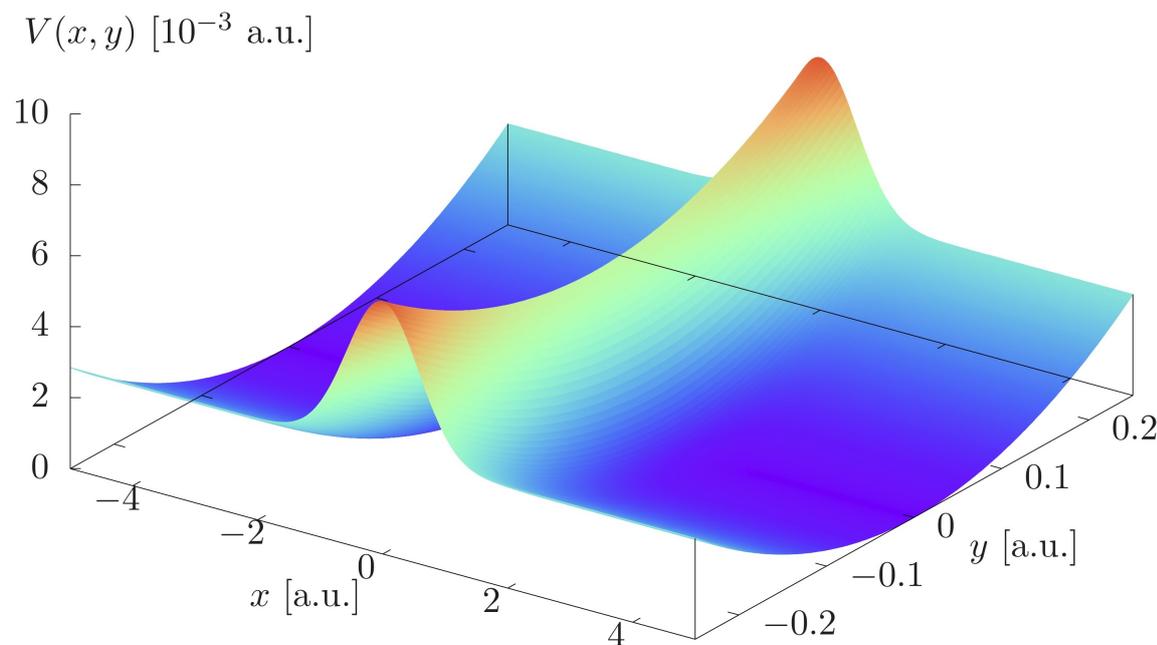


FIGURE 6.8 – Forme typique du potentiel bottleneck de Wyatt & Babyuk[265]. La couleur souligne la magnitude du potentiel (croissante du bleu vers le rouge).

Sur la figure 6.9, la dynamique d'une trajectoire hybride franchissant le potentiel bottleneck est illustrée par sa courbe dans l'espace 3D des grandeurs x , y et t . Seul l'un des modes deux modes de bain est donc représenté. La courbe orange dans le plan contenant les axes du temps t et de la coordonnée de réaction x donne la forme du potentiel V_0 sans respect d'échelle. La couleur de la tranche dans le même plan indique si le critère adiabatique est satisfait (bleu) ou non (rouge). Le même code couleur est employé pour la trajectoire elle-même. Mis à part la première phase de la propagation (numérique, en arrière dans le temps) où la trajectoire rencontre la barrière, les seules régions où

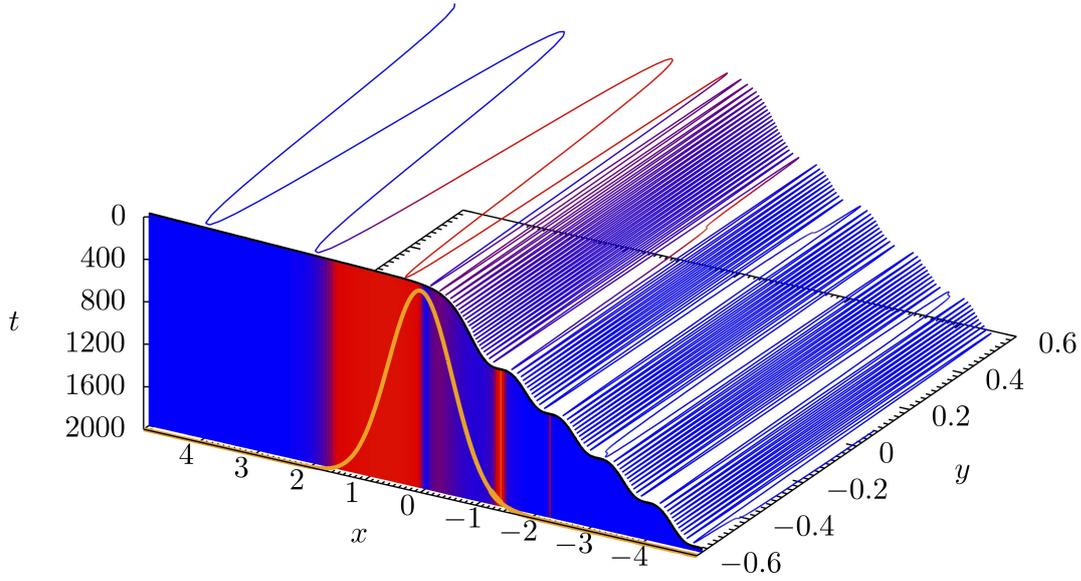


FIGURE 6.9 – Étude du caractère adiabatique de l'évolution d'une trajectoire hybride d'énergie $E = 1.5 \times 10^{-2}$ a.u. propagée sur la PES bottleneck de Babyuk & Wyatt avec deux modes de bain. Un seul de ces deux degrés de liberté y est représenté. Les coordonnées x et y sont en unités atomiques. Le troisième axe renseigne le temps de propagation de la trajectoire en femtosecondes. La couleur rouge/bleue indique le caractère non-adiabatique/adiabatique local de la dynamique. Le potentiel $V_0(x)$ est représenté en orange dans le plan xt .

l'approximation adiabatique n'est pas pertinente sont les intervalles correspondant à des interférences destructives entre ondes progressive et régressive.

Pavlov-Verevkin & Lorquet[266] ont aussi comparé le terme d'échange d'énergie diabatique à l'énergie cinétique selon x à travers le paramètre sans dimension

$$\mu(x) = \frac{1}{E - V_0(x) - S\omega(x)} \left(S \frac{d \ln(\omega(x))}{dx} \right)^2 \quad (6.79)$$

Cependant leur analyse porte sur un Hamiltonien purement classique, et notre degré de liberté quantique peut tout à fait avoir une énergie négative, précisément dans les régions classiquement interdites. Ce critère n'est donc pas employable. L'erreur commise par l'approximation est clairement identifiable dans les ODE de p , S et θ . Les contributions du terme oscillant négligé sont indiquées entre crochets :

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -\frac{dV_0}{dx} - S \frac{d\omega}{dx} + \left[\frac{Ss}{2m} \sin(2\theta) \frac{d^2 \ln(\omega(x))}{dx^2} \right] \quad (6.80)$$

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \theta} = \left[S \frac{s}{m} \frac{d \ln(\omega(x))}{dx} \cos(2\theta) \right] \quad (6.81)$$

$$\dot{\theta} = \omega(x) + \left[\frac{s}{2m} \frac{d \ln(\omega(x))}{dx} \sin(2\theta) \right] \quad (6.82)$$

Notre critère est très restrictif car il est formulé sur l'amplitude du terme oscillant et non la vitesse de ses oscillations. C'est le même critère qu'on trouverait si l'on exigeait que l'erreur ODE sur θ soit petite. Il n'est sans doute pas nécessaire d'être aussi strict pour la plupart des applications, d'autant plus sachant que les observables sont obtenues comme des moyennes statistiques sur l'ensemble des trajectoires, mais en cas d'effet tunnel résonnant, il est anticipé que son rôle serait important.

6.3.4 Application à des systèmes modèles multidimensionnels

Pour étudier la capacité de l'approche à traiter des systèmes présentant un grand nombre de degrés de liberté se prêtant bien à l'emploi du représentation par Hamiltonien de chemin de réaction, nous étudions le potentiel bottleneck présenté à la sous section précédente avec un jeu de paramètres rassemblés dans la table 6.1. Notez que chaque mode de bain a sa pulsation propre $\omega_{0,i}$. Celles-ci sont choisies en suite arithmétique régulière dans l'intervalle indiqué dans la table.

A	$k_{0,i} = \frac{1}{2}m\omega_{0,i}^2$	m	α	b
4.6×10^{-3} a.u.	$6.4-9.1 \times 10^{-2}$ a.u.	2000 a.u.	1.5 a.u.	$-0.1/A$

TABLE 6.1 – Paramètres du potentiel type RPH. Les valeurs de k_0 sont choisies uniformément dans l'intervalle donné.

Des calculs ont été réalisés pour un nombre croissant de modes y . Pour chacun d'entre eux, l'échantillonnage QC PSA a été employé, en utilisant un total de 100 trajectoires par canal ouvert. Sur les figures 6.10 et 6.11, les probabilités cumulées de réaction obtenues par la méthode ABC-SR décrite au chapitre 3 sont comparées à celles résultant de la propagation d'un ensemble de trajectoires hybrides quantiques classiques (HQCT). Le potentiel absorbant employé est le potentiel de Manolopoulos, dont on rappelle l'expression

$$\epsilon_{r,p}(x) = E_{min} \left(\frac{4}{(\Lambda_{r,p}(x) + c)^2} + \frac{4}{(\Lambda_{r,p}(x) - c)^2} - \frac{8}{c^2} \right) \quad (6.83)$$

$$\text{avec} \left[\begin{array}{l} \Lambda_p(x) = \begin{cases} \frac{x - x_p}{W_p}, & x > x_p \\ 0, & x < x_p \end{cases} \\ \Lambda_r(x) = \begin{cases} -\frac{x - x_r}{W_r}, & x < x_r \\ 0, & x > x_r \end{cases} \end{array} \right. \quad \text{et } c = 2.62206 \quad (6.84)$$

Une base d'oscillateurs harmoniques de pulsation correspondant au potentiel asymptotique est employée pour chacun des modes de bain, et une base de sinus (particule dans une boîte) est utilisée le long de x .

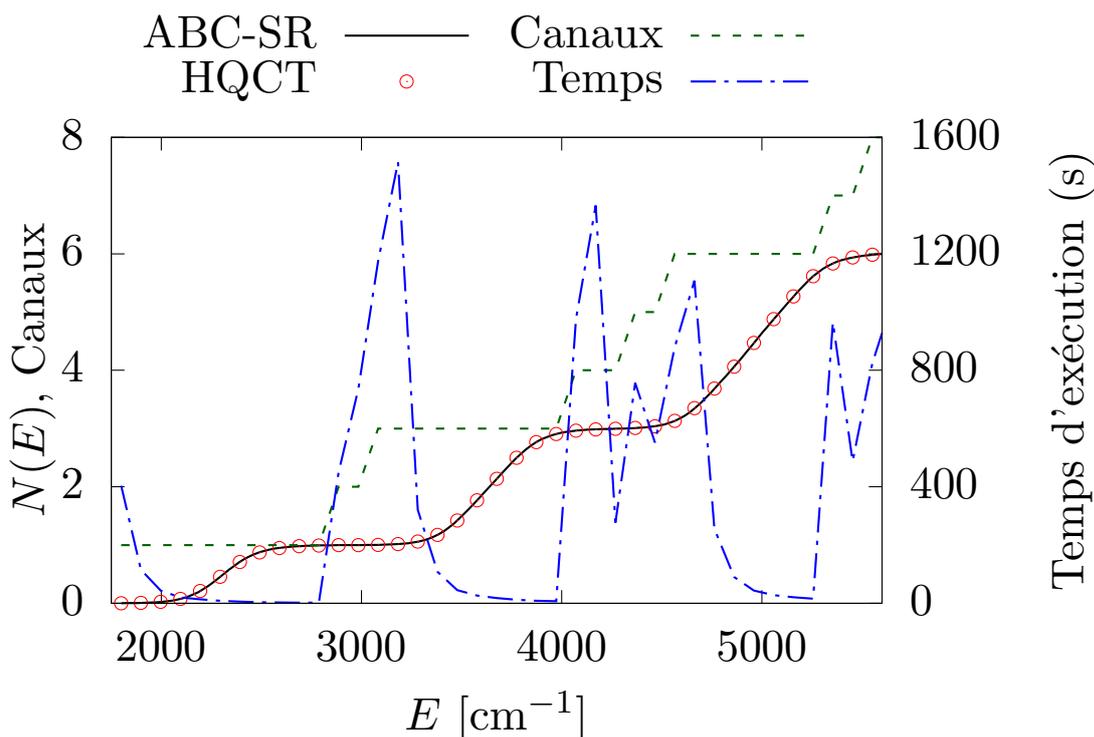


FIGURE 6.10 – CRP obtenue par calcul ABC-SR (courbe noire) et trajectoires hybrides quantique-classique (HQCT, cercles rouges) pour le système à 2 modes de bain en fonction de l'énergie. Le nombre de canaux ouverts en fonction de l'énergie est donné par la courbe à tiret verts et le temps d'exécution est reporté sous la forme d'une courbe trait-pointillé bleue.

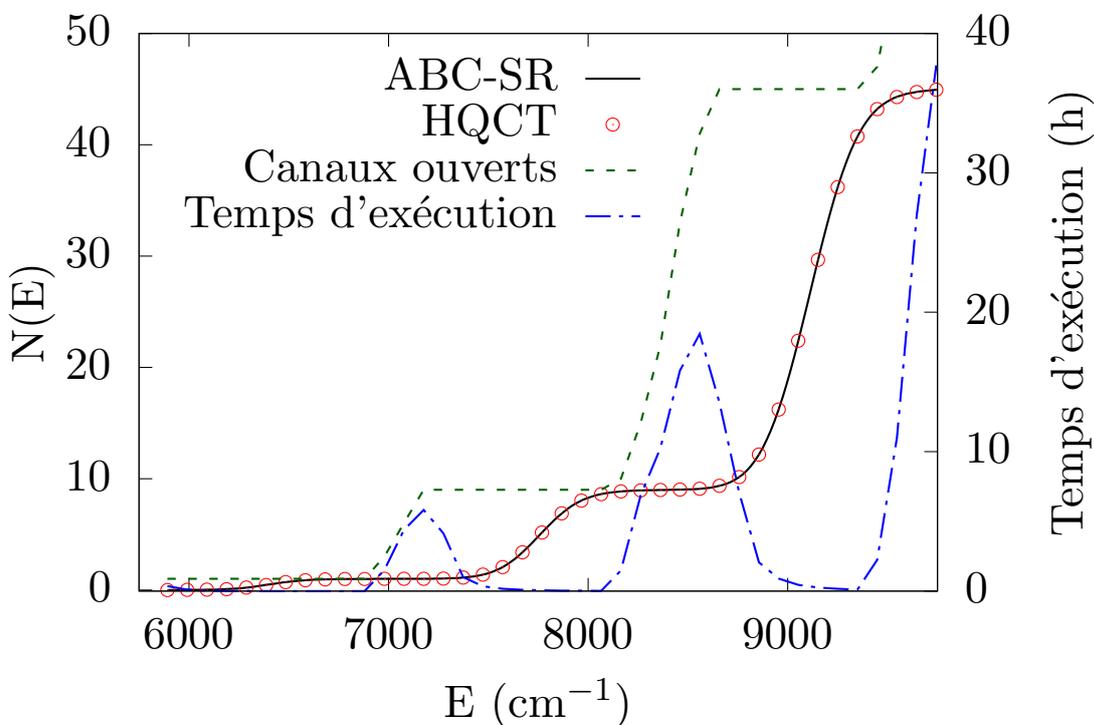


FIGURE 6.11 – Similaire à la figure 6.10, pour le système à 8 modes de bain.

La taille de la boîte $[-h; h]$ est donnée par $h = x_p + c \times W_p = 11.237444433$ unités

atomiques. Les paramètres du potentiel absorbant ainsi que du schéma de Smolyak sont rassemblés dans la table 6.2

Potentiel absorbant		Schéma de Smolyak	
E_{min}	0.001 a.u.	A_x	50
$W_{p,r}$	π a.u.	B_x	50
$x_{p,r}$	± 3 a.u.	L	3
		A_y	1
		B_y	1

TABLE 6.2 – Paramètres du potentiel absorbant et du schéma de Smolyak pour les calculs ABC-SR

Les deux résultats sont en excellent accord, ce qui prouve la précision de l’approche hybride pour ce type de système. De plus, l’approche par trajectoires ne recourant pas à une représentation de la fonction d’onde, son coût mémoire est très faible : il a fallu au maximum 40 MB de mémoire pour réaliser le calcul 9D par trajectoires, contre 4.5 GB pour le calcul ABC-SR. Le nombre de canaux ouverts en fonction de l’énergie, indicateur du nombre total de trajectoires propagées, est également indiqué. Enfin, le temps d’exécution en secondes pour le calcul d’une valeur de CRP est tracé en fonction de l’énergie. Dans les deux cas, le coût numérique de la propagation est hautement non monotone, avec des augmentations fortes aux énergies permettant d’ouvrir de nouveaux canaux de réaction avec une énergie initiale selon x très faible.

Au vu de l’évolution linéaire du nombre de trajectoires à propager avec le nombre de canaux ouverts, il est aisé d’en déduire que le coût mémoire évoluera linéairement avec le nombre de canaux. Si ce nombre venait à devenir très grand, cette augmentation pourrait cependant être maîtrisée en réalisant un tirage aléatoire dans l’ensemble de l’espace des phases énergétiquement accessible, puis d’identifier l’état QC PSA correspondant et déterminer E_R^x . Pour étudier l’évolution du temps d’exécution en fonction du nombre de dimensions de façon claire, on reporte sur la figure 6.12 le temps d’exécution en heures pour déterminer la probabilité cumulée de réaction vers l’état fondamental des produits $P_0(E)$ en fonction de la valeur obtenue, et ce pour un nombre de degrés de liberté croissant.

La figure est en échelle logarithmique, et au vu de la symétrie des courbes obtenues, étant pratiquement des translations les unes des autres avec un espacement linéairement proportionnel à leur nombre de dimensions relatif, on peut conclure que l’augmentation du temps de calcul pour des conditions dynamiques similaires est linéaire avec le nombre de degrés de liberté. De plus, on distingue trois régimes différents dans l’évolution du temps de calcul avec la valeur de $P_0(E)$. Ces régimes correspondent à des dynamiques très différentes. Pour $P_0(E) > 0.7$, le régime dynamique est quasiment classique, la trajectoire étant très peu affectée par le passage du potentiel ce qui résulte en une dynamique très simple à intégrer numériquement. Le régime intermédiaire, où le caractère quantique de la trajectoire est exacerbé par l’obstacle à franchir s’étend sur l’intervalle $0.07 < P_0(E) < 0.7$, et en deçà la dynamique de la trajectoire correspond au régime ”deep tunneling” dans lequel elle est considérablement freinée dans la direction de la coordonnée de réaction.

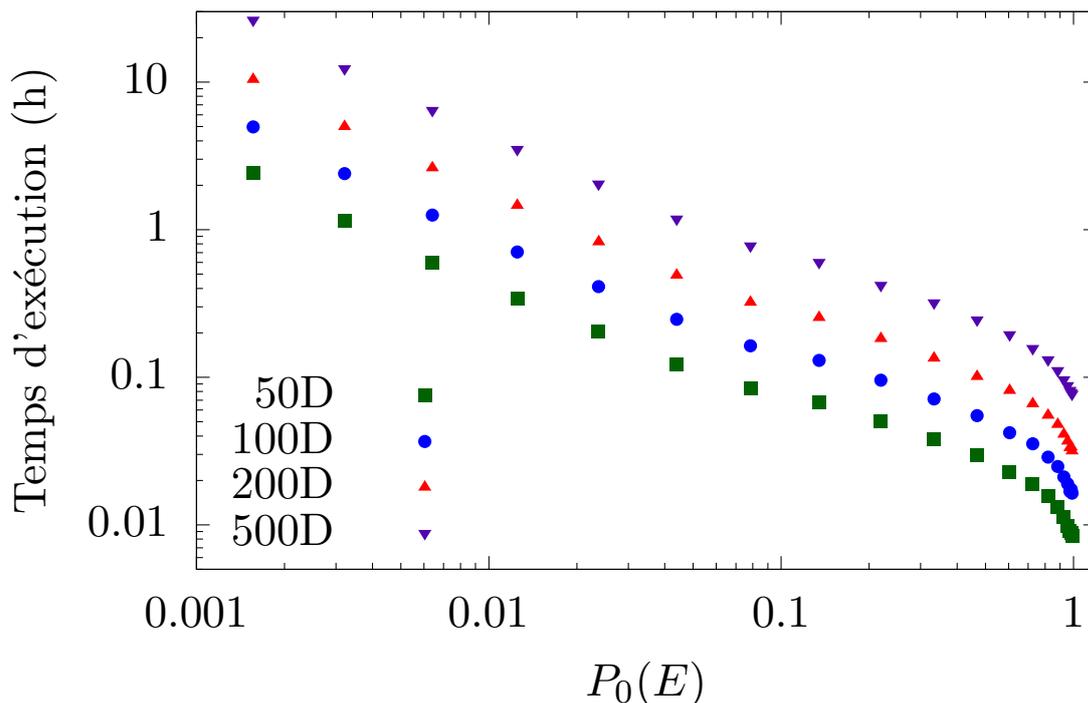


FIGURE 6.12 – Temps d’exécution pour calculer la valeur de probabilité de réaction vers l’état fondamental des produits, $P_0(E)$, en fonction de la valeur de cette dernière. Les résultats sont reportés pour différentes tailles du système, de 50 à 500 degrés de liberté.

Ce freinage ne peut être compensé par une augmentation de la taille du pas d’intégration temporel pour les raisons évoquées à la section précédente, et l’approximation adiabatique devrait permettre de significativement diminuer le temps d’exécution dans ce régime.

6.3.5 Impact de l’approximation adiabatique locale

Sur la figure 6.13, on compare dans le cas du système 3D les valeurs obtenues pour la CRP en usant ou non de l’approximation adiabatique locale, ainsi que du temps d’exécution nécessaire dans chacun des cas.

L’approximation adiabatique préserve la précision du calcul tout en diminuant nettement le temps d’exécution à l’ouverture de nouveaux canaux. Ce résultat se confirme dans le cas du système à 500 degrés de liberté, pour lequel la table 6.3 reporte à différentes énergies l’écart relatif entre les valeurs de $P_0(E)$ obtenues avec ou sans l’approximation adiabatique locale, les temps d’exécutions correspondants et le facteur d’accélération permis par l’usage de l’approximation.

L’approximation adiabatique locale permet d’atteindre un plateau du temps d’exécution dans le régime ”deep tunneling”, avec un temps de l’ordre de l’heure pour un système à 500 dimensions. L’uniformisation relative du temps de calcul qu’elle permet, sans sacrifier la précision, est précieuse dans l’optique d’exploiter le caractère facilement parallélisable de la propagation de l’ensemble de trajectoires. Au vu de ses excellentes performances, et du fait qu’elle n’est employée que quand elle ne compromet pas la précision de la propagation, elle sera systématiquement intégrée à la méthode dans les sections suivantes.

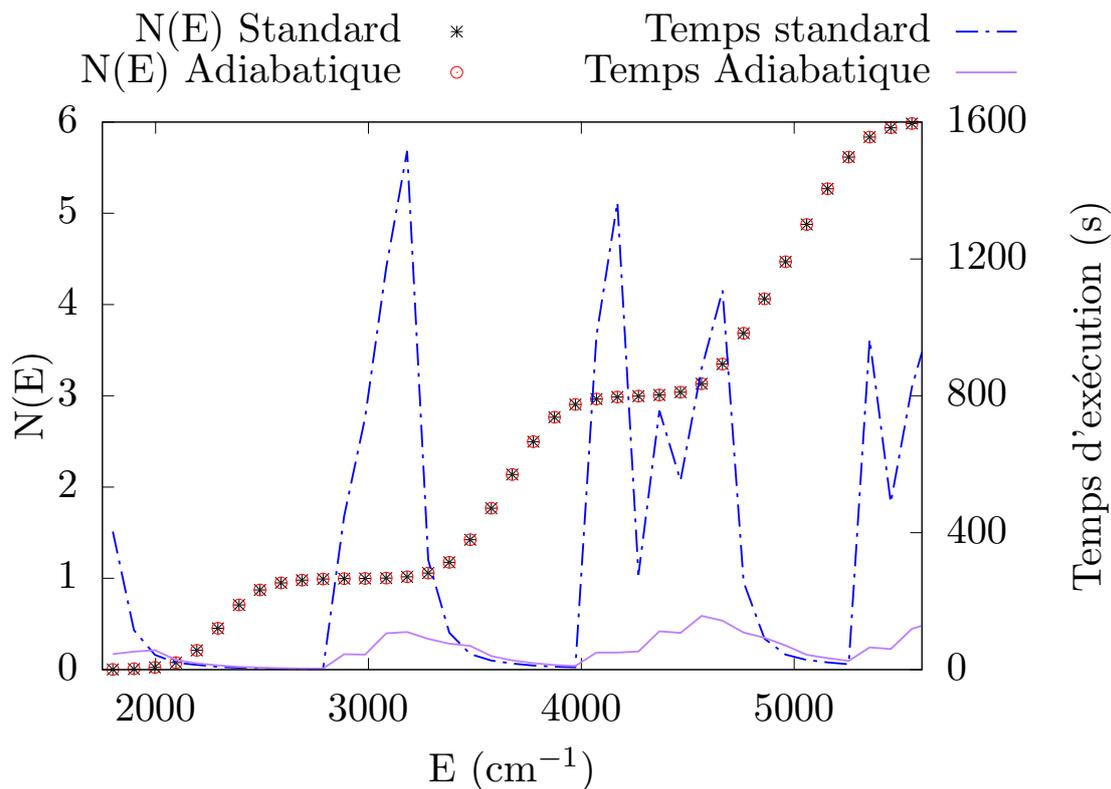


FIGURE 6.13 – Comparaison des probabilités cumulées de réaction obtenues avec et sans l’emploi de l’approximation adiabatique locale, ainsi que des temps d’exécution nécessaires pour le système bottleneck 3D.

E (a.u.)	$\frac{P_{0,ad}(E) - P_0(E)}{P_0(E)}$	t_{ad} (h)	t (h)	Accélération
1.552439	3.5×10^{-4}	1.17	26.30	22.5
1.552667	2.2×10^{-4}	1.18	12.33	18.9
1.552895	3.5×10^{-4}	1.37	6.43	4.7
1.553122	4.5×10^{-4}	1.614	3.50	2.2

TABLE 6.3 – Pour différentes énergies, la table renseigne l’erreur relative causée par l’approximation adiabatique locale sur $P_0(E)$, le temps d’exécution associé t_{ad} et le temps de référence du schéma standard, et enfin le gain de temps d’exécution permis par l’approximation adiabatique locale. Les résultats sont obtenus pour 500 degrés de liberté.

6.3.6 Impact de la méthode d’échantillonnage

Pour compléter l’étude et l’amélioration de l’efficacité numérique de la méthode des trajectoires hybrides, on considère dans cette sous-section un système modèle à même de montrer l’impact de la méthode d’échantillonnage semi-classique sur la qualité des résultats. L’échantillonnage WKB sera comparé au QC PSA pour le système suivant :

$$H(x, p, r, s, \mathbf{y}, \mathbf{p}_y) = \frac{s(2p - s)}{2m} - \frac{2r^2 s^4}{\hbar^2 m} + V_0(x) + \frac{\mathbf{p}_y^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2(x) \times \mathbf{y}^2 \quad (6.85)$$

$$V_0(x) = \frac{A}{\cosh^2(\alpha x)}, \quad \omega(x) = \omega_0 \times \sqrt{1 + \frac{b}{A} V_0(x)}$$

Les paramètres du système sont rassemblés dans la table 6.4. La forme fonctionnelle employée est très similaire à celle de la section précédente, et ce sont en réalité les paramètres employés qui ont la principale influence dans le changement de régime qui pourra être observé. Le plus notable est la finesse de la barrière d'Eckart, due à la valeur élevée de α , dont nous anticipons l'effet d'élargissement des sigmoïdes associées à chaque $p_k(E)$. Il nous reste à spécifier l'intensité du couplage et la pulsation propre partagée par tous les oscillateurs harmoniques. Trois valeurs de b seront considérées : $b = 0.1, 1$ et 4 . Conjointement, deux valeurs de ω_0 seront employées : $\omega_0 = \omega_1 = 0.0052061544$ a.u. et $\omega_0 = 3 \times \omega_1$. Le but du choix de ces paramètres est de sonder l'effet du tirage aléatoire de l'énergie initiale dans les modes de vibration propre à l'approche QC PSA sur la précision des résultats. Augmenter la fréquence harmonique des modes de bain augmente la variation d'énergie permise entre deux trajectoires associées au même canal de réaction, et augmenter le couplage augmente la capacité du système à mobiliser cette énergie pour perturber la dynamique le long de la coordonnée de réaction x .

Paramètres	A	m	α
Valeurs (a.u.)	0.013669	2000	3

TABLE 6.4 – Paramètres du potentiel type RPH à barrière d'Eckart.

On se bornera à étudier un système à trois dimensions dans cette section car nous nous intéressons à des questions de précision plutôt que de performance dans les systèmes ayant de nombreux degrés de liberté, déjà traitées dans la sous-section précédente. Les trajectoires hybrides sont propagées dans l'intervalle $[-5; 5]$ a.u. avec une tolérance d'erreur ODE de $\epsilon_0 = 10^{-9}$. Un sous-ensemble de 100 trajectoires est propagé pour chaque canal asymptotiquement ouvert. Des calculs de référence sont menés à l'aide de notre approche ABC-SR employant la même procédure qu'à la sous-section précédente, le potentiel absorbant étant paramétrisée par l'énergie miniale $E_{min} = 0.001$ a.u. pour laquelle les calculs ont été menés (énergie relative à l'énergie de point-zéro) et une valeur de $x_p = -x_r = 2.5$ unités atomiques. La seule différence est que la transformation des coordonnées des modes de bain introduite au chapitre 3 est également employée. Les paramètres du schéma de Smolyak sont rassemblés dans la table 6.5.

Modèle	Paramètres des incréments		
$\omega_0 = \omega_1$	$(A, B)_1 = 25$	$(A, B)_{HO} = 1$	$L = 9$
$\omega_0 = 3 \times \omega_1$	$(A, B)_1 = 120$	$(A, B)_{HO} = 1$	$L = 4$

TABLE 6.5 – Incréments de Smolyak employés pour les calculs ABC-SR de référence. Modèle bottleneck avec barrière d’Eckart.

Sur la figure 6.14, on compare les résultats par trajectoires employant les échantillonnages WKB et QC PSA à ceux de notre approche ABC-SR pour $\omega_0 = \omega_1$, en considérant les trois valeurs de couplage précédemment choisies. Il apparaît dans ce cas que les trois résultats sont en excellent accord sur toute la gamme d’énergie. Utiliser une méthode d’échantillonnage plutôt qu’une autre n’apparaît pas crucial pour un système à petite valeur de pulsation des modes harmoniques. Cette petitesse se mesure relativement à la propension à la CRP à subir des variations rapides dans une fenêtre d’énergie de l’ordre d’un quanta d’énergie vibrationnelle, $\hbar\omega_1$, utilisé comme unité d’énergie pour l’axe des abscisses.

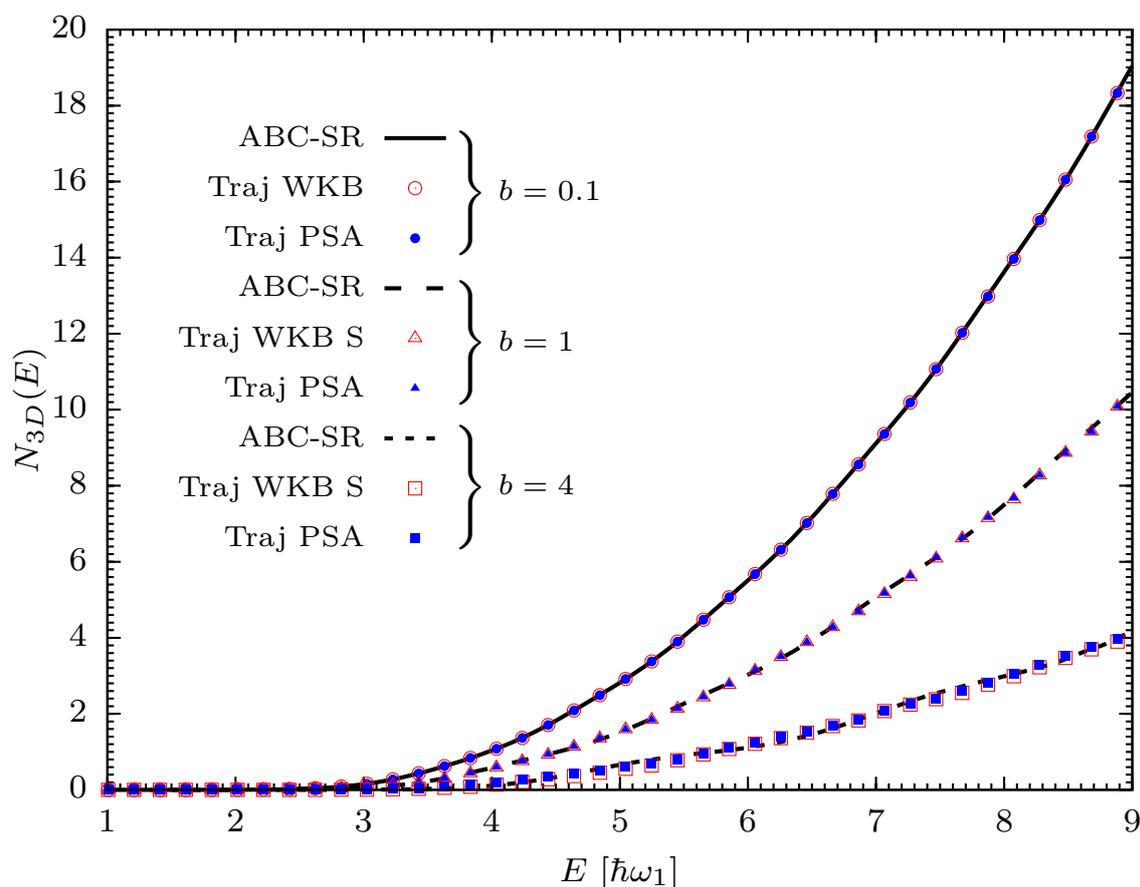


FIGURE 6.14 – Comparaison des calculs de CRP pour le système bottleneck 3D à barrière d’Eckart avec $\omega_0 = \omega_1$.

Au contraire, en considérant les résultats pour $\omega_0 = 3 \times \omega_1$, représentés sur la figure 6.15, il apparaît que la méthode d’échantillonnage employée mène à un accord différent avec les résultats ABC-SR selon la valeur du couplage b : Pour un couplage faible ($b = 0.1$)

les trois calculs sont en parfait accord, mais à mesure que la capacité des sous-systèmes liés à la coordonnée de réaction x et aux modes de bains y_i à échanger de l'énergie est magnifiée, l'échantillonnage QC-PSA donne des résultats dégradés vis-à-vis de l'accord que l'échantillonnage WKB est capable de maintenir avec l'approche de référence. Le résultat est particulièrement visible pour un couplage $b = 4$. L'abscisse des énergies utilise toujours $\hbar\omega_1$ comme unité, mais ici la fenêtre de variation de l'énergie totale d'une trajectoire hybride par rapport à l'énergie totale à laquelle $N(E)$ est calculée quand l'échantillonnage QC PSA est employé a pour taille $3 \times \hbar\omega_1$. Nous observons nettement que avec l'augmentation de ω_0 , le profil de $N(E)$ voit apparaître les contributions des premiers canaux de manière plus séparée, et on constate un effet de moyenne du résultat QC PSA d'autant plus fort que la fenêtre d'énergie totale initiale accessible aux trajectoires hybrides est grande. Le couplage module l'importance de l'effet de moyenne à travers la capacité des modes de vibration à échanger de l'énergie avec le sous-espace lié à la coordonnée de réaction.

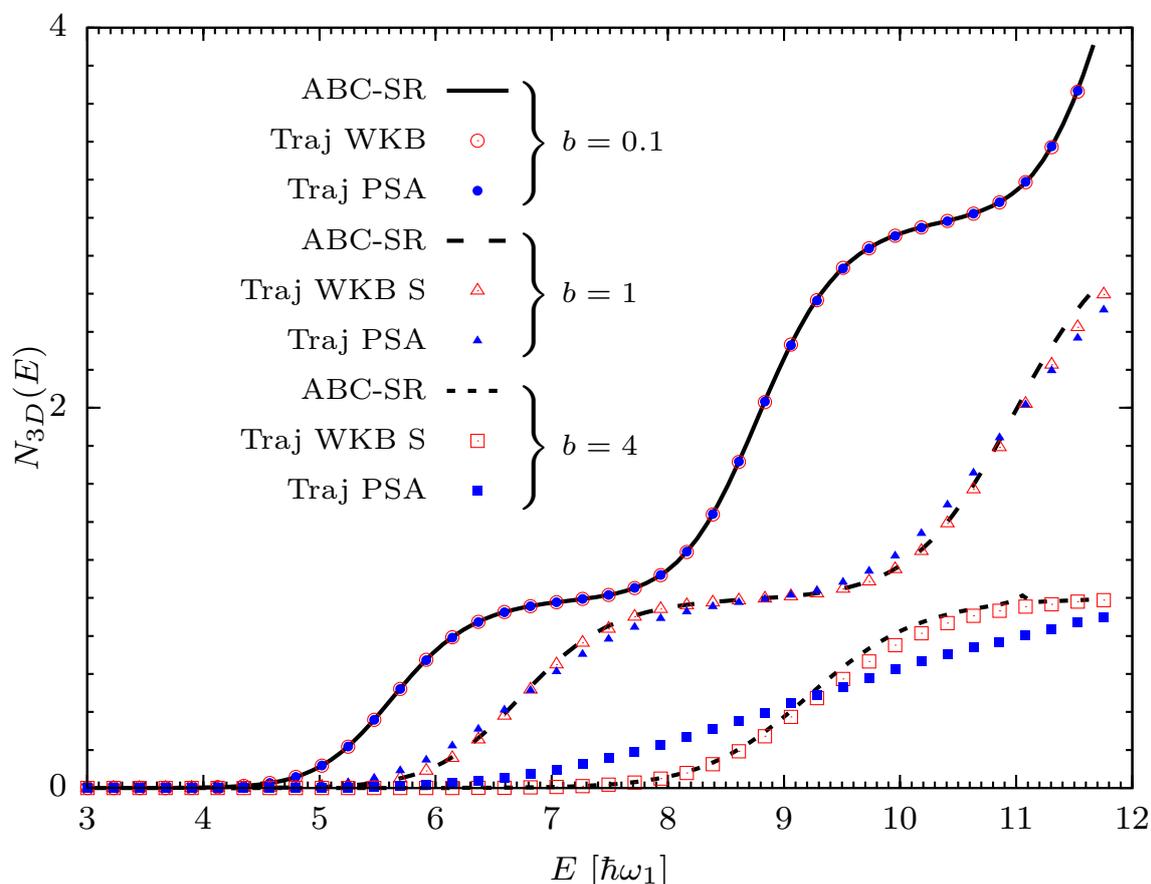


FIGURE 6.15 – Comparaison des calculs de CRP pour le système bottleneck 3D à barrière d'Eckart avec $\omega_0 = 3 \times \omega_1$.

Dans la limite où un grand nombre de canaux est ouvert, ce type d'erreur sera sans effet. Cependant, il apparaît que dans certains systèmes et pour des régimes à basse énergie, l'emploi de l'échantillonnage WKB est préférable.

6.3.7 Performances dans le régime résonant

Le dernier système modèle considéré dans ce chapitre est un système RPH bottleneck dont le profil de potentiel le long de la coordonnée de réaction présente une double barrière d'Eckart semblable à celle considérée au chapitre 5. L'enjeu est de connaître la capacité de l'approche hybride à traiter les systèmes sujets à l'effet tunnel résonant, malgré son caractère approché. L'expression du potentiel multidimensionnel est la suivante :

$$V_0(x) = A \times \left(\frac{1}{\cosh^2(x+a)} + \frac{1}{\cosh^2(x-a)} - \frac{2}{\cosh^2(a)\cosh^2(x)} \right) \quad (6.86)$$

$$\text{et } \omega(x) = \omega_0 \times \sqrt{1 + \frac{b}{A n_y} V_0(x)}$$

où comme précédemment, n_y est le nombre de mode de bains, qui sera pris égal à 2 dans cette sous-section. Les valeurs des paramètres sont rassemblés dans la table 6.6, et deux valeurs de couplage seront considérée : $b = 0.1$ et $b = 1$.

A	$k_{0,i} = \frac{1}{2} m \omega_{0,i}^2$	m	a
0.31 eV	$6.4-9.1 \times 10^{-2}$ a.u.	1834 a.u.	2 a.u.

TABLE 6.6 – Paramètres du potentiel RPH double Eckart. Les valeurs de k_0 sont choisies uniformément dans l'intervalle donné.

Les calculs par trajectoires hybrides emploierons les deux méthodes d'échantillonnage semi-classique. Un ensemble de 100 trajectoires sera propagée dans chaque canal, l'intervalle de propagation étant $[-6; 6]$ en unités atomiques, et la tolérance d'erreur ODE toujours à $\epsilon_0 = 10^{-9}$. Des simulations ABC-SR de référence ont été menées avec la même méthode que celle exposée dans la sous-section précédente, l'énergie minimale caractérisant le potentiel absorbant étant encore une fois choisie comme $E_{min} = 0.001$ a.u. et le début des régions d'absorptions étant fixé à $x_p = -x_r = 6$ unités atomiques. Les paramètres des incréments de Smolyak sont $A_1 = B_1 = 120$, $A_{HO} = 1$ et $L = 3$.

Les trois résultats pour $N(E)$ dans le modèle avec faible couplage $b = 0.1$ sont reportés sur la figure 6.16.

Il apparaît que les trajectoires hybrides reproduisent très bien la CRP exacte pour les faibles valeurs de couplage quelle que soit la méthode d'échantillonnage.

La même comparaison présentant les résultats pour $b = 1$ est représentée sur la figure 6.17. L'usage de l'échantillonnage QC-PSA dégrade nettement l'accord, comme il était attendu au vu des résultats de la section précédente. Néanmoins, l'usage d'un échantillonnage WKB maintient un bon accord avec le résultat ABC-SR, notamment aux basses énergies comme il est plus aisément visualisé via la figure 6.18 focalisée sur ce domaine et présentée en échelle logarithmique. Le fait que l'accord entre les approches par trajectoires et le résultat exact soit moindre à plus haute énergie, quand plusieurs canaux sont ouverts, ne pose pas nécessairement un problème rhédibitoire : Si l'on est

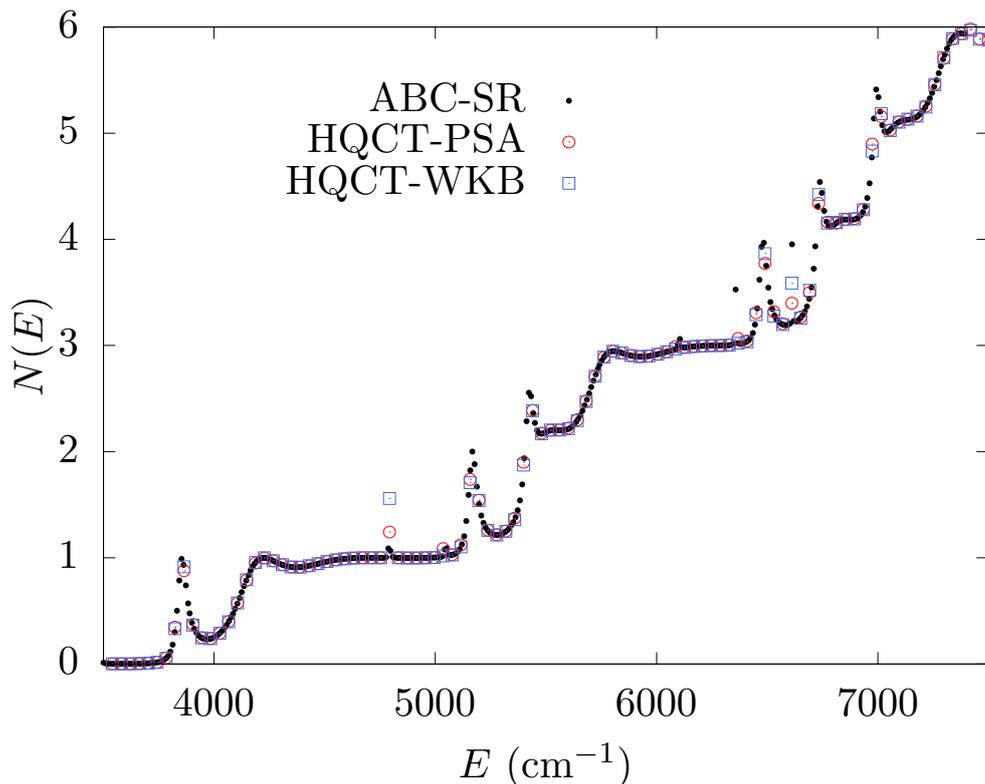


FIGURE 6.16 – Comparaison des calculs de CRP pour le système bottleneck 3D à double barrière d’Eckart avec $b = 0.1$.

intéressé par la détermination de la constante de vitesse de réaction, c’est l’intégrale de $N(E)$ qui doit être bien reproduite. Cette intégrale est intrinsèquement moins sensible au type d’erreur que nous rencontrons ici, qui tendent à moyenniser la CRP sans changer significativement l’aire sous la courbe.

Outre le problème propre à l’échantillonnage QC-PSA, dans lequel les trajectoires impliquées dans le calcul de $N(E)$ n’ont pas rigoureusement une énergie totale égale à E , la dynamique en elle-même est approchée du fait du traitement purement classique des modes de bain. Il était donc attendu que l’estimation de $N(E)$ ne puisse pas reproduire un résultat rigoureusement quantique comme celui de notre approche ABC-SR, mais néanmoins la forme de cette erreur n’apparaît pas être une entrave fondamentale à l’usage de la méthode par trajectoires hybrides. La reproduction de l’effet tunnel résonant à basse énergie est une capacité notable des trajectoires hybrides quand l’échantillonnage WKB est employé. À haute énergie, l’usage de l’approximation QC-PSA ne dégradera pas les résultats une fois qu’un nombre plus important de canaux sera ouvert, de manière semblable à ce qui a été constaté dans la sous-section précédente. De plus, sa vision en espace des phases quasi-classique est particulièrement adaptée à un échantillonnage efficace de type Monte-Carlo. L’échantillonnage ne ferait dans ce cas aucune discrimination quant aux états quantiques approchés à considérer, mais directement par tirage aléatoire dans un unique intervalle continu d’une valeur de la phase.

Il apparaît donc que les deux méthodes d’échantillonnage ont leur domaine énergétique de prédilection : l’échantillonnage WKB préserve la précision à basse énergie, l’échantillonnage QC-PSA sera potentiellement plus efficace à haute énergie.

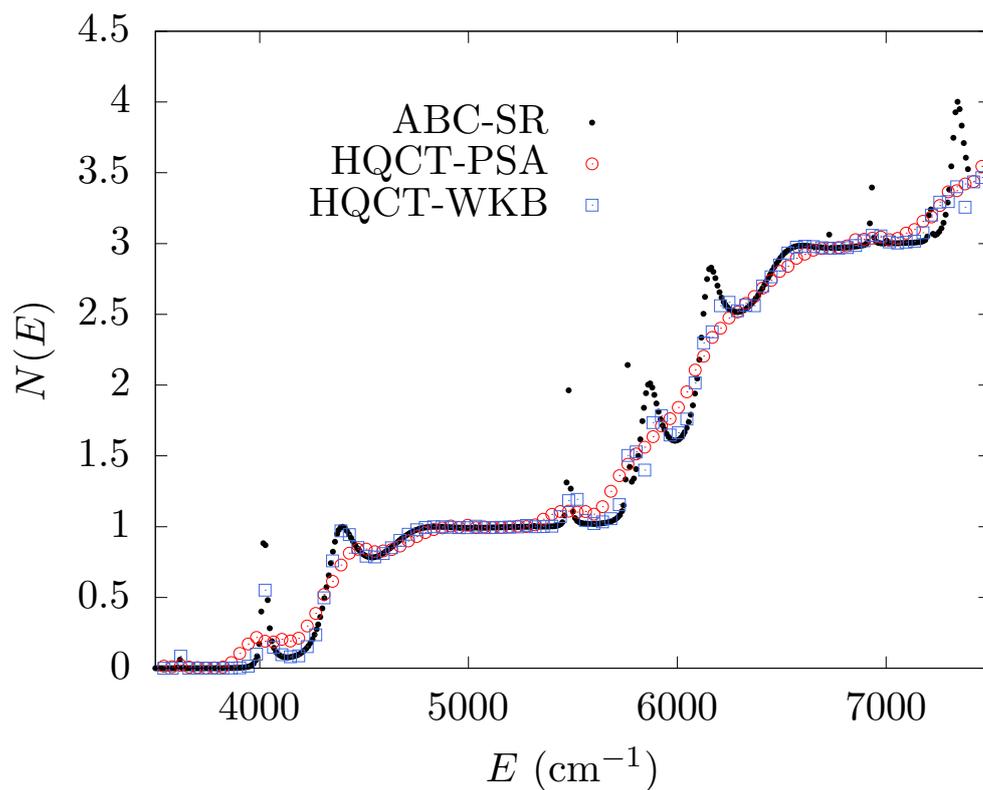


FIGURE 6.17 – Comparaison des calculs de CRP pour le système bottleneck 3D à double barrière d'Eckart avec $b = 1$.

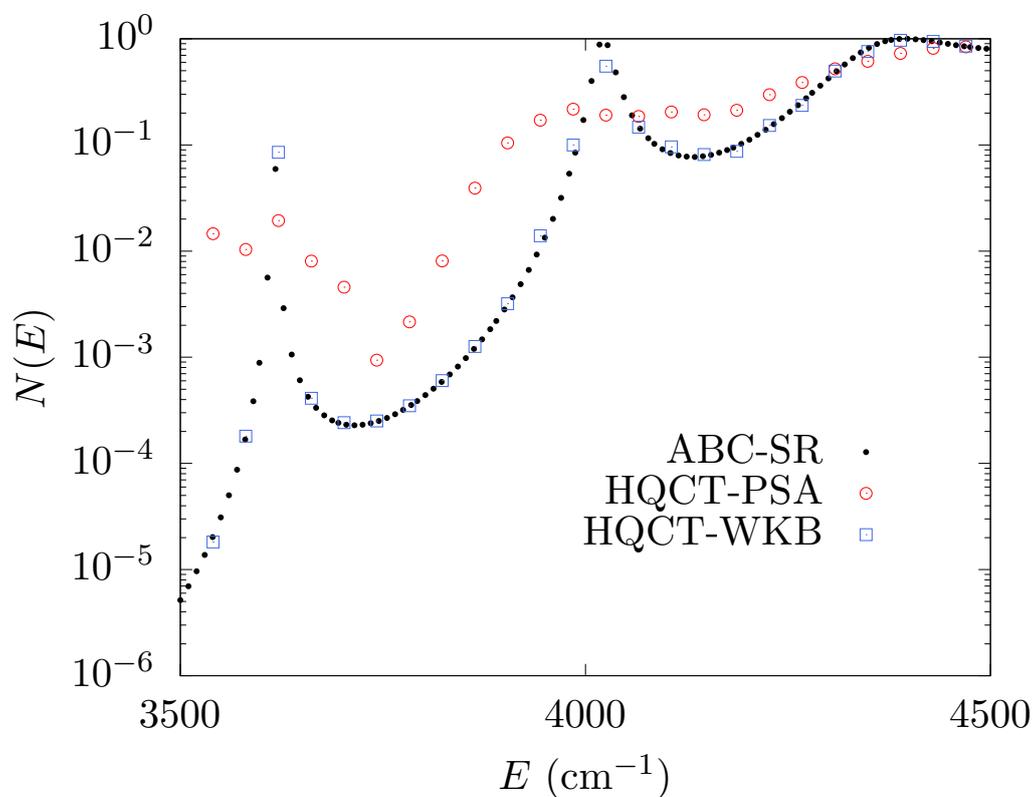


FIGURE 6.18 – Focalisation sur les résultats CRP de la figure 6.17 aux basses énergies et en échelle logarithmique.

6.4 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, l’objectif était d’étendre le formalisme des trajectoires quantiques indépendant du temps à une dimension au cas d’une coordonnée spatiale curviligne. Cette extension a été présentée, et ses lois dynamiques peuvent se mettre sous la forme d’un Hamiltonien généralisant le cas rectiligne à l’aide d’une masse effective dépendante de la position, porteuse d’une information sur la métrique de l’espace. L’approche a été illustrée sur des systèmes modèles et comparée à une approche exacte par fonction d’onde incluant l’expression exacte de l’opérateur énergie cinétique.

Des trajectoires quantiques peuvent être propagées à l’aide de ce formalisme le long d’un chemin de réaction arbitraire pour obtenir la probabilité de transmission le long de ce parcours multidimensionnel de façon exacte. Un traitement de dynamique quantique explicite ne saurait être remplacé par une estimation de l’effet tunnel comme une simple correction tirée d’un potentiel analytique approché, particulièrement dans le régime ”deep tunneling” [102]. Par ailleurs, négliger les effets cinétiques liés à la nature curviligne de la coordonnée de réaction peut avoir un impact important sur la réactivité, facilitant ou entravant le passage des barrières de potentiel. Au vu des performances de l’approche TIQT pour traiter des profils de réactions variés, allant de la simple barrière d’Eckart aux réactions présentant des puits de potentiel et également celles sujettes à l’effet tunnel résonant, la méthode est supérieure aux approches dérivées de l’approximation WKB qui ne rendent pas compte de tous les effets quantiques de façon satisfaisante, notamment la réflexion quantique et les résonances.

Le traitement en modèle réduit de la dynamique d’un système permet de réduire drastiquement le coût numérique de la simulation, qui reste abordable pour les systèmes de grande taille. L’inclusion de l’énergie de point zéro dans le potentiel le long du chemin [102] a un impact significatif sur la qualité des résultats, la dynamique tenant compte des degrés de liberté spectateurs de façon adiabatique. Un tel traitement inclue donc tous les mouvements nucléaires bien qu’il ne leur confère pas la même importance.

Des deux questions fondamentales du traitement de la dynamique par un modèle réduit à une dimension, seul le choix du bon chemin de réaction demeure. Les travaux précédents ont participé à proposer de nombreuses prescriptions, de la plus classique, celle du chemin d’énergie minimum de Fukui [204] à des chemins déviant de plus en plus du comportement classique pour franchir la barrière de potentiel par le chemin le plus court [267, 268, 103]. Les méthodes semi-classiques dérivées du formalisme des intégrales de chemin de Feynman [72, 73], notamment l’approche basée sur l’instanton de Miller [107] sont capables de fournir un chemin tunnel optimal de manière moins *ad hoc*. L’approche RPMD-instanton s’avère très efficace [79] dans cet exercice, et utiliser des chemins instanton pour propager des trajectoires quantiques est une perspective intéressante. De plus, la méthode instanton évalue la probabilité de transmission par un facteur de phase généralisant l’approximation WKB, et est donc sujette aux mêmes limitations intrinsèques que notre approche par trajectoires peu dépasser.

L’objet de la seconde partie du chapitre fut l’extension de l’approche TIQT en une méthode hybride quantique-classique introduite par Parlant *et al.* [90] incluant explicitement l’ensemble des degrés de liberté dans la dynamique. Similaire à l’approche RPH de Miller *et al.* [86], elle inclue cependant rigoureusement les effets quantiques le long de la coordonnée de réaction tout en conservant le traitement classique des modes orthogonaux. L’originalité de ce travail consiste dans l’étude des performances de cette méthode dans le traitement de systèmes modèles RPH de grande taille, et l’introduction d’une

représentation action-angle de l'Hamiltonien hybride permettant de déduire un critère de séparation adiabatique des modes de bain et de la coordonnée de réaction. Ce critère, dynamique et local, a inspiré un schéma de changement de représentation pour la dynamique "on the fly" permettant à la méthode de rester efficace numériquement dans le régime "deep tunneling" où les vitesses caractéristiques de la dynamique des deux sous-systèmes sont très différentes.

La méthode des trajectoires hybrides est très prometteuse en tant que moyen d'aller au delà des capacités des trajectoires quasi-classiques par l'incorporation de l'effet tunnel le long de la coordonnée de réaction. Nous avons vu que la méthode d'échantillonnage initial employée était importante pour la précision de la méthode dans le régime résonant. Du fait qu'une pondération statistique non-uniforme des trajectoires selon leurs conditions asymptotiques constitue un moyen d'améliorer les résultats QCT[269, 270], étudier l'impact sur les résultats de la méthode hybride d'une post-sélection des trajectoires est une perspective intéressante. Le choix d'une pondération gaussienne a émergé sur une base intuitive, puis été justifié sur la base d'une approximation de la phase aléatoire dans formulation de la matrice de diffusion de Miller[271, 272], puis d'autres prescriptions moins coûteuses en nombre de trajectoires[273, 274] ont été introduites. Une extension de l'approximation d'espace des phases QC-PSA[259] de plus haut ordre en \hbar pourrait également justifier les pondérations statistiques à imposer aux trajectoires. Le traitement classique des modes de bain rend l'approche sensible à des transferts non-physiques d'énergie entre les degrés de liberté violant le principe de l'énergie de point zéro, mais plusieurs modifications[275, 276, 277] de la méthode des trajectoires classiques ont permis de parer à ce problème, et pourraient être adaptées à notre approche. Le fait que le mouvement des trajectoires n'est pas strictement contraint à suivre le chemin d'énergie minimum donne à la coordonnée de réaction un sens différent de l'approche vue dans la première partie. La coordonnée de réaction donne la direction le long de laquelle l'effet tunnel est possible pour les trajectoires. Elles seront donc en capacité de suivre des chemins de traversée plus courts, potentiellement plus propices à la réaction. Le traitement au niveau harmonique des modes de bain ne sera pas adapté aux réactions favorisant les chemins s'éloignant fortement du chemin d'énergie minimum, mais le formalisme des trajectoires hybrides n'est pas limité à cette forme d'expansion du potentiel. Il a déjà été appliqué par exemple avec des modes de bains décrits par un potentiel de morse[258]. Le coût mémoire et CPU de l'approche et les qualités du traitement par trajectoires notamment pour la prise en compte de l'effet tunnel résonant et le traitement du régime "deep tunneling" en font une approche prometteuse pour traiter la dynamique réactionnelle de systèmes de grande taille, particulièrement à basse température où le découplage adiabatique entre coordonnée de réaction et modes de bain est pertinent. Elle permettrait d'aller au delà de ce que les méthodes basées sur la fonction d'onde comme l'approche ABC-SR peuvent accomplir.

Chapitre 7

Approche des trajectoires quantiques dépendante du temps

7.1 Introduction

La réintroduction de trajectoires dans le formalisme quantique a été envisagée dès ses débuts sous l'impulsion de Louis de Broglie[278], mais c'est à David Bohm qu'on doit sa première formulation complète et cohérente[183, 184] dans les années 50. L'idée centrale est celle d'une trajectoire $x(t)$ (on se restreint au cas 1D sans perte de généralité) décrivant la dynamique d'un système aussi bien sous l'effet des forces extérieures (locales) que d'une force supplémentaire, quantique de façon inhérente, déduite de la forme de la fonction d'onde dans son voisinage (et donc non-locale).

$$m\ddot{x} = -\frac{dV(x,t)}{dx} - \frac{dQ_\varphi(x,t)}{dx} \quad (7.1)$$

Dans l'équation du mouvement ci-dessus, les forces extérieures dérivent d'un potentiel $V(x)$ et de façon analogue la force quantique est associée à un potentiel quantique $Q_\varphi(x)$. La fonction d'onde $\varphi(x,t)$ est absolument indispensable à décrire l'évolution du système, car elle joue le rôle d'une "onde pilote" pour la trajectoire de ce dernier. En prêtant aux conditions initiales (inconnues) de la trajectoire le statut de variables cachées déterminant a priori le résultat de toute mesure, Bohm développe sa théorie uniquement dans le but d'aboutir à une interprétation de la physique quantique alternative à celle de Copenhague[279]. Cette genèse interprétative reste aujourd'hui le seul prisme par lequel la dynamique Bohmienne est connue d'une majorité de physiciens. Le travail exposé dans ce chapitre s'inscrit dans une démarche différente, inspirée de la reconnaissance beaucoup plus récente des intérêts d'une formulation de la dynamique quantique basée sur non pas une, mais un ensemble de trajectoires. Cet ensemble, analogue quantique rigoureux de la trajectoire classique, suit le déplacement de la densité de probabilité de présence du système. Il offre donc un moyen de visualisation intuitif du déroulement dynamique d'un processus quantique dans une approche analytique[280, 281, 282, 283]. Aucune nature différente n'est prêtée à la fonction d'onde ou à son module carré, l'ensemble de trajectoires suivant l'évolution de la totalité du paquet d'onde sans qu'une seule des trajectoires ne puisse avoir le statut de "vraie" trajectoire sous-jacente. On désignera l'emploi de trajectoires comme une approche dite analytique lorsque celles-ci sont déterminées a posteriori, l'évolution de la fonction d'onde du système au cours du temps ayant été obtenue par d'autres moyens. Par ce biais, de nombreuses études de la

dynamique électronique sous champ laser[284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291] ont été réalisées, en particulier la génération d’harmoniques d’ordre élevé[292, 293, 294]. Plus récemment, l’approche analytique a été appliquée aux processus photochimiques dans le cadre de la factorisation exacte[295].

Au tournant du millénaire, une nouvelle approche par trajectoires quantique est apparue, issue des travaux fondateurs de Lopreore & Wyatt[185]. Cette approche, dite synthétique, n’utilise pas simplement les trajectoires quantiques comme un moyen d’interprétation de la dynamique à posteriori, mais comme un outil numérique de résolution de l’équation de Schrödinger. Dans la méthode par trajectoires quantiques de Lopreore & Wyatt (QTM), l’évolution de la fonction d’onde et le déplacement des trajectoires sont calculés de façon couplée. Premièrement, on représente la fonction d’onde initiale par ses valeurs aux positions des trajectoires. À chaque pas de temps, le mouvement des trajectoires est déduit des valeurs de la fonction d’onde des trajectoires voisines. Parallèlement, l’évolution temporelle de la fonction d’onde est calculée le long de chaque trajectoire en mouvement. Ainsi, les trajectoires quantiques jouent le rôle d’une grille mobile suivant la densité là où elle se déplace, et requérant de ce fait beaucoup moins d’éléments qu’une grille fixe pour représenter un paquet d’onde dans un processus de diffusion. Réalisant le potentiel de la méthode, la communauté des chimistes théoriciens a poursuivi son développement[296, 297, 298, 299], et démontré son efficacité pour traiter des processus quantiques, notamment l’évolution de son coût numérique favorable à l’étude des systèmes ayant un grand nombre de degrés de liberté[265]. La référence [300] constitue une revue globale de ces développements.

Le principal défi de l’approche QTM est la stabilité de la propagation. En effet, la dynamique des trajectoires est très sensible à la précision avec laquelle la force quantique est obtenue, et celle-ci peut varier de façon brutale aussi bien temporellement que spatialement. De plus, les trajectoires quantiques suivent un champ de vitesse inhomogène si bien qu’elles formeront une grille irrégulière pendant l’essentiel de la propagation, quand bien même elles seraient disposées uniformément au temps initial. Au problème de précision d’évaluation du potentiel quantique et de la force associée s’ajoute le besoin d’un schéma d’intégration temporelle bien adapté, sans quoi de modestes erreurs numériques peuvent s’amplifier drastiquement par boucles de rétroaction. Deux situations sont particulièrement critiques pour ces méthodes : La première est l’apparition de minima très prononcés dans la densité de probabilité de présence (on parle de pseudo-noeuds) pouvant aller jusqu’à un noeud au sens strict (un point où la densité s’annule). En effet, le potentiel quantique est inversement proportionnel à la densité $\rho(x, t) = |\varphi(x, t)|^2$,

$$Q_\varphi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m\rho^{1/2}(x, t)} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left\{ \rho^{1/2}(x, t) \right\} \quad (7.2)$$

ce qui entraîne une divergence de la force quantique évaluée numériquement au voisinage de très faibles densités alors que la force quantique analytique est régulière. La deuxième source principale de difficultés numériques, pour des raisons connexes, est la dynamique aux bords du paquet d’onde. Alors qu’il est relativement simple de fixer des conditions aux bords raisonnables pour la densité d’un paquet d’onde (on impose simplement que la fonction d’onde est nulle), donner les conditions aux bords de la distribution de trajectoires et de la force quantique est beaucoup plus délicat. Celle-ci n’a aucune raison de s’annuler là où la fonction d’onde tend vers zéro. Le problème des noeuds est le plus sévère, car la divergence numérique de la force quantique détruit rapidement la structure de l’ensemble de trajectoires et entraîne un arrêt brutal de la propagation. Plusieurs développements

ont tenté de dépasser ces problèmes. Pour contrer les divergences au niveau des pseudo-noeuds, la propagation à l'aide d'une fonction de recouvrement (CFM) pour réhausser les minima de densité a été développée[301, 302] ou encore l'usage de force de viscosité pour prévenir leur formation[303, 304, 305, 306, 307], ainsi que la décomposition de la fonction d'onde en plusieurs composantes sans noeuds[308, 309, 310, 311, 312]. Par ailleurs l'usage d'un ajustement au moindres carrés[185] de la densité est une méthode courante pour obtenir la force quantique à partir d'une distribution irrégulière et sans problèmes aux bords[313]. Enfin, l'usage de référentiels intermédiaires Eulériens-Lagrangiens[314] permet d'imposer aux trajectoires de préserver une organisation régulière, au prix d'une procédure d'échange de densité entre trajectoires voisines, requérant l'ajout et la suppression de trajectoires pendant la dynamique[306, 307].

D'autres méthodes numériques approchées ont été construites pour éviter le défi que constitue l'évaluation numérique rigoureuse de la force quantique, comme la méthode de propagation de dérivée (DPM) qui détermine la dynamique des trajectoires en transformant leur équation d'évolution, équation aux dérivées partielles, en une hiérarchie d'équations différentielles ordinaires couplées dont la suite en principe infinie est tronquée à un ordre choisi[315]. Garashchuk & Rassolov ont quant à eux dérivé une méthode d'évolution approchée pour les trajectoires à l'aide d'une forme semi-classique du potentiel quantique assurant la conservation de l'énergie[316, 317] et d'une linéarisation de la force quantique. Un désavantage significatif de ces méthodes approchées est qu'en remplaçant le calcul la distorsion exacte de l'ensemble de trajectoires par une évolution approchée, le lien entre la densité de probabilité de présence et la disposition des trajectoires est rompu. Cela se manifeste de façon inévitable pour les longs temps de propagation. Point significatif, ces méthodes ne respectent pas l'interdiction de croisement des trajectoires. On peut de façon générale attribuer leur limite à un manque de description du couplage de ces dernières. Par ailleurs, il existe d'autres méthodes de dynamique quantique basées sur une représentation par trajectoires, comme les méthodes dérivées de la correspondance de Wigner-Weyl entre opérateurs quantiques associés à des espaces de Hilbert et Symboles de Weyl associés à un espace des phases classique[318, 319, 320], avec par exemple l'approche des trajectoires intriquées de Martens[321, 322]. Ces méthodes sont efficaces mais impliquent un degré d'approximation plus fort que l'approche QTM. Enfin, la propagation de trajectoires quantiques dans un espace complexe[323, 324, 325] a également été développée. Son principal intérêt numérique réside dans le caractère beaucoup moins complexe de la nouvelle force quantique guidant le déplacement des trajectoires, l'approche n'étant pas sujette au problème des noeuds[326]. L'usage d'une hiérarchie d'équations tronquée, donc approchée, semblable conceptuellement à l'approche DPM, permet de la calculer. Numériquement parlant, les trajectoires sont donc découplées. L'intérêt interprétatif d'un ensemble de trajectoires suivant la densité dans l'espace réel est cependant perdu. L'approche souffre aussi de l'absence d'un moyen de connaître à l'avance l'ordre optimal de troncature de la hiérarchie d'équations pour minimiser l'erreur introduite[327]. Comme ce sont bien les informations concernant l'axe réel qui sont d'intérêt, il est nécessaire de trouver les conditions initiales des trajectoires complexes telles qu'elles arrivent sur l'axe réel au temps final considéré. Ces conditions initiales prennent la forme d'isochrones dont la localisation demande un effort considérable dès que deux dimensions spatiales sont considérées. De plus, il est nécessaire de pouvoir réaliser la continuation analytique du potentiel dans l'espace complexe, celui-ci pouvant être singulier[328]. Des méthodes tentent de combiner les deux formalismes pour pouvoir tirer le meilleur des deux approches, mais ultimement elles ne permettent pas de dépasser leurs limitations[329].

L'objet de ce travail est l'implémentation numérique d'une approche plus récente, développée par Poirier[87] et Schiff & Poirier[88], qui donne à l'ensemble de trajectoires un caractère plus central encore que l'approche QTM. Dans cette reformulation, le potentiel quantique est obtenu comme la forme la plus simple satisfaisant un principe de moindre action pour l'ensemble de trajectoires. Il est exprimé sans aucune référence à la fonction d'onde, si bien que les trajectoires sont le seul élément conceptuel nécessaire et suffisant à représenter et prédire la dynamique d'un système quantique. De ce fait, on parle d'approche ontologique. La densité n'apparaissant pas explicitement dans les équations du mouvement, l'approche est prometteuse pour contourner le problème des noeuds. On baptise cette approche TDQT (Time-Dependent Quantum Trajectories). La section suivante présente différentes considérations numériques de l'emploi de ce formalisme. Les résultats de son application à des systèmes modèles adiabatiques illustrent ses performances dans l'avant-dernière section.

Enfin, le chapitre se termine par l'étude des avantages d'un ensemble de trajectoires quantiques simulant la dynamique nucléaire dans le cadre de la Factorisation Exacte[330] pour traiter des processus non-adiabatiques. Wyatt, Lopreore et Parlant[331] ont rigoureusement étendu l'approche QTM aux processus non-adiabatiques en associant un ensemble de trajectoires à chaque surface diabatique. Les trajectoires sont en mesure d'échanger de la densité d'un ensemble à l'autre, et leur mouvement est également couplé. Les échanges de probabilité et couplages dynamiques sont déterminés par la différence de phase des fonctions d'ondes de chaque état, synthétisées à partir de son sous-ensemble de trajectoires. Le principal problème de l'approche est que chaque sous-ensemble de trajectoires évolue selon son propre champ de vitesse, et adoptent des distributions spatiales distinctes. Calculer les couplages des trajectoires associées à des surfaces différentes demande systématiquement d'en passer par des interpolations, et les différents ensembles peuvent s'éloigner les uns des autres de telle manière à rendre impossible l'évaluation précise de ces couplages. Il est nécessaire de répéter la simulation en changeant la distribution initiale de trajectoires pour rendre le recouvrement optimal[332]. Au contraire, un seul ensemble de trajectoires quantiques est nécessaire à décrire le mouvement nucléaire dans le cadre de la Factorisation Exacte, ce qui constitue un point de départ formel plus prometteur.

7.2 Formulation Lagrangienne

7.2.1 Équation d'Hamilton-Jacobi quantique

On considère un système quantique dont l'évolution de la fonction d'onde $\varphi(x, t)$ est régie par l'équation de Schrödinger dépendante du temps à une dimension :

$$i\hbar \frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t)\varphi(x, t) \quad (7.3)$$

Similairement à ce qui a été fait dans le chapitre 4, factoriser la fonction d'onde en une amplitude multipliée par l'exponentielle complexe d'une phase,

$$\varphi(x, t) = R(x, t)e^{iS(x, t)/\hbar} \quad (7.4)$$

avec $R(x, t)$ et $S(x, t)$ réelles, permet de séparer l'équation de Schrödinger en deux équations correspondant à ses parties réelle et imaginaire. C'est ce qui est détaillé ci-dessous. L'équation de Schrödinger devient :

$$\begin{aligned}
& i\hbar \frac{1}{R(x,t)} \frac{\partial R(x,t)}{\partial t} - \frac{\partial S(x,t)}{\partial t} = \\
& -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{i}{\hbar} \frac{\partial^2 S(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2i}{\hbar R(x,t)} \frac{\partial S(x,t)}{\partial x} \frac{\partial R(x,t)}{\partial x} + \frac{1}{R(x,t)} \frac{\partial^2 R(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial S(x,t)}{\partial x} \right)^2 \right] \\
& + V(x,t)
\end{aligned} \tag{7.5}$$

et les équations couplées pour les champs quantiques qu'on en déduit sont

$$\begin{cases}
-\frac{\partial S(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S(x,t)}{\partial x} \right)^2 + V(x,t) - \frac{\hbar^2}{2m\rho^{1/2}(x,t)} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left\{ \rho^{1/2}(x,t) \right\} \\
\frac{\partial \rho^{1/2}(x,t)}{\partial t} = -\frac{1}{2m} \left[\rho^{1/2}(x,t) \frac{\partial^2 S(x,t)}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \rho^{1/2}(x,t) \right\} \frac{\partial S(x,t)}{\partial x} \right]
\end{cases} \tag{7.6}$$

Le dernier terme du membre de droite de la première équation, le potentiel quantique dépendant explicitement de la fonction d'onde, est le seul la différenciant de l'équation d'Hamilton-Jacobi classique pour l'action à laquelle la phase $S(x,t)$ est analogue. On identifie la deuxième équation comme une équation de continuité pour la densité de probabilité de présence. Ces équations donnent l'évolution couplée des deux champs $R(x,t)$ et $S(x,t)$ au cours du temps dans un référentiel Eulérien, c'est à dire en traitant x et t comme deux variables indépendantes. Par exemple, la dérivée partielle $\frac{\partial S(x,t)}{\partial t}$ donne l'évolution de $S(x,t)$ au cours du temps pour x fixé. L'équation de Schrödinger est ainsi mise sous la forme d'un problème de dynamique des fluides, le fluide étudié ayant pour densité la densité de probabilité de présence $\rho(x,t) = R^2(x,t)$. L'équation de continuité, qui en assure la conservation, peut être réécrite en fonction du courant de probabilité $J(x,t)$ comme

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x,t)}{\partial x} \tag{7.7}$$

avec

$$J(x,t) = \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left\{ \varphi^*(x,t) \frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial x} \right\} = \rho(x,t) \frac{1}{m} \frac{\partial S(x,t)}{\partial x} \tag{7.8}$$

Déterminer l'évolution des champs quantiques réels (ou directement de la fonction d'onde complexe) sur une grille fixe est possible via de nombreux algorithmes, parmi lesquels l'algorithme de Crank-Nicolson[333, 334, 335] qui sera utilisé dans les sections suivantes comme méthode de référence pour produire des résultats de comparaison¹. Le fait d'utiliser une telle représentation numériquement revient à introduire une grille fixe le long de x suffisamment fine pour décrire l'évolution de la fonction d'onde, et couvrant toute la région de l'espace où son évolution influence les observables d'intérêt. Un critère simple

1. L'appendix C présente l'algorithme de Crank-Nicolson implémenté et utilisé dans le cadre de cette thèse.

pour choisir l'étendue spatiale de la grille est que la densité de la fonction d'onde à l'approche de ses bords soit négligeable pendant toute la durée de la simulation. Si une représentation grille peut être très efficace quand la zone à représenter est restreinte, comme c'est le cas pour les états liés piégés dans un potentiel, elle devient très inefficace pour décrire les processus impliquant des coordonnées le long desquelles le potentiel n'empêche pas l'étalement du paquet d'onde. Au contraire, dans le cas des processus de diffusion, des mouvements de grande amplitude ont lieu selon une ou plusieurs coordonnées, si bien que la taille de la grille nécessaire à leur simulation devient prohibitive. Le problème numérique s'amplifie pour la description de la bifurcation d'un paquet d'onde de grande étendue, comme c'est le cas pour décrire des réactions à basse énergie de collision.

Pour pallier à ce problème, les méthodes impliquant d'autres représentations sont préférables, parmi lesquelles les approches Lagrangiennes (par opposition aux approches Eulériennes) utilisent une grille définie vis à vis d'un référentiel en mouvement se déformant avec le temps. Clairement, il est souhaitable que la déformation de la grille suive au mieux le mouvement du fluide quantique de manière à capturer son évolution de façon optimale. Il faut pour cela définir l'équation du champ de vitesses associé à ce référentiel, et par ce biais, introduire un ensemble de trajectoires suivant l'évolution d'éléments de fluide.

En accord avec le souhait de suivre les déplacements du fluide, l'équation du champ de vitesse est donné en relation avec le courant de densité de probabilité :

$$J(x, t) = \rho(x, t)\dot{x} \quad (7.9)$$

d'où l'on tire une relation identifiant définitivement la phase avec l'action des trajectoires quantiques

$$\dot{x} = \frac{1}{m} \frac{\partial S(x, t)}{\partial x} \quad (7.10)$$

Les trajectoires quantiques ainsi définies permettent d'introduire la dérivée Lagrangienne de la phase $S(x, t)$, qui suit son évolution au cours du temps non pas en un point fixe mais bien le long d'une trajectoire en mouvement.

Elle est reliée à la dérivée Eulérienne par la relation usuelle :

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \dot{x} \frac{\partial}{\partial x} \quad (7.11)$$

En transformant les équations des champs du référentiel Eulérien vers le référentiel Lagrangien, l'équation d'Hamilton-Jacobi devient :

$$\frac{dS(x, t)}{dt} = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - V(x, t) - Q(x, t) \quad (7.12)$$

avec le potentiel quantique,

$$Q(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m\rho^{1/2}(x, t)} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left\{ \rho^{1/2}(x, t) \right\} \quad (7.13)$$

Numériquement parlant, il est possible d'utiliser les équations ci-dessus pour calculer l'évolution des champs d'un pas de temps à un autre, et d'appliquer l'équation (7.10) pour déduire le champ de vitesses numériquement d'un pas à l'autre.

Une autre possibilité, plus explicite d'un point de vue dynamique, est de dériver spatialement la deuxième équation d'Hamilton-Jacobi pour obtenir l'équation du mouvement des trajectoires

$$m\ddot{x} = -\frac{\partial V(x, t)}{\partial x} - \frac{\partial Q(x, t)}{\partial x} \quad (7.14)$$

Toute la différence entre dynamiques classique et quantique est introduite par une force quantique supplémentaire, dérivée du potentiel quantique, dont l'expression inclut le facteur \hbar^2 .

Le travail de cette thèse s'inscrit dans le sillage de l'approche ontologique où l'ensemble de trajectoires est le seul objet conceptuel nécessaire à la détermination de la dynamique. Bien qu'il soit toujours possible de synthétiser la fonction d'onde à partir des trajectoires, elle n'apparaît explicitement dans aucune des équations dynamiques, et n'est donc pas nécessaire à l'évolution des trajectoires. Pour ce faire, il est nécessaire de donner une expression du potentiel quantique et de la force associée qui ne fasse pas explicitement référence à la fonction d'onde. Ce but est atteint en considérant la correspondance qui peut être établie entre la distribution des trajectoires quantiques dans l'espace et la densité de probabilité de présence.

7.2.2 Correspondance trajectoires-densité

Dans notre description du phénomène quantique, les trajectoires suivent le déplacement d'éléments de fluide, ce dernier étant la densité de probabilité de présence. Dans le référentiel Lagrangien, la position x n'est pas une variable indépendante du temps. Bien au contraire, chaque trajectoire décrit par sa forme une relation entre le temps et l'espace $x_i(t)$. Ici, i est un index distinguant une trajectoire parmi les autres. L'ensemble des trajectoires en contient un nombre infini, de manière à ce qu'il passe une trajectoire par tout point de l'espace à tout instant. Ces trajectoires quantiques ne peuvent se croiser, car cela impliquerait que le champ de vitesse soit multi-valué. L'ensemble de trajectoires a donc une structure qui est préservée par l'évolution, bien qu'il soit sujet à une certaine déformation (c'est elle qui représente la dynamique).

Une variable continue est plus propice à distinguer les trajectoires qu'une infinité d'indices discrets. L'existence d'une structure préservée par l'évolution va guider ce choix. On introduit une coordonnée dite Lagrangienne, telle que chaque trajectoire est associée à une valeur constante de cette coordonnée. Le choix le plus simple est la position de l'élément de densité à un temps de référence,

$$x = x(x_0, t), \quad x(x_0, t = t_0) = x_0 \quad (7.15)$$

Comme la valeur de la coordonnée Lagrangienne ne change pas avec le temps le long d'une trajectoire, elle constitue une variable indépendante qui permet de réexprimer la dérivée Lagrangienne comme une dérivée partielle par rapport au temps à x_0 constant.

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} \Big|_{x_0} \quad (7.16)$$

Le lien entre la position des trajectoires à un temps donné et celle au temps de référence caractérise complètement la déformation de la distribution de trajectoires, et ce lien va nous permettre de réexprimer la densité à ce temps quelconque en fonction de la densité au temps de référence grâce à l'équation de continuité :

$$\frac{d}{dt} \left\{ \rho(x, t) \right\} = -\rho(x, t) \frac{\partial \dot{x}}{\partial x} \quad (7.17)$$

En effet, en utilisant la dérivation en chaîne,

$$\frac{\partial \dot{x}}{\partial x} = \frac{\partial x_0}{\partial x} \frac{\partial \dot{x}}{\partial x_0} \quad (7.18)$$

l'équation de continuité peut être transformée en

$$\frac{d}{dt} \left\{ \rho(x, t) \right\} \frac{\partial x}{\partial x_0} = -\rho(x, t) \frac{d}{dt} \left\{ \frac{\partial x}{\partial x_0} \right\} \quad (7.19)$$

ce qui peut être mis sous la forme d'une dérivée totale, démontrant l'existence d'une quantité conservée :

$$\frac{d}{dt} \left\{ \rho(x, t) \frac{\partial x}{\partial x_0} \right\} = 0 \quad (7.20)$$

Le propre de $x' = \frac{\partial x}{\partial x_0}$ est de donner une mesure de la déformation de la distribution comparée à celle du temps de référence. Là où les trajectoires se concentrent, $x' < 1$. Là où elles se dispersent, $x' > 1$. Le point crucial que cette équation met en évidence, c'est qu'au cours du temps la déformation de la structure de l'ensemble de trajectoires est en correspondance bijective avec la distorsion de la densité.

$$\rho(x, t) = \frac{\rho_0(x_0)}{x'}, \quad x' = \frac{\partial x(x_0, t)}{\partial x_0} \quad (7.21)$$

Chaque trajectoire porte une densité $\rho_0(x_0)$ conservée, si bien que la densité augmente là où les trajectoires convergent, et diminuent dans les régions qu'elles quittent.

Le potentiel quantique ne dépend que de la densité. Cette relation entre densité et distribution permet de donner son expression uniquement en fonction de la disposition des trajectoires. Dans l'équation du potentiel quantique (7.13), la densité est remplacée par l'expression ci-dessus, et les dérivées spatiales sont transformées par dérivation en chaîne en dérivées par rapport à la coordonnée Lagrangienne. On obtient

$$\begin{aligned} Q(x', x'', x''', x_0) = & - \frac{\hbar^2}{2m x'^2 \rho_0^{1/2}(x_0)} \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} \left[\rho_0(x_0)^{1/2} \right] + \frac{\hbar^2}{m \rho_0(x_0)^{1/2}} \frac{x''}{x'^3} \frac{\partial}{\partial x_0} \left[\rho_0(x_0)^{1/2} \right] \\ & + \frac{\hbar^2}{4m} \left(\frac{x'''}{x'^3} - \frac{5 x''^2}{2 x'^4} \right) \end{aligned} \quad (7.22)$$

Nous sommes libres de choisir la coordonnée Lagrangienne comme bon nous semble, à condition qu'elle préserve l'ordre des trajectoires. Soit C la nouvelle coordonnée Lagrangienne, il est nécessaire et suffisant qu'elle soit une fonction monotone de x_0 . Le choix de C détermine la densité portée par chaque trajectoire :

$$\rho_C(C) dC = \rho_0(x_0) dx_0 \quad (7.23)$$

Conceptuellement, il est séduisant de choisir C de manière à uniformiser la densité portée par chaque trajectoire dans l'ensemble. Cette condition suffit à déterminer $C(x_0)$ à une transformation affine près :

$$\rho_C(C) = 1 \implies C(x_0) = \int_{-\infty}^{x_0} \rho_0(u) du \quad (7.24)$$

La nouvelle coordonnée est définie comme l'intégrale de la densité entre $-\infty$ et la position de la trajectoire. La bijection entre C et x_0 entraîne que le lien entre x , x_0 et t que les trajectoires $x(x_0, t)$ définissent implique la même interconnexion entre C , x et t à travers l'ensemble des trajectoires $x(C, t)$. On peut écrire :

$$C(x, t) = \int_{-\infty}^x \rho(u, t) du \quad (7.25)$$

Cette quantité est constante le long d'une trajectoire par définition d'une coordonnée Lagrangienne. La différence de C entre deux trajectoires est également constante au cours du temps. Autrement dit, la probabilité de présence entre deux trajectoires de l'ensemble est conservée. L'avantage simplificateur de la coordonnée uniformisante est de rendre le lien entre densité et distribution indépendant de la densité à un temps de référence :

$$\rho(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ C(x, t) \right\} = \frac{1}{x'} \quad (7.26)$$

Le potentiel quantique adopte la forme suivante, invariante sous une transformation affine de C :

$$Q(x', x'', x''') = \frac{\hbar^2}{4m} \left(\frac{x'''}{x'^3} - \frac{5}{2} \frac{x''^2}{x'^4} \right) \quad (7.27)$$

Et la force quantique devient

$$f_Q(x', x'', x''', x''') = -\frac{1}{x'} \frac{\partial Q}{\partial C} = -\frac{\hbar^2}{4m} \left[\frac{x''''}{x'^4} - 8 \frac{x'''' x''}{x'^5} + 10 \frac{x''^3}{x'^6} \right] \quad (7.28)$$

On peut donc déterminer la dynamique d'un système quantique sans faire aucune référence explicite à la fonction d'onde par le biais d'une équation aux dérivées partielles d'ordre 4 gouvernant la propagation d'un ensemble de trajectoires guidées par leur propre distribution. La figure 7.1 compare schématiquement l'approche QTM à notre approche TDQT par la propagation d'un paquet d'onde gaussien.

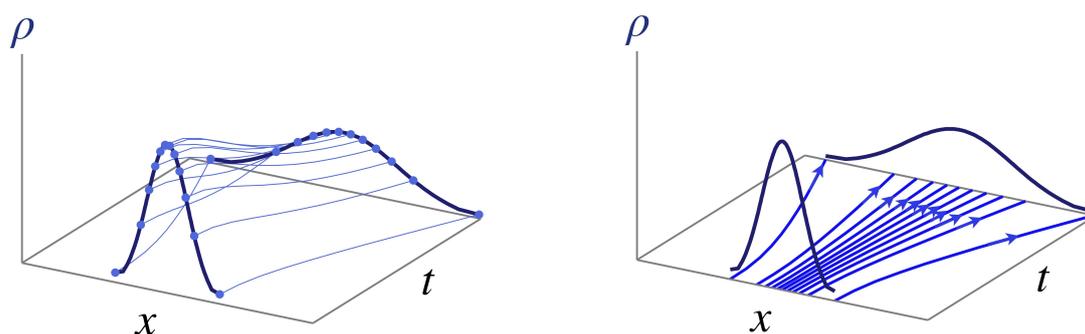


FIGURE 7.1 – Comparaison schématique des approches QTM (gauche) et TDQT (droite). Dans l'approche QTM, les champs hydrodynamiques sont propagés le long de chaque trajectoire quantique, et la dynamique de ces dernières en est déduite. Dans l'approche TDQT, la dynamique des trajectoires est directement déduite de leur distribution, et les champs hydrodynamiques peuvent si désiré être synthétisés à partir de cette dernière.

7.2.3 Principe de moindre action

Comme c'est le cas pour le formalisme stationnaire, la dynamique des trajectoires satisfait un principe d'extrémisation d'action. Devant être équivalente à l'équation aux dérivées partielles régissant le déplacement des trajectoires, la formulation du principe de moindre action est celle d'un milieu continu. La position x est l'analogie d'un champ de déplacement par delà une position d'équilibre, et dépend des variables indépendantes C et t . Contrairement aux chapitres précédents, on traite ici d'un milieu continu dont la variable C est l'analogie d'une dimension spatiale. Dans ce cas, le principe de moindre action porte sur une C -densité de Lagrangien $\mathcal{L} = \frac{\partial L}{\partial C}$, et l'action \mathcal{S} s'écrit :

$$\mathcal{S} = \int_0^\tau \int_0^1 dt dC \mathcal{L}(x, \dot{x}, x', x'', x''', t) \quad (7.29)$$

Lors du calcul de la variation de l'action par une déformation du chemin, ses extrémités sont gardées fixes aussi bien en C et en t . La présence de l'intégrale sur C traduit le fait que nous ne déterminons pas le chemin optimum pour une trajectoire indépendante, mais l'ensemble de chemins satisfaisant collectivement le principe de moindre action. La densité de lagrangien est donnée par la phase de la fonction d'onde :

$$\mathcal{L}(x, \dot{x}, x', x'', x''', t) = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - V(x, t) - Q(x', x'', x''') \quad (7.30)$$

L'action est donc donnée par la phase de la fonction d'onde, et déterminable par intégration temporelle du Lagrangien associé aux trajectoires. On précise que dans le cas d'une coordonnée Lagrangienne non-uniformisante, la densité de Lagrangien dépendra explicitement de la densité portée par la trajectoire quantique qui lui est associée. Le principe de moindre action appliqué à cette densité de Lagrangien, en tenant compte du fait que les extrémités du chemin sont fixes vis à vis des deux variables indépendantes C et t , a pour équation d'Euler-Lagrange :

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} - \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} \right] - \frac{d}{dC} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x'} \right] + \frac{d^2}{dC^2} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x''} \right] - \frac{d^3}{dC^3} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x'''} \right] = 0 \quad (7.31)$$

Insérer l'expression de \mathcal{L} , dans l'équation ci-dessus permet d'obtenir l'équation du mouvement des trajectoires quantiques.

$$- \frac{\partial V(x, t)}{\partial x} - \frac{d}{dt} [m\dot{x}] - \frac{\hbar^2}{4m} \left[\frac{x''''}{x'^4} - 8 \frac{x'''x''}{x'^5} + 10 \frac{x''^3}{x'^6} \right] = 0 \quad (7.32)$$

L'obéissance à un principe de moindre action est une caractéristique désirable pour tout formalisme dynamique, car elle donne un moyen direct de déterminer des quantités invariantes liées à des symétries du Lagrangien sous certaines transformations. C'est là le principe du théorème de Noether, bien qu'il adopte une forme légèrement différente que celle qu'il a pour les Lagrangiens plus simples. Nous la donnons ci-dessous, après un rappel du cas usuel.

Soit un Lagrangien 1D $L = L(x, \dot{x})$, et une variable ξ dont la variation le laisse inchangé.

$$\frac{dL(x, \dot{x})}{d\xi} = \frac{\partial L}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \xi} + \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \frac{\partial \dot{x}}{\partial \xi} = 0 \quad (7.33)$$

D'après le principe de moindre action il vient :

$$\left[\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) \right] \frac{\partial x}{\partial \xi} + \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \frac{\partial \dot{x}}{\partial \xi} = 0 \quad (7.34)$$

et on peut faire apparaître un moment conservé

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \frac{\partial x}{\partial \xi} \right) = 0 \quad (7.35)$$

Pour notre classe de Lagrangiens, en supposant que le potentiel extérieur ne dépend pas du temps, le théorème de Noether prend la forme suivante : soit la variation de la densité de Lagrangien par rapport à une variable ξ :

$$\frac{d}{d\xi} [\mathcal{L}(x, \dot{x}, x', x'', x''')] = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \xi} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} \frac{\partial \dot{x}}{\partial \xi} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x'} \frac{\partial x'}{\partial \xi} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x''} \frac{\partial x''}{\partial \xi} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x'''} \frac{\partial x'''}{\partial \xi} \quad (7.36)$$

L'insertion du principe de moindre action généralisé donne :

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} [\mathcal{L}(x, \dot{x}, x', x'', x''')] &= \left[\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} \right] + \frac{d}{dC} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x'} \right] - \frac{d^2}{dC^2} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x''} \right] + \frac{d^3}{dC^3} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x'''} \right] \right] \frac{\partial x}{\partial \xi} \\ &\quad + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} \frac{\partial \dot{x}}{\partial \xi} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x'} \frac{\partial x'}{\partial \xi} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x''} \frac{\partial x''}{\partial \xi} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x'''} \frac{\partial x'''}{\partial \xi} \\ &= \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} \frac{\partial x}{\partial \xi} \right] + \frac{d}{dC} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x'} \frac{\partial x}{\partial \xi} \right] - \frac{d}{dC} \left[\frac{d}{dC} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x''} \right) \frac{\partial x}{\partial \xi} \right] + \frac{d}{dC} \left[\frac{d^2}{dC^2} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x'''} \right) \frac{\partial x}{\partial \xi} \right] \\ &\quad + \frac{d}{dC} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x''} \right] \frac{\partial x'}{\partial \xi} - \frac{d^2}{dC^2} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x'''} \right] \frac{\partial x'}{\partial \xi} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x''} \frac{\partial x''}{\partial \xi} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x'''} \frac{\partial x'''}{\partial \xi} \\ &= \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} \frac{\partial x}{\partial \xi} \right] + \frac{d}{dC} \left\{ \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x'} - \frac{d}{dC} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x''} \right) + \frac{d^2}{dC^2} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x'''} \right) \right] \frac{\partial x}{\partial \xi} + \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x''} - \frac{d}{dC} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x'''} \right) \right] \frac{\partial x'}{\partial \xi} \right\} \\ &\quad + \frac{d}{dC} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x'''} \right) \frac{\partial x''}{\partial \xi} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x'''} \frac{\partial x'''}{\partial \xi} \\ &= \frac{d}{dC} \left[\left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x'} - \frac{d}{dC} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x''} \right) + \frac{d^2}{dC^2} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x'''} \right) \right] \frac{\partial x}{\partial \xi} + \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x''} - \frac{d}{dC} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x'''} \right) \right] \frac{\partial x'}{\partial \xi} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x'''} \frac{\partial x'''}{\partial \xi} \right] \\ &\quad + \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} \frac{\partial x}{\partial \xi} \right] \end{aligned} \quad (7.37)$$

Si le Lagrangien ne dépend pas explicitement du temps, alors on peut appliquer le théorème de Noether avec $\xi = t$:

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{1}{2} m \dot{x}^2 - V(x) - Q(x', x'', x''') \right] = \frac{d}{dt} [m \dot{x}^2] + \frac{\hbar^2}{4m} \frac{d}{dC} \left[\left(\frac{x'''}{x^4} - \frac{2x''^2}{x^5} \right) \dot{x} + 2 \frac{x'' \dot{x}'}{x^4} - \frac{\dot{x}''}{x^3} \right] \quad (7.38)$$

En rassemblant toutes les dérivées temporelles, on obtient l'équation de conservation de l'énergie.

$$\frac{d}{dt} \left\{ \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + V(x) + \frac{\hbar^2}{4m} \left(\frac{x'''}{x^3} - \frac{5x''^2}{2x^4} \right) \right\} + \frac{\hbar^2}{4m} \frac{d}{dC} \left[\left(\frac{x'''}{x^4} - \frac{2x''^2}{x^5} \right) \dot{x} + 2 \frac{x'' \dot{x}'}{x^4} - \frac{\dot{x}''}{x^3} \right] = 0 \quad (7.39)$$

Elle stipule que l'évolution temporelle de la densité d'énergie, contenue dans le premier terme, est donnée par le gradient de son flux. C'est la forme typique des lois de conservation pour cette classe de Lagrangiens, une équation d'équilibre hydrodynamique. La densité d'énergie intégrée sur l'ensemble de la distribution donne l'énergie totale, quantité conservée si le potentiel extérieur ne dépend pas du temps. Une structure de jauge existe, l'équation restant valide après ajout d'une dérivée par rapport à C d'une fonction quelconque à la densité et la soustraction de la dérivée temporelle de la même fonction au flux. Le choix de jauge employé ici à l'intérêt que la densité d'énergie est directement donnée comme l'énergie d'une trajectoire. Une deuxième loi de conservation existe, liée à l'invariance de l'action par translation de C . La procédure est identique à ce qui vient d'être illustré en insérant $\xi = C$ dans l'équation (7.37), aussi on donne simplement le résultat.

$$\frac{d}{dt} \{ m \dot{x} x' \} - \frac{d}{dC} \left[\frac{1}{2} m \dot{x}^2 - V(x) - \frac{\hbar^2}{4m} \left(\frac{x'''}{x^3} - \frac{5x''^2}{2x^4} \right) \right] = 0 \quad (7.40)$$

En cas de symétrie de translation selon x , il existe également une loi de conservation du moment cinétique obtenue en insérant $\xi = x$ dans l'équation (7.37).

$$\frac{d}{dt} \{ m \dot{x} \} + \frac{\hbar^2}{4m} \frac{d}{dC} \left[\frac{x'''}{x^4} - \frac{2x''^2}{x^5} \right] = 0 \quad (7.41)$$

7.3 Considérations numériques

En pratique, on emploiera un sous-ensemble fini de trajectoires dont la taille sera la plus petite possible. Pour reproduire la dynamique, cette discrétisation doit permettre de calculer la force quantique de façon précise. Pour synthétiser la fonction d'onde, elle doit être capable de représenter correctement la densité et de calculer l'évolution de la phase, ce qui suppose que le potentiel quantique soit également précisément évalué. Dans cette section, nous considérons les formes approchées du potentiel quantique et de la force

associée quand un ensemble fini de trajectoires est employé et leur précision. Du fait que la représentation repose entièrement sur la distribution (discrète) de trajectoires employées. Ce choix de distribution initiale est complété par l'emploi d'une procédure d'optimisation permettant de modestes déplacements des positions initiales des trajectoires de manière à compenser l'erreur initiale dans le calcul de la force quantique causée par l'emploi d'un nombre fini de trajectoires. Le choix de la méthode d'intégration temporelle est également abordé.

7.3.1 La force quantique

On considère un ensemble fini de trajectoires quantiques portant toutes la même densité. Elles sont donc uniformément distribuées selon C , et la force quantique est donnée par l'équation (7.28). Pour évaluer numériquement cette expression il est possible d'employer un schéma aux différences finies,

$$x'(C, t) \approx \frac{x(C + \Delta C, t) - x(C - \Delta C, t)}{2\Delta C} \quad (7.42)$$

où ΔC est l'espacement entre deux trajectoires selon la coordonnée Lagrangienne. L'expression peut être employée pour toutes les valeurs de C correspondant à une trajectoire disposant de voisines. Les dérivées d'ordre supérieur sont obtenues par application séquentielle de la formule des différences finies aux dérivées déjà calculées.

Cette méthode est affectée par de sérieux problèmes de précision du fait qu'on obtient la force quantique comme la différence de trois termes potentiellement grands (voir équation (7.28)) quand bien même le résultat ne l'est pas, et que chacun d'entre eux est un rapport de dérivées portées à des puissances élevées.

Il est plus judicieux d'appliquer une approximation par différences finies à une expression pour la force quantique incluant un seul terme. Une telle forme exacte existe :

$$F_Q(x', x'', x''', x'''') = \frac{\partial}{\partial C} \left[P(x', x'', x''') \right] \quad (7.43)$$

$$\text{avec} \quad P(x', x'', x''') = \frac{1}{x'^2} \frac{\partial^2}{\partial C^2} \left(\frac{1}{x'} \right) \quad (7.44)$$

En appliquant la formule aux différences finies centrée suivante pour x' à la position d'une trajectoire,

$$\frac{1}{x'(C, t)} \approx \frac{\Delta C}{x(C + \frac{1}{2}\Delta C, t) - x(C - \frac{1}{2}\Delta C, t)} \quad (7.45)$$

et pareillement pour les applications successives d'une dérivée par rapport à C ,

$$\frac{\partial f(C)}{\partial C} \approx \frac{f(C + \frac{1}{2}\Delta C, t) - f(C - \frac{1}{2}\Delta C, t)}{\Delta C} \quad (7.46)$$

on obtient une forme approchée de f_{Q_i} , la force quantique ressentie par la i ème trajectoire, en fonction des distances entre 4 trajectoires voisines :

$$F_{Q_i} \simeq \frac{\hbar^2}{4m} \left[\frac{1}{(x_{i+1} - x_i)^2} \left(\frac{1}{x_{i+2} - x_{i+1}} - \frac{2}{x_{i+1} - x_i} + \frac{1}{x_i - x_{i-1}} \right) - \frac{1}{(x_i - x_{i-1})^2} \left(\frac{1}{x_{i+1} - x_i} - \frac{2}{x_i - x_{i-1}} + \frac{1}{x_{i-1} - x_{i-2}} \right) \right] \quad (7.47)$$

Dans l'expression ci-dessus, $x_i = x(C_i, t)$, avec C_i la valeur de la coordonnée Lagrangienne associée à la i ème trajectoire. Cette expression peut se calculer directement à partir de la position de la trajectoire concernée et de deux voisines à sa gauche et à sa droite, sans recourir au calcul séquentiel de dérivées de x par rapport à C jusqu'à des ordres élevés. Elle a été proposée par Wiseman *et al.*[336] dans l'implémentation numérique de leur approche "Many interacting worlds" pour la dynamique quantique, ainsi qu'un jeu de conditions aux bords pour les trajectoires ne disposant pas de voisines en nombre suffisant d'un côté ou de l'autre : on dispose N trajectoires de $C_1 = \frac{1}{2N}$ à $C_N = 1 - \frac{1}{2N}$, et on introduit 4 trajectoires virtuelles² telles que $x_0 = x_{-1} = -\infty \forall t$ et $x_{N+1} = x_{N+2} = \infty \forall t$. Ainsi, pour les trajectoires en bordure de l'ensemble fini, les termes de l'équation (7.47) impliquant des trajectoires virtuelles sont nuls.

La principale source d'erreur dans le calcul de la force quantique vient de la disposition même des trajectoires. Si l'on considère le cas d'un paquet d'onde gaussien, forme souvent donnée à la distribution initiale de la densité pour une simulation de diffusion,

$$\rho_0(x) = \frac{e^{-(x-x_c)^2/(2\gamma_0^2)}}{\sqrt{2\pi}\gamma_0} \quad (7.48)$$

où γ_0 est la largeur initiale de la gaussienne, centrée à x_c . La relation entre C et la position initiale des trajectoires est

$$C(x_0) = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x_0}{\sqrt{2}\gamma_0} \right) \right] \quad (7.49)$$

avec pour relation inverse

$$x_0(C) = \sqrt{2}\gamma_0 \operatorname{erf}^{-1}(2C - 1) \quad (7.50)$$

La distribution est illustrée sur la figure 7.2 pour une densité gaussienne.

2. On parle de trajectoires virtuelles du fait qu'elles ne suivent aucune dynamique calculée explicitement, contrairement aux autres trajectoires. De plus, elles ne portent aucune densité dans l'ensemble discrétisé.

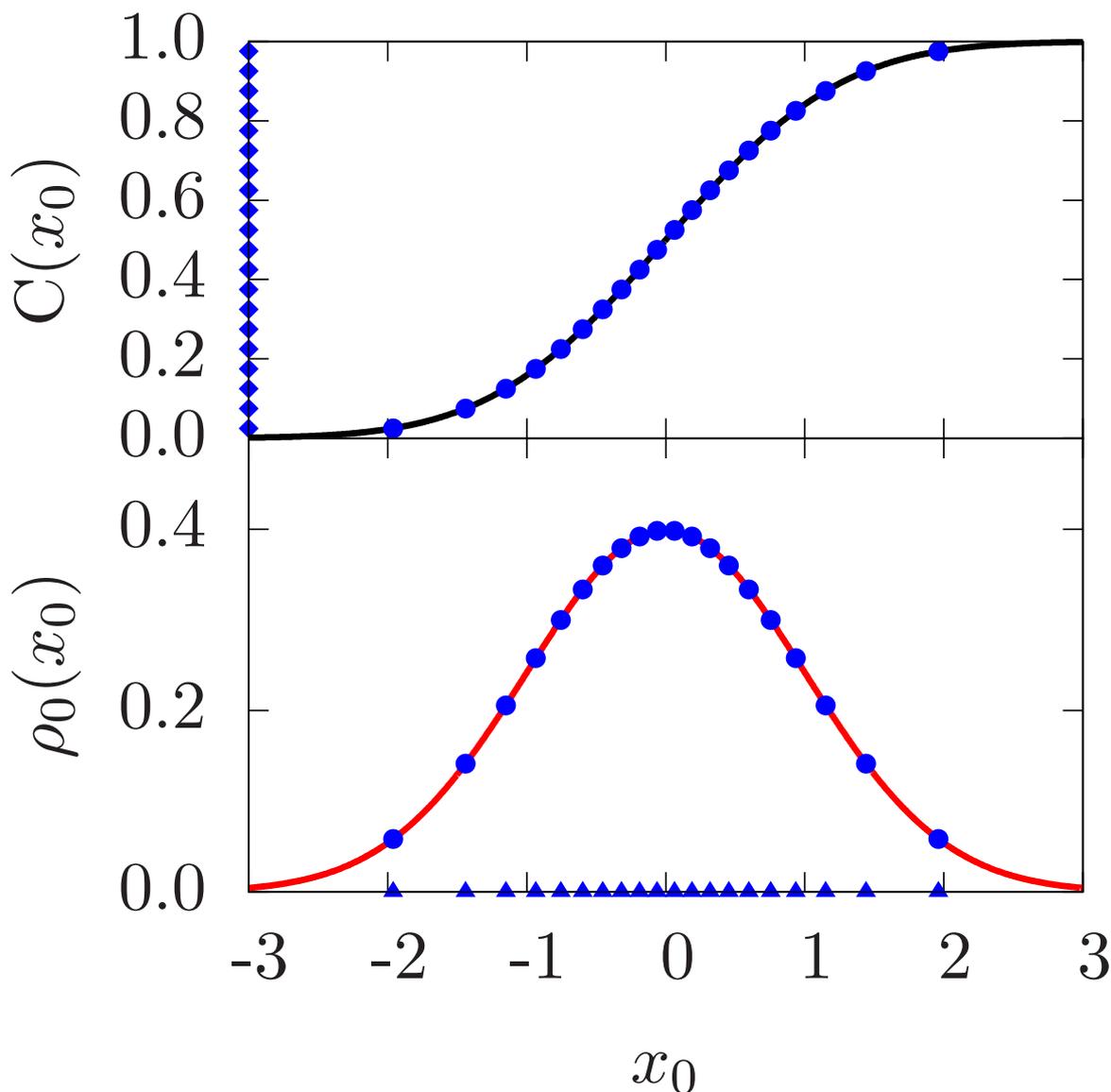


FIGURE 7.2 – Illustration de la C -distribution de trajectoires pour une densité gaussienne. Sur le panneau du bas, le profil de densité en fonction de x_0 considéré est tracé en rouge. Sur le panneau du haut, son intégrale de $-\infty$ à x_0 est reporté en noir. Cette courbe est la fonction $C(x_0)$. Les losanges bleus alignés avec $x_0 = -3$ sont les valeurs de C correspondant à une discrétisation de l'ensemble de trajectoires portant une densité uniforme. Par définition, les 20 trajectoires sont associées à cette grille régulière en C qui est fixe pour tout t . Pour connaître les positions $x(C, t)$ correspondantes, on utilise la fonction inverse de $C(x_0)$, elle-même déduite du profil de densité. Cela revient graphiquement à déterminer l'abscisse $x_0(C)$ où la droite horizontale d'ordonnée C couple la fonction $C(x_0)$. Ces intersections sont représentés sur le panneau du haut par des points bleus situés sur la courbe noire. Les positions x_0 des trajectoires sont représentées sur l'axe des abscisses du panneau inférieur par des triangles bleus. La grille des positions est hautement non-régulière et se déforme dans le temps de manière à suivre l'écoulement de la densité. Il est possible de déduire la densité à la position de chaque trajectoire à partir de leur distribution locale, ce qui est illustré par les points bleus sur la courbe rouge.

Quand l'ensemble de trajectoires est défini tel que toutes les trajectoires portent une densité uniforme, leur distribution est concentrée là où la densité est importante, et elles sont très éloignées les unes des autres là où la densité est faible, typiquement au bords du paquet d'onde. Cette propriété est souhaitée, mais a des conséquences sur la précision de la force quantique calculée aux bords de la distribution. Dans le cas d'un paquet d'onde gaussien, la force quantique exacte est une fonction linéaire de la distance à x_c .

$$f_Q^{\text{Gauss}}(x, t = t_0) = \frac{\hbar^2}{4m\gamma_0^4}(x - x_c) \quad (7.51)$$

Sur la figure 7.3 la force quantique évaluée à partir d'un ensemble discret de trajectoires de taille croissante est comparée au résultat exact. La force quantique aux bords de la distribution reste fautive quel que soit le nombre de trajectoires dans l'ensemble, et les conditions aux bords sous-estiment sa magnitude pour les trajectoires manquant de voisins.

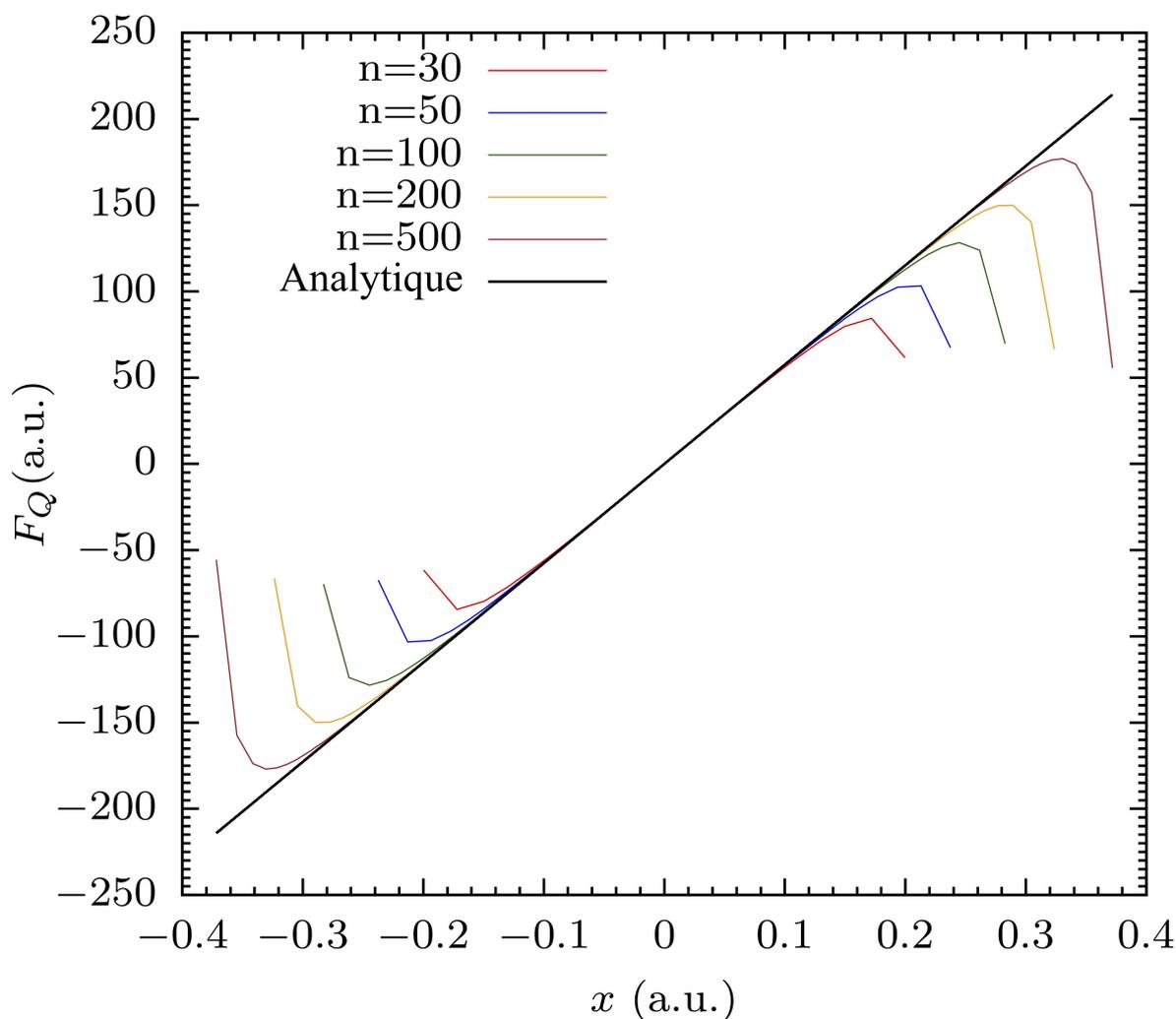


FIGURE 7.3 – Comparaison de l'évaluation de la force quantique à partir d'ensembles de trajectoires de taille croissante au résultat exact. Les trajectoires sont régulières en C . Le profil de densité est gaussien, la force quantique est donc linéaire. La largeur caractéristique de la gaussienne est $\gamma_0 = 0.14433756729$ a.u. et la masse est $m = 1$ a.u.

Une stratégie pour améliorer la fidélité de la dynamique au résultat exact est de modifier la distribution initiale. L'optimisation (ou relaxation) de la distribution de trajectoires initiales consiste à permettre de petits déplacements des position initiales $x(C_i, t = 0)$ aux bords de manière à ce que la force quantique ressentie par chacune d'entre elles soit en accord avec le résultat analytique. La nouvelle distribution atteint un équilibre entre fidélité au profil de densité et fidélité à la dynamique.

Cruz-Rodriguez *et al.*[337] ont été les premiers à employer une étape de relaxation en combinaison avec les conditions aux bords de Wiseman et al. Leur procédure consiste à soumettre les trajectoires à l'influence d'un potentiel harmonique dont la force compense exactement la force quantique exacte, et faire évoluer l'ensemble de trajectoires sous cette dynamique fictive en retirant aux trajectoires la vitesse qu'elles accumulent entre deux pas de temps. La relaxation est terminée quand toutes les trajectoires subissent une accélération nulle.

Notre procédure atteint le même résultat par le biais d'une optimisation proprement dite. On utilise la méthode de Newton[193] de manière à minimiser pour chaque trajectoire la différence (en valeur absolue) entre la force exacte et la force numérique à la position (variable) de la trajectoire. Pour alléger les notations, on note $x(C_i, t = 0) := x_i^0$. On cherche à rendre nulle les fonctions :

$$\Delta_i(x_{i-2}^0, x_{i-1}^0, x_i^0, x_{i+1}^0, x_{i+2}^0) = \left| f_Q(x_{i-2}^0, x_{i-1}^0, x_i^0, x_{i+1}^0, x_{i+2}^0) - \frac{\hbar^2}{4m\gamma_0^4}(x_i^0 - x_c) \right| \quad (7.52)$$

Les trajectoires virtuelles sont laissées fixes. On a N fonctions Δ_i dépendant de N positions x_i^0 . La méthode de Newton repose sur la construction de la matrice de Jacobi

$$J_{ij} = \frac{\partial \Delta_i}{\partial x_j^0} \quad (7.53)$$

et son inversion pour déterminer les déplacements de trajectoires permettant d'atteindre un optimum de représentation de la force quantique.

La méthode converge en un petit nombre d'opérations, typiquement inférieur à 10, et la taille des matrices à inverser est modeste (N est égal au nombre de trajectoires). Le résultat de son application pour 500 trajectoires est illustré sur la figure 7.4, où l'on voit que la force quantique numérique reproduit parfaitement le résultat exact avec des déplacements très petits des trajectoires extrémales. L'estimation de la densité n'est pas visiblement dégradée par ces déplacements comme on peut le voir sur la figure 7.5.

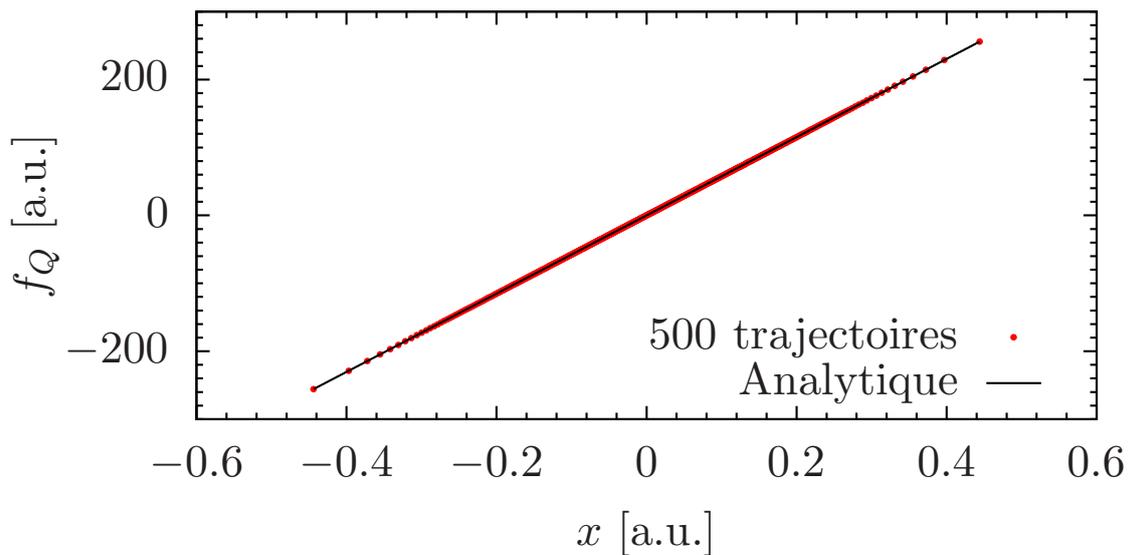


FIGURE 7.4 – Comparaison au résultat exact (courbe noire) de la force quantique calculée au moyen d’une distribution régulière en C de 500 trajectoires après relaxation (points rouges). Le profil de densité est gaussien de largeur caractéristique $\gamma_0 = 0.14433756729$ a.u. et la masse est $m = 1$ a.u.

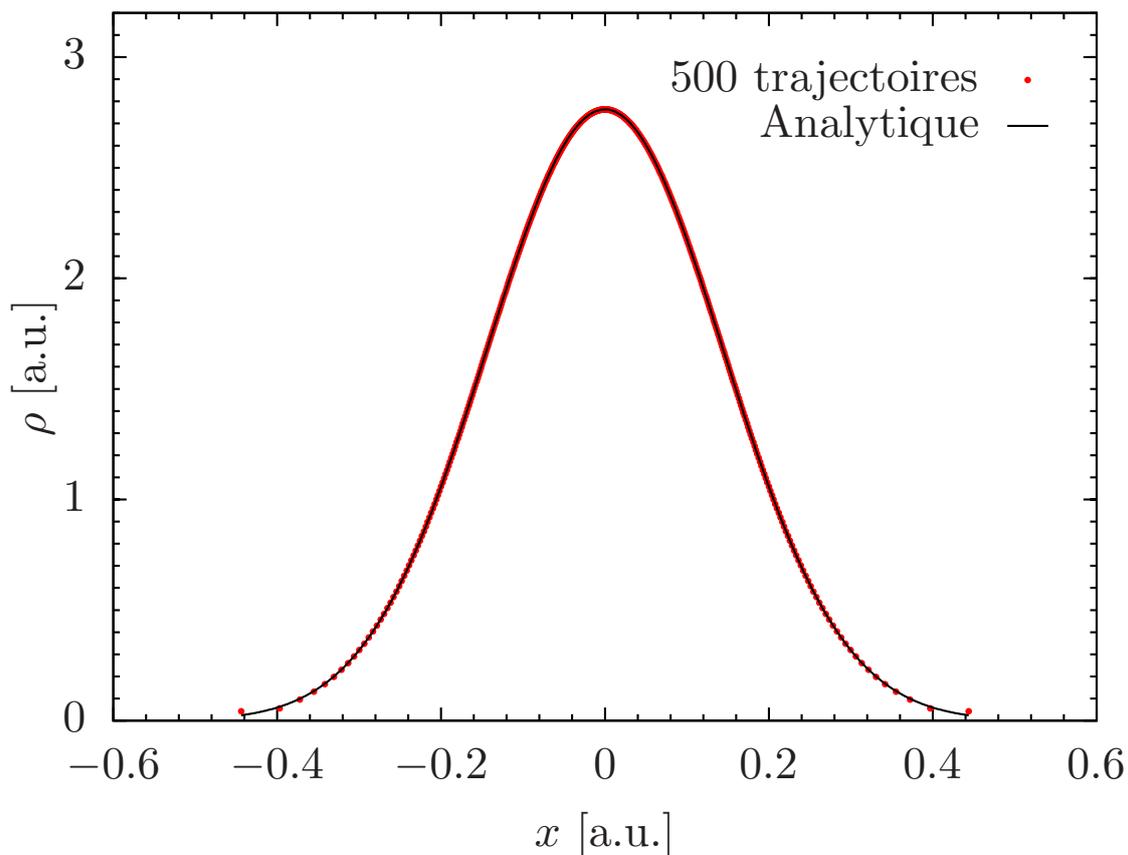


FIGURE 7.5 – Comparaison au résultat exact (courbe noire) de la densité calculée au moyen d’une distribution régulière en C de 500 trajectoires après relaxation (points rouges).

7.3.2 Synthèse de la fonction d'onde

Dans le formalisme des trajectoires quantiques, c'est la forme de la distribution — la relation entre C et x — qui est l'objet fondamental gouvernant la dynamique. La fonction d'onde peut être déterminée sous forme polaire en construisant les champs réels $\rho(x, t)$ et $S(x, t)$ à partir des trajectoires.

La phase $S(x, t)$ le long d'une trajectoire s'identifie à son action

$$S(x, t) = \int^t \mathcal{L}(x, \dot{x}, x', x'', x''') dt = \int^t \left[\frac{1}{2} m \dot{x}^2 - V(x, t) - Q(x', x'', x''') \right] dt \quad (7.54)$$

et peut donc être déterminée par intégration temporelle de la densité de Lagrangien le long de chaque trajectoire. Pour générer une représentation continue de la phase $S(x, t)$ de la fonction d'onde, on utilise une interpolation par splines cubiques.

La correspondance trajectoires-densité peut être exploitée de différentes manières. On peut par exemple calculer la densité à la position des trajectoires par différences finies

$$\rho(x_i, t) = \frac{2\Delta C}{x_{i+1}(t) - x_{i-1}(t)} \quad (7.55)$$

où $x_i(t) = x(C_i, t)$. En déduire une fonction continue $\rho(x, t)$ par le biais d'un spline cubique nous expose à des imprécisions numériques au delà du fait qu'il n'assure pas la stricte positivité de la densité (réaliser une interpolation cubique du logarithme de la densité suffit à résoudre ce problème). En effet, on utilise alors uniquement une information sur la dérivée de $C(x, t)$, estimée par différences finies. La quantité qu'on connaît de la façon la plus fiable est la fonction $C(x, t)$ elle-même, et elle a un sens plus fort : donner l'intégrale de la densité entre deux points $x_1 < x_2$ comme $C(x_2, t) - C(x_1, t)$. Il est souhaitable que la fonction $\rho(x, t)$ reconstruite respecte cette propriété. Une telle manière de le faire est de réaliser une interpolation de $C(x, t)$ directement et d'en déduire $\rho(x, t)$ analytiquement. Il est primordial que l'interpolation respecte la stricte monotonie de $C(x, t)$, le contraire menant à une densité négative dans certaines régions de l'espace. Nous ne pouvons donc recourir à un spline cubique. Notre procédure d'interpolation est basée sur la génération d'un spline monotone d'ordre 5 [338], de sorte que la densité obtenue est bien comportée.

7.3.3 Intégration temporelle

Si les méthodes de simulation de dynamique quantique dérivées de l'approche Bohmienne sont des approches aux grandes similarités avec celles connues en dynamique des fluides dans un référentiel Lagrangien, ce n'est pas le cas de l'approche introduite plus haut. En effet, il n'y a pas de champ de densité traité explicitement via une équation d'évolution le long des trajectoires. La densité n'est par ailleurs pas nécessaire à leur propagation. Au vu de la formule utilisée pour calculer la force quantique comme une interaction entre trajectoires classiques, nous ne traitons pas explicitement d'équation aux dérivées partielles. La propagation est réalisée par l'intégration du système d'ODE pour $\{x_i, p_i\}_{i=1}^N$:

$$\begin{cases} \dot{x}_i = \frac{p_i}{m} \\ \dot{p}_i = F_{Q_i}(x_{i-2}, x_{i-1}, x_i, x_{i+1}, x_{i+2}) + F_V(x, t) \end{cases} \quad (7.56)$$

avec $F_V(x, t) = -\frac{\partial V(x, t)}{\partial x}$ et F_{Q_i} donné par l'équation (7.47). L'intégration temporelle de l'action n'est pas nécessaire pour la dynamique, mais est réalisée si la reconstruction de la fonction d'onde est désirée :

$$\dot{S}_i = \frac{p_i^2}{2m} - V(x_i) - Q(x_{i-2}, x_{i-1}, x_i, x_{i+1}, x_{i+2}) \quad (7.57)$$

Le potentiel quantique est obtenu comme la moyenne des schémas aux différences finies avant et arrière. Pour rendre son expression plus lisible, on introduit la notation suivante pour la distance entre deux trajectoires parmi les 5 voisines :

$$x_l - x_m = \Delta_{\frac{l+m}{2}} \quad (7.58)$$

On a alors :

$$\begin{aligned} Q(x_{i-2}, x_{i-1}, x_i, x_{i+1}, x_{i+2}) &= \frac{1}{2} \left[Q_{>}(x_{i-1}, x_i, x_{i+1}, x_{i+2}) + Q_{<}(x_{i-2}, x_{i-1}, x_i, x_{i+1}) \right] \\ Q_{>}(x_{i-1}, x_i, x_{i+1}, x_{i+2}) &= \\ &- \frac{\hbar^2}{4m} \left[\frac{1}{\Delta_{i+3/2}\Delta_{i+1/2}} - \frac{1}{\Delta_{i+1/2}\Delta_{i-1/2}} - \frac{1}{\Delta_{i+1/2}^2} + \frac{1}{\Delta_{i-1/2}^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\Delta_{i+1/2}} - \frac{1}{\Delta_{i-1/2}} \right)^2 \right] \\ Q_{<}(x_{i-2}, x_{i-1}, x_i, x_{i+1}) &= \\ &- \frac{\hbar^2}{4m} \left[\frac{1}{\Delta_{i-3/2}\Delta_{i-1/2}} - \frac{1}{\Delta_{i+1/2}\Delta_{i-1/2}} - \frac{1}{\Delta_{i-1/2}^2} + \frac{1}{\Delta_{i+1/2}^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\Delta_{i+1/2}} - \frac{1}{\Delta_{i-1/2}} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (7.59)$$

Dans les travaux présentés par la suite, l'intégration temporelle est réalisée via l'algorithme de Bulirsch-Stoer avec un critère de précision ODE de 10^{-9} . On impose une restriction supplémentaire à la taille du pas de temps : la distance entre deux trajectoires ne peut diminuer de plus de 40% entre deux pas. Cette contrainte, déterminée empiriquement, est motivée par le fait que la force quantique changera de manière très importante pour un petit déplacement des trajectoires si celles-ci tendent à se rapprocher, du fait qu'elles ne peuvent se croiser. Il est donc nécessaire de limiter le rapprochement maximal en un pas de temps de manière à ne pas fausser la dynamique.

7.4 Application à des systèmes adiabatiques modèles

7.4.1 Détermination de la probabilité de transmission

Dans cette sous-section, la précision de la méthode TDQT est étudiée à travers sa capacité à prédire la probabilité de transmission d'un paquet d'onde à travers divers profils de potentiels indépendants du temps et à une dimension.

La probabilité de transmission à un instant t étant donnée par l'intégrale de la densité dans la région au delà d'une position x_P choisie³, $[x_P; +\infty]$, elle est par définition de

3. On définit la probabilité de transmission ainsi car nous ne considérerons que des paquets d'ondes incidents allant de la gauche vers la droite.

$C(x, t)$ donnée par

$$P_T(x_P, t) = 1 - C(x_P, t) \quad (7.60)$$

Du fait de la monotonie de $C(x, t)$, on a

$$C(x_i, t) < C(x_P, t) < C(x_{i+1}, t) \quad \text{si} \quad x_i(t) < x_P < x_{i+1}(t) \quad (7.61)$$

Il est alors raisonnable de considérer que la valeur $C(x_P, t)$ est connue comme

$$\frac{C(x_i, t) + C(x_{i+1}, t)}{2} = C(x_P, t) + \frac{1}{2N_{\text{traj}}} \quad (7.62)$$

avec une incertitude numérique de $\pm \frac{1}{2N_{\text{traj}}}$ (on utilise un ensemble de trajectoires uniformément distribuées selon C). La justification de cette borne d'erreur ne tient pas à la reconstruction du profil de densité à partir des trajectoires, celle-ci étant tout à fait capable de donner des résultats plus précis, mais au fait que la finesse dans la résolution de la dynamique repose sur le nombre de trajectoires utilisées pour discrétiser le fluide quantique.

Pour une distribution de trajectoires portant une densité uniforme, on peut donc estimer la probabilité de transmission par simple comptage du nombre de trajectoires transmises ($x(C_i, t) > x_P$).

$$P_T(x_P, t) \approx \frac{N_{\text{trans}}(t) + 1/2}{N_{\text{traj}}} \quad (7.63)$$

Nous emploierons la méthode de Crank-Nicolson pour résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps correspondante et produire des résultats de référence auxquels comparer la méthode TDQT. Avec cette méthode de référence, la probabilité de transmission est calculée par intégration de la densité sur la grille au delà de x_P .

Pour tout ce qui suit, le paquet d'onde initial est de forme gaussienne, caractérisée à $t = 0$ par un centre x_0 et une largeur γ_0 (voir équation (7.48)). La phase initiale quant à elle est fonction du moment initial p_0 selon $S(x, t = 0) = p_0(x - x_0)$. Le paquet d'onde est incident par la gauche. La valeur $x_P = 0$ est utilisée pour tous les résultats ci-dessous.

On considère 3 profils de potentiels :

1. La barrière d'Eckart asymétrique :

$$V(x) = V_0 \left(\frac{1 - \alpha}{1 + e^{-2ax}} + \left(\frac{1 + \sqrt{\alpha}}{2 \cosh(ax)} \right)^2 \right) \quad (7.64)$$

dont les paramètres imitent le profil de potentiel de la réaction $\text{H} + \text{PH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{PH}_2$ le long du chemin d'énergie minimum (les paramètres sont contenus dans la seconde colonne de la table 7.1).

2. La rampe :

$$V(x) = \frac{\lambda}{1 + e^{-b(x-d)}} \quad (7.65)$$

avec les paramètres de la première colonne de la table 7.1, semblables à ceux utilisés dans la littérature[314].

3. La barrière d'Eckart symétrique :

$$V(x) = \frac{V_0}{\cosh(ax)} \quad (7.66)$$

dont les paramètres (voir la colonne trois de la table 7.1) sont choisis pour reproduire le profil de la réaction $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ colinéaire le long du chemin d'énergie minimum.

Plusieurs simulations ont été effectuées pour des paquets d'ondes d'énergie cinétique croissantes dans le cas des potentiels d'Eckart. Dans le cas de la rampe, l'énergie cinétique initiale a été gardée identique ($E_0 = 3.42 \times 10^{-2}$ a.u.) dans toutes les simulations, et c'est la hauteur de la rampe qui a été augmentée. Les résultats sont rassemblés sur la figures 7.6, 7.7, et 7.8, les pannels supérieurs montrant la forme des potentiels et les pannels inférieurs comparant les probabilités de transmission obtenues par propagation de trajectoires et via l'algorithme Crank-Nicolson. Les paramètres des simulations Crank-Nicolson sont rassemblés en bas de la table 7.1.

	Paramètres	Eckart asymétrique	Rampe	Eckart symétrique
$\rho_0(x)$	γ_0	0.07	1/6	0.07
	x_0	-3	-5	-6
$V(x)$	m	1783.31376308	2000	1060
	a	1.5	-	0.734
	α	7.3	-	-
	V_0	0.00551239856	-	1.56193×10^{-2}
	b	-	1.5	-
	d	-	-4	-
TDQT	tolérance ODE	10^{-9}	10^{-9}	10^{-9}
	Nombre de trajectoires	400	300	400
C-N	Dimensions de la grille	$[-40; 60]$	$[-50; 50]$	$[-50; 50]$
	dx	0.01	0.01	0.01
	dt	1	1	1

TABLE 7.1 – Liste des paramètres employés pour les 3 modèles considérés. On définit le paquet d'onde initial, via γ_0 and x_0 . Les potentiels sont définis à travers m and a, α, V_0 pour les barrières d'Eckart, et b, d pour la rampe. La propagation TDQT est caractérisée par sa tolérance ODE et le nombre de trajectoires employées. La simulation Crank-Nicholson est caractérisée par les dimensions de la grille, son espacement dx et le pas de temps dt .

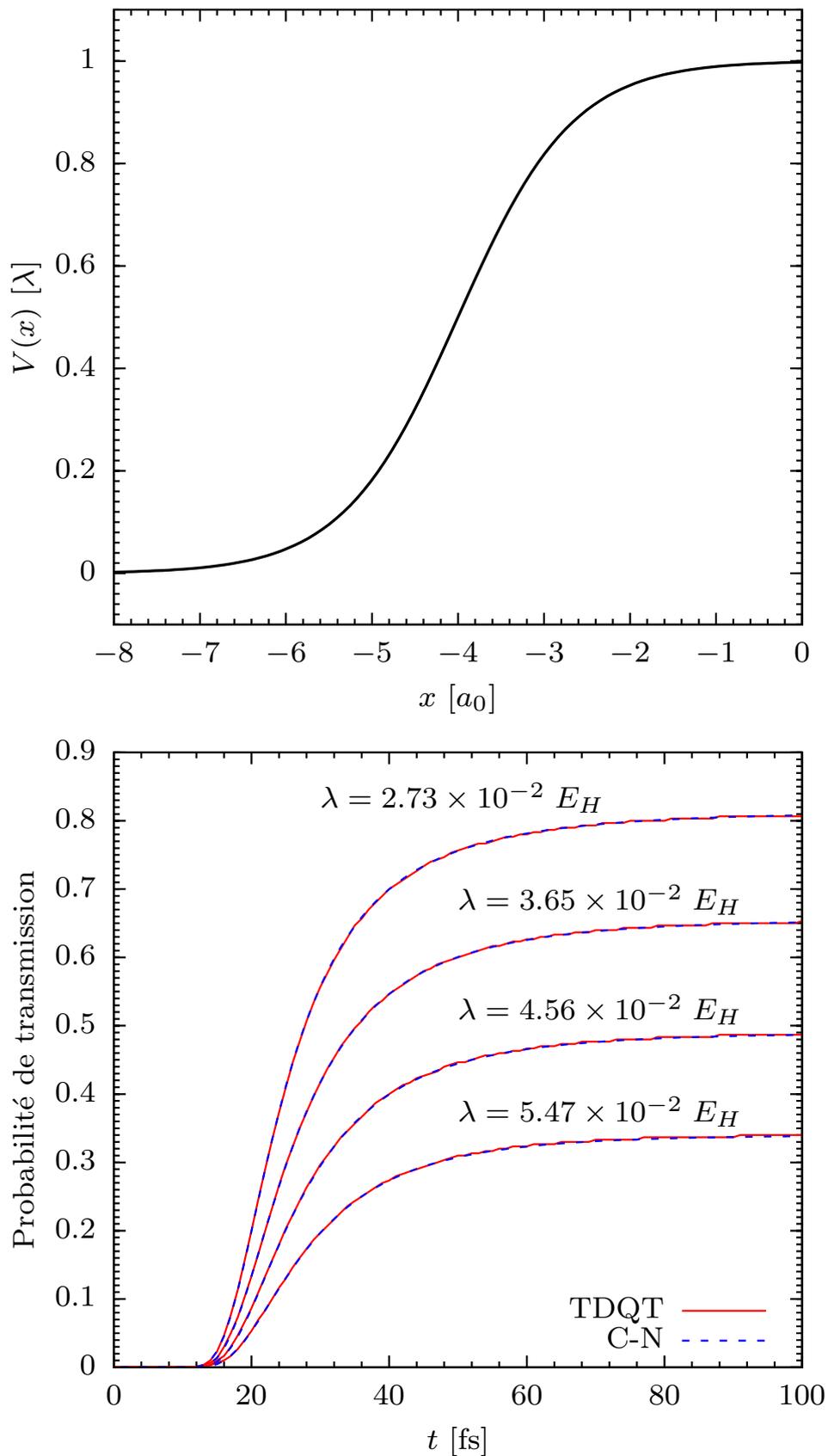


FIGURE 7.6 – Profil de potentiel (haut) et probabilité de transmission en fonction du temps par trajectoires quantiques et propagation Crank-Nicolson (bas). Cas de la rampe.

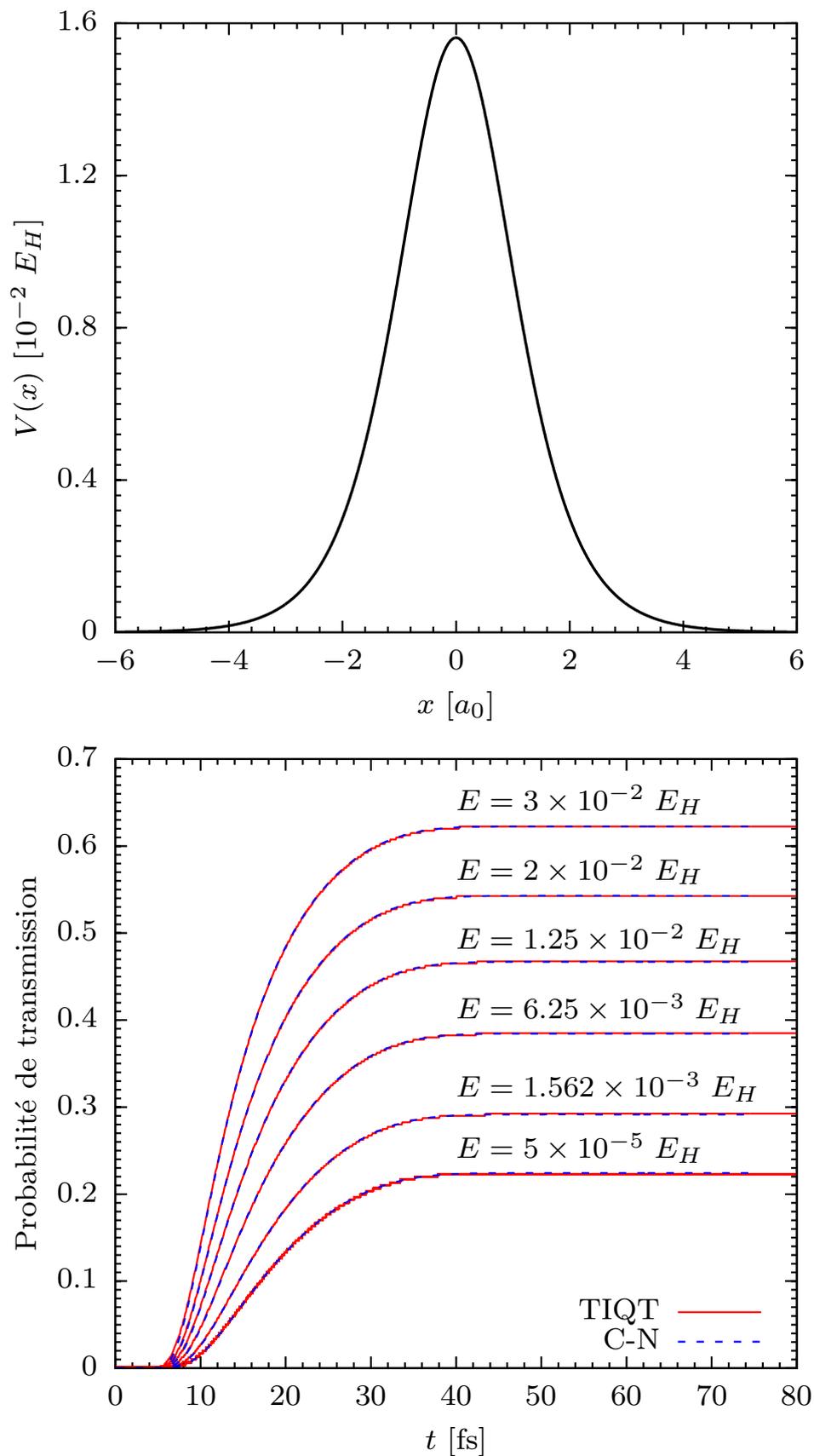


FIGURE 7.7 – Potentiel d’Eckart symétrique (haut) et probabilité de transmission en fonction du temps par trajectoires quantiques et propagation Crank-Nicolson (bas).

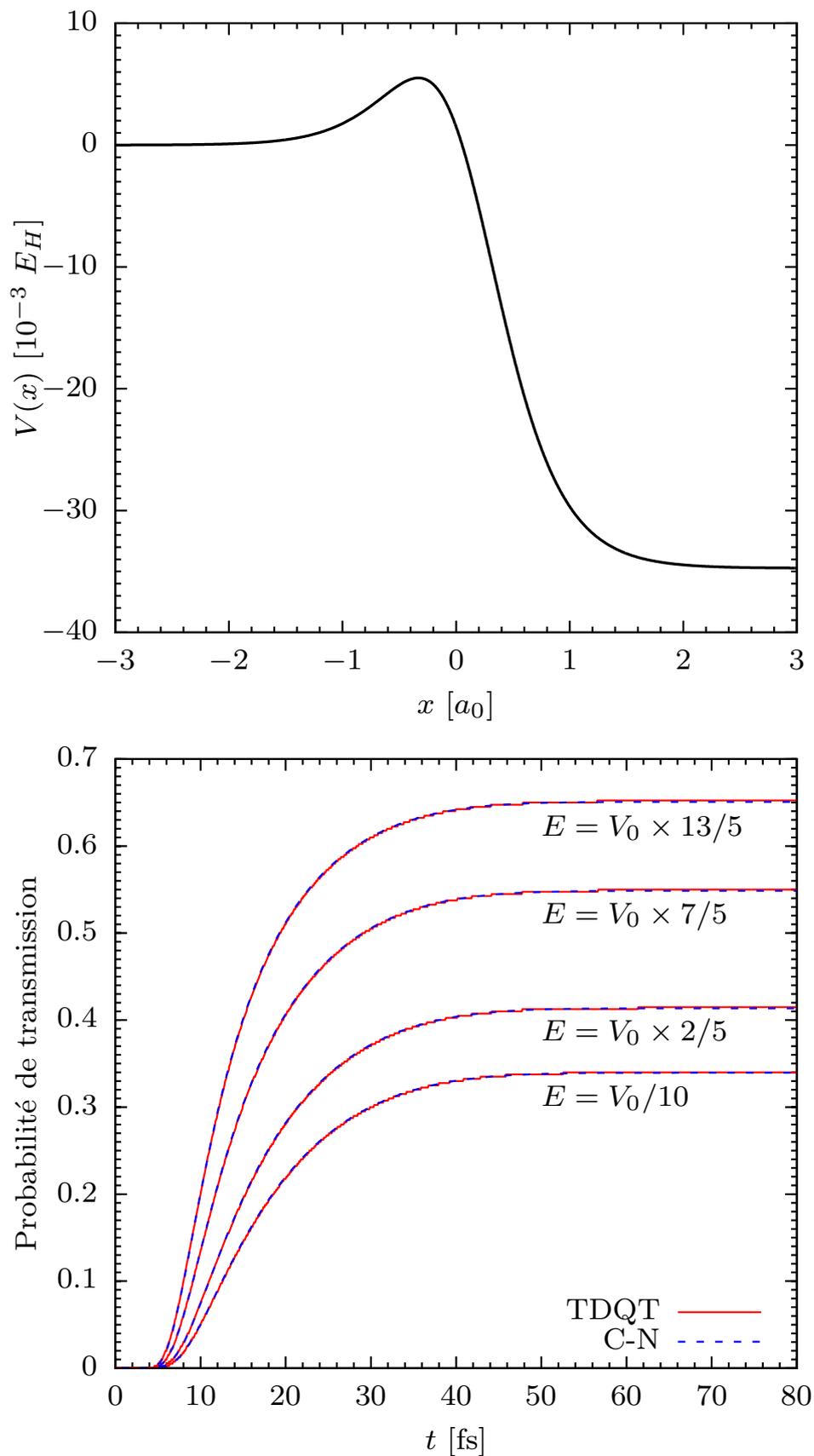


FIGURE 7.8 – Potentiel d’Eckart asymétrique (haut) et probabilité de transmission en fonction du temps par trajectoires quantiques et propagation Crank-Nicolson (bas).

L'accord entre les résultats TDQT et Crank-Nicolson est très satisfaisant. L'écart entre les deux estimations de la probabilité de transmission en fonction du temps fournit une mesure de l'erreur commise par les trajectoires. Comme attendu, celle-ci est bornée par $1/N_{traj}$, l'échantillonnage de densité permis par le nombre de trajectoires employées.

On compare la dynamique des trajectoires au déplacement de la densité de probabilité obtenue par la méthode Crank-Nicolson sur la figure 7.9 pour la barrière d'Eckart asymétrique avec $E = V_0/10$. Sur les 400 trajectoires quantiques propagées, seules 100 trajectoires sont représentées par les courbes bleues. Le panneau du haut présente une vue d'ensemble de la bifurcation du paquet d'onde, avec sa composante transmise à droite et la portion réfléchi à gauche. C'est juste avant le sommet de la barrière située à environ -0.3 a.u. que la densité se concentre entre 0 et 30 fs avant que la séparation des deux composantes ne soit clairement faite. On observe que les trajectoires reproduisent fidèlement ce comportement dynamique, les trajectoires se massent juste avant la barrière et échangent de l'énergie cinétique à travers leur couplage pour faciliter le passage des trajectoires transmises. C'est la traduction de l'effet tunnel dans ce formalisme. Le panneau du bas présente une vue focalisée sur la région précédant la barrière, et on y observe l'accélération des trajectoires quantiques au voisinage des minima de la densité (les pseudo-noeuds) comme en $x = -2$ a.u. pour $t = 45$ fs environ. Au delà de $t = 60$ fs, on observe que la région où les trajectoires quantiques sont accélérées ne correspond plus exactement à la position du minimum de densité entre -3.5 a.u. et -2.5 a.u. et cela s'explique par l'importance des interférences ayant lieu dans le paquet d'onde réfléchi. Néanmoins, la propagation demeure stable et la séparation des composantes transmises et réfléchies permet cependant à la dynamique du paquet d'onde transmis d'être très précisément reproduite, d'où l'excellent accord entre la probabilité de transmission évaluée au cours du temps par les approches TDQT et Crank-Nicolson. Il est notable que l'accord est observé pour les trois systèmes et pour toute une gamme de valeurs d'énergie cinétique initiale. Cela suggère que l'insensibilité des trajectoires transmises aux interférences du paquet d'onde réfléchi n'est pas un hasard de la situation considérée en figure 7.9.

Pour évaluer la sensibilité des résultats TDQT au nombre de trajectoires utilisées, la diffusion à travers la barrière d'Eckart est simulée avec 300, 200 et 100 trajectoires. Les quatre valeurs de moment initial précédemment explorées sont considérées. Les probabilités de transmission en fonction du temps sont ensuite calculées et comparées sur la figure 7.10 à celles obtenues pour 400 trajectoires, en parfait accord avec les résultats C-N de référence. Les résultats sont robustes vis-à-vis du nombre de trajectoires employées, et restent excellents dans les 4 cas même pour un modeste ensemble de 100 trajectoires. L'évolution en escaliers de la probabilité de transmission, ayant pour origine sa détermination par comptage des trajectoires transmises, est d'autant plus visible pour les petits ensembles où chaque trajectoire porte une plus grande part de la probabilité de transmission totale et où plus de temps s'écoule entre deux traversées du sommet de la barrière. Il apparaît que au delà de cette condition d'échantillonnage, qui donne une limite à la précision du résultat en $1/N_{traj}$, la dynamique des trajectoires reste fidèle à la dynamique exacte quand la taille de l'ensemble diminue.

Caractériser l'évolution du coût numérique de la méthode TDQT en fonction du nombre de trajectoires est également important, car celle-ci n'est pas linéaire avec N_{traj} . L'effort numérique pour réaliser un pas d'intégration temporelle évolue bien linéairement avec la taille de l'ensemble, néanmoins l'espacement minimum entre deux trajectoires voisines à un instant donné impose une limite sur le pas de temps maximal qui peut être employé. La restriction est analogue à la condition de Courant-Friedrich-Levy[335, 339].

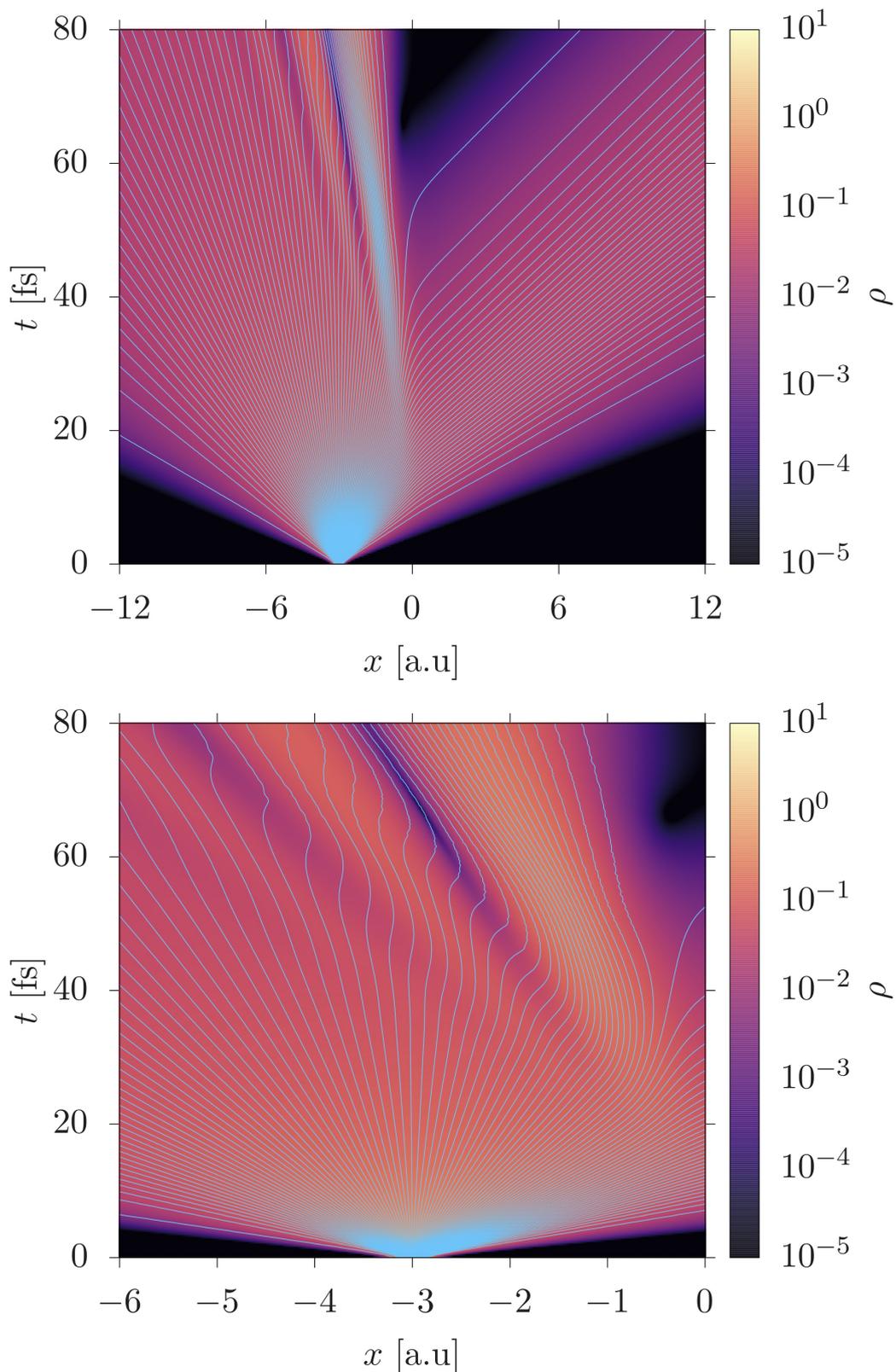


FIGURE 7.9 – Comparaison de l'évolution de la densité exacte (calcul Crank-Nicolson) à la dynamique des trajectoires quantiques au cours du temps (courbes bleues) pour la diffusion à travers le potentiel d'Eckart asymétrique avec $E = V_0/10$. Seules 100 trajectoires sur les 400 propagées sont représentées.

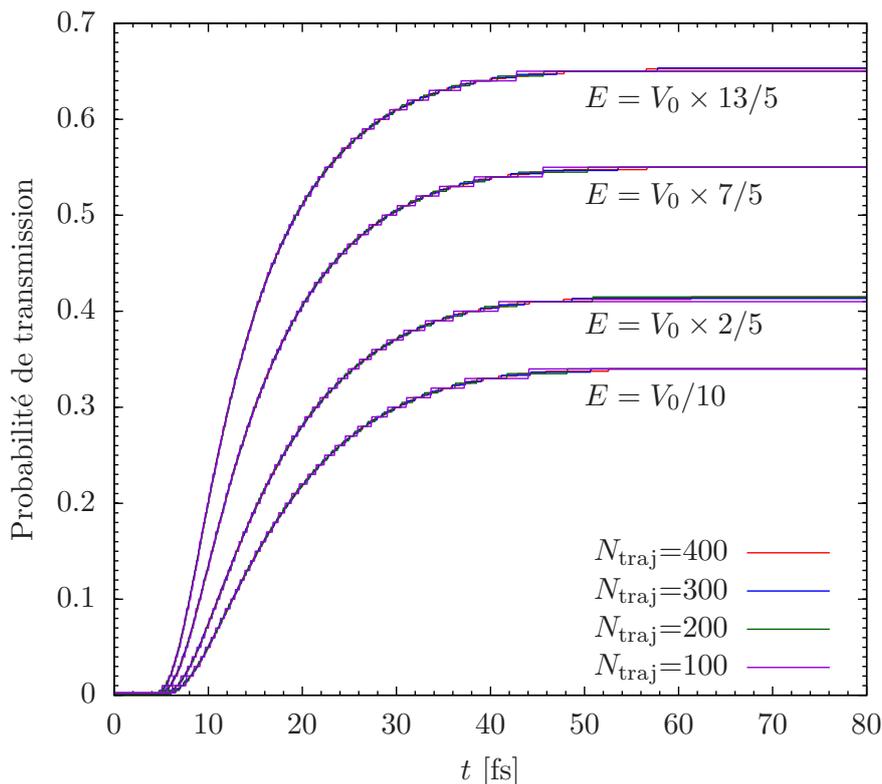


FIGURE 7.10 – Probabilité de transmission à travers la barrière d’Eckart asymétrique en fonction du temps obtenue par la méthode TDQT avec un nombre décroissant de trajectoires.

Dans la Table 7.2, les temps d’exécution des différentes simulations TDQT de la diffusion du paquet d’onde à $E = V_0/10$ sont comparées entre eux ainsi qu’à celui de la méthode C-N. Si le coût en temps d’exécution TDQT est du même ordre de grandeur que la méthode C-N pour 400 trajectoires, de l’ordre de $2h20^4$, il décroît très rapidement pour atteindre une valeur dix fois inférieure avec un ensemble de 200 trajectoires. Pour un ensemble de 100 trajectoires, le temps d’exécution n’est plus que de l’ordre de deux minutes. Concernant les besoins d’espace mémoire, il est évident que le stockage des positions, moments et actions de quelques centaines de trajectoires est bien plus avantageux que de stocker une représentation grille de la fonction d’onde sur des milliers de points, sans parler des matrices d’évolution de Cayley dont la taille est donnée par le carré du nombre de points.

Notre implémentation numérique du formalisme ontologique des trajectoires quantiques permet donc de diminuer significativement le temps de calcul par l’emploi d’un petit nombre de trajectoires jouant le rôle d’une grille mobile suivant les déplacements de la densité de probabilité de présence. La qualité des résultats reste excellente malgré l’usage d’un ensemble modeste de trajectoires couplées.

4. Les calculs ont été réalisés sur le cluster MUSE MESO@LR à l’aide d’un unique coeur sur une machine Dell PowerEdge C6320 avec processeur Intel Xeon E5-2680 v4 2,4 Gh.

Méthode	C-N	TDQT			
# points de grille, trajectoires	10000	400	300	200	100
Temps d'exécution [s]	8160	8530	3305	807	130

TABLE 7.2 – Temps d'exécution des méthodes Crank-Nicolson (C-N) et TDQT pour la propagation du paquet d'onde d'énergie cinétique initiale $E = V_0/10$ à travers la barrière d'Eckart asymétrique. Plusieurs calculs TDQT différant par le nombre de trajectoires utilisées sont comparés. Le nombre de points de grille dans le calcul C-N est aussi indiqué.

7.4.2 Fonction de corrélation du paquet d'onde transmis

L'objet des trois prochaines sous-sections est la détermination de la constante de vitesse de réaction à travers un profil de potentiel 1D au moyen de l'approche TDQT. Nous montrerons qu'il est possible de la calculer avec précision en ne considérant que le sous-ensemble des trajectoires transmises pour synthétiser la fonction d'onde.

Dans la présente sous-section, on applique le formalisme TDQT pour déterminer la fonction de corrélation entre un paquet d'onde $\varphi_\alpha(x, t)$ propagé depuis l'asymptote des produits et un paquet d'onde de référence situé du côté des produits $\varphi_\beta(x, 0)$.

$$C_{\beta\alpha}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_\alpha(x, t) \varphi_\beta^*(x, 0) dx \quad (7.67)$$

On considère le potentiel d'Eckart asymétrique dont les paramètres sont identiques à ceux de la section précédente (voir Table 7.1). Les paramètres du paquet d'onde propagé a les mêmes valeurs de position et largeur initiales que dans la table. Le moment initial est égal à $p_0 = 3.965922$ a.u.. Le paquet d'onde de référence choisi est un paquet d'onde gaussien identique au paquet d'onde initial $\varphi_\alpha(x, t = 0)$, mis à part son centre de distribution qui est déplacé symétriquement du côté des produits, en $x_0^\beta = -x_0^\alpha = 3$ a.u.. Son moment est également pris égal à celui de $\varphi_\alpha(x, t = 0)$.

Le calcul de la fonction de corrélation a été mené à l'aide de l'algorithme de Crank-Nicolson de manière à pouvoir y comparer les résultats obtenus par le biais des trajectoires. Les paramètres de la simulation Crank-Nicolson sont les mêmes que dans la Table 7.1. À nouveau, 400 trajectoires sont propagées pour simuler la diffusion du paquet d'onde.

Du fait que la densité du paquet d'onde de référence diminue très rapidement quand on s'éloigne de son centre, l'intégrale de l'équation (7.67) est réalisée uniquement dans un intervalle de $20 \gamma_0 = 1.4$ a.u. centré sur la position de ce paquet d'onde gardé fixe. Les résultats ne s'en trouvent aucunement dégradés.

La synthèse de la fonction d'onde du paquet propagé est réalisée comme expliqué précédemment, en synthétisant les champs $\rho(x, t)$ et $S(x, t)$ à partir des trajectoires. La comparaison du module carré de la fonction de corrélation obtenue par les TDQT (courbe vert pointillée) et par Crank-Nicolson (courbe bleue continue) est faite sur la figure 7.11. L'accord est excellent pendant le début de la dynamique, jusqu'à une dégradation de la prédiction TDQT à 60 fs environ.

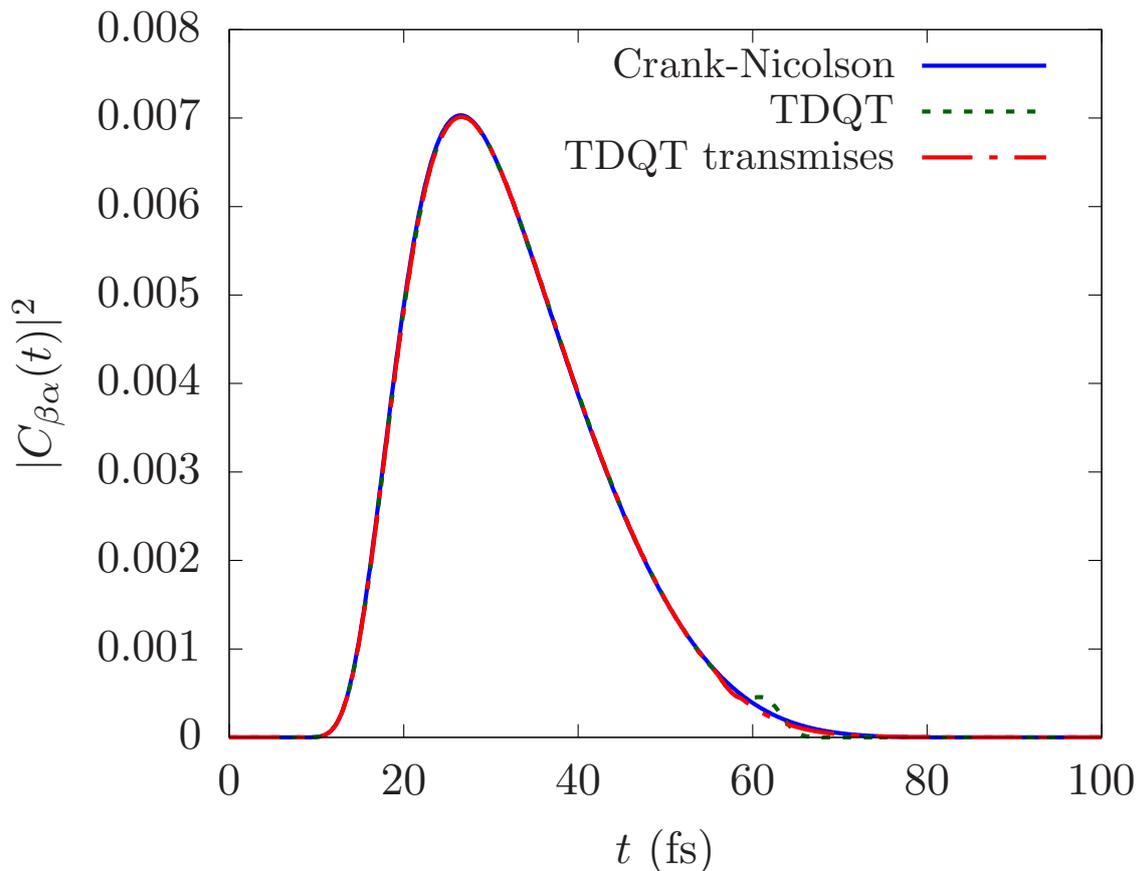


FIGURE 7.11 – Comparaison des calculs du module carré de la fonction de corrélation. Le résultat bleu, jouant le rôle de référence, est obtenu au moyen de la méthode Crank-Nicolson. La courbe verte pointillée est issue du calcul TDQT standard. La courbe pointillée rouge est obtenue en ignorant les trajectoires réfléchies au moment de la synthèse de la fonction d’onde, et en procédant à un ajustement de la densité et de la phase à gauche de l’ensemble de trajectoires transmises comme détaillé dans le texte.

Sur la figure 7.12, les densités issues du calcul Crank-Nicolson et des trajectoires quantiques sont comparées au voisinage du paquet d’onde de référence. Trois instants sont considérés, les deux premiers ($t = 25$ et 45 fs) correspondant à la période où l’accord avec C-N est excellent, et la troisième ($t = 65$ fs) correspondant au moment où l’accord se dégrade. L’étude de ces données révèle que si les trajectoires reproduisent la densité de manière précise dans leur voisinage immédiat, les problèmes aux temps longs tiennent à l’absence de trajectoires dans le voisinage du paquet d’onde de référence du fait de la bifurcation du paquet d’onde propagé en composantes réfléchié et transmise. On s’attend également à des difficultés dans l’interpolation de la phase par un spline cubique à la jonction des deux composantes.

Ultimement, le manque d’information dans cette zone de déplétion transforme le problème d’interpolation en un problème d’extrapolation.

Pour confirmer que c’est là l’origine de l’erreur, et tenter de la corriger, une deuxième synthèse du paquet d’onde transmis est réalisée : les trajectoires réfléchies sont ignorées, et un ajustement gaussien de la densité au bord gauche du paquet transmis est employé pour pouvoir calculer la fonction de corrélation au temps longs. Cet ajustement de la densité est complété d’un ajustement linéaire de la phase à gauche du paquet d’onde

transmis. Nous employons un ajustement gaussien du fait que les calculs réalisés sur les problèmes de diffusion présentés dans cette thèse ont montré que le paquet d'onde transmis adoptait une forme lisse pour laquelle une approximation gaussienne est raisonnable. L'ajustement de la phase par une fonction linéaire donne le profil de vitesses le plus simple qu'on puisse envisager, c'est-à-dire un champ de vitesse uniforme. Plus précisément, on ignore dans les ajustements la trajectoire délimitant le bord gauche du paquet d'onde transmis. En effet, cette trajectoire a pour voisine à sa gauche la dernière trajectoire réfléchie, et la distance les séparant est telle que la densité déduite à sa position n'est pas fiable. C'est à ce niveau que le problème d'extrapolation se manifeste, nous manquons d'information sur la structure de la fonction d'onde entre les composantes réfléchies et transmises. Une autre manière de voir le problème posé au niveau de cette trajectoire est de revenir à la détermination de la densité par différences finies : cette approximation est raisonnable pour des répartitions régulières de points, mais le rapport des distances entre voisins à gauche et à droite de cette trajectoire est énorme et source de l'imprécision de l'estimation de la densité. Une fois cette trajectoire ignorée, les 10 trajectoires transmises suivantes sont utilisées dans l'ajustement de la densité, et seulement les 2 premières trajectoires transmises sont suffisantes à déterminer une extrapolation linéaire de la phase. Par souci de clarté, on rappelle que la phase au niveau de chaque trajectoire est obtenue par intégration temporelle du Lagrangien, et que la densité est reconstituée à chaque position via une interpolation de $C(x, t)$ à l'aide d'un spline monotone d'ordre 5. On rappelle aussi que seule la méthode de reconstruction de la fonction d'onde est changée, la propagation des trajectoires reste rigoureusement la même. Les modules, parties réelles et imaginaires de la fonction de corrélation obtenues en considérant l'ensemble des trajectoires ou uniquement la portion transmise (avec un ajustement au bord gauche) sont comparées au résultats Crank-Nicolson sur les figures 7.11 et 7.13. Les procédures d'ajustement permettent d'améliorer significativement les résultats au temps long. Il apparaît que se concentrer sur le paquet d'onde transmis est suffisant à reproduire les résultats exacts de façon satisfaisante du temps qu'une extrapolation de la densité et de la phase sur les bords de la distribution de trajectoires transmises est possible.

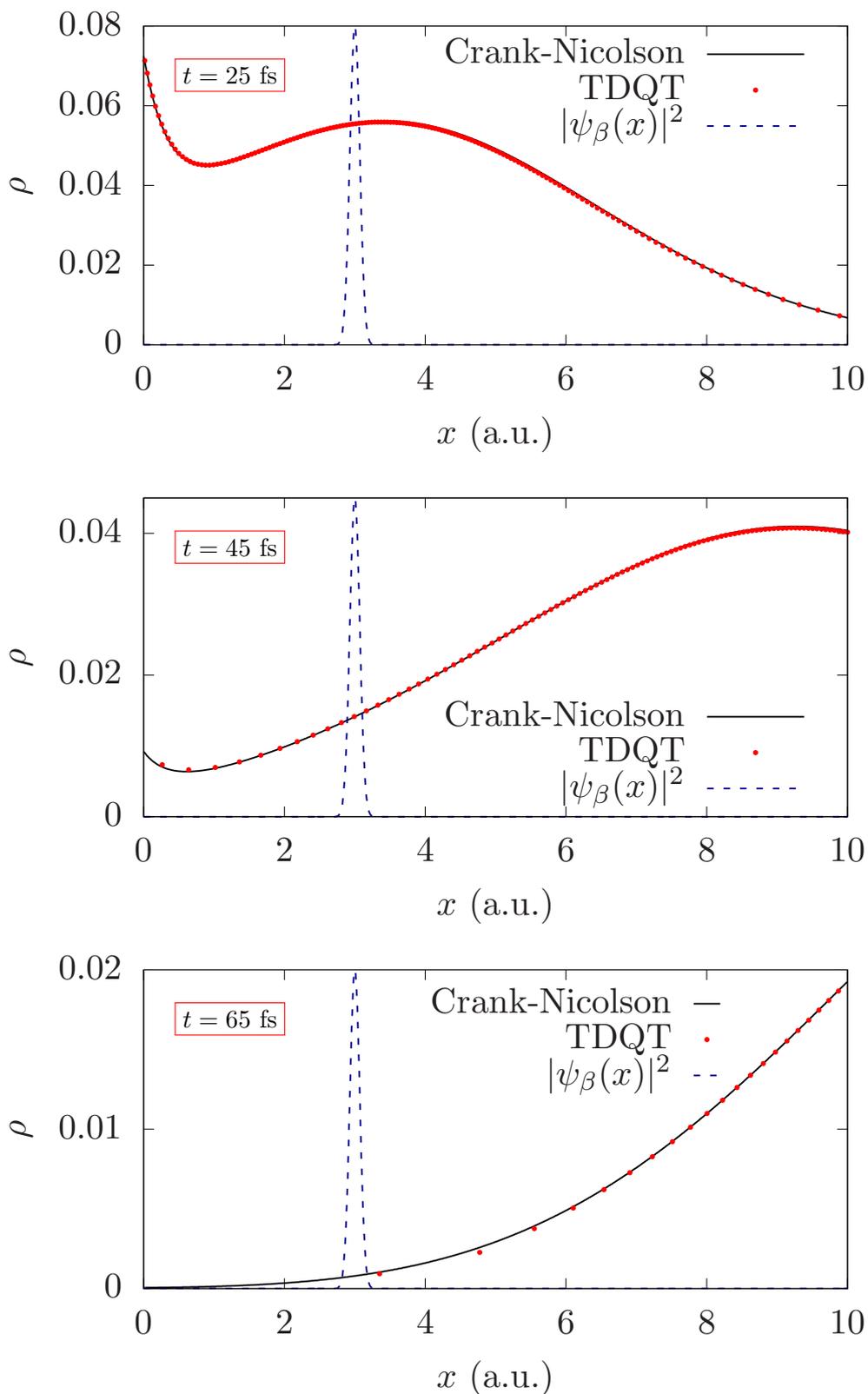


FIGURE 7.12 – Comparaison de la densité Crank-Nicolson (courbe noire) et de la densité TDQT (points rouges) à trois instants de la dynamique au voisinage du paquet d’onde de référence (courbe bleue pointillée, pas à l’échelle).

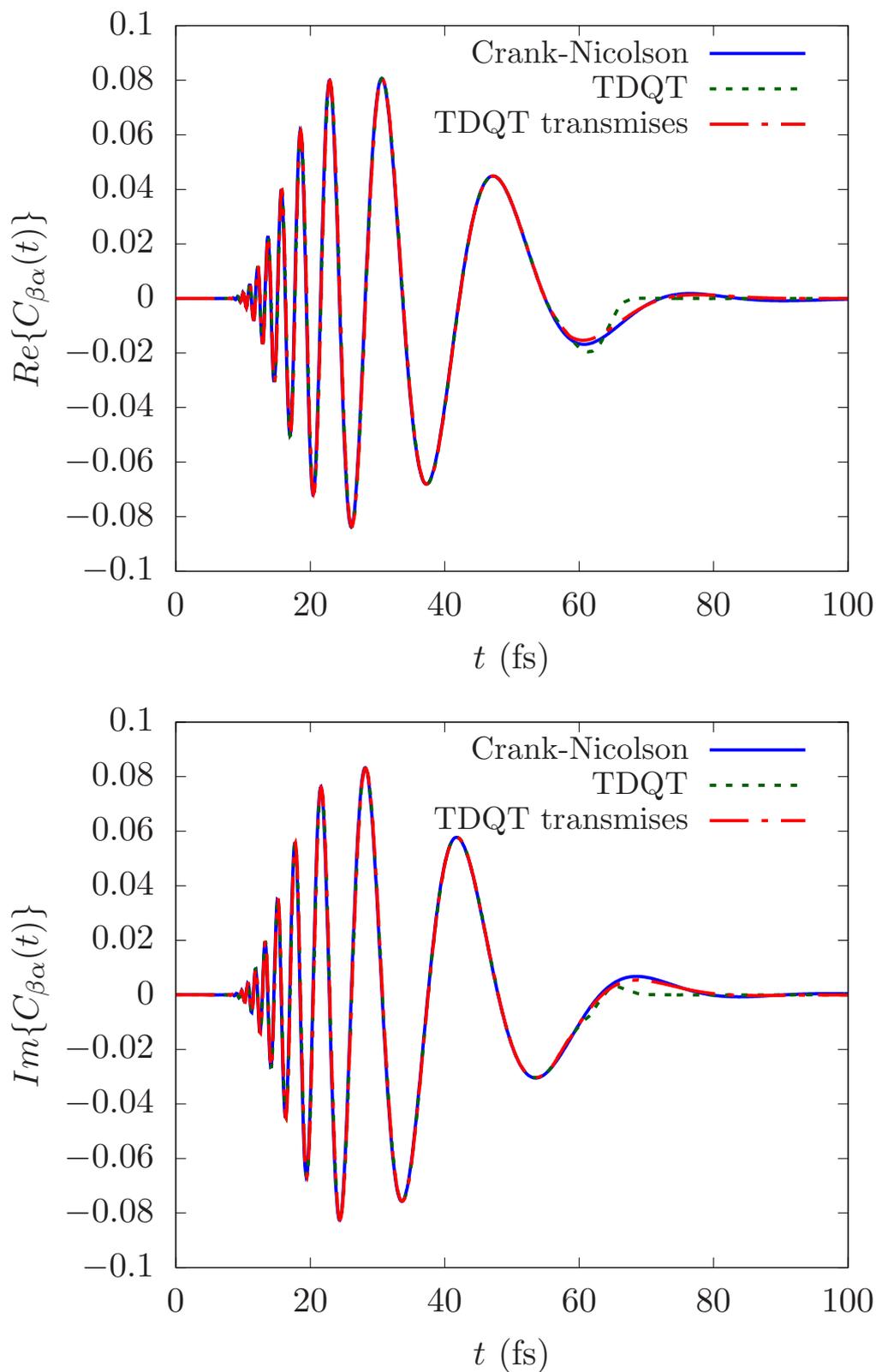


FIGURE 7.13 – Parties réelle et imaginaire de la fonction de corrélation obtenues par la méthode de Crank-Nicolson (courbe bleue continue) et par les trajectoires quantiques. La courbe verte pointillée correspond à une synthèse standard de la fonction d’onde, la courbe rouge pointillée ne considère que la portion transmise des trajectoires et réalise un ajustement gaussien au bord du paquet d’onde transmis.

7.4.3 Application au calcul de la constante de vitesse de réaction

On procède au calcul du produit de la constante de vitesse de réaction et de la fonction de partition (fictives) $Q_r(T) \times k(T)$ à partir de la fonction de corrélation déterminée plus haut pour évaluer sa qualité. On rappelle que la constante de vitesse de réaction est liée à la probabilité cumulée de réaction via la formule suivante :

$$Q_r(T) \times k(T) = \frac{1}{h} \int_0^\infty N(E) e^{-E/k_B T} dE \quad (7.68)$$

Notez que en 1D, probabilité cumulée de réaction et probabilité de transmission sont identiques : $N(E) = |T(E)|^2$ [65]. Il est donc nécessaire de déterminer les valeurs de $|T(E)|^2$ dans un grand domaine d'énergie.

Tannor & Weeks[340] ont introduit la méthode permettant de déduire la probabilité de transmission par le biais d'une transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paquets d'onde :

$$|T(E)|^2 = \frac{1}{h \eta_\beta^*(E) \eta_\alpha(E)} \int_{-\infty}^\infty C_{\beta\alpha}(t) e^{iEt/\hbar} dt \quad (7.69)$$

où les termes au dénominateur s'expriment en fonction des paquets initial $\varphi_\alpha(x, t = 0)$ et de référence $\varphi_\beta(x, t = 0)$ comme :

$$\begin{aligned} \eta_i &= \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar k_i}} \int_{-\infty}^\infty \varphi_i(x, t = 0) e^{-ik_i x} dx \\ k_i &= \sqrt{2m[E - V(x_0^i)]} \\ i &= \alpha, \beta \end{aligned} \quad (7.70)$$

Pour les paquets d'ondes gaussiens utilisés dans la présente étude l'expression des fonctions $\eta_i(E)$ devient[305] :

$$\begin{aligned} \eta_i &= \sqrt{\frac{m}{\hbar k_i}} \left(\frac{2\gamma_0^2}{\pi} \right)^{1/4} e^{-ik_i x_0^i} e^{-[\gamma_0(k_i - k_0)]^2} \\ k_i &= \sqrt{2m[E - V(x_0^i)]} \\ k_0 &= \sqrt{2mE} \\ i &= \alpha, \beta \end{aligned} \quad (7.71)$$

Les probabilités de transmission obtenues par transformée de Fourier sont comparées sur la figure 7.14 en échelle linéaire logarithmique. La probabilité de transmission apparaît sensible à de faibles erreurs de la fonction de corrélation, les deux reconstructions à partir des trajectoires menant à des résultats distincts aussi bien à haute qu'à basse énergie.

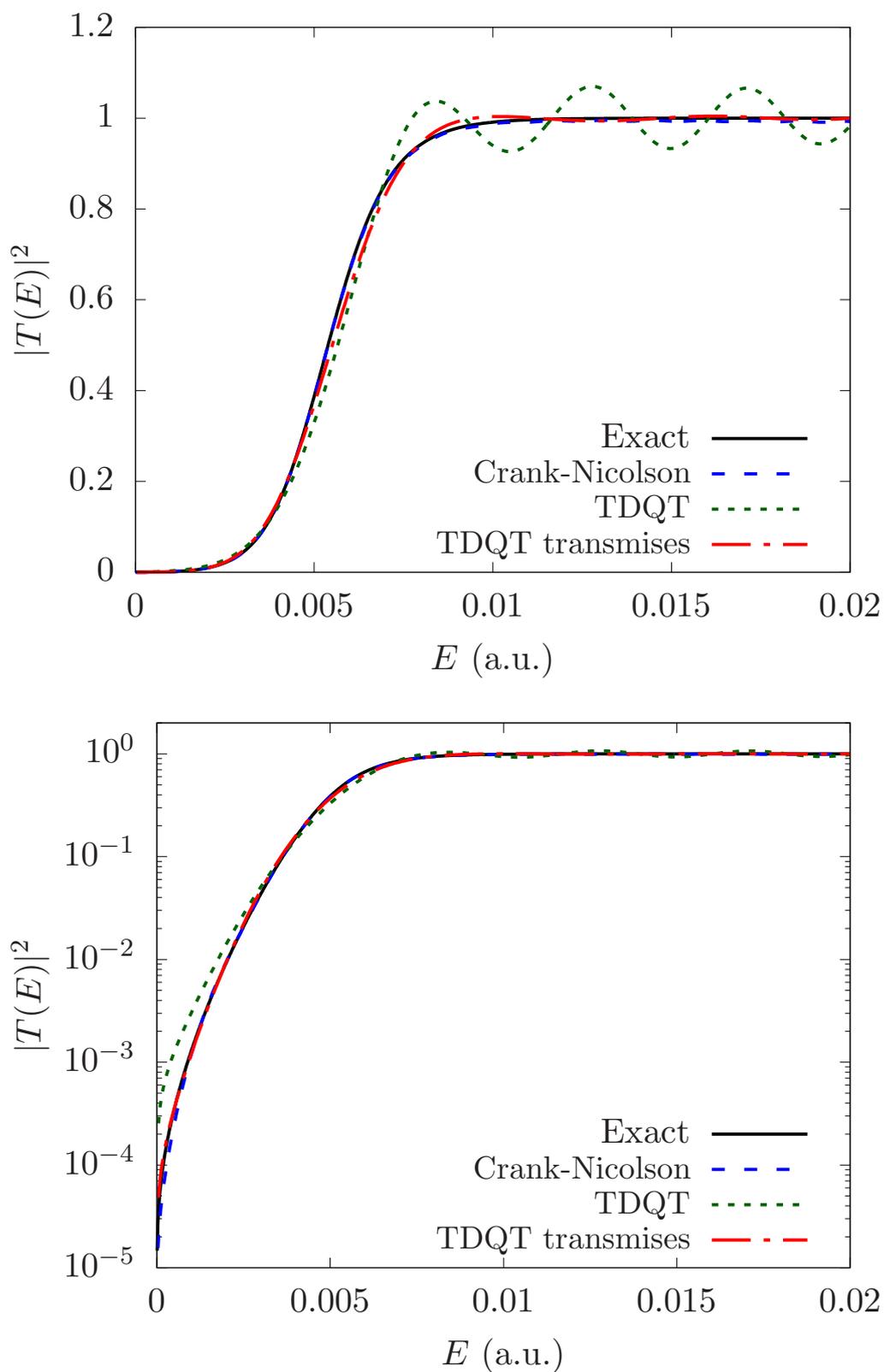


FIGURE 7.14 – Probabilité de transmission en échelles linéaire et logarithmique issues des fonctions de corrélation préalablement calculées. Le résultat analytique pour la barrière d'Eckart asymétrique est comparé au calcul Crank-Nicolson et aux deux synthèses à partir des trajectoires quantiques.

Par le biais de l'équation 7.68, on déduit $Q_r k(T)$ de la probabilité de transmission analytique ainsi que des trois résultats issus de calculs de fonction de corrélation. Leur comparaison est faite sur la figure 7.15. La prédiction de la théorie de l'état de transition (TST) est également tracée.

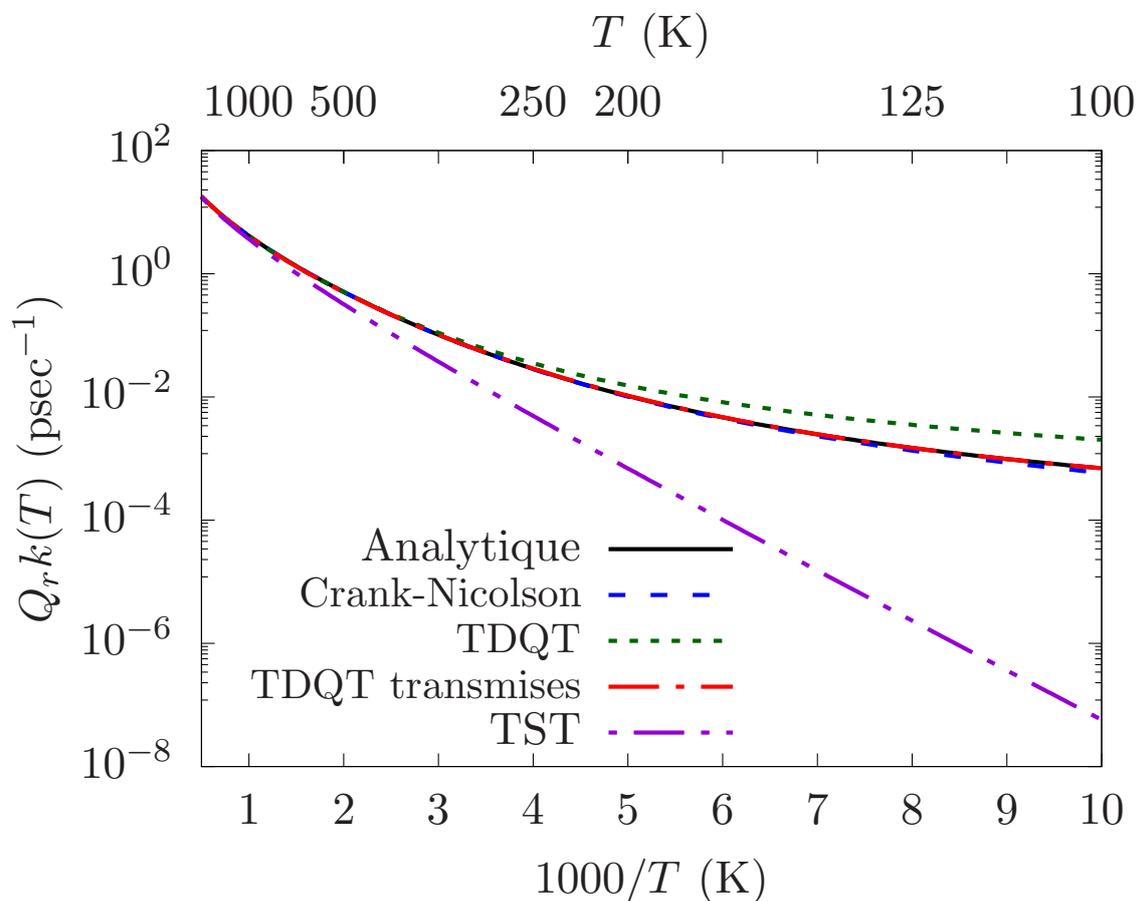


FIGURE 7.15 – Produit de la constante de vitesse de réaction et de la fonction de partition en fonction la température. Les courbes TDQT, Crank-Nicolson et exacte sont obtenues par moyenne de Boltzmann de la CRP correspondante, le résultat TST supposant quant à lui que la CRP est une fonction de Heaviside dont le seuil est donné par la hauteur des double-barrières.

Le calcul TST devient inemployable à mesure que T diminue, divergeant de plus d'un ordre de grandeur du résultat analytique à 200 K. Le résultat TDQT standard voit également sa précision diminuer à un rythme plus raisonnable en deçà de 200K, ce qui est attendu du fait de l'écart entre ses valeurs de $N(E)$ et le résultat exact pour des énergies inférieures à 0.003 a.u., mais il apparaît que les oscillations de la CRP à haute énergie n'ont aucun impact notable sur la constante de vitesse de réaction. La focalisation sur les trajectoires transmises permet de retrouver un accord avec le résultat exact comparable à celui de la méthode de Crank-Nicolson, et ce sur toute la gamme de température considérée.

Dans les trois dernières sous-sections, nous avons mis en évidence qu'il est possible de caractériser un processus réactif par l'approche TDQT à travers la détermination de la constante de vitesse de réaction, observable-clé pour une grand ensemble de processus chimiques. De plus nous avons montré qu'il était non-seulement possible, mais

aussi souhaitable, de ne considérer que le sous-ensemble des trajectoires transmises pour synthétiser la fonction d'onde et évaluer la fonction de corrélation. Procéder ainsi nécessite de placer le paquet d'onde de référence au delà de la région d'interaction, du côté transmis, choix dont nous avons la totale liberté pour le calcul de $|T(E)|^2$. En procédant ainsi, nous profitons du fait que les trajectoires transmises reproduisent précisément le paquet d'onde transmis même quand de fortes interférences apparaissent dans la partie réfléchie et que les pseudo-noeuds de densité en résultant perturbent une partie des trajectoires quantiques. En somme, la combinaison de la stabilité de notre approche TDQT vis-à-vis d'erreurs numériques perturbant la distribution de trajectoires et de la liberté dans le choix de position du paquet d'onde de référence permise par l'approche de Tannor peut permettre de dépasser le problème des noeuds pour les trajectoires quantiques.

La principale difficulté dans l'évaluation de la fonction de corrélation réside dans la synthèse de la fonction d'onde dans les régions dépourvues de trajectoires quantiques. C'est ici le cas de l'intervalle séparant les composantes réfléchie et transmise du paquet d'onde. Pour améliorer l'échantillonnage des régions de bifurcation, il est nécessaire d'en passer par deux alternatives : changer la dynamique des trajectoires pour qu'elles ne s'en éloignent pas[341], ou rajouter des trajectoires dans les régions d'intérêt[307]. Les deux stratégies nécessitent de travailler avec une distribution qui n'est pas régulière en C , ce qui implique le recours à un calcul de la force adapté. Dans notre approche, obtenir l'expression de la nouvelle force est immédiat par la définition d'une nouvelle coordonnée Lagrangienne $\eta(x, t)$ telle que la distribution utilisée soit uniforme par rapport à elle. La relation entre η et C permet de conserver l'expression de la force quantique comme une interaction avec 4 voisins, chaque trajectoire étant associée avec un poids $w_i = \frac{\partial \eta}{\partial C} \Big|_{\eta=\eta_i}$ différent. Le rajout de trajectoires durant la dynamique nécessite également de reconstruire une fonction continue $C(x, t)$. Toutes les quantités d'intérêt pour la disposition de la nouvelle distribution peuvent s'en déduire. Dans ce but, l'usage d'une base de fonctions radiales (RBF)[342] pour synthétiser $\rho(x, t)$ et $C(x, t)$ est intéressant du fait que cette méthode a démontré une grande efficacité pour traiter divers problèmes de dynamique des fluides[343, 344], et a déjà été appliquée à la propagation de trajectoires quantiques[345, 346]. Leur dépendance aux coordonnées étant complètement agrégée comme une distance à un centre les rend robustes pour interpoler un champ à partir d'une grille non-uniforme, particulièrement dans un espace multidimensionnel⁵. Le problème substantiel de ce procédé est que les déperditions de densité entraînant l'absence de trajectoires quantiques dans une région ne font que s'accroître dans le temps (voir par exemple la figure 7.9). De ce fait, l'ajout de trajectoire doit être continu pour maintenir l'échantillonnage, si bien qu'il devient tout aussi important de retirer des trajectoires là où elles sont en surnombre de manière à accélérer la propagation. Réaliser une reconstruction précise de $C(x, t)$, la force quantique dépendant de jusqu'à sa quatrième dérivée spatiale d'une façon hautement sensible, un très grand nombre de fois durant la dynamique constitue une procédure fastidieuse. De petites erreurs suffisent à affecter la dynamique, en particulier au niveau des pseudo-noeuds, si bien que l'emploi de RBF pour la dynamique Bohmienne dans la littérature s'est cantonné à un système sans bifurcation du paquet d'onde[346]. À mesure qu'un noeud se forme, les trajectoires seront accélérées de plus en plus fortement quand elles le traverseront, et le besoin de réadapter constamment la

5. Il est certes nécessaire d'inverser une matrice pour déterminer la décomposition, mais il est possible de recourir à une série d'interpolation dans des sous-domaines de manière à contrôler la taille des problèmes d'algèbre linéaire[347].

distribution de trajectoires sera au moins aussi sévère que pour la région de bifurcation du paquet d'onde toute entière. Nous avons étudié l'emploi des RBF pour adapter la distribution TDQT en cours de dynamique, mais n'y avons trouvé aucun moyen concret d'améliorer la précision de nos résultats en échange d'un sur-coût numérique raisonnable pour les raisons évoquées plus haut.

Bien sûr, les approches de la littérature qui ont été utilisées pour outrepasser le problème des noeuds peuvent être adaptées ici. Pour utiliser des fonctions de recouvrement[301], il faut propager deux ensembles de trajectoires correspondant aux deux profils de densité différents, et les positions des deux ensembles ne coïncideront donc à aucun instant de la dynamique. Reconstruire le profil de densité véritable à un temps ultérieur constitue donc un problème d'interpolation (ou d'ajustement) comme toute opération d'altération de grille, avec les difficultés évoquées plus haut pour reconstruire $C(x, t)$. Le nombre de trajectoires reste cependant sous contrôle dans ce cas, et la méthode peut donc aboutir. Calculer les coefficients dynamiques utilisés par Kendrick pour faire varier la force de viscosité artificielle[307] est aussi possible à partir des informations données par l'ensemble de trajectoires.

Le défaut le plus criant de ces deux idées ingénieuses (l'usage d'une force de viscosité est une technique pratiquement aussi ancienne[348, 349] que la dynamique des fluides classiques numérique) est la nécessité d'intervention humaine. La magnitude de la force de viscosité doit être adaptée de manière à empêcher la formation de noeuds sans dégrader la précision des observables extraites de la simulation, si tant est que cela soit possible (Derrickson *et al.* ont montré que cet équilibre pouvait être atteint même dans le cas particulièrement critique d'un problème de diffusion à travers une barrière sujet à un effet résonant[305]). En l'absence d'un calcul de référence, il est nécessaire de répéter le calcul plusieurs fois en variant la magnitude de la force de viscosité pour rationaliser l'impact de cette approximation. Pareillement, définir les paramètres de la fonction de recouvrement à employer n'est pas faisable automatiquement, et il est nécessaire en pratique de procéder à plusieurs étapes successives d'application de fonctions de recouvrement. La procédure devient fastidieuse, et moins fiable.

Au vu de ces difficultés, le meilleur moyen pour améliorer la reconstruction des fonctions de corrélation à travers la présente méthode réside sans doute dans la considération exclusive des trajectoires transmises comme il a été illustré plus haut. Le point crucial qui mérite une étude plus approfondie est la forme à donner à la densité extrapolée dans la région de bifurcation. Une autre piste envisageable est de travailler à l'extrapolation de la fonction de corrélation elle-même à partir de valeurs calculées au début de la propagation. En effet, l'écart entre les résultats de référence et TDQT se concentre aux temps longs. Il devrait être possible de déduire de manière raisonnable cette portion de la fonction de corrélation à partir de ses valeurs précédentes, et ainsi tirer profit de l'excellent accord des résultats TDQT et exacts (vis-à-vis de la fonction de corrélation) pour l'essentiel de la dynamique.

7.5 Extension aux processus non-adiabatiques

7.5.1 Introduction

Les études théoriques que nous avons mené jusqu'ici reposent sur l'approximation de Born-Oppenheimer, posant que le sous-système électronique évolue adiabatiquement vis-à-vis des changements de configuration nucléaire de manière à toujours adopter la forme de son état fondamental[64]. La séparation électrons-noyaux est un moyen extrêmement efficace de réduction du coût calculatoire de la simulation dynamique. Cependant, il n'est pas toujours possible de traiter le sous-système électronique adiabatiquement.

Il est clair que les processus chimiques[350] basés sur la transition du système d'un état électronique à un autre ne se prêtent pas à un traitement dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Ces systèmes sont pléthoriques, et ont de nombreux intérêts. On y compte les processus photochimiques, parmi lesquels le principe de fonctionnement des chromophores[351] et celui de la vision[41]. Comprendre et maîtriser la captation de l'énergie solaire et sa conversion nécessitent également un cadre non-adiabatique[1, 2]. Les processus non-adiabatiques ont un rôle important dans la chimie du milieu inter-stellaire et cela tient d'une part aux interactions molécule-rayonnement[39, 40] y aillant lieu. La présence d'espèces exotiques donne également lieu a des interactions spécifiques, par exemple l'excitation collisionnelle[352] et la collision réactive[42] d'atome à couche ouverte.

Dans cette section, on s'intéresse à traiter les processus pour lesquels cette approximation n'est plus satisfaisante en simulant la dynamique non-adiabatique des noyaux par l'approche TDQT.

On rappelle brièvement le principe de l'approximation de Born-Oppenheimer :

Elle suppose la validité de la factorisation de $\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{x}, t)$ (\mathbf{x} est le vecteur des coordonnées nucléaires et \mathbf{q} celui des coordonnées électroniques) en produit d'une fonction d'onde électronique ϕ^0 et d'une fonction d'onde nucléaire φ comme suit :

$$\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{x}, t) \approx \varphi(\mathbf{x}, t) \times \phi^0(\mathbf{q}; \mathbf{x}) \quad (7.72)$$

Le choix des dépendances des fonctions d'onde électronique et nucléaire est de première importance : la fonction d'onde nucléaire dépend explicitement du temps et des coordonnées des noyaux \mathbf{x} , ce qui en fait un objet intrinsèquement dynamique, tandis que la fonction d'onde électronique est indépendante du temps, obtenue comme la fonction propre fondamentale associée à l'Hamiltonien électronique :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{el}} \phi^0(\mathbf{q}; \mathbf{x}) &= V^0(\mathbf{x}) \times \phi^0(\mathbf{q}; \mathbf{x}) \\ \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{q}; \mathbf{x}) &= \hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{ee}}(\mathbf{q}) + \hat{V}_{\text{en}}(\mathbf{q}; \mathbf{x}) + \hat{V}_{\text{nn}}(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (7.73)$$

La dépendance de \hat{H}_{el} aux coordonnées nucléaires tient au fait qu'il inclue les interactions électron-noyau et noyau-noyau. Elle se transmet à ses fonctions propres, et on utilise la notation $\phi^0(\mathbf{q}; \mathbf{x})$ pour distinguer la dépendance paramétrique en \mathbf{x} de la dépendance en \mathbf{q} . La fonction d'onde électronique est donc obtenue comme solution stationnaire d'un problème de structure électronique, avec la valeur propre fondamentale $V^0(\mathbf{x})$ associée donnant l'énergie électronique.

Cette équation de Schrödinger électronique, une fois insérée dans l'équation pour la fonction d'onde moléculaire,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \{ \Psi(\mathbf{q}, \mathbf{x}, t) \} = \hat{H} \Psi(\mathbf{q}, \mathbf{x}, t) \quad (7.74)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{nu}} + \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{q}; \mathbf{x})$$

est complétée par l'équation dynamique suivante pour la fonction d'onde nucléaire

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \{ \varphi(\mathbf{x}, t) \} = \left[\hat{T}_{\text{nu}} + V^0(\mathbf{x}) \right] \varphi(\mathbf{x}, t) \quad (7.75)$$

Au delà des processus photochimiques impliquant une excitation de la molécule vers un état électronique différent du fondamental, l'approximation de Born-Oppenheimer peut aussi perdre sa validité du fait de la structure des états électroniques eux-mêmes. Pour identifier pourquoi de tels cas de figure se présentent, il faut commencer par introduire la généralisation de l'équation (7.72) où l'on considère plusieurs états électroniques solutions d'une équation analogue à équation (7.73) avec leur valeur propre associée, et non plus seulement l'état fondamental. On utilise l'expansion de Born-Huang pour exprimer la fonction d'onde moléculaire :

$$\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{x}, t) = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \varphi^{\alpha}(\mathbf{x}, t) \times \phi^{\alpha}(\mathbf{q}; \mathbf{x}) \quad (7.76)$$

L'indice α permet d'identifier les contributions correspondant à différents états propres de l'Hamiltonien électronique ordonnés par énergie croissante, $\alpha = 0$ correspondant à l'état fondamental. La relation ci-dessus, où tous les états électroniques sont inclus dans la somme, est exacte. Autrement dit, l'ensemble des états propres de \hat{H}_{el} constitue une base complète, appelée base électronique adiabatique. En pratique, une troncature de la base doit être choisie pour le calcul explicite. De manière générale, il est raisonnable – au vu de la hiérarchie énergétique des états électroniques excités – de considérer la convergence de la représentation de la fonction d'onde avec une somme finie possible. Le nombre minimal de ces états variera grandement d'un système et d'un processus à l'autre. Comme les états électroniques sont orthogonaux, les modules carrés des fonctions d'ondes nucléaires sont une mesure de l'occupation de l'état électronique correspondant à un instant donné. Leur somme donne la densité nucléaire à la position \mathbf{x} .

$$|\varphi(\mathbf{x}, t)|^2 = \int_{\mathbf{q}} |\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{x}, t)|^2 d\mathbf{q} = \sum_{\alpha=0}^{\infty} |\varphi^{\alpha}(\mathbf{x}, t)|^2 \quad (7.77)$$

Sachant que les fonctions d'ondes électroniques partielles sont toujours solutions de l'équation (7.73), on note leurs valeurs propres $V^{\alpha}(\mathbf{x})$. L'unique équation de Schrödinger dépendante du temps décrivant la dynamique nucléaire est remplacée par un ensemble d'équations couplées pour les fonctions $\varphi^{\alpha}(\mathbf{x}, t)$, décrivant entre autres les transferts de population entre états.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \{ \varphi^{\alpha}(\mathbf{x}, t) \} = \left[\hat{T}_{\text{nu}} + V^{\alpha}(\mathbf{x}) \right] \varphi^{\alpha}(\mathbf{x}, t) + \sum_{\beta}^{\infty} \mathcal{T}_{\alpha\beta=0}(\mathbf{x}) \varphi^{\beta}(\mathbf{x}, t) \quad (7.78)$$

L'équation pour la fonction d'onde nucléaire associée à l'état fondamental électronique diffère de Born-Oppenheimer par le terme de couplage cinétique :

$$\mathcal{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{x}) = - \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}} \frac{1}{2m_i} [\langle \phi^\alpha | \nabla_i^2 | \phi^\beta \rangle_{\mathbf{q}} + \langle \phi^\alpha | \nabla_i | \phi^\beta \rangle_{\mathbf{q}} \cdot \nabla_i] \quad (7.79)$$

La notation bracket $\langle \rangle_{\mathbf{q}}$ indique que l'intégration a été faite sur les coordonnées électroniques uniquement. En mettant les équations de la dynamique exacte sous cette forme, il apparaît que l'approximation de Born-Oppenheimer consiste à négliger les couplages cinétiques $\mathcal{T}_{\alpha\beta}$. L'esprit de cette approximation est celui d'une évolution adiabatique : la structure électronique évolue avec \mathbf{x} , mais reste le même état propre de l'Hamiltonien \hat{H}_{el} . Le nombre quantique associé α est l'analogie de l'action conservée dans la représentation action-angle d'un Hamiltonien classique ou l'approximation adiabatique est vérifiée, et est qualifié d'invariant adiabatique. Par souci de clarification, on note cependant qu'il existe une approximation pour la séparation électrons-noyaux très proche de Born-Oppenheimer désignée sous l'appellation d'approximation adiabatique. La différence tient au fait que dans l'approximation adiabatique le terme $\mathcal{T}_{\alpha\alpha}$ est conservé dans l'équation (7.78).

Comme les termes apparaissant dans $\mathcal{T}_{\alpha\beta}$ peuvent être vus comme des corrections à la dynamique Born-Oppenheimer, le premier terme est appelé correction Born-Oppenheimer diagonale (DBOC), alors que le deuxième est appelé couplage non-adiabatique. Si l'influence du premier terme est souvent négligeable, c'est le deuxième qui fait l'objet de beaucoup d'attention. Le théorème d'Hellmann-Feynman hors-diagonale permet de mesurer son importance[64]. Il nous donne la relation suivante :

$$\langle \phi^\alpha | \nabla_i | \phi^\beta \rangle_{\mathbf{q}} = \frac{\langle \phi^\alpha | \nabla_i \hat{H}_{\text{el}} | \phi^\beta \rangle_{\mathbf{q}}}{V^\alpha(\mathbf{x}) - V^\beta(\mathbf{x})} \quad (7.80)$$

Du fait du dénominateur, il est clair que l'importance de ce terme variera beaucoup avec la géométrie nucléaire \mathbf{x} , et sera maximal lorsque des états électroniques adiabatiques peuplés seront très proches en énergie. Le couplage diverge en présence d'états électroniques dégénérés, c'est-à-dire au niveau d'intersections coniques[353], pour lesquels cette représentation de la fonction d'onde en base électronique adiabatique n'est pas adaptée. Les intersections coniques ont une influence fondamentale sur la dynamique non-adiabatique, permettant des transferts de population très important entre états[354], et par là-même permettant l'occurrence de désexcitations non-radiatives[355].

Par ailleurs, il est possible d'utiliser une base d'états électroniques $|\phi^\delta\rangle$ ne dépendant pas des coordonnées nucléaires, $\phi^\delta = \phi^\delta(\mathbf{q})$, bien qu'elle ne pourra pas être constituée d'états propres de \hat{H}_{el} . Dans cette représentation, dite diabatique, les couplages cinétiques non-adiabatiques sont par définition nuls, mais la représentation de \hat{H}_{el} , qu'on note $\langle \phi^\delta | \hat{H}_{\text{el}} | \phi^\delta \rangle_{\mathbf{q}} = V_{ij}(\mathbf{x})$ n'est pas diagonale. On peut écrire la fonction d'onde totale de façon analogue à l'expansion de Born-Huang :

$$\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{x}, t) = \sum_{\delta=0}^{\infty} \varphi^\delta(\mathbf{x}, t) \times \phi^\delta(\mathbf{q}) \quad (7.81)$$

Et l'orthogonalité de la base diabatique assure la relation entre les densités nucléaires associées à chaque état et la densité totale :

$$|\varphi(\mathbf{x}, t)|^2 = \int_{\mathbf{q}} |\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{x}, t)|^2 d\mathbf{q} = \sum_{\alpha=0}^{\infty} |\varphi^\alpha(\mathbf{x}, t)|^2 \quad (7.82)$$

Du point de vue nucléaire, le couplage cinétique de la représentation adiabatique a été transformé en couplage potentiel à travers les éléments non-diagonaux de la matrice V . Le problème posé par l'emploi de la représentation diabatique est la taille prohibitive de la base nécessaire à pouvoir décrire des états électroniques correspondant à toutes les configurations nucléaires adoptées par le système[356]. En pratique, seuls quelques cas particuliers permettent de l'utiliser telle quelle.

Bien que l'expansion de Born-Huang et les corrections non-adiabatiques vont bien au delà de l'approximation de Born-Oppenheimer, elles reposent toujours sur la même vision du système assignant un caractère statique à la structure électronique et décrivant la dynamique par le biais de la partie nucléaire et de l'échange de densité entre des configurations électroniques rigides.

Un désavantage de cette vision est qu'elle ne permet pas une extension directe de la dynamique moléculaire aux processus non-adiabatiques. En effet, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, si l'on souhaite décrire le mouvement nucléaire de façon classique, la force selon laquelle ils évoluent est donnée sans ambiguïté comme le gradient de l'énergie potentielle électronique fondamentale

$$\mathbf{F}_{BO} = -\nabla V^0(\mathbf{x}) \quad (7.83)$$

Cette approximation dynamique permet de simuler l'évolution de systèmes de très grande taille, systèmes pour lesquels un traitement quantique des noyaux est inenvisageable numériquement[357, 358]. Plusieurs approches ont été développées pour tenter d'étendre le traitement des noyaux au moyen de trajectoires classiques à la dynamique non-adiabatique, parmi lesquelles on trouve les méthodes de saut de surface[48, 49, 50, 51] (Trajectory Surface Hopping ou TSH) dont l'idée fut introduite par Tully[47], les méthodes d'évolution sous champ moyen, type approximation d'Ehrenfest[43, 44, 45, 46], ou encore des méthodes créant de nouvelles trajectoires au cours de la dynamique pour modéliser le transfert de densité d'un état à un autre, comme les méthodes Full et Ab Initio Multiple Spawning[359, 360, 361, 362].

Cependant, il n'y a pas de définition directe, rigoureuse et non-ambigüe de ce à quoi doit obéir la dynamique nucléaire dans la limite classique quand l'expansion de Born-Huang est employée[54].

En principe, la dynamique Bohmienne permet une reconstruction rigoureuse de la fonction d'onde nucléaire à partir d'un ensemble de trajectoires. Elle permet donc en théorie de calculer de manière exacte l'évolution couplée des composantes nucléaires dans un processus non-adiabatique. Des travaux précédents ont employé la dynamique Bohmienne couplée à la représentation de Born-Huang[331, 332, 363], mais l'approche demande de considérer plusieurs ensembles de trajectoires nucléaires associés à chaque surface électronique. Comme la probabilité associée à chaque composante de la fonction d'onde nucléaire varie au cours du temps, l'association des trajectoires à une quantité de densité conservée disparaît. La nécessité de propager un ensemble de trajectoire pour chaque état intervenant dans la dynamique entraîne la présence d'ensemble de trajectoires "virtuels" initialement dépeuplés. Il est de plus nécessaire de calculer des échanges de densité entre les ensembles de trajectoires, tâche difficile car rien ne les contraint à rester spatialement proches pendant la propagation. Synthétiser l'ensemble des composantes nucléaires de manière précise aux positions des trajectoires de tous les ensembles simultanément est une contrainte particulièrement difficile à satisfaire de manière générale. Même dans le cas à deux états, il est nécessaire de choisir les conditions initiales de manière à ce que les deux sous-ensembles explorent la région d'interaction de manière

synchronisée.

Dans la suite de ce chapitre, on considère une autre expression de la fonction d'onde moléculaire permettant d'éviter la référence aux états électroniques adiabatiques, aux termes de correction, et ainsi aux problèmes en découlant notamment au niveau des intersections coniques. De plus, dans ce formalisme appelé factorisation exacte, une seule surface électronique explicitement dépendante du temps suffit à décrire la dynamique du système, offrant la généralisation satisfaisante de la force type Ehrenfest pour faire évoluer des trajectoires nucléaires. L'approche EF paraît bien plus à même de communiquer aux trajectoires quantiques nucléaires l'influence des électrons de manière simple, rigoureuse et satisfaisante, en évitant en particulier de devoir considérer plusieurs ensembles de trajectoires associés à plusieurs composantes de la fonction d'onde nucléaire.

7.5.2 Formalisme de la Factorisation Exacte

Les rappels ci-dessous sont inspirés de la référence[364]. Dans le formalisme de la Factorisation Exacte (EF), la fonction d'onde moléculaire est écrite de façon exacte comme un unique produit de fonctions d'ondes nucléaire et électronique toutes deux explicitement dépendantes du temps[330].

$$\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{x}, t) = \varphi(\mathbf{x}, t)\phi(\mathbf{q}, t; \mathbf{x}) \quad (7.84)$$

La dépendance paramétrique de la fonction d'onde électronique envers les coordonnées nucléaires maintient une asymétrie dans leur traitement. La condition de normalisation partielle est imposée,

$$\int |\phi(\mathbf{q}, t; \mathbf{x})|^2 d\mathbf{q} = 1 \quad \forall \mathbf{x}, t \quad (7.85)$$

ce qui assure l'existence de cette factorisation. Elle admet une invariance de jauge par multiplication des fonctions d'ondes électroniques et nucléaire par un facteur de phase $e^{\pm i\theta(\mathbf{x}, t)/\hbar}$ où θ est une fonction réelle[364].

Cette condition de normalisation assure également que la densité nucléaire totale est donnée par le module carré de la fonction d'onde nucléaire :

$$\int |\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{x}, t)|^2 d\mathbf{q} = |\varphi(\mathbf{x}, t)|^2 \quad (7.86)$$

La fonction d'onde nucléaire est donc par définition une fonction d'onde marginale⁶, associée à la probabilité de présence marginale du système à une position nucléaire donnée une fois l'intégration des coordonnées électroniques menée à bien. Au contraire, la fonction d'onde électronique est associée à une probabilité de présence conditionnelle en \mathbf{x} .

Insérer cette factorisation dans l'équation de Schrödinger donne deux équations dynamiques couplées pour les parties électronique et nucléaires[330, 365]. L'équation d'évolution de φ est une équation de Schrödinger proprement dite,

6. La probabilité marginale d'une variable aléatoire donne sa loi de probabilité sans référence à aucune autre variable dont dépendrait l'évènement considéré. Soit une loi de distribution de probabilité $|\Psi(q, x)|^2$ dépendant d'un ensemble deux variables aléatoires (sans perte de généralité). La probabilité marginale de x est notée $|\Psi(x)|^2$ et est obtenue par projection de la distribution $|\Psi(q, x)|^2$ dans le sous-espace de x : $|\Psi(x)|^2 = \int_q |\Psi(x, y)|^2 dy$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \{ \varphi(\mathbf{x}, t) \} = \left[\sum_{\nu=1}^{3N_{\text{at}}} \frac{[-i\hbar \partial_{\nu} + A_{\nu}(\mathbf{x}, t)]^2}{2m_{\nu}} + \mathcal{E}(\mathbf{x}, t) \right] \varphi(\mathbf{x}, t) \quad (7.87)$$

avec $\partial_{\nu} = \frac{\partial}{\partial x_{\nu}}$, N_{at} le nombre d'atomes, et où apparaissent un potentiel vecteur dépendant du temps $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$ (TDVP) ainsi qu'une unique surface d'énergie potentielle dépendante du temps $\mathcal{E}(\mathbf{x}, t)$ (TD PES). Leur expression fait intervenir la fonction d'onde électronique :

$$A_{\nu}(\mathbf{x}, t) = \langle \phi(\mathbf{q}, t; \mathbf{x}) | -i\hbar \partial_{\nu} | \phi(\mathbf{q}, t; \mathbf{x}) \rangle_{\mathbf{q}} \quad (7.88)$$

$$\mathcal{E}(\mathbf{x}, t) = \langle \phi(\mathbf{q}, t; \mathbf{x}) | \hat{H}_{el}(\mathbf{x}) + \hat{U}_{en}[\phi, \varphi] - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \phi(\mathbf{q}, t; \mathbf{x}) \rangle_{\mathbf{q}} \quad (7.89)$$

ainsi qu'un opérateur de couplage électrons-noyaux,

$$\hat{U}_{en}[\phi, \varphi] = \sum_{\nu=1}^{3N_{\text{at}}} \frac{1}{m_{\nu}} \left[\frac{[-i\hbar \partial_{\nu} - A_{\nu}(\mathbf{x}, t)]^2}{2} + \left(-i\hbar \frac{\partial_{\nu} \varphi(\mathbf{x}, t)}{\varphi(\mathbf{x}, t)} + A_{\nu}(\mathbf{x}, t) \right) (-i\hbar \partial_{\nu} - A_{\nu}(\mathbf{x}, t)) \right] \quad (7.90)$$

Le couplage dépend des deux fonctions d'ondes, bien que cette dépendance soit de nature différente : explicite pour la partie nucléaire, et implicite pour la partie électronique à travers le potentiel vecteur. Il apparaît également, avec $\mathcal{E}(\mathbf{x}, t)$, dans l'équation d'évolution de la fonction d'onde électronique, qui n'est pas une équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \{ \phi(\mathbf{q}, t; \mathbf{x}) \} = \left[\hat{H}_{el}(\mathbf{q}, \mathbf{x}) + \hat{U}_{en}[\phi, \varphi] - \mathcal{E}(\mathbf{x}, t) \right] \phi(\mathbf{q}, t; \mathbf{x}) \quad (7.91)$$

Sous cette forme, l'évolution des fonctions d'ondes électroniques et nucléaires est totalement couplée à travers ces trois quantités. L'existence d'un seul potentiel extérieur $\mathcal{E}(\mathbf{x}, t)$ permet d'obtenir directement la force selon laquelle faire évoluer des trajectoires nucléaires classiques en prenant son gradient par rapport aux coordonnées \mathbf{x} .

Cette propriété a été exploitée dans le développement de l'algorithme des trajectoires couplées mixtes quantiques-classiques (CT-MQC [366, 367, 368, 54, 365]) où la dynamique nucléaire est décrite par un ensemble de trajectoires classiques. Le calcul de l'opérateur de couplage électrons-noyaux fait intervenir la densité nucléaire, ce qui nécessite de la reconstruire de façon approchée à partir des trajectoires classiques. Cette reconstruction est faite en associant à chaque trajectoire une distribution de densité de probabilité gaussienne centrée sur sa position, de largeur caractéristique constante. La densité nucléaire totale est obtenue comme la somme de ces gaussiennes. Bien que les trajectoires nucléaires ne soient pas explicitement couplées, la manière dont le couplage électrons-noyaux est pris en compte entraîne une influence concertée sur l'évolution électronique. Comme les TDVP et TD PES dépendent de cette dernière, et influencent les trajectoires nucléaires en retour, un couplage entre trajectoires effectif est induit par le biais de la fonction d'onde électronique. C'est de là que la méthode tire son nom.

Si l'approche CT-MQC a démontré sa capacité à décrire de nombreux processus non-adiabatiques, elle néglige cependant complètement les effets quantiques nucléaires tels que

l'effet tunnel. Le présent travail explore les possibilités offertes par l'emploi de trajectoires quantiques dépendantes du temps pour décrire la dynamique non-adiabatique des noyaux dans le but d'aller au delà de l'approche CT-MQC.

Introduction des trajectoires quantiques pour la densité nucléaire

On considère un système quantique à un degré de liberté nucléaire. La notation vectorielle \mathbf{x} cède donc place à l'unique coordonnée x . Par choix de jauge, on fixe le potentiel vecteur à 0 pour tout t et x . Le courant de densité nucléaire peut alors s'écrire

$$J(x, t) = \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left\{ \varphi^*(x, t) \frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial x} \right\} \quad (7.92)$$

qui devient

$$J(x, t) = \rho(x, t) \frac{1}{m} \frac{\partial S(x, t)}{\partial x} \quad (7.93)$$

après insertion de la forme polaire de la fonction d'onde nucléaire $\varphi(x, t) = \sqrt{\rho(x, t)} e^{iS(x, t)/\hbar}$, où $\rho(x, t)$ est la densité de probabilité marginale et $S(x, t)$ la phase de la fonction d'onde nucléaire.

L'introduction des trajectoires quantiques selon l'équation

$$J(x, t) = \rho(x, t) \dot{x} \quad (7.94)$$

est rigoureusement identique à ce qui a été présenté précédemment. De plus, l'équation de Schrödinger liée à la partie nucléaire devient, pour notre choix de jauge $A(x, t) = 0$, une équation de Schrödinger usuelle avec un potentiel dépendant du temps. Ainsi, la dérivation exposée au début de ce chapitre s'applique en totalité.

7.5.3 Application aux modèles de Tully

Plutôt qu'un algorithme complet couplant les trajectoires quantiques nucléaires à l'évolution de la fonction d'onde électronique dans le cadre de la factorisation exacte, nous présentons ici une validation de principe démontrant la faisabilité d'un tel algorithme. Pour cela, nous étudions la stabilité de la propagation TDQT sous l'influence de la TD PES, et sa sensibilité aux erreurs numériques éventuelles qui l'entacherait. Nous montrerons également en quoi les trajectoires quantiques améliorent nettement la qualité de la dynamique et de la reconstruction de la densité nucléaire quand les effets quantiques impactent fortement leur mouvement. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Federica Agostini⁷ et collaborateurs.

Pour pouvoir juger de ces points-ci uniquement, nous considérons les 3 systèmes modèles de Tully [47] possédant un degré de liberté nucléaire et deux états électroniques. Les surfaces de potentiel adiabatiques sont obtenues en diagonalisant l'hamiltonien vibronique modèle à deux états dans chaque cas,

$$V_{BO}(x) = \frac{H_{11}(x) + H_{22}(x) \pm \sqrt{(H_{11}(x) - H_{22}(x))^2 + H_{12}(x)^2}}{2} \quad (7.95)$$

7. Institut de Chimie Physique, Université Paris-Saclay

Modèle 1 :

Le premier modèle présente un croisement évité, et les éléments de matrice vibronique ont pour expression :

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{11}(x) = \begin{cases} A (1 - e^{-Bx}) & \text{si } x > 0 \\ -A (1 - e^{Bx}) & \text{sinon} \end{cases} \\ H_{22}(x) = -H_{11}(x) \\ H_{12}(x) = H_{21}(x) = Ce^{-Dx^2} \end{array} \right. \quad (7.96)$$

où les paramètres sont donnés dans la table 7.3. Les surfaces adiabatiques sont représentées sur la figure 7.16 ci-dessous.

Paramètres	A	B	C	D
Valeurs (a.u.)	0.01	1.6	0.005	1

TABLE 7.3 – Paramètres de l'Hamiltonien électronique du premier modèle de Tully.

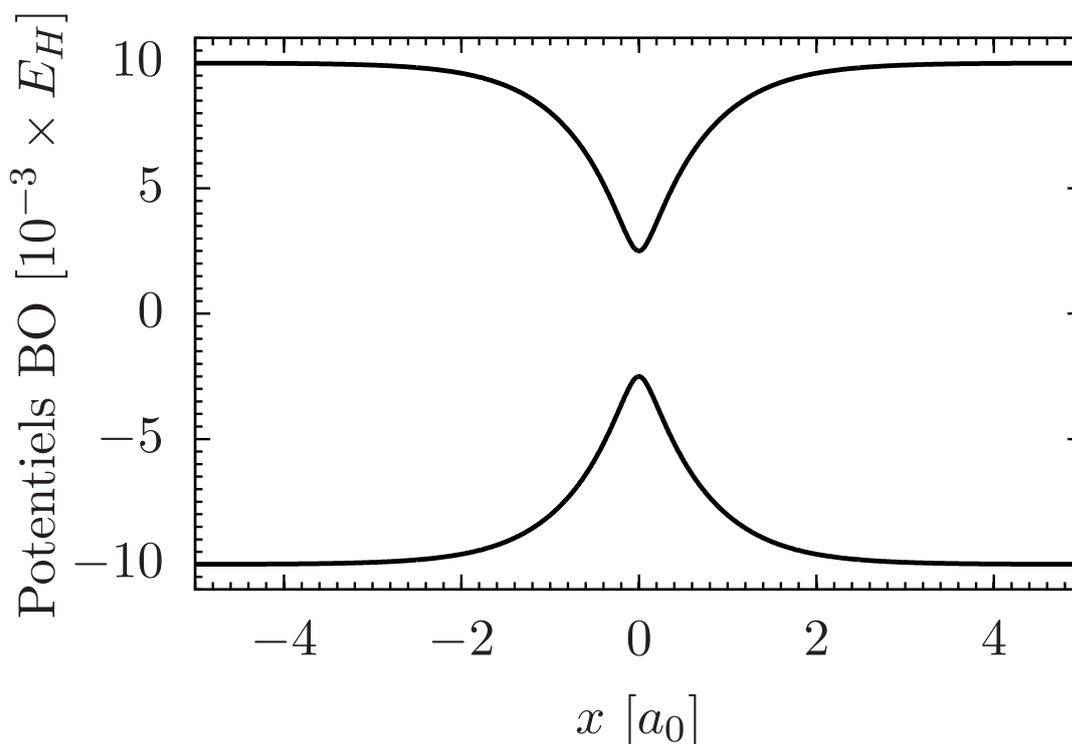


FIGURE 7.16 – Surfaces d'énergie potentielle adiabatiques du premier modèle de Tully.

Modèle 2 :

Le deuxième modèle est un double croisement évité, défini comme :

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{11}(x) = 0 \\ H_{22}(x) = Ae^{-Bx^2} + E_0 \\ H_{12}(x) = H_{21}(x) = Ce^{-Dx^2} \end{array} \right. \quad (7.97)$$

où les valeurs des paramètres sont rassemblées dans la table 7.4. Les surfaces adiabatiques, ayant la forme de deux puits de potentiel, sont représentées sur la figure 7.17 ci-dessous.

Paramètres	A	B	C	D	E_0
Valeurs (a.u.)	0.1	0.28	0.015	0.06	0.05

TABLE 7.4 – Paramètres de l'Hamiltonien électronique du deuxième modèle de Tully.

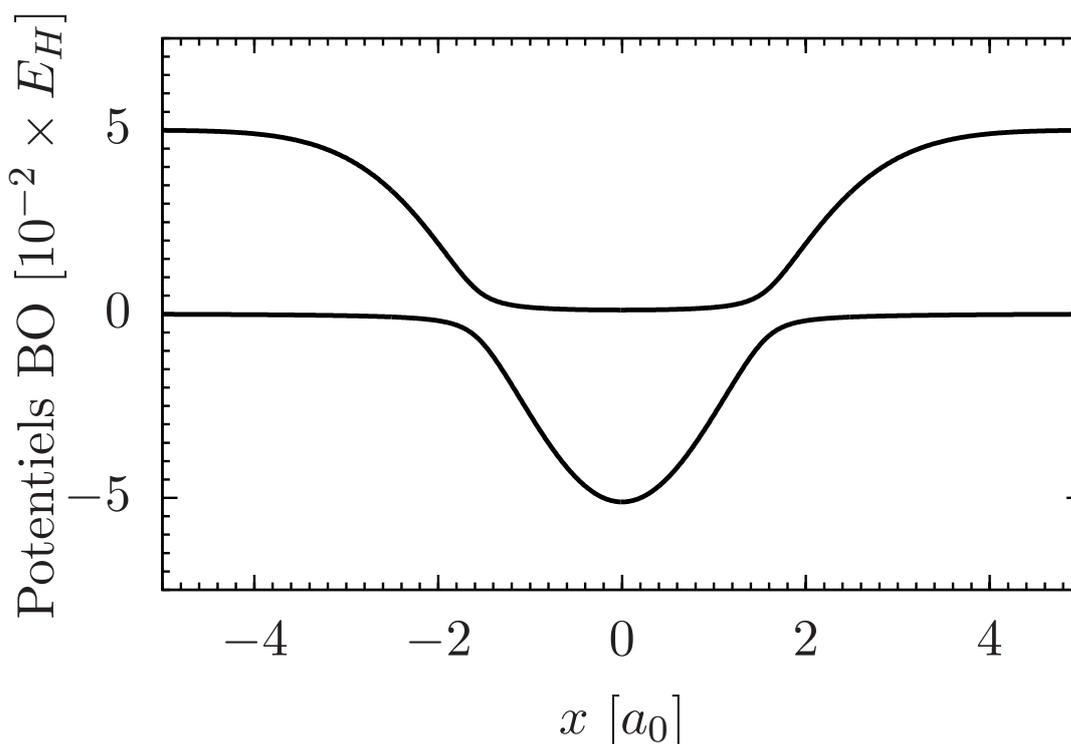


FIGURE 7.17 – Surfaces d'énergie potentielle adiabatiques du deuxième modèle de Tully.

Modèle 3 :

Enfin, le troisième modèle est sujet à de fortes réflexions et présente une région de couplage étendue :

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{11}(x) = A \\ H_{22}(x) = -A \\ H_{12}(x) = \begin{cases} Be^{Cx} & \text{si } x < 0 \\ B(2 - e^{-Cx}) & \text{sinon} \end{cases} \end{array} \right. \quad (7.98)$$

avec les valeurs des paramètres indiquées dans la table 7.5. Les deux surfaces adiabatiques sont tracées sur la figure 7.18.

Paramètres	A	B	C
Valeurs (a.u.)	0.0006	0.1	0.9

TABLE 7.5 – Paramètres de l'Hamiltonien électronique du troisième modèle de Tully.

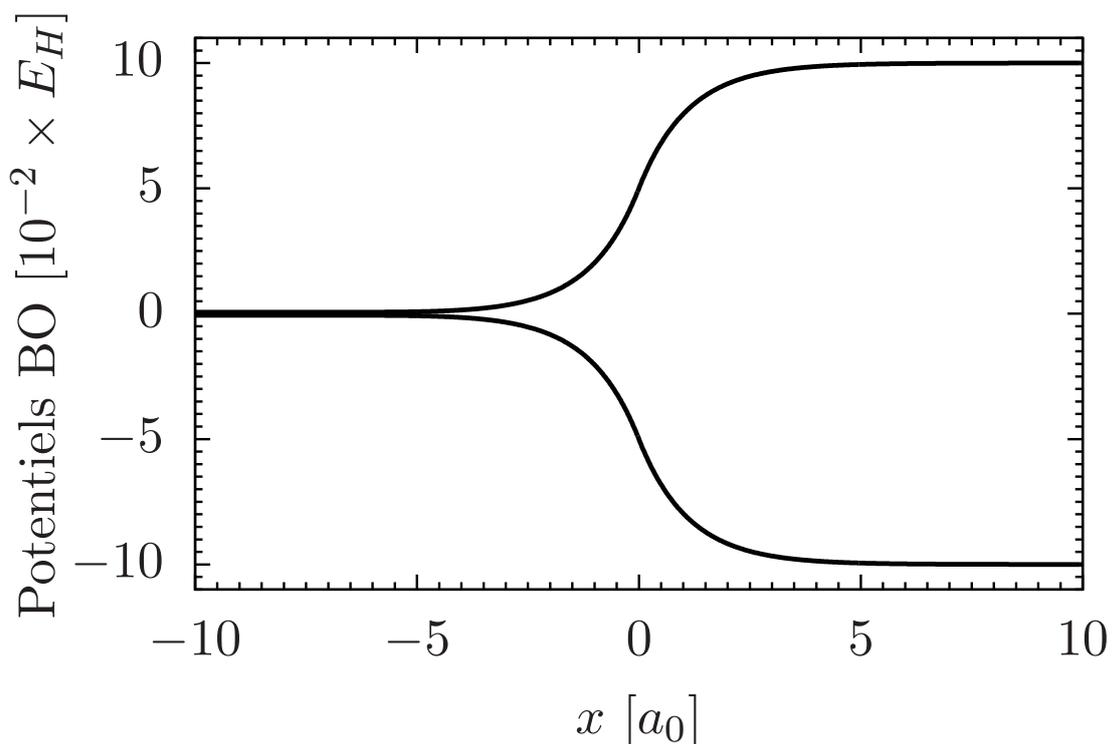


FIGURE 7.18 – Surfaces d'énergie potentielle adiabatiques du troisième modèle de Tully.

Procédure générale :

On adopte la procédure suivante :

1. Une première simulation de la dynamique est faite par le biais d'un calcul paquet d'onde exact⁸ au moyen du programme ElVibRot [168].
2. La représentation de la fonction d'onde fournie par le calcul exact est utilisée par le Code d'Analyse en Factorisation Exacte (EFAC) [369] pour en déduire la TD PES [295, 370, 371] comme détaillé dans l'appendix D.
3. La TD PES (plus précisément la force qui en découle) est utilisée pour réaliser la propagation d'ensembles de trajectoires quantiques (par notre approche TDQT) et classiques (les trajectoires sont alors découplées).

La condition de jauge est spécifiée à l'étape 2. Les valeurs de $\mathcal{E}(x, t)$ sont obtenues sur une grille de points d'espacement dx et pour un ensemble d'instantants séparés d'une durée dt . La propagation paquet d'onde fournit la dynamique exacte, et les seules sources d'erreur dans la TD PES sont le manque de résolution spatiale de la grille, l'emploi de différences finies pour obtenir la force comme le gradient de la TD PES, et le manque de résolution temporelle. Pour obtenir les valeurs de la TD PES et de la force associée aux positions des trajectoires, une interpolation spatiale linéaire des valeurs obtenues aux points de grille fixe est faite. De plus, pour obtenir ces valeurs à des temps arbitraires ne correspondant pas à un multiple de dt , une interpolation temporelle linéaire est également réalisée. Le choix d'une interpolation linéaire est motivé par la volonté d'éviter les oscillations dues à l'emploi de splines cubiques. Il permet de sonder aussi directement que possible la qualité de la résolution de la TD PES nécessaire à la description de la dynamique.

7.5.4 Résultats et analyse

Les trois modèles de Tully sont considérés. Le paquet d'onde initial décrivant la fonction d'onde nucléaire est de densité gaussienne centrée à $x_c = -8$ a.u. et sa largeur est choisie comme $\gamma_0 = 10/k_0$ a.u. où k_0 est le vecteur d'onde initial lié au moment cinétique initial uniforme $p_0 = \hbar k_0$. La fonction d'onde électronique initiale correspond à l'état de moins haute énergie. Trois valeurs initiales de k_0 ont été considérées dans les trois modèles : $k_0 = 10, 15$ et 20 a.u.

La méthode employée pour la propagation du paquet d'onde dans ElVibRot est l'expansion de l'opérateur d'évolution en polynômes de Chebyshev[372]. Le pas de temps est de 0.1 fs, et les dimensions de la grille ont été adaptées dans chaque cas de manière à éliminer l'impact des réflexions non-physiques en bord de grille sur la dynamique. L'ensemble des paramètres associés à ces simulations de référence sont rassemblés dans la table 7.6.

8. Représentation Born-Huang, base diabatique.

	k_0 (a.u.)	# points de grille	Intervalle (a.u.)
Tully 1	10	1024	[-15 ; 30]
	15	2048	[-15 ; 100]
	20	2048	[-15 ; 100]
Tully 2	10	2048	[-15 ; 40]
	15	1024	[-15 ; 30]
	20	1024	[-15 ; 50]
Tully 3	10	1024	[-20 ; 40]
	15	1024	[-25 ; 40]
	20	1500	[-25 ; 40]

TABLE 7.6 – Paramètres des grilles utilisées pour les calculs vibroniques de référence en représentation diabatique.

Concernant la propagation de trajectoires classiques, un ensemble de 5000 trajectoires initialisées selon la distribution de Wigner correspondant au paquet d’onde initial a été propagé pour chaque cas. Les propagations TDQT quant à elles emploient 400 trajectoires couplées, et la tolérance d’erreur d’intégration ODE a été fixée à 10^{-9} . De manière générale, la condition initiale $k_0 = 10$ a.u. est celle qui, dans tous les modèles, donne lieu aux effets quantiques les plus notables. Cela tient aussi bien à la nécessité pour le paquet d’onde de franchir des obstacles sans pouvoir le faire par le seul fait de son énergie cinétique initiale qu’à la plus grande largeur du paquet d’onde initial, celui-ci étant alors plus délocalisé.

Concernant le modèle 1 (un seul croisement évité), la figure 7.19 présente deux instants caractéristiques de la simulation, $t = 40$ fs à gauche et $t = 120$ fs à droite, en représentant sur les panneaux supérieurs l’allure des deux surfaces de potentiel électroniques adiabatiques et de la TD PES dynamique, et comparant la densité nucléaire reconstituée à partir des trajectoires quantiques et classiques à la densité exacte sur le panneau inférieur. Pour obtenir une densité nucléaire à partir des trajectoires classiques, qui ne sont pas astreintes à suivre ses déplacements, on utilise la même procédure que dans la méthode CT-MQC : une gaussienne dont la largeur est donnée par celle du paquet d’onde initial et dont la densité intégrée sur tout l’espace est égale à $\frac{1}{N_{\text{traj}}}$ est placée à la position de chaque trajectoire.

La dynamique illustrée sur cette figure voit la séparation du paquet d’onde en deux composantes du fait de la formation d’une barrière dynamique dans la TD PES. Celle-ci apparaît au niveau du croisement évité, mais elle suit le déplacement d’ensemble de la densité nucléaire. Chaque composante correspond à un état électronique adiabatique différent, celle de gauche ayant été transférée à l’état excité. Observer d’importantes variations de $\mathcal{E}(x, t)$ entre deux composantes de la densité nucléaire associées à des états électroniques différents est attendu, et un rôle de compartimentation du paquet d’onde leur a été attribué[373]. Loin des zones de transition, la forme de la TD PES adopte (à une translation près selon l’axe des énergies) celle d’une des surfaces adiabatiques. Ici le passage d’une composante à l’autre n’est pas aussi fermement empêché, puisqu’il consiste à passer une barrière de potentiel peu large.

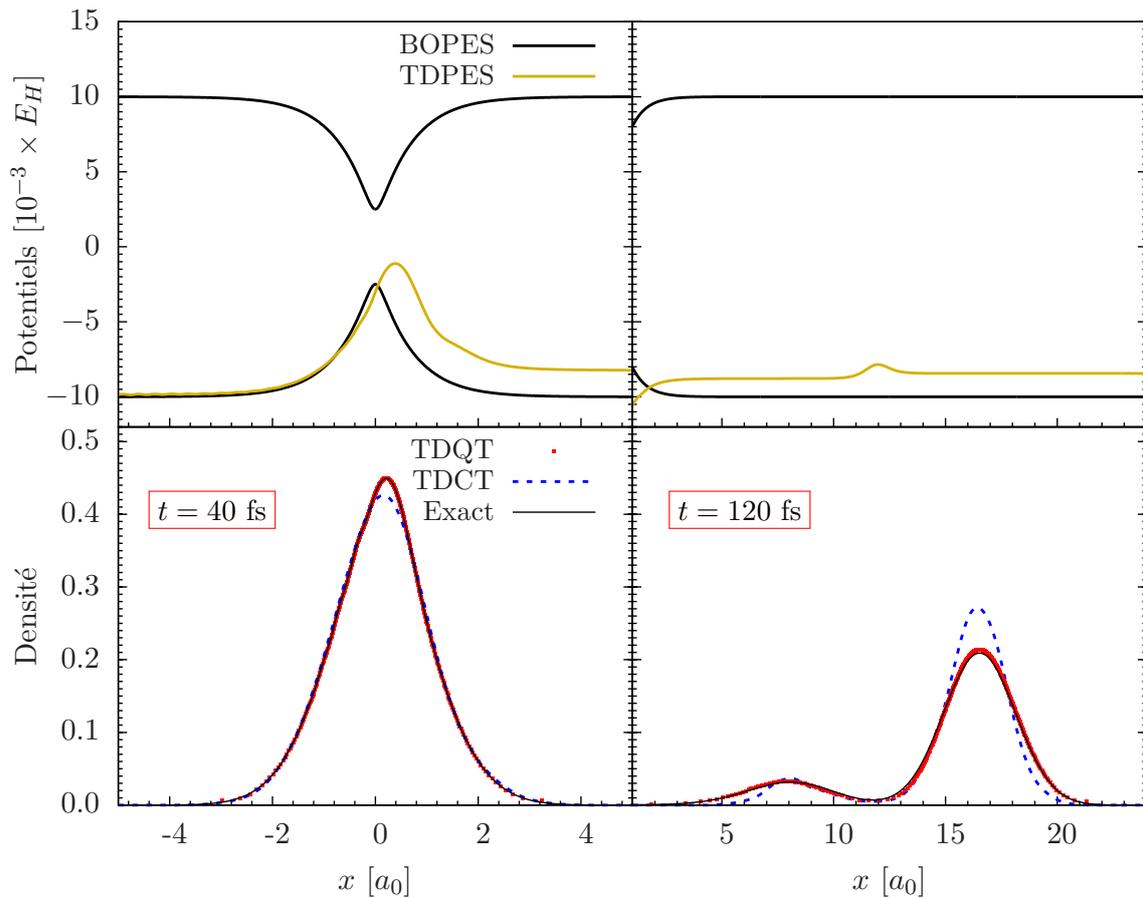


FIGURE 7.19 – Les panneaux du bas montrent une comparaison de la densité reconstituée à partir des trajectoires quantiques (points rouges) et classiques (courbe bleue en pointillés) à la densité exacte (courbe noire). Les panneaux supérieurs comparent la TD PES (courbe dorée) aux surfaces adiabatiques (courbes noires). Deux instants sont représentés : $t = 40$ fs à gauche et $t = 120$ fs à droite. Le premier modèle de Tully est considéré, avec $k_0 = 10 a_0^{-1}$.

Les effets quantiques nucléaires influent modestement ce système, et si à $t = 40$ fs les trajectoires classiques décrivent encore très fidèlement le paquet d'onde peu déformé, à $t = 120$ fs elles ne prédisent pas l'étalement des composantes sous l'influence de la force quantique nucléaire. De plus, le ratio de densité des composantes est détérioré comparé au résultat exact. Ce dernier est calculé en intégrant la densité au delà de 12 a.u. (toujours à $t = 120$ fs) et donne 0.84625 pour les trajectoires quantiques, en excellent accord avec le résultat exact 0.84518, tandis que les trajectoires classiques prédisent une valeur de 0.88584. Les résultats de l'étude de la sensibilité de la propagation au nombre de trajectoires quantiques employées sont reportés sur la figure 7.20. La simulation a été répétée avec 300, 200 et 100 trajectoires. La densité reconstituée par les trajectoires est comparée à la densité exacte aux mêmes instants qu'à la figure précédente. Notez que sur le panneau de droite, la densité a été multipliée par deux pour faciliter la visualisation. Les trois résultats sont en très bon accord avec la propagation exacte, et ne diffèrent que par les valeurs de la densité aux bords du paquet d'onde, sur les trajectoires extrémales, sans que cela ait un impact visible sur la précision des résultats de façon globale.

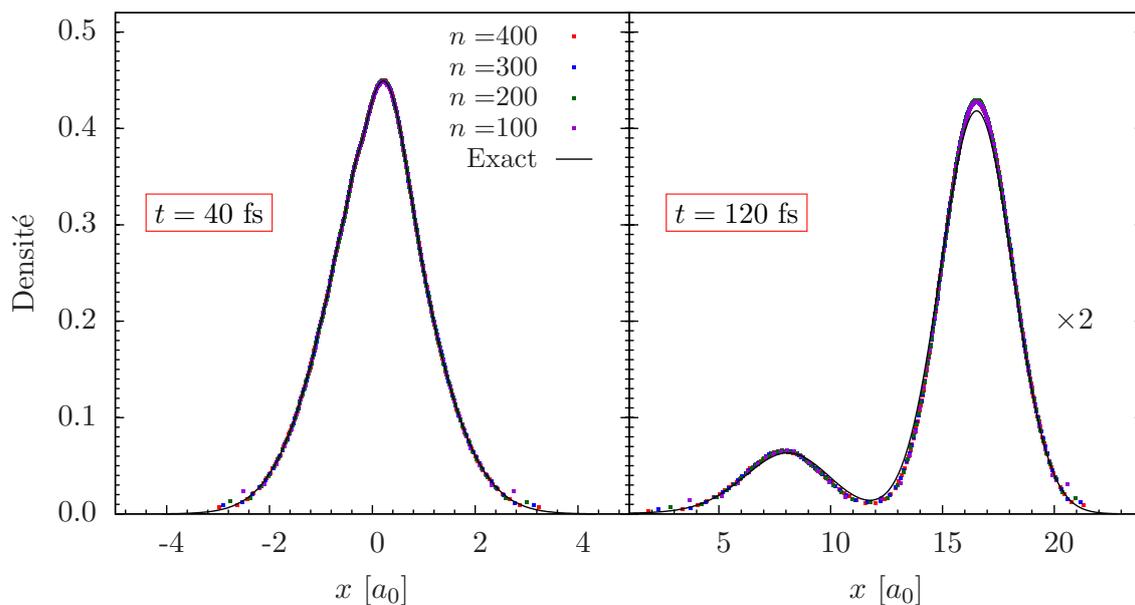


FIGURE 7.20 – Comparaison des densités synthétisées par des ensemble de trajectoires de taille décroissante au résultat exact. On considère le modèle 1 de Tully avec $k_0 = 10 a_0^{-1}$ aux deux mêmes instants que la figure précédente. Sur le panel de droite, la densité est multipliée par deux pour aider à la visualisation.

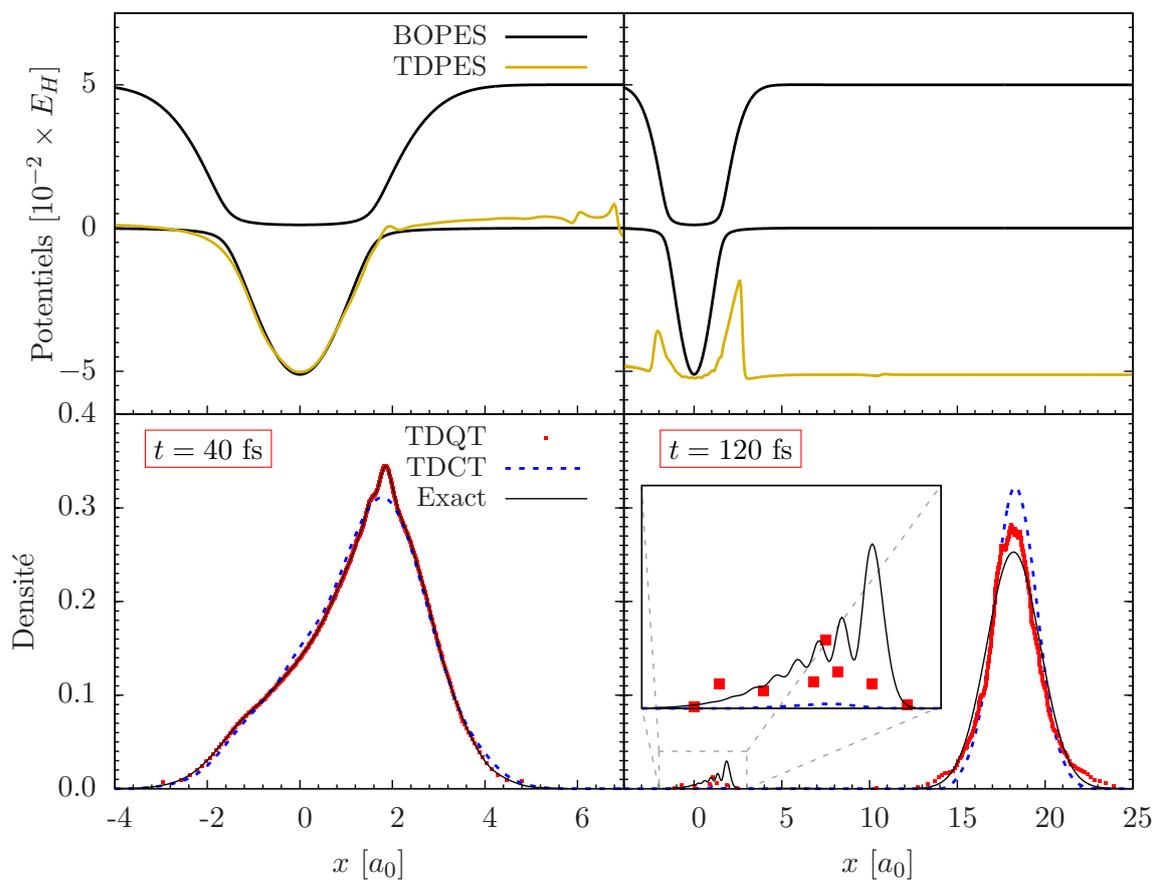


FIGURE 7.21 – Équivalent de la figure 7.19 pour le deuxième modèle de Tully avec $k_0 = 10$ a.u. à $t = 40$ fs (gauche) et 120 fs (droite).

Les effets quantiques nucléaires sont plus importants pour le deuxième modèle, particulièrement pour de basses valeurs de k_0 . Pour $k_0 = 10$ a.u., La présence de deux croisements évités résulte en l'apparition de phénomènes d'interférence entre composantes transférées et piégées sur la surface excitée. La TDPEs présente deux barrières de potentiel visibles sur la figure 7.21 à $t = 120$ fs et dont les bords extérieurs correspondent aux rampes de séparation d'états évoquées plus haut. La figure 7.22 représente l'évolution de la densité nucléaire exacte au cours du temps, comparée au mouvement des trajectoires quantiques. On y observe le piégeage d'une portion de densité entre les deux barrières dynamiques de la TDPEs. L'effet permet au système d'échapper peu à peu au confinement et de se désexciter. Ce piégeage métastable du système est reproduit qualitativement par les trajectoires quantiques mais les trajectoires classiques (voir figure 7.21) en sont incapables. Elles s'échappent immédiatement de la région où les interférences ont lieu.

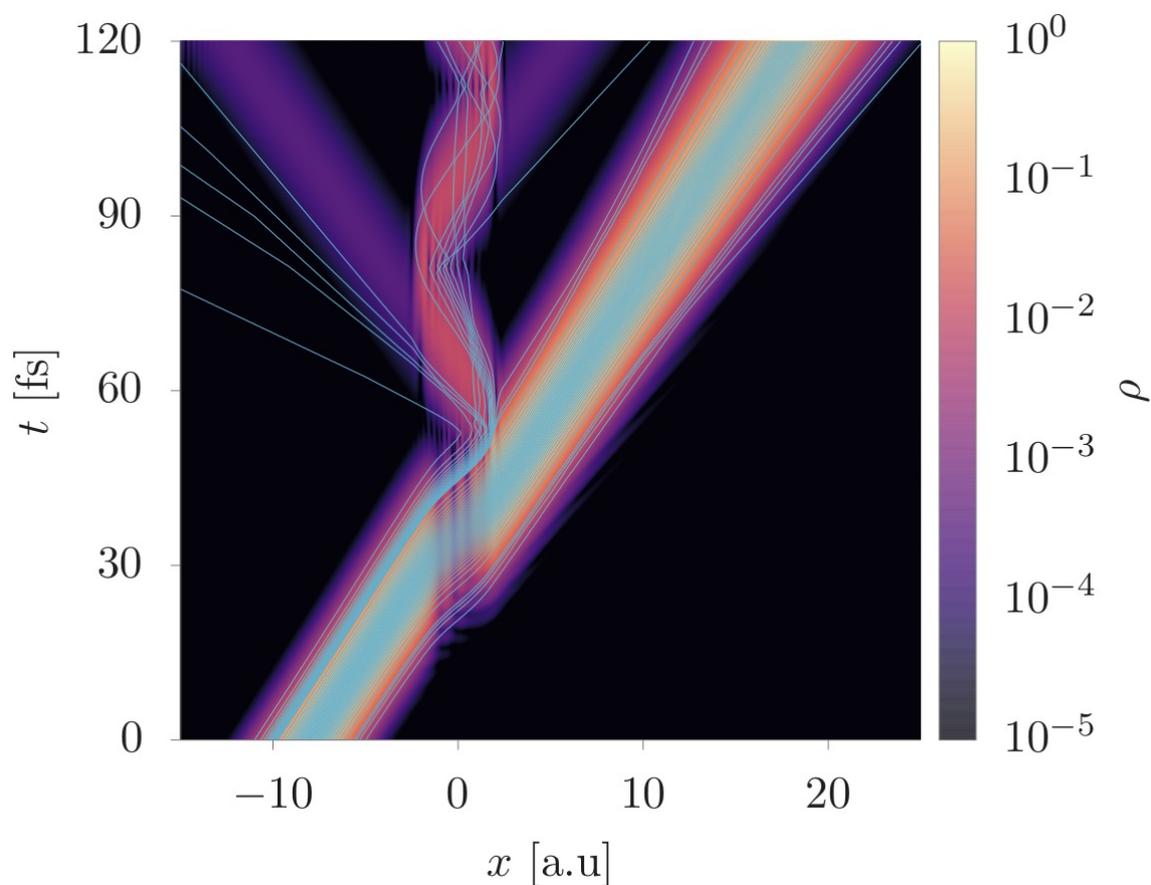


FIGURE 7.22 – Comparaison de l'allure des trajectoires quantiques au cours du temps (courbes bleu clair) au déplacement de la densité exacte pour le deuxième modèle de Tully avec $k_0 = 10$ a.u. pour condition initiale. Une trajectoire sur 4 est représentée, à l'exception des bords gauche et droit de la distribution ainsi que des trajectoires piégées dans le puits dynamique.

L'emploi de trajectoires quantiques est plus décisif pour reproduire la dynamique que dans le modèle 1, bien que l'accord avec le résultat exact soit légèrement inférieur aux temps longs. Une analyse minutieuse de la dynamique montre que l'écart constaté n'est pas accumulé continûment pendant la propagation, l'accord étant excellent à $t = 40$ fs, mais apparaît dans une courte période de la dynamique quand les deux composantes se

séparent. La densité nucléaire présente à ce moment précis un quasi-noeud dynamique dans le voisinage duquel la TD PES varie très fortement dans l'espace et le temps. Ni le pas de temps ni la finesse de la grille ne permettent de fournir une TD PES suffisamment bien résolue, et les trajectoires décrivant les éléments de densité autour du quasi-noeud subissent une accélération non-physique. Dans le cas des trajectoires classiques, celles-ci sont repoussées hors du paquet d'onde, menant à la perte d'une faible portion de probabilité. La situation est numériquement plus alarmante pour les trajectoires quantiques, car celles-ci sont couplées, et ne peuvent en aucun cas se croiser. L'accélération non-physique de trajectoires résulte en un transfert d'énergie cinétique de proche en proche au sein de l'ensemble qui entraînerait une instabilité de la propagation pour beaucoup d'approches de dynamique Bohmienne, et provient également de la mauvaise estimation de la force quantique nucléaire au voisinage du noeud. L'avantage très important des trajectoires couplées tient dans le fait que la dynamique n'est pas sujette à des amplifications d'erreurs de ce type et l'accord avec le résultat exact reste satisfaisant. C'est le principal résultat de cette simulation.

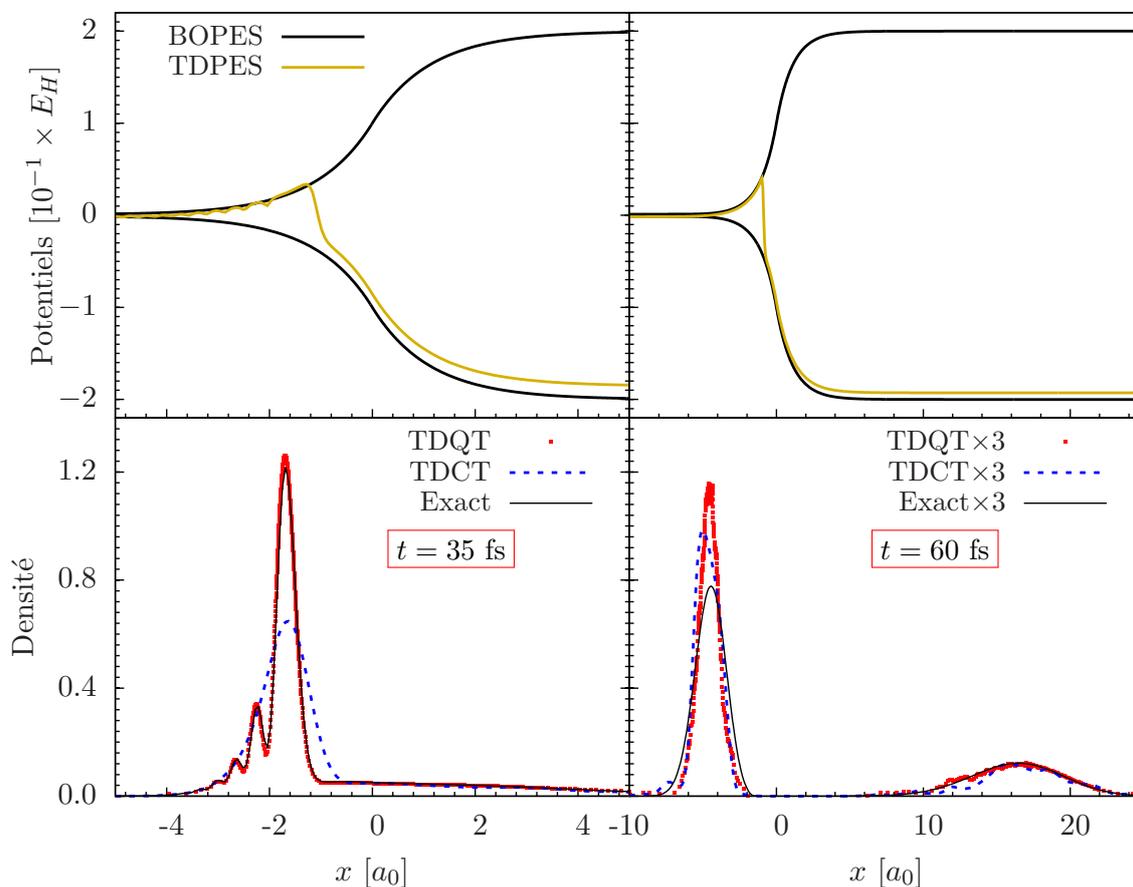


FIGURE 7.23 – Équivalent de la figure 7.19 pour le troisième modèle de Tully avec $k_0 = 10$ a.u. à $t = 40$ fs (gauche) et 120 fs (droite).

Si diminuer le nombre de trajectoires était pertinent dans le modèle précédent, notre intérêt ici pour la petite proportion de densité piégée dans le puits rend impossible l'emploi d'une plus faible résolution de la densité. De plus à ce stade travailler sur la précision de la TD PES paraît être plus important pour l'amélioration des résultats, et ce sera l'objet d'études futures.

La figure 7.23 présente les résultats de propagation à deux instants pour le troisième modèle à $k_0 = 10$ a.u., situation où la dynamique a le plus en commun avec les modèles adiabatiques présentés précédemment. Le transfert de population vers l'état excité dans la région de couplage, puis sa désexcitation vers l'état fondamental du côté des produits donne lieu à l'apparition d'une barrière dynamique dans la TD PES à travers laquelle les trajectoires doivent passer. D'importantes interférences ont lieu du côté réactif, comme on peut le voir à $t = 35$ fs, et sont fidèlement reproduites par la simulation TDQT. Ces interférences influent aussi bien la force quantique nucléaire que la forme de $\mathcal{E}(x, t)$ (voir panneau du haut). Malgré l'influence de la TD PES sur les trajectoires classiques, celles-ci ne reproduisent pas la bonne distribution de densité. Similairement à ce qui a été observé dans le deuxième modèle, la présence de pseudo-noeuds dans la densité nucléaire résulte en des variations brutales de la TD PES et du potentiel quantique nucléaire. Au vu des résultats obtenus pour les modèles adiabatiques, la présence d'oscillations non-physiques de la densité du côté incident à $t = 60$ fs était attendue. En revanche, la dégradation du résultat du côté transmis est attribuée au manque de résolution de la TD PES numérique. Encore une fois, la propagation TDQT reste stable malgré les importantes erreurs dans les forces appliquées, et du fait de la magnitude des effets quantiques nucléaires rencontrés, une comparaison des probabilités de transmission à travers la barrière dynamique permet de comparer la fidélité à la dynamique des deux approches par trajectoires.

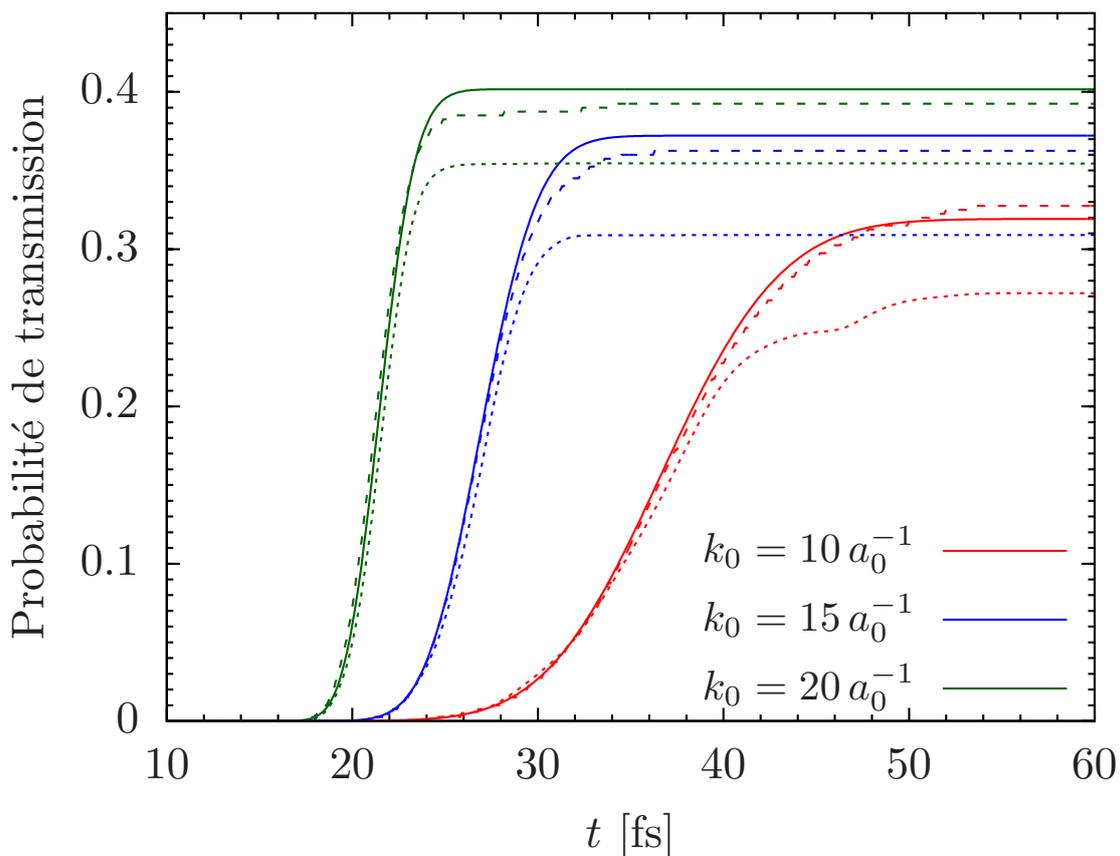


FIGURE 7.24 – Probabilité de transmission au delà de $x_d = 2$ a.u. pour le modèle 3 de Tully. Les conditions initiales $k_0 = 10, 15$ et 20 a.u. sont représentées respectivement en rouge, bleu et vert. Les résultats exacts, TDQT et classique correspondent respectivement aux lignes continues, pointillés larges et pointillés plus fins.

En effet, les conditions initiales ne donnent pas une énergie cinétique suffisante au paquet d'onde pour occuper l'état excité du côté transmis. La densité de probabilité est intégrée au delà de $x_d = 2 a_0$ pour obtenir l'évolution de la probabilité de transmission au long de la propagation. Les résultats de chaque approche sont reportés sur la figure 7.24 pour les trois conditions initiales du modèle 3. L'accord nettement supérieur de la propagation TDQT comparée à l'emploi de trajectoires classiques montre non seulement l'importance des effets quantiques nucléaires pour prédire la réactivité dans des systèmes non-adiabatiques similaires, mais également la capacité de l'approche TDQT à fournir des résultats quantitatifs malgré la présence d'erreurs numériques dans la TDPEs.

L'évaluation de la robustesse des résultats vis-à-vis du nombre de trajectoires employées a également été menée, et la probabilité de transmission pour $k_0 = 10$ a.u., le cas le plus difficile numériquement, obtenue avec 100, 200, 300 et 400 trajectoires est reportée sur la figure 7.25. Si les résultats sont plus affectés par le nombre de trajectoires employé que dans le cas des systèmes adiabatiques, leur fidélité à la vraie dynamique reste très bonne même avec 200 trajectoires, un ensemble de taille modeste. De plus, du fait de la convergence non-uniforme du résultat avec le nombre de trajectoires, on peut anticiper qu'une large part de l'erreur vient de la TDPEs dont les irrégularités numériques sont explorées différemment par des ensembles de taille différente. Cet impact sera mis en évidence plus bas, en considérant des TDPEs calculées à partir de propagation par paquet d'onde employant des grilles de taille variable.

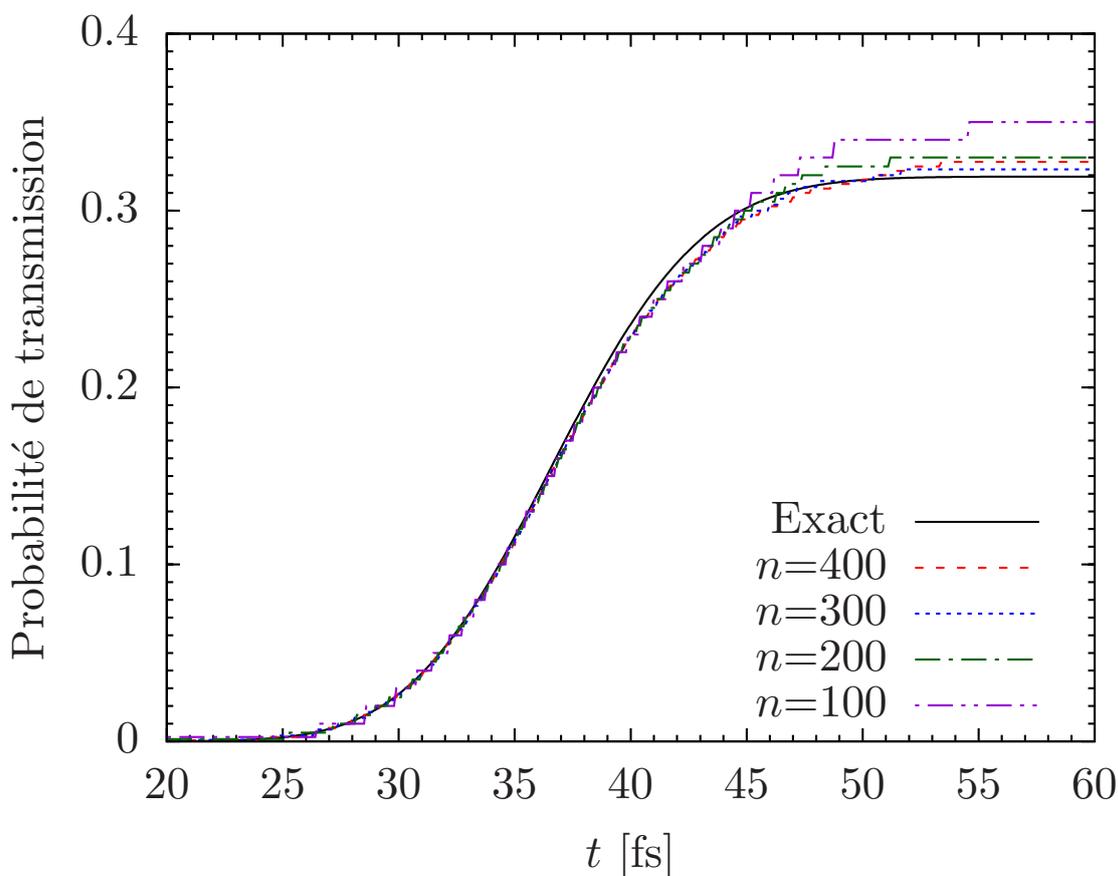


FIGURE 7.25 – Similaire à la figure 7.24, avec la condition initiale $k_0 = 10$ a.u. uniquement. Les résultats TDQT employant un nombre décroissant de trajectoires sont comparés aux valeurs extraites de la propagation de référence.

Nous avons également étudié un autre indicateur de la fidélité de la dynamique au résultat exact. Cet indicateur est l'écart entre la densité exacte et les densités reconstituées à partir de trajectoires, intégré sur tout l'espace.

$$\delta(t) = \int_{-\infty}^{\infty} |\rho_{\text{traj}}(x, t) - \rho_{\text{exact}}(x, t)| dx \quad (7.99)$$

Cette mesure de l'erreur est reportée sur la figure 7.26 pour tous les modèles et conditions initiales considérés, et ce en fonction du temps. L'axe du temps est normalisé par le temps total de propagation de chaque simulation, t_f . Cet indicateur montre lui aussi la supériorité des trajectoires quantiques, bien que des erreurs plus importantes entachent les résultats du troisième modèle et la simulation du deuxième modèle à $k_0 = 10$ a.u.. Nous avons exposé avec plus de détail les sources d'erreurs impliquées et aussi en quoi les trajectoires quantiques décrivent plus fidèlement la dynamique dans ces cas de figure au moyen d'autres indicateurs, comme la probabilité de transmission.

Enfin, on a étudié l'évolution de l'erreur $\delta(t)$ en fonction de la finesse de la grille employée pour représenter la TD PES. Pour les trois modèles avec $k_0 = 10$ a.u., les profils de $\delta(t)$ pour une grille TD PES de 1024 et 2048 points sont comparés sur la figure 7.27. Une grille plus grande résulte en une nette amélioration pour le modèle 1 (l'erreur à t_f baisse d'environ 35%). Il est intéressant de constater que les deux profils sont très similaires jusqu'à 60 fs, impliquant un lien entre la sensibilité de la simulation à la résolution de la TD PES et la séparation des deux composantes du paquet d'onde. Cette séparation fait apparaître un minimum de densité (ou pseudo-noeud), structure dont nous savons qu'elle mène à des difficultés d'évaluations de la TD PES. Considérant l'écart restant entre le résultat exact et celui fourni par les trajectoires, il faut aussi considérer le manque de résolution temporelle de la TD PES comme une source possible d'erreur restante.

Dans le deuxième modèle, si l'erreur est nettement diminuée aux premiers temps de la simulation, une dégradation est observée à partir de $t = 50$ fs, et étonnamment l'erreur à t_f est finalement plus importante pour la simulation employant une grille plus résolue. Encore une fois, le moment d'apparition de la dégradation correspond à une séparation de la densité en plusieurs composantes et à l'apparition de pseudo-noeuds. L'augmentation de l'erreur finale provient du fait que l'usage d'une grille différente n'a pas mené à la reconstitution d'un profil de la TD PES plus lisse. La densité de référence (calcul exact) à certains des nouveaux points de grille introduits diminue au cours de la dynamique devient très faible et l'évaluation de la TD PES y est imprécise. Le même constat peut être fait pour le modèle 3, et nous amène à conclure que le futur développement d'un algorithme complet profitera grandement de l'emploi d'une représentation FBR de la fonction d'onde électronique pour évaluer avec précision la TD PES et la force associée à la position des trajectoires, l'emploi d'un schéma aux différences finies étant inadapté.

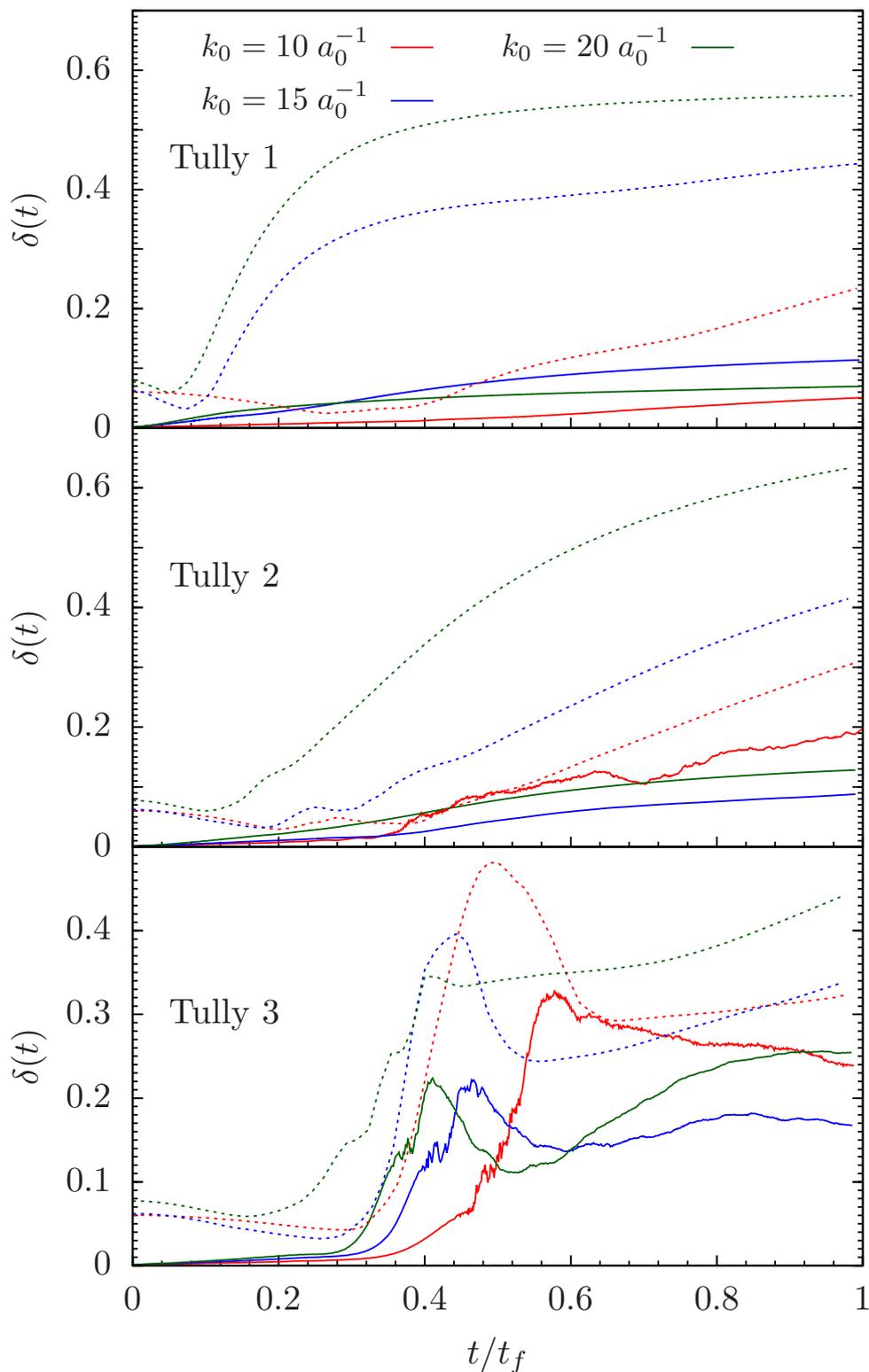


FIGURE 7.26 – Écart entre la densité exacte et celle synthétisée par les trajectoires quantiques (lignes continues) ou classiques (lignes pointillées), comme défini par l'équation (7.99). Les résultats pour un moment initial $k_0 = 10 a_0^{-1}$ sont indiqués en rouge, le bleu correspondant à $k_0 = 15 a_0^{-1}$ et le vert à $k_0 = 20 a_0^{-1}$. Chaque panneau correspond à un modèle de Tully. Le temps de propagation est normalisé par le temps final de chaque simulation.

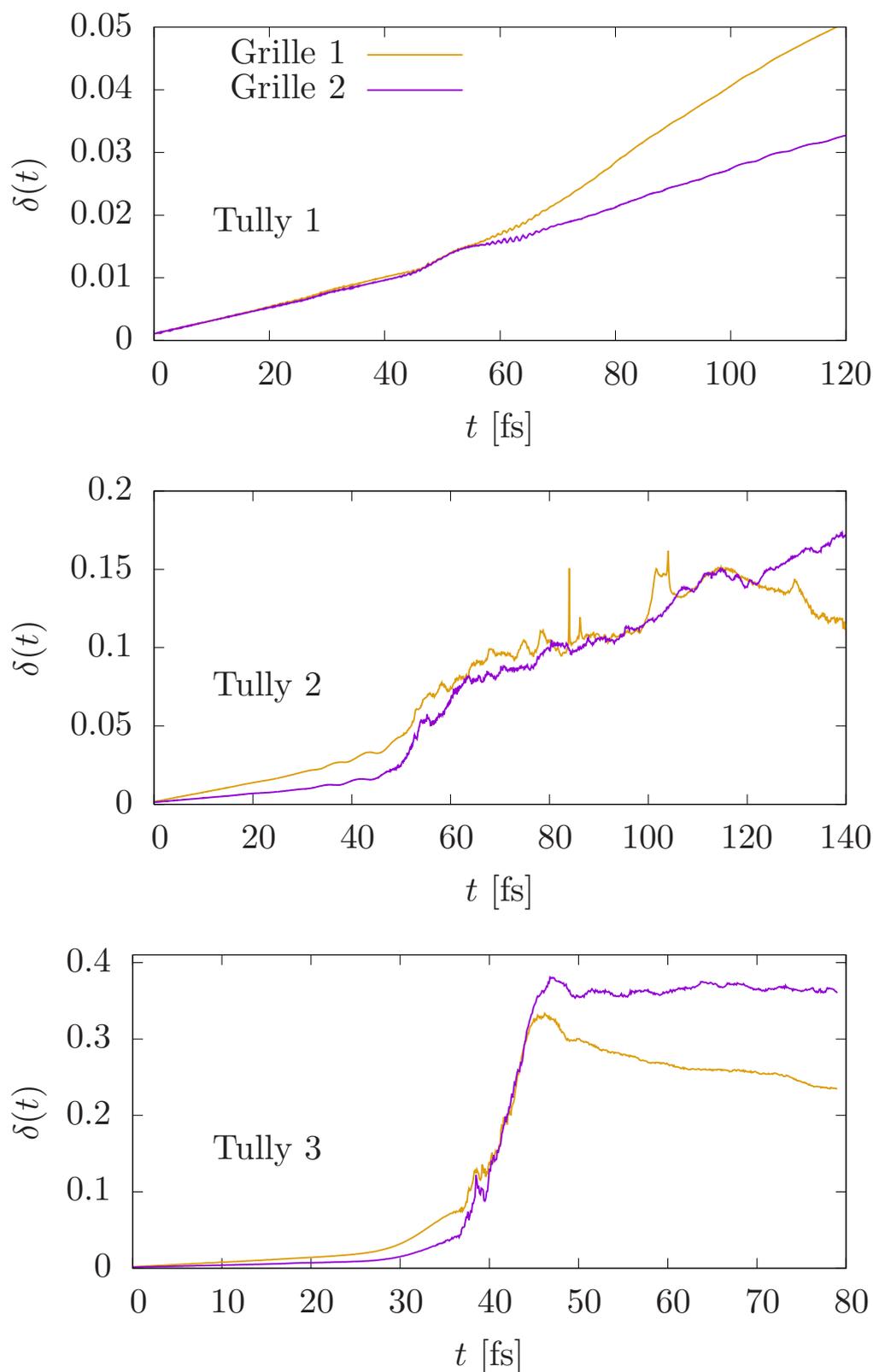


FIGURE 7.27 – Évolution de l'erreur $\delta(t)$ selon la taille de la grille. Le cas $k_0 = 10 \text{ a}_0^{-1}$ est traité pour les trois modèles avec deux tailles de grille : la grille 1 comporte 1024 points, la deuxième 2048 points. Les bornes sont inchangées.

7.6 Conclusion

Dans ce chapitre, les performances de l'approche TDQT développée dans le cadre de cette thèse pour traiter des processus de diffusion dans plusieurs contextes ont été exposées. L'application aux processus de diffusion à travers une barrière de potentiel avec bifurcation du paquet d'onde est numériquement ardue car c'est dans ces situations que les phénomènes d'interférence sont importants, sans compter la déformation de la distribution des trajectoires induisant les problèmes d'échantillonnage mentionnés précédemment. Il est donc significatif que ces processus puissent être traités par notre approche sous sa forme actuelle, dans la mesure où seule l'information contenue dans le paquet d'onde transmis est nécessaire. Cela a été montré à travers les calculs de la probabilité de transmission en fonction du temps pour des surfaces de potentiel adiabatiques, mais aussi par la détermination de la probabilité de transmission stationnaire au moyen de l'évaluation précise d'une fonction de corrélation entre l'ensemble de trajectoires propagées et un paquet d'onde de référence transmis.

La focalisation sur la densité transmise pour caractériser le processus réactif a déjà été mise en avant dans plusieurs approches de la littérature. En effet, la force de viscosité que Kendrick introduit[306] dans son approche change fortement l'évolution de la partie réfléchi du paquet d'onde[305], si bien qu'il ne serait pas possible d'en faire l'analyse pour caractériser la dynamique du système réel. De la même manière, Chou[374] a contourné le problème posé par la partie réfléchi en propageant un premier ensemble de trajectoires dans un but exploratoire, identifiant ainsi quelle proportion des trajectoires bifurquera, avant de procéder à une deuxième propagation où seule les trajectoires transmises sont considérées.

La détermination de fonctions de corrélation entre paquets d'ondes démontre que la fonction d'onde peut être synthétisée de façon précise dans notre approche TDQT, mais aussi que la séparation du paquet d'onde en plusieurs composantes constitue un défi pour reconstruire les champs $R(x, t)$ et $S(x, t)$ loin des trajectoires. Ceci constitue d'avantage un problème d'extrapolation que d'interpolation, et l'étude de différentes prescriptions pour l'extrapolation des champs mérite d'être poursuivie. Étudier les possibilités d'extrapolation de la fonction de corrélation aux temps longs à partir de ses valeurs dans le domaine temporel où les trajectoires quantiques sont encore situées au voisinage du paquet d'onde de référence constitue également une piste à explorer. Néanmoins, la méthode d'extrapolation très simple utilisée dans notre étude a permis de déterminer la constante de vitesse de réaction pour un système modèle présentant une barrière, et ce avec une très grande précision dans un large intervalle de température.

De nombreuses procédures numériques ont été proposées[300] pour évaluer la force quantique avec précision, sans quoi des erreurs numériques dans la répartition des trajectoires peuvent rapidement mener à une dynamique très perturbée par boucles de rétroaction. Elles ont rendu possible la propagation stable de trajectoires quantique en l'absence de phénomènes d'interférence. Au contraire le problème des noeuds, lui, entraîne un échec pur et simple de la simulation s'il n'est pas contourné au moyen de procédures complexes[301, 341, 307], demandant l'intervention régulière de l'utilisateur, ou des simulations répétées pour optimiser les nouveau paramètres introduits. La méthode illustrée dans ce travail brille en comparaison par sa simplicité. Disposer d'une coordonnée Lagrangienne fixe selon laquelle l'ensemble de trajectoires reste régulier est un avantage certain quand à la stabilité de la méthode. La densité n'apparaît pas explicitement dans la dynamique, elle est seulement déduite à posteriori. Les difficultés de synthèse de la

fonction d'onde dans les régions sous-échantillonnées doivent être mises en perspective avec le caractère atténué du problème des noeuds dans cette approche, car ce sont les deux faces d'une même pièce. De plus, l'interpolation ou l'ajustement de la densité au sein des approches Bohmiennes a toujours constitué une difficulté, comme le montre la littérature sur l'emploi des méthodes des moindres carrés[185], incapables de rendre compte des variations fines de la densité et sujets à des croisements de trajectoires[375], mais également l'emploi de fonctions polynomiales qui souffrent de problèmes aux bords du paquet d'onde[375] ou des polynômes de Chebyshev qui manquent de structure[376]. La formule aux différences finies semblable à l'approche "Many interacting Worlds" de Wiseman et al.[336] capture avec beaucoup de finesse l'évolution de la force quantique à mesure que la distribution se déforme, et les noeuds de densité ne lui sont pas fatals. Les travaux de Cruz-Rodriguez *et al.*[337] précèdent ceux qui font l'objet du présent manuscrit, et leur introduction de la relaxation est un moyen simple et efficace d'optimiser la distribution initiale de trajectoires. Leur ansatz pour la densité aboutit à la même force discrétisée que Wiseman et al., mais ne permet pas de généraliser l'approche à plusieurs dimensions. Le formalisme rigoureux d'où notre formulation TDQT est dérivée se prête au contraire à une extension multidimensionnelle rigoureuse[87, 88] et le développement d'un algorithme TDQT multidimensionnel est une perspective encourageante au vu des performances de la méthode 1D.

Enfin, ce travail a donné des premiers résultats très encourageants pour le traitement de processus non-adiabatiques dans le cadre de la factorisation exacte par notre méthode TDQT. Les deux formalismes se complètent de manière très harmonieuse pour permettre de traiter de processus non-adiabatiques avec précision par le biais de trajectoires nucléaires. D'un côté, l'approche TDQT profite grandement de la capacité de la factorisation exacte à ne considérer qu'un seul ensemble de trajectoires pour la dynamique des noyaux. De l'autre, inclure les effets quantiques nucléaires manquant à l'approche CT-MQC tout en conservant la description du mouvement nucléaire par des trajectoires est une perspective intéressante dans le développement d'approches dérivées de la Factorisation Exacte. Plusieurs études ont été réalisées[54, 377] de manière à articuler les deux formalismes, soulevant des problèmes de stabilité numérique que l'approche exposée dans ce chapitre semble à même de dépasser.

Chapitre 8

Conclusion Générale

Dans cette thèse, plusieurs développements méthodologiques ont été menés de manière à élaborer des méthodes de dynamique quantique réactionnelle efficaces pour traiter des systèmes complexes. Ici, la notion de complexité réfère à l'influence significative dans la dynamique du système de phénomènes difficilement reproductibles par les méthodes existantes, à moins de recourir à des approches dont le coût numérique est prohibitif. Outre le nombre de degrés de liberté nucléaires du système, les sources d'une dynamique complexe considérées dans ce travail sont l'effet tunnel, particulièrement dans le régime résonant, et la non-adiabaticité. On sépare les travaux de développement en deux catégories :

1. L'extension d'une méthode de dynamique quantique rigoureuse au traitement de systèmes comportant un grand nombre de degrés de liberté.
2. Le développement de méthodes préférant une représentation par trajectoires des degrés de liberté nucléaires plutôt que la manipulation d'une fonction d'onde.

Dans la poursuite de notre première stratégie, une méthode combinant l'approche ABC-DVR[81, 82, 83] (Absorbing Boundary Conditions - Discrete Variable Representation) avec l'emploi d'un schéma de Smolyak[84, 145, 161] du deuxième type pour la génération d'une représentation FBR compacte a été développée. Notre nouvelle méthode, baptisée ABC-SR (Absorbing Boundary Conditions with Smolyak Representation) a été appliquée au calcul de la probabilité cumulée de réaction (CRP) pour plusieurs systèmes modèles d'Hamiltonien de Chemin de Réaction (RPH) de manière à étudier ces performances. La précision de la méthode et l'évolution de son coût numérique avec le nombre de degrés de liberté selon la paramétrisation du schéma ont fait l'objet d'une étude concluante.

Ce travail nous pousse à tirer les conclusions suivantes : Le fondement quantique rigoureux de la méthode lui permet de calculer la CRP de manière précise et fiable au niveau de description RPH. De plus, son coût calculatoire, tant en espace mémoire qu'en temps de calcul, a une évolution exponentiellement plus lente avec l'augmentation de la taille du système que dans l'approche AVC-DVR. La paramétrisation du schéma de Smolyak jouit d'une très grande flexibilité, ce qui rend la méthode adaptable à tous les régimes de force de couplage entre modes de bain et coordonnée de réaction. La méthode profite fortement d'un choix de coordonnées et de bases primitives adaptées pour diminuer la taille de la base FBR. Le traitement RPH est très propice à la modélisation efficace de systèmes comportant un grand nombre de liberté, car les calculs *Ab Initio* peuvent alors se limiter à l'exploration du chemin d'énergie minimum liant réactifs et produits, par des

calculs d'énergie potentielle, de leur gradient et Hessien. L'approche se prête au calcul parallèle selon plusieurs modalités : le calcul de toute action d'opérateur sur une fonction d'onde se prête à une décomposition en contributions dans chaque terme de Smolyak dont le calcul est indépendant. De plus, une méthodologie “embarrassingly parallel” répartissant le calcul de la CRP dans plusieurs intervalles d'énergie confiés à des CPU indépendants est d'autant plus intéressante qu'elle peut profiter de l'évolution progressive de la valeur minimale du paramètre de contrainte L nécessaire à la convergence du calcul avec l'énergie totale. Si les paramètres de Smolyak sont bien calibrés, il est possible de réaliser des calculs peu coûteux à basse valeurs de L à basse énergie, et de réserver la représentation la plus coûteuse au seul régime réactif où elle est nécessaire.

Néanmoins, la méthode nécessite l'implication éclairée de l'utilisateur : Le choix des paramètres de Smolyak, bases primitives et jeux de coordonnées est essentiel à la précision et à l'efficacité de l'approche. De plus, tous ces paramètres sont hautement interdépendants, demandant une bonne intuition physique du système considéré pour orienter leur choix. Des études de convergence sont nécessaires pour s'assurer de la validité des résultats, ce qui implique d'effectuer et comparer plusieurs calculs pour un paramètre de contrainte L variable. L'usage de potentiels absorbants[126, 127] impacte fortement l'efficacité de la méthode à basse température, du fait de l'augmentation significative l'intervalle de la coordonnée de réaction qui doit être échantillonné par la grille. Enfin, la modélisation de la vallée de réaction au niveau RPH harmonique ne permet pas toujours aux états de diffusion d'explorer des chemins s'éloignant trop significativement du chemin d'énergie minimum, dont il a été démontré dans la littérature[267, 268, 103] qu'ils pouvaient permettre une amplification non-négligeable de l'effet tunnel dans les réactions impliquant l'échange d'atomes légers.

Au degré de développement atteint dans ce travail, la méthode permet d'envisager le traitement quantique rigoureux de réactions d'abstraction impliquant plus de quatre atomes en considérant explicitement tous les degrés de liberté nucléaire. L'application à la réaction $\text{H} + \text{PH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{PH}_2$ [378], d'intérêt pour l'étude atmosphérique de Jupiter et Saturne[379], étant notamment envisagée. Par ailleurs un traitement de la réaction $\text{D} + \text{H}_3^+$ par la méthode ABC-SR pourrait constituer un moyen de comparaison bienvenu des résultats théoriques contradictoires de la littérature[23, 30]. Elle a d'ores et déjà fourni nos résultats de référence pour la caractérisation des méthodes approchées également développées dans cette thèse, et continuera de jouer ce rôle.

Concernant de futurs développements méthodologiques, l'inclusion de l'anharmonicité des modes de bain dans la modélisation RPH, et l'étude de son impact tant sur la convergence du calcul que sur sa capacité à traiter les réactions sujettes à des forts effets de “corner cutting” est une perspective intéressante.

Dans la poursuite de notre deuxième stratégie, nous avons entrepris le développement de plusieurs méthodes à divers degrés d'approximation dérivées des formalismes des trajectoires quantiques[87, 88] dépendant et indépendant du temps.

Le formalisme des trajectoires quantiques stationnaire à une dimension, de par son caractère exact, constitue une base prometteuse au développement de méthodes par trajectoires incluant l'effet tunnel dans la grammaire même de la dynamique.

Nous avons entrepris l'extension de la méthode numérique TIQT (Time-Independent Quantum Trajectories), implémentation directe du formalisme exact, pour traiter deux origines de complexité telle que nous l'avons définie plus haut : le régime “deep tunneling” résonant de l'effet tunnel[65, 227, 147], et le caractère multidimensionnel du chemin de réaction.

L'application de la méthode TIQT à des profils de potentiel permettant l'existence d'états métastables a montré que l'approche souffrait d'un important problème numérique lié aux figures d'interférence dans le régime deep tunneling. La présence de minima de densité proches de zéro, ou pseudo-noeuds, résulte en une quasi-singularité de la vitesse dans leur voisinage, ce qui rend l'intégration du système d'équations différentielles ordinaires (ODE) imprécis. Pour traiter l'effet tunnel résonant, la méthode d'estimation d'erreur ODE a été rendue plus robuste. En retour, il est apparu que le nombre de pas nécessaires à une intégration précise des équations Hamiltoniennes dans le voisinage des pseudo-noeuds compromet l'efficacité de la méthode dans ce régime. Pour y pallier, un schéma d'intégration semi-analytique a été développé pour réduire le coût numérique de franchissement du pseudo-noeud à un seul pas. Des critères énergétiques couplés à l'extraction d'informations caractérisant la figure d'interférence à partir de l'espace des phases étendu de la trajectoire permettent de n'employer la procédure d'intégration alternative que quand celle-ci présente un avantage numérique et ne sacrifie par la précision de la propagation. La méthode a été appliquée à une série de systèmes modèles et comparée à d'autres approches de l'état de l'art spécifiquement développées pour traiter ce régime réactionnel. Bien qu'elle ait un coût numérique supérieur à la propagation ODE de Mandrà *et al.*[65, 227], elle atteint la même précision tout en restant plus efficace que les approches préexistantes inspirées des trajectoires quantiques[324]. De plus, comme il a été exploré dans le reste de la thèse, ses performances numériques se portent à l'élaboration d'une méthode multidimensionnelle hybride quantique-classique très performante, chose que la description en terme de fonction d'onde dans l'approche de Mandrà *et al.* peut difficilement amener.

Pour complètement caractériser les états métastables, la détermination du délai temporel quantique[218] signalant leur présence (et ce uniquement à partir des trajectoires) a également été explorée. Nous avons montré que les trajectoires quantiques stationnaires sont l'élément dynamique sous-jacent à la formulation des temps de vie quantiques de collision de Smith[219], et qu'il est possible de les déduire directement du temps de propagation des trajectoires et du sous-espace des phases "quantique" de la trajectoire. Le lien étroit entre le temps de propagation de la trajectoire et les temps caractéristiques du processus de diffusion confèrent un avantage à l'approche en comparaison des méthodes dérivées des intégrales de chemin basées sur des propagations en temps imaginaire[79]. Outre le caractère intuitif de notre reformulation, notre approche est numériquement très efficace car elle évite de devoir calculer les éléments de la matrice de diffusion à plusieurs énergies pour connaître une seule valeur du délai temporel quantique[245].

Pour prendre rigoureusement en compte le caractère multidimensionnel d'un chemin de réaction imbriqué dans l'espace des configurations nucléaire, nous avons dérivé l'extension rigoureuse du formalisme TIQT pour une coordonnée de réaction curviligne. Le système Hamiltonien généralisé inclue une masse dépendante de la position et un terme extrapotentiel. Son application à des systèmes modèles de chemin de réaction a montré que les performances de l'approche TIQT étaient entièrement préservées par la nouvelle méthode. En l'état, cette méthode permet d'évaluer rigoureusement la probabilité de réaction pour un système contraint à suivre un chemin donné.

Un tel calcul en dimension réduite est très efficace, réduisant considérablement les besoins de calculs Ab Initio pour caractériser le système. Cependant, le choix du chemin devient un élément crucial pour la qualité des résultats. Le chemin d'énergie minimum peut fournir une estimation raisonnable, mais par essence le chemin tunnel 1D le plus optimal doit reproduire le comportement effectif d'un état de diffusion explorant la vallée

de réaction. Il est donc certain que le meilleur chemin de réaction pour reproduire la dynamique doit être dépendant de l'énergie du système. Parmi les prescriptions pour le choix d'un chemin optimal, la théorie de l'instanton[107] s'appuie sur une base théorique rigoureuse et a démontré sa fiabilité pour évaluer la constante de vitesse de réaction directement, notamment sous la forme de la méthode RPMD-Instanton[79]. Le chemin instanton dépendant de la température, et la trajectoire quantique représentant un état de diffusion caractérisé par une énergie totale, une combinaison des deux approches pourrait consister à évaluer la CRP dans une gamme d'énergie le long du chemin instanton correspondant à chaque température pour la quelle on souhaite calculer $k(T)$. On peut souligner la complémentarité entre la capacité de l'approche Instanton à dire quelque chose de profond sur le chemin tunnel à suivre et la méthode des trajectoires à traiter rigoureusement la dynamique le long de ce chemin, y compris les effets quantiques que l'évaluation type WKB du facteur de transmission dans l'approche Instanton ne peut saisir. La comparaison d'une telle méthodologie à l'approche ABC-SR pour des systèmes pertinents serait instructive. Outre l'application de ce formalisme le long d'un chemin de réaction dans un contexte de dynamique réactionnelle quantique, la formulation par trajectoires de la dynamique quantique pour une masse dépendante de la position est également d'intérêt pour modéliser le transport électronique en physique des matériaux[380], et c'est une autre piste d'application envisagée.

Pour aller au delà du traitement par trajectoires en dimensionnalité réduite, et pour simuler des systèmes comportant un trop grand nombre de degrés de liberté pour que l'approche ABC-SR soit applicable, nous avons parallèlement porté nos efforts sur le développement d'une méthode hybride quantique-classique propageant un ensemble de trajectoires indépendantes à travers la vallée de réaction modélisée au niveau RPH. Nous avons intégré les développements numériques de l'approche 1D concernant le régime "deep tunneling" résonant à l'algorithme des trajectoires hybrides préexistant[90], et mené la première étude des performances de l'approche pour calculer la probabilité cumulée de réaction dans des systèmes modèles de grande taille. L'approche n'avait auparavant jamais été appliquée à des systèmes comportant plus de 4 degrés de liberté. Il a été montré que la méthode jouit d'une bien meilleure évolution de son coût numérique avec le nombre de degrés de liberté que l'approche ABC-SR. En effet, l'effort numérique (besoins d'espace mémoire et temps d'exécution) augmente linéairement avec le nombre de degrés du système. Cependant, son application pour traiter le régime deep tunneling a montré qu'en plus des difficultés numériques précédemment rencontrées dans l'approche 1D et dépassées par les développements que nous avons menés, un problème additionnel se manifeste : les échelles de temps d'évolution de la coordonnée de réaction et des modes de bain peuvent devenir si différentes que la propagation de trajectoires fortement freinées en traversant la région d'interaction demande un très grand nombre de pas. La reconnaissance du caractère adiabatique de l'évolution des modes de bain vis-à-vis de la coordonnée de réaction dans ce régime nous a inspiré l'introduction d'un changement de représentation type action-angle couplé à une approximation adiabatique purement locale. En permettant à l'algorithme de propagation de recourir à cette approximation à chaque fois qu'elle est justifiée, le nombre de pas et le temps d'exécution de la méthode dans le régime deep tunneling diminue drastiquement. Dans les travaux précédant cette thèse, les trajectoires demandant trop de pas pour atteindre l'asymptote finale étaient arrêtées prématurément, et l'information qu'elles portaient était perdue. De telles trajectoires sont essentielles à décrire le régime deep tunneling, résonant ou non. L'usage de notre schéma d'approximation adiabatique locale rend la méthode hybride applicable

dans tous les régimes dynamiques, étant capable de propager l'ensemble des trajectoires jusqu'à l'asymptote finale. L'augmentation linéaire du coût numérique avec le nombre de degrés du système couplée au schéma d'évolution adiabatique nous a permis de traiter des systèmes comportant plusieurs centaines de degrés de liberté très efficacement. De plus, nous avons pu réaliser les premières applications de la méthode hybride dans le régime deep tunneling résonant, et étudié l'impact du choix de la méthode d'échantillonnage initial sur la précision des résultats. Un nombre modeste de trajectoires, de l'ordre d'une centaine par canal de réaction, est suffisant pour obtenir des résultats convergés même dans le régime hautement quantique où un faible nombre de ces canaux sont ouverts. L'effet tunnel est reproduit avec une grande fidélité. La méthode d'échantillonnage employée est cependant cruciale : l'échantillonnage QC PSA est inférieur à un échantillonnage WKB quand le couplage entre degrés de liberté est important, menant à un effet de moyenne de la CRP. Son impact est d'autant plus préoccupant pour reproduire les phénomènes résonant, finement résolus énergétiquement. Notre conclusion est qu'il est préférable d'employer l'échantillonnage WKB quand un petit nombre de canaux de réaction contribuent à la CRP. Néanmoins, l'échantillonnage QC PSA recèle un avantage important dans le régime semi-classique où un grand nombre de canaux de réaction sont ouverts : réaliser un échantillonnage type Monte Carlo des conditions initiales des modes de bain, et déduire l'énergie à donner à la coordonnée de réaction à travers la partition d'espace des phases quasi-classique. Procéder ainsi permettrait d'utiliser un nombre faible de trajectoires pour réaliser l'échantillonnage, contrairement à la procédure employée jusqu'alors demandant l'augmentation linéaire du nombre de trajectoires avec le nombre de canaux ouverts. Au vu de la croissance polynomiale du nombre de ces canaux avec l'énergie, d'autant plus forte que le nombre de modes de bain est grand, son emploi deviendra incontournable pour les gros systèmes au delà des très basses énergies.

En perspective, outre l'application de la méthode en comparaison de l'approche ABC-SR dans les situations évoquées plus haut, le cas des réactions d'insertion est aussi à considérer : La présence d'un puits profond permettant de peupler un grand nombre d'états ro-vibrationnels est très défavorable aux approches stationnaires basées sur la représentation de la fonction d'onde[381, 382, 383]. L'emploi d'un ensemble de trajectoires hybrides uniquement échantillonnées vis-à-vis des états asymptotiques serait beaucoup plus efficace. Il faut cependant déterminer dans quelle mesure les trajectoires hybrides peuvent donner des résultats fiables dans ce type de système. Par ailleurs, une étude du degré de violation de la conservation de l'énergie de point zéro dans notre approche reste à mener. Rien ne garantit la conservation en principe. Si elle venait à devenir problématique, une piste de résolution tient à s'inspirer des travaux de la littérature sur l'approche QCT de manière à contrer le problème[276, 277].

Enfin, pour aller au delà d'un traitement RPH stationnaire, l'approche des trajectoires quantiques dépendantes du temps (TDQT) constitue le dernier objet d'étude de cette thèse. Elle recourt à la propagation d'un ensemble de trajectoires couplées, disposées selon la distribution de densité de probabilité de présence.

Nous avons développé le premier algorithme stable implémentant le formalisme 1D, et avons étudié sa précision comme son efficacité pour traiter plusieurs systèmes modèles 1D de diffusion à travers une barrière de potentiel. De tels systèmes sont difficiles à traiter dans les approches par trajectoires quantiques usuelles car la formation de minima prononcés dans la densité, ou pseudo-noeuds, mène à l'échec de la propagation par divergence non-physique de la force quantique. Du fait que notre méthode ne fait aucune référence explicite à la fonction d'onde ou à la densité pour déterminer cette force, elle est

capable de rester stable malgré une dégradation de l'estimation de la force dans le voisinage des pseudo-noeuds. Le besoin d'utiliser des méthodes complexes pour masquer les noeuds[301, 302] ou empêcher leur formation[303, 304, 305, 306, 307] est donc contourné par notre méthode. Nous avons montré que les imprécisions dans la dynamique générées par ces minima de densité n'affectent pas toute la distribution d'une manière semblable, l'amplification des erreurs étant évitée. À titre de validation, nous avons déterminé la probabilité de transmission en fonction du temps de paquets d'ondes initialement gaussiens à travers diverses barrières modèles dans une grande gamme d'énergie. Les résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus par propagation de la fonction d'onde, et sont robustes vis-à-vis de la taille de l'ensemble de trajectoires. Quand la taille de l'ensemble est modeste, de l'ordre d'une centaine de trajectoires, l'approche est numériquement très efficace en comparaison d'une méthode basée sur une grille fixe. Il a également été illustré que la reconstruction de la fonction d'onde à partir des trajectoires était suffisamment précise pour permettre le calcul d'observables par l'évaluation d'une fonction de corrélation : Par l'approche TDQT, nous avons calculé la probabilité de transmission stationnaire à travers une barrière modèle et la constante de vitesse de réaction fictive associée. Les résultats sont en très bon accord avec celles obtenues par propagation de la fonction d'onde et les valeurs analytiques.

Dans un second temps, nous avons cherché à introduire un formalisme non-adiabatique basé sur la représentation du mouvement nucléaire par un ensemble de trajectoires couplées. Le formalisme de la factorisation exacte[92] se prête le plus naturellement à cette construction car il permet de ne considérer qu'une seule surface d'énergie potentielle dépendante du temps (TD PES). Un seul ensemble de trajectoires quantiques permet alors de décrire l'évolution nucléaire, une propriété rendant cette vision bien plus intéressante du point de vue TDQT comparée à celle de l'expansion de Born-Huang où plusieurs ensembles de trajectoires doivent être propagés et communiquer entre eux. Du point de vue des méthodes de dynamique non-adiabatique s'appuyant sur la factorisation exacte[366, 367, 368, 365], les approches établies emploient un ensemble de trajectoires classiques pour suivre le mouvement nucléaire, incapables de rendre compte de l'effet tunnel et menant à une reconstruction très approchée de la densité. Des études ont déjà été menées pour employer un ensemble de trajectoires quantiques couplées à la place des trajectoires classiques sans interaction[54, 377], mais des problèmes de stabilité de la dynamique nucléaire ont limité leur essor. Nous avons réalisé une preuve de principe de l'apport de notre propre approche par trajectoires quantiques pour dépasser ce problème de stabilité. Les modèles de Tully[47] ont été traités en faisant évoluer un ensemble TDQT sous l'influence d'une TD PES calculée au préalable. À titre de comparaison, un ensemble de trajectoires classiques était également propagé sous l'influence de la TD PES. Malgré la présence d'erreurs numériques dans la TD PES, les trajectoires quantiques gardent une dynamique stable tout en incorporant l'effet tunnel ainsi que les effets d'interférence dans la simulation. Elles permettent une dynamique et une reconstruction de la densité nucléaire nettement plus fidèle que l'emploi de trajectoires classiques, et avec un ensemble d'une taille beaucoup plus modeste.

Nous en tirons le bilan suivant : il est clair que le calcul de la TD PES employé dans cette première étude peut être significativement amélioré, et nous avons montré qu'il jouait un rôle primordial pour recouvrer les effets quantiques les plus fins. Nous sommes donc convaincus que les trajectoires quantiques ne souffrent pas d'une limite numérique quand à la fidélité à la dynamique non-adiabatique exacte qu'elles peuvent atteindre. Cette reconstruction plus fine de l'influence du nuage électronique passe par un calcul

précis du gradient de la TD PES, par exemple en réalisant la décomposition de la fonction d'onde électronique dans une base et l'emploi de formules analytiques. Réaliser le calcul de la TD PES et de son gradient directement au temps auquel il est nécessaire augmentera également la précision des résultats TDQT. Enfin, le développement d'un algorithme à proprement parler est à l'étude, les trajectoires quantiques étant à même de reconstruire le moment quantique nucléaire nécessaire à la propagation couplée avec la même précision qu'elles ont manifesté pour la synthèse de la fonction d'onde. Du fait du caractère très spécifique des approximations introduites dans l'approche mixte quantique-classique pour rendre la propagation stable et précise, il est attendu qu'une étude approfondie des approximations spécifiques du calcul de la TD PES qui soient optimales à un algorithme EF-TDQT sera nécessaire.

La dernière piste de travail envisagée concerne l'extension de l'approche TDQT en un algorithme pour les systèmes à plusieurs degrés de liberté nucléaire. Si les équations d'évolution d'un ensemble de trajectoires quantiques dépendantes du temps dans un espace multidimensionnel sont connues[88], aucune implémentation numérique n'a été réalisée, d'autant moins que nous présentons ici la première méthode numérique stable à une dimension. Les avancées réalisées dans cette thèse pour la détermination précise de la force quantique uniquement à partir de la distribution de trajectoires et d'un algorithme de propagation temporelle stable fournissent un point de départ solide. Une méthode TDQT multidimensionnelle reste une approche exacte, et il est attendu que l'évolution de son coût numérique avec le nombre de degrés de liberté soit défavorable au traitement de grands systèmes. À nouveau, les deux voies suivies dans cette thèse se présenteront : optimiser la méthode exacte, et développer une méthode plus approchée. Du fait du caractère régulier et fixe de la distribution en C des trajectoires quantiques, propriété conservée dans la généralisation multidimensionnelle, la construction d'une grille de trajectoires réparties dans le C -espace par le biais d'un schéma de Smolyak pour en diminuer très fortement la taille est une piste envisagée. Concernant l'introduction d'une méthode plus approchée, les travaux existants dans la littérature se rapprochant le plus de notre approche sont ceux réalisés par Garashchuk & Rassolov pour la détermination d'une force quantique linéarisée[316, 317]. Une approche prometteuse consisterait à n'imposer une telle approximation qu'au degrés de liberté les moins impliqués dans la dynamique, et de traiter les degrés de liberté les plus importants par la généralisation multidimensionnelle de notre méthode de calcul de la force quantique.

Annexe A

Probabilité de transmission dans l'approximation WKB

L'approximation semi-classique de l'équation de Schrödinger est couramment désignée par les initiales WKB en l'honneur des contributions fondamentales de Wentzel[97], Kramers[98] et Brillouin[99]. Une vision particulièrement équivoque de l'approximation consiste en une expansion de la phase de la fonction d'onde en puissances de \hbar [384]. On se restreint à un problème uni-dimensionnel pour lequel on écrit la fonction d'onde sous forme polaire :

$$\psi(x) = e^{iS(x)/\hbar} \quad (\text{A.1})$$

On omet volontairement les dépendances à l'énergie totale E pour alléger l'écriture. Son insertion dans l'équation de Schrödinger indépendante du temps,

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + \frac{p^2(x)}{\hbar} = 0 \quad \text{avec } p(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]} \quad (\text{A.2})$$

donne l'équation satisfaite par la phase complexe $S(x)$:

$$\left(\frac{dS(x)}{dx}\right)^2 - i\hbar\frac{d^2S(x)}{dx^2} = p^2(x) \quad (\text{A.3})$$

En procédant à l'expansion de la phase suivante,

$$S(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\hbar}{i}\right)^n S_n(x) \quad (\text{A.4})$$

et en l'insérant dans l'équation (A.3), on obtient une équation pour les fonctions $S_i(x)$ en puissances de \hbar . En traitant \hbar comme un petit paramètre, ne gardant que l'ordre 0 de l'expansion, la phase $S(x)$ est donnée par $S_0(x)$ dont l'équation devient :

$$S_0(x) = \int_{x_0}^x p(x')dx' \quad (\text{A.5})$$

L'équation pour les termes en \hbar^1 , quant à elle, est :

$$\frac{\partial S_0(x)}{\partial x} \frac{\partial S_1(x)}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_0(x)}{\partial x^2} = p(x) \frac{\partial S_1(x)}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{\partial p(x)}{\partial x} = 0 \quad (\text{A.6})$$

On en déduit l'expression de $S_1(x)$ comme :

$$S_1(x) = -\frac{1}{2} \ell n(|p(x)|) + \text{const.} \quad (\text{A.7})$$

En négligeant tous les termes de l'expansion au delà du premier ordre, on obtient la fonction d'onde WKB qui peut s'écrire :

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x p(x') dx'\right) \quad (\text{A.8})$$

où l'on prend p comme la racine positive de $2m[E - V(x)]$ dans les régions classiquement autorisées. Dans une région où $p(x)$ varie peu, la fonction d'onde ci-dessus a donc un module presque constant et ne change que par un facteur de phase. La solution générale s'écrit comme la somme d'une onde progressive et d'une onde régressive. La fonction d'onde WKB est singulière aux points tournants (c'est-à-dire tels que $p(x) = 0$) séparant les régions classiquement interdites et autorisées. Elle est en revanche bien définie loin des points tournants, que ce soit dans les régions autorisées ou interdites. Dans ces dernières elle prend la forme d'une somme de fonctions exponentielles croissante et décroissante avec x . Pour déduire l'estimation WKB de la probabilité de transmission à travers une barrière de potentiel, il faut appliquer les formules de connexion au niveau des points tournants pour construire une solution globale à partir des expressions de la fonction d'onde WKB dans chaque région. Considérons la situation représentée schématiquement sur la figure A.1.

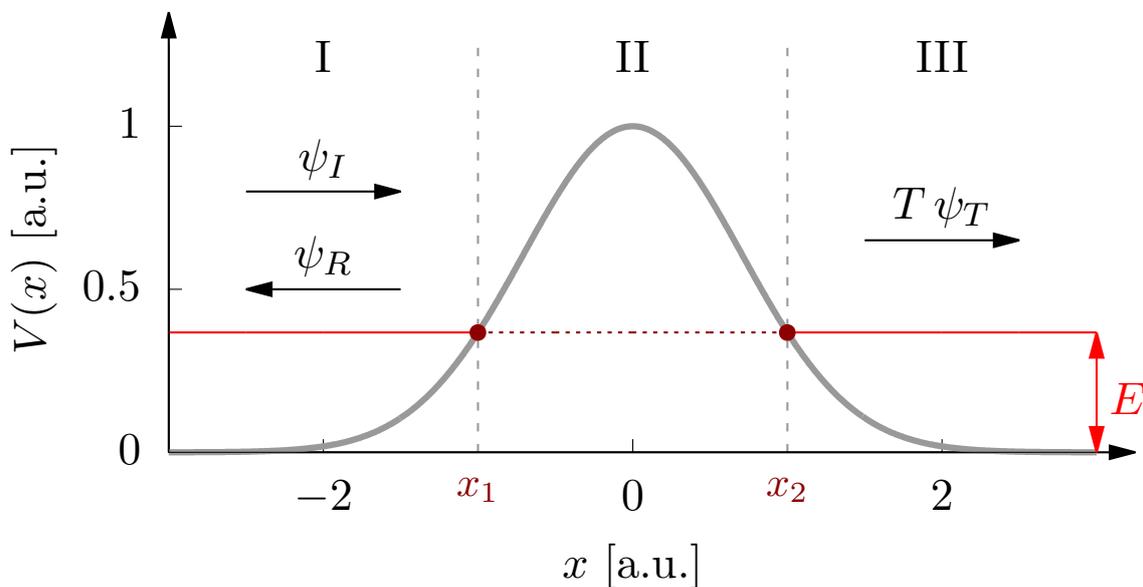


FIGURE A.1 – Schéma illustratif de la solution WKB pour la diffusion à travers un potentiel.

Une particule est incidente par la gauche sur une barrière de potentiel $V(x)$ avec une énergie totale E inférieure à la hauteur de la barrière. Les deux points tournants sont localisés aux positions où $E = V(x)$, séparant la région d'interaction en trois parties. En appliquant les formules de connexion par contournement des points singuliers dans le plan complexe, et en prenant en compte les conditions d'incidence de la particule, on peut déduire[385] la forme suivante de la fonction d'onde dans l'approximation où le coefficient de réflexion R est égal à l'unité : Dans la région I, la fonction d'onde WKB

est la superposition de l'onde plane incidente et de l'onde plane réfléchie, dans la région II, elle s'écrit comme une exponentielle décroissante et dans la région III, il n'y a qu'une seule onde plane transmise. On choisit le premier point tournant, x_1 , comme référence pour l'intégration de la phase, et on introduit un facteur de phase (arbitraire) de $i\pi/4$ pour l'onde incidente de manière à rendre les expressions aussi simples que possible. La fonction d'onde s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \text{Région I : } \psi(x) &= \frac{1}{\sqrt{|p(x)|}} \left[\exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{x_1}^x p(x') dx' + i\frac{\pi}{4}\right) + \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{x_1}^x p(x') dx' - i\frac{\pi}{4}\right) \right] \\ \text{Région II : } \psi(x) &= \frac{1}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x |p(x')| dx'\right) \\ \text{Région III : } \psi(x) &= \frac{1}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{x_1}^x p(x') dx' + i\frac{\pi}{4}\right) \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Dans les deux asymptotes $p(x)$ atteint la même valeur constante. On peut obtenir la probabilité de transmission comme le rapport de $|\psi(x \gg x_2)|^2$ avec $|\psi(x \ll x_1)|^2$, c'est-à-dire le rapport des modules carrés de l'onde transmise (région III) et de l'onde incidente (région I) suffisamment loin des points tournants. Comme la fonction d'onde incidente a pour module $p^{-1}(x)$ dans l'asymptote lui correspondant, la probabilité de transmission est égale au module carré de la phase de l'onde transmise.

$$\text{Région III : } |T(E)|^2 = \left| \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{x_1}^x p(x') dx' + i\frac{\pi}{4}\right) \right|^2, \quad x \gg x_2 \quad (\text{A.10})$$

En séparant l'intégration de la phase dans la région II dans l'expression de l'onde transmise, on sépare une exponentielle complexe de module unité et le facteur de décroissance exponentielle dans la barrière. On peut alors identifier $|T(E)|$ à cette dernière :

$$\text{Région III : } \psi(x) = \frac{1}{\sqrt{|p(x)|}} \underbrace{\exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} |p(x')| dx'\right)}_{|T|} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{x_2}^x p(x') dx' + i\frac{\pi}{4}\right) \quad (\text{A.11})$$

Elle est donc uniquement affectée par l'évolution de $p(x)$ dans la région classiquement interdite, si bien que la probabilité de transmission pour un système à travers une région de potentiel est unité si $E > V(x)$ dans tout l'intervalle. Pour chaque région classiquement interdite traversée, la probabilité de transmission est multipliée par un facteur de correction donné par l'intégrale de la phase entre les points tournants x_1 et x_2 qui la délimitent (on fait apparaître les dépendances à E) :

$$|T(E)|^2 = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1(E)}^{x_2(E)} |\sqrt{2m(V(x) - E)}| dx\right) \quad (\text{A.12})$$

C'est là le facteur de correction WKB pour l'effet tunnel.

Annexe B

Opérateur énergie cinétique en coordonnées curvilignes

Cette section présente la formulation tensorielle de l'opérateur énergie cinétique pour un ensemble de coordonnées curvilignes. Ces éléments sont bien connus et sont rappelés pour clarifier le propos, d'une manière fortement inspirée des références[386, 387].

De manière générale, une coordonnée curviligne est une coordonnée qui ne peut être exprimée comme une combinaison linéaire de coordonnées cartésiennes. Les avantages de l'emploi de coordonnées curvilignes en chimie théorique sont nombreux[85], et pour des considérations purement numériques, ils se résument en trois points : le domaine de variation de coordonnées curvilignes bien choisies est très restreint pour la majorité d'entre elles, ce qui permet d'employer des bases particulièrement efficaces pour les traiter. De plus, la flexibilité dans le choix des coordonnées permet d'écrire l'Hamiltonien sous une forme aussi séparable que possible, la réduction des couplages entre coordonnées permettant une convergence accélérée des calculs vis-a-vis de la taille de la base employée. Enfin, cette plus grande séparabilité entre un nombre réduit de coordonnées à grand domaine de variation, les plus fortement impliquées dans le réarrangement moléculaire ayant lieu au cours de la réaction, et les autres degrés de liberté au rôle moindre, intrinsèquement plus spectateurs, tire le bénéfice optimal de diverses approximations visant à traiter la dynamique à l'aide d'un modèle en dimension réduite. Il existe de nombreuses variantes d'approximations pour la dynamique ne considérant pas explicitement tous les degrés de liberté, et deux d'entre elles, utilisées dans le cadre de cette thèse, ont été introduites dans le chapitre 2 (les approximations dites "Energy shifting" et "J-shifting").

Pour pouvoir en tirer pleinement avantage, il est nécessaire d'introduire un jeu de coordonnées distinguant explicitement la rotation d'ensemble. De plus, la fonction d'onde du système peut être factorisée de façon exacte en une partie liée au centre de masse et une fonction d'onde ro-vibronique si la réaction a lieu sans influence d'un environnement. Seule cette dernière nécessite alors d'être traitée.

Dans ce but, on commence par réexprimer les coordonnées atomiques (pondérées par les masses) des N atomes dans le référentiel du laboratoire $\mathbf{X}_L^\lambda = (x_L^\lambda, y_L^\lambda, z_L^\lambda)$ via l'introduction d'un référentiel moléculaire dont l'origine du repère associé est donnée par la position du centre de masse \mathbf{X}_L^C , et l'orientation relative au repère du laboratoire est spécifiée par les angles d'Euler $\Theta = (\theta, \phi, \chi)$.

$$\mathbf{X}_L^\lambda = \mathbf{X}_L^C + \underline{\mathcal{R}}(\Theta) \cdot \mathbf{X}_{RM}^\lambda \quad (\text{B.1})$$

Les positions des atomes dans le repère moléculaire sont notées \mathbf{X}_{RM}^λ . Pour exprimer la

matrice de rotation d'Euler de façon compacte, on utilise la notation $c_i = \cos(i)$ où i est l'un des trois angles χ , θ ou ϕ , et similairement on note $s_i = \sin(i)$. On peut alors écrire :

$$\underline{\mathcal{R}}(\Theta) = \begin{pmatrix} c_\theta c_\phi c_\chi - s_\phi s_\chi & -c_\theta c_\phi s_\chi - s_\phi c_\chi & s_\theta c_\phi \\ c_\theta s_\phi c_\chi + c_\phi s_\chi & -c_\theta s_\phi s_\chi + c_\phi c_\chi & s_\theta s_\phi \\ -s_\theta c_\chi & s_\theta s_\chi & c_\theta \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

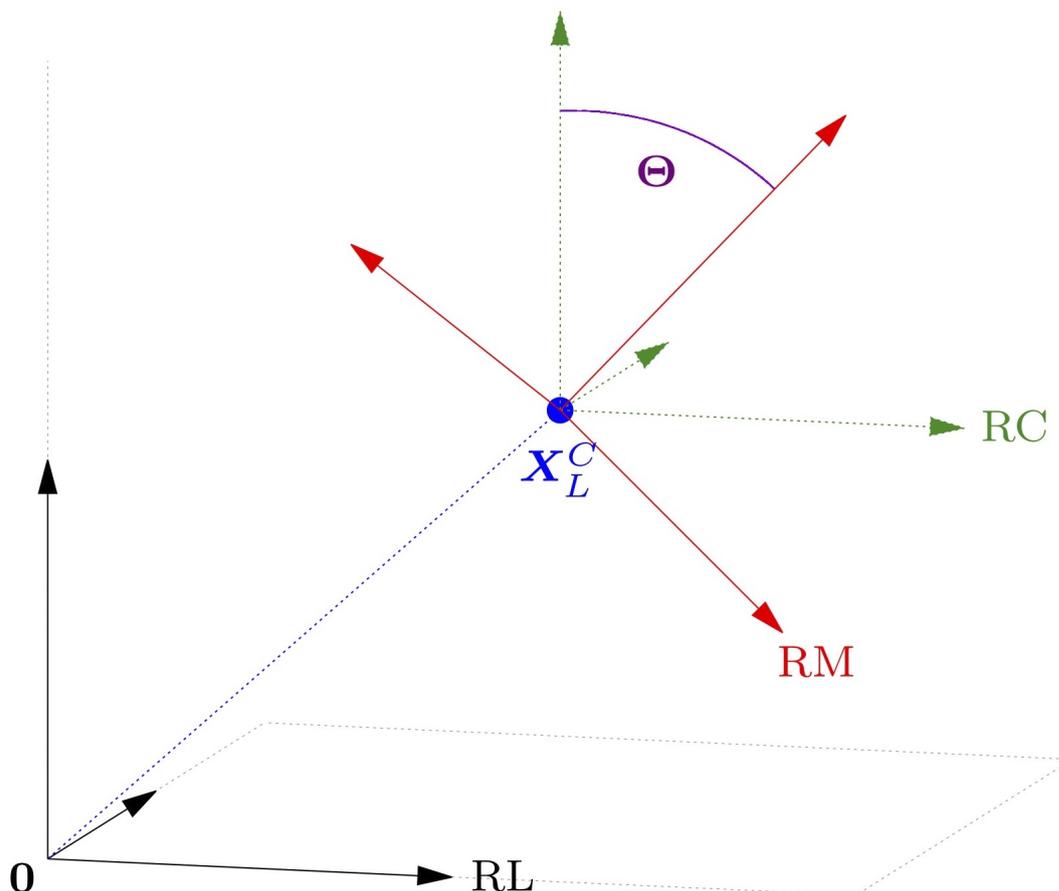


FIGURE B.1 – Illustration des trois référentiels employés pour exprimer la configuration nucléaire. Le référentiel du laboratoire est noté RL, le référentiel du centre de masse RC, et le référentiel moléculaire RM. La position du centre de masse est indiquée par un point bleu, l'angle d'Euler global est figuré en violet.

Le choix de définition pour l'opération de rotation que nous avons choisi combine une première rotation autour de l'axe Oz d'angle χ , une rotation autour de l'axe Oy d'angle θ , et une dernière rotation autour du nouvel axe Oz' d'angle ϕ . Les trois référentiels sont illustrés sur la figure B.1. Par souci de clarté, les repères intermédiaires entre le repère du centre de masse RC et le repère moléculaire ne sont pas représentés. Bien sûr, il reste encore à adopter un jeu de coordonnées internes (curvilignes) bien adaptées à décrire la déformation de la molécule dans le référentiel tournant. De manière générale, l'opérateur énergie cinétique complet pour un élément volumique Euclidien peut s'écrire[388, 389] :

$$\hat{T}^E = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \mathcal{J}(\boldsymbol{\kappa})^{-1} \frac{\partial}{\partial \kappa^i} \mathcal{J}(\boldsymbol{\kappa}) \mathcal{G}^{ij}(\boldsymbol{\kappa}) \frac{\partial}{\partial \kappa^j} \quad (\text{B.3})$$

$$d\mathcal{V}^E = \mathcal{J}(\boldsymbol{\kappa}) \prod_{i=1}^{3N} d\kappa^i$$

La deuxième ligne donne la définition de l'élément de volume, où $\mathcal{J}(\boldsymbol{\kappa}) = \det|\underline{\mathcal{J}}(\boldsymbol{\kappa})|$ est le jacobien de la transformation entre coordonnées cartésiennes primitives et coordonnées curvilignes κ^i et κ^j , avec $\mathcal{J}_{\lambda j}(\boldsymbol{\kappa}) = \frac{\partial X_L^\lambda}{\partial \kappa^j}$.

Le tenseur métrique contravariant $\mathcal{G}^{ij}(\boldsymbol{\kappa}) = \sum_{\lambda=1}^{3N} \frac{\partial \kappa^i}{\partial X_\lambda} \frac{\partial \kappa^j}{\partial X_\lambda}$ est l'objet central de cette formulation. Le système de coordonnées $(\mathbf{X}_L^C, \boldsymbol{\Theta}, \mathbf{d})$ avec $n = 3N - 6$ coordonnées internes de déformation \mathbf{d} permet de le factoriser en trois matrices :

$$\underline{\mathcal{G}}(\boldsymbol{\kappa}) = \begin{pmatrix} \mathbf{1}_{n \times n} & & \\ & \underline{\boldsymbol{\Omega}}(\boldsymbol{\Theta})^{T,-1} & \\ & & \mathbf{1}_{3 \times 3} \end{pmatrix} \cdot \underline{\mathcal{G}}(\mathbf{d}) \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{1}_{n \times n} & & \\ & \underline{\boldsymbol{\Omega}}(\boldsymbol{\Theta})^{-1} & \\ & & \mathbf{1}_{3 \times 3} \end{pmatrix} \quad (\text{B.4})$$

où $\underline{\boldsymbol{\Omega}}$ fait le lien entre vitesse de rotation et angles d'Euler :

$$\boldsymbol{\omega}^T = \underline{\boldsymbol{\Omega}} \cdot \dot{\boldsymbol{\Theta}}^T \quad (\text{B.5})$$

$$\underline{\boldsymbol{\Omega}}^T = \begin{pmatrix} s_\chi & -s_\theta c_\chi & 0 \\ c_\chi & s_\theta s_\chi & 0 \\ 0 & c_\theta & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.6})$$

Pour un calcul restreint à un moment angulaire total nul, l'opérateur énergie cinétique lié à la déformation peut alors s'écrire :

$$\hat{T}_{\text{def}}^E = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j=1}^n J(\mathbf{d})^{-1} \frac{\partial}{\partial d^i} J(\mathbf{d}) G^{ij}(\mathbf{d}) \frac{\partial}{\partial d^j} \quad (\text{B.7})$$

$$d\mathcal{V}_{\text{def}}^E = J(\mathbf{d}) \prod_{i=1}^n dd^i$$

Le jacobien de déformation peut s'exprimer à partir du tenseur covariant \mathbf{g} selon

$$J(\mathbf{d}) = \sqrt{\det|\underline{\mathbf{g}}(\mathbf{d})|} \quad (\text{B.8})$$

et on présente la structure de ce dernier ci-dessous :

$$\underline{\mathbf{g}}(\mathbf{d}) = \underline{\mathbf{G}}^{-1}(\mathbf{d}) = \begin{pmatrix} \underline{\mathbf{S}}_{n \times n} & \underline{\mathbf{C}}_{n \times 3}^T & \mathbf{0} \\ \underline{\mathbf{C}}_{3 \times n} & \underline{\mathbf{I}}_{3 \times 3} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \underline{\mathbf{M}}_{3 \times 3} \end{pmatrix} \quad (\text{B.9})$$

$\underline{\mathbf{S}}_{n \times n}$ est la partie du tenseur associée à la déformation

$$S_{ij}(\mathbf{d}) = \sum_{\lambda=1}^N \left(\sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial X_{RM}^{\lambda,\beta}}{\partial d^i} \frac{\partial X_{RM}^{\lambda,\beta}}{\partial d^j} \right) \quad (\text{B.10})$$

$$X_{RM}^{\lambda,\beta} = \begin{cases} x_{RM}^\lambda & \text{si } \beta = 1 \\ y_{RM}^\lambda & \text{si } \beta = 2 \\ z_{RM}^\lambda & \text{si } \beta = 3 \end{cases} \quad (\text{B.11})$$

tandis que l'expression de la composante de Coriolis est

$$C_{\alpha i}(\mathbf{d}) = \sum_{\lambda=1}^N \left(\sum_{\beta,\gamma=1}^3 \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} X_{RM}^{\lambda,\beta} \frac{\partial X_{RM}^{\lambda,\gamma}}{\partial d^i} \right) \quad (\text{B.12})$$

avec $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ symbole de Levi-Civita,

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = \begin{cases} 1 & \text{si } (\alpha\beta\gamma) = (123), (231), \text{ ou } (312) \\ -1 & \text{si } (\alpha\beta\gamma) = (321), (213), \text{ ou } (132) \\ 0 & \text{si } \alpha = \beta, \beta = \gamma, \text{ ou } \alpha = \gamma \end{cases} \quad (\text{B.13})$$

La matrice du tenseur d'inertie a pour expression

$$I_{\alpha\beta}(\mathbf{d}) = \sum_{\lambda=1}^N \left(\mathbf{X}_{RM}^\lambda \cdot \mathbf{X}_{RM}^\lambda \delta_{\alpha\beta} - X_{RM}^{\lambda,\alpha} X_{RM}^{\lambda,\beta} \right) \quad (\text{B.14})$$

tandis que la matrice $\underline{\mathbf{M}}_{3 \times 3}$ est diagonale avec pour valeur la masse totale

$$\underline{\mathbf{M}}_{3 \times 3} = \underline{\mathbf{1}}_{3 \times 3} \sum_{\lambda=1}^N m_\lambda \quad (\text{B.15})$$

Nous revenons au tenseur contravariant $\underline{\mathbf{G}}$, qui peut être obtenu par inversion de $\underline{\mathbf{g}}$:

$$\underline{\mathbf{G}}(\mathbf{d}) = \underline{\mathbf{g}}^{-1}(\mathbf{d}) = \begin{pmatrix} \underline{\Sigma}_{n \times n} & \underline{\Gamma}_{n \times 3}^T & \underline{\mathbf{0}} \\ \underline{\Gamma}_{3 \times n} & \underline{\mu}_{3 \times 3} & \underline{\mathbf{0}} \\ \underline{\mathbf{0}} & \underline{\mathbf{0}} & \underline{\mathbf{M}}_{3 \times 3}^{-1} \end{pmatrix} \quad (\text{B.16})$$

On identifie en $\underline{\Sigma}_{n \times n}$ l'opérateur de vibration affectant les coordonnées internes \mathbf{d} , $\underline{\Gamma}_{3 \times n}$ est l'opérateur de coriolis couplant vibration et rotation de la molécule (donc agissant sur les angles d'Euler et les coordonnées internes) et $\underline{\mu}_{3 \times 3}$ est un opérateur de rotation associé aux angles d'Euler.

La méthode de détermination de $\underline{\mathbf{G}}$ (soit directement, soit en passant par $\underline{\mathbf{g}}$) dépend des relations connues entre \mathbf{d} et \mathbf{X}_{RM}^λ : Si l'on connaît $\mathbf{d}(\mathbf{X}_{RM}^\lambda)$, alors il est possible de déterminer directement $\underline{\mathbf{G}}$ mais il sera exprimé en fonction de \mathbf{X}_{RM}^λ . Au contraire, en calculant $\underline{\mathbf{g}}$ à partir de $\mathbf{X}_{RM}^\lambda(\mathbf{d})$ et procédant à une inversion, on obtiendra l'expression de $\underline{\mathbf{G}}$ en fonction de \mathbf{d} .

Du fait que l'Hamiltonien est en pratique représenté dans une base, utiliser une autre jauge que la jauge Euclidienne pour l'élément de volume est souvent nécessaire, de manière à assurer son orthonormalité. En toute généralité, l'élément de volume s'écrit

$$d\mathcal{V}_{\text{def}}^g = \varrho(\mathbf{d}) \prod_{i=1}^n d[d^i] \quad (\text{B.17})$$

et l'opérateur énergie cinétique plus général devient

$$\begin{aligned}\hat{T}_{\text{def}}^{\varrho} &= \sqrt{\frac{J(\mathbf{d})}{\varrho(\mathbf{d})}} \hat{T}_{\text{def}}^E \sqrt{\frac{\varrho(\mathbf{d})}{J(\mathbf{d})}} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j=1}^n \left[G^{ij} \frac{\partial^2}{\partial d^i \partial d^j} + \left(\frac{\partial \ln(\varrho)}{\partial d^i} G^{ij} + \frac{\partial G^{ij}}{\partial d^i} \right) \frac{\partial}{\partial d^j} \right] + v(\mathbf{d})\end{aligned}\tag{B.18}$$

où les dépendances en \mathbf{d} de G et ϱ ont été omises par souci de lisibilité .

L'expression du terme purement extrapotential apparaissant dans ce cas est

$$\begin{aligned}v(\mathbf{d}) &= \frac{\hbar^2}{8} \sum_{i,j=1}^n G^{ij} \left[\frac{\partial_i \varrho}{\varrho} \frac{\partial_j \varrho}{\varrho} - \frac{\partial_i J}{J} \frac{\partial_j J}{J} \right] \\ &\quad + \frac{\hbar^2}{4} \sum_{i,j=1}^n \left(\partial_i G^{ij} \left[\frac{\partial_j \varrho}{\varrho} - \frac{\partial_j J}{J} \right] + G^{ij} \left[\frac{\partial_{ij}^2 \varrho}{\varrho} - \frac{\partial_{ij}^2 J}{J} \right] \right)\end{aligned}\tag{B.19}$$

$$\text{avec } \partial_i = \frac{\partial}{\partial d^i}, \quad \partial_{ij}^2 = \frac{\partial^2}{\partial d^i \partial d^j}$$

C'est là le point de départ pour un calcul en dimension réduite, où un certain nombre de coordonnées curvilignes ne seront pas traitées explicitement, si bien que les lignes et colonnes leur correspondant seront retirées du tenseur métrique.

Il existe deux façons de procéder :

1. Définir un ensemble de contraintes pour les coordonnées qui ne seront pas traitées explicitement dans la dynamique[390], que ce soit fixer leur valeur à une constante (contrainte rigide) ou les faire évoluer adiabatiquement en fonction des coordonnées actives (contrainte flexible). Les définitions mathématiques des contraintes permettent de construire un tenseur métrique covariant $\underline{\mathbf{g}}_{RD}$ en traitant le lien entre l'espace des coordonnées original vers celui des coordonnées contraintes comme un changement de coordonnées. Le tenseur covariant est ensuite inversé pour obtenir les composantes contravariantes.

2. Extraire un sous-ensemble de la matrice contravariante $\underline{\mathbf{G}}$ non-contrainte lié au coordonnées actives[85]. Cette approche peut paraître moins rigoureuse d'un point de vue mathématique. D'un point de vue physique en revanche il n'est pas immédiat que le modèle mathématiquement rigoureux, fixant rigidement la manière dont les coordonnées spectatrices évoluent, soit le plus fidèle à la réalité : En effet, une molécule n'est jamais strictement contrainte. L'extraction d'une sous-matrice de $\underline{\mathbf{G}}$ est moins coûteuse numériquement, et de plus elle donne en général des composantes oscillant moins avec les coordonnées actives. C'est un réel avantage qui facilite le traitement de la dynamique.

Diverses contraintes peuvent ainsi être incluses par le choix de coordonnées.

Annexe C

Algorithme de Crank-Nicolson

Cette section présente brièvement le principe de l'algorithme de Crank-Nicolson pour résoudre l'équation de Schrödinger à une dimension :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial t} &= \hat{H} \varphi(x, t) \\ \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

L'algorithme est basé sur la représentation de la fonction d'onde sur une grille spatiale d'espacement Δx , et la discrétisation de son évolution temporelle par une série de pas de temps Δt . On adopte les notations suivantes :

$$\begin{aligned} \varphi_j^n &= \varphi(x_j, t_n) \\ x_j &= x_0 + (j-1) \times \Delta x \quad j \in [1; N] \\ t_n &= t_0 + n \times \Delta t \quad n \in [0; T] \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

L'évaluation de l'opérateur énergie cinétique intervenant dans l'équation de Schrödinger repose sur un schéma aux différences finies :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \{\varphi_j^n\} \approx -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\varphi_{j+1}^n + \varphi_{j-1}^n - 2\varphi_j^n}{\Delta x^2} \right) \quad (\text{C.3})$$

Ainsi, l'équation de Schrödinger discrétisée en temps et en espace peut se mettre sous la forme d'une équation matricielle agissant sur le vecteur représentant la fonction d'onde $\varphi^n = (\varphi_1^n, \dots, \varphi_N^n)$,

$$\varphi^{n+1} \approx \underline{\mathbf{H}} \varphi^n \quad (\text{C.4})$$

avec une représentation matricielle tridiagonale de l'Hamiltonien :

$$\underline{\mathbf{H}} = \begin{pmatrix} \beta_1 & \alpha & 0 & 0 & \cdot \\ \alpha & \beta_2 & \alpha & 0 & \cdot \\ 0 & \alpha & \beta_3 & \alpha & \cdot \\ 0 & 0 & \alpha & \beta_4 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \beta_j = \frac{\hbar^2}{m\Delta x^2} + V(x_j) \\ \alpha = -\frac{\hbar^2}{m\Delta x^2} \end{cases} \quad (\text{C.5})$$

Dans la méthode de Crank-Nicolson, l'équation C.4 est remplacé par une forme inconditionnellement stable[335, 339] employant la matrice de Cayley[391] :

$$\begin{aligned} \varphi^{n+1} &\approx \underline{U} \varphi^n \\ \underline{U} &= \left(\frac{1 + i\hbar \underline{H} \Delta t}{2} \right)^{-1} \left(\frac{1 - i\hbar \underline{H} \Delta t}{2} \right) = \underline{D}_2^{-1} \underline{D}_1 = 2 \underline{D}_2^{-1} - 1 \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

où l'on fait usage de la combinaison d'un pas de temps explicite et d'un pas de temps implicite, si bien qu'il est nécessaire de procéder à l'inversion de la matrice tridiagonale :

$$\underline{D}_2 = \begin{pmatrix} \xi_1 & \gamma & 0 & 0 & \cdot \\ \gamma & \xi_2 & \gamma & 0 & \cdot \\ 0 & \gamma & \xi_3 & \gamma & \cdot \\ 0 & 0 & \gamma & \xi_4 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \gamma = -\frac{i\hbar \Delta t}{4m\Delta x^2} \\ \xi_j = \frac{i\hbar \Delta t}{2} \left(\frac{1}{m\Delta x^2} + V(x_j) \right) \end{cases} \quad (\text{C.7})$$

Sous cette forme, l'algorithme d'évolution emploie les conditions aux bords de Dirichlet aux extrémités de la grille, la fonction d'onde devant s'y annuler. De ce fait, des réflexions non-physiques du paquet d'onde auront lieu si celui-ci rencontre les bords de grille. Il est nécessaire de choisir les dimensions de cette dernière de manière à éviter ce phénomène pour le temps de propagation d'intérêt.

Le déroulement du calcul est le suivant :

1. Construire la matrice d'évolution de Cayley \underline{U} .
 - (a) Construire \underline{D}_2 à partir de γ et du vecteur ξ en fonction du potentiel extérieur.
 - (b) Inverser \underline{D}_2 et obtenir \underline{U} par décomposition LU.
2. Construire le vecteur φ^0 représentant le paquet d'onde initial.
3. Réaliser T itérations de calcul d'évolution de la fonction d'onde pour le pas de temps Δt par la multiplication matrice vecteur $\varphi^{n+1} \approx \underline{U} \varphi^n$.

En cours de propagation, il est possible de sauvegarder la représentation grille de la fonction d'onde à un pas de temps donné (ou à intervalles réguliers). Dans cette thèse, la méthode Crank-Nicolson est utilisée pour obtenir des résultats de référence numériquement exacts pour les comparer aux résultats TDQT. Outre la reconstruction de la fonction d'onde à un temps donné, on a procédé également au calcul de la probabilité de transmission au delà d'une position x_P ¹ à partir de la représentation sur grille de la fonction d'onde : Comme la probabilité de transmission au delà de x_P au temps t est donnée par,

$$P_T(t) = \int_{x_P}^{\infty} |\varphi(x, t)|^2 dx \quad (\text{C.8})$$

on peut évaluer l'intégrale sur la grille au moyen de la méthode des trapèzes. Soit J l'indice du points de grille $x_J = x_P$, on a :

$$P_t(t) = \left[\frac{|\varphi(x_1, t)|^2 + |\varphi(x_J, t)|^2}{2} + \sum_{j=2}^{J-1} |\varphi(x_j, t)|^2 \right] \Delta x \quad (\text{C.9})$$

Au vu de la grande résolution de la grille, cette méthode d'intégration très simple est suffisante pour que le résultat soit précis.

1. Le paquet d'onde est incident par la gauche.

Annexe D

Calcul de la TDPES à partir de la fonction d'onde

Le calcul de la TDPES est fait à partir des fonctions d'onde électroniques et nucléaires données par le calcul exact dans la base diabatique $\varphi^\delta(x, t)$.

Les formes EF et expansion diabatique pour la fonction d'onde totale du système nous donnent une relation entre les fonctions d'ondes diabatiques et EF. On a :

$$\Psi(x, q, t) = \varphi(x, t) \left(\sum_{\delta} C^\delta(x, t) \phi^\delta(q) \right) = \sum_{\delta} \varphi^\delta(x, t) \phi^\delta(q) \quad (\text{D.1})$$

D'où l'on tire l'expression des coefficients complexes en fonction des fonctions d'ondes nucléaires diabatiques et de la fonction d'onde nucléaire totale :

$$C^\delta(x, t) = \frac{\varphi^\delta(x, t)}{\varphi(x, t)} \quad (\text{D.2})$$

On note que la somme de leurs modules carrés donne l'unité. La densité nucléaire totale s'obtient directement comme la somme des densités nucléaires diabatiques, mais il faut également déterminer la phase de la fonction d'onde nucléaire marginale.

$$\varphi(x, t) = e^{iS(x,t)/\hbar} \sqrt{\sum_{\delta} |\varphi^\delta(x, t)|^2} \quad (\text{D.3})$$

Un lien entre la phase et le potentiel vecteur peut être exposé en remplaçant la fonction d'onde électronique EF $\phi(q, t; x)$ dans la définition de $A(x, t)$,

$$A(x, t) = \langle \phi(q, t; x) | -i\hbar \partial_x | \phi(q, t; x) \rangle_q \quad (\text{D.4})$$

par le rapport de la fonction d'onde totale $\Psi(q, x, t)$ et de la fonction d'onde nucléaire EF $\varphi(x, t)$ [92, 392] :

$$A(x, t) = \hbar \frac{\text{Im} \left\{ \langle \Psi(q, x, t) | \frac{\partial}{\partial x} \Psi(q, x, t) \rangle_q \right\}}{|\varphi(x, t)|^2} - \frac{\partial}{\partial x} S(x, t) \quad (\text{D.5})$$

Cette relation dépend du choix de jauge. En imposant $A(x, t) = 0$, la phase peut être déterminée à partir de la fonction d'onde totale issue du calcul exact.

$$S(x, t) = \int_{-\infty}^x \hbar \frac{\text{Im} \left\{ \langle \Psi(q, x', t) | \frac{\partial}{\partial x'} \Psi(q, x', t) \rangle_q \right\}}{|\varphi(x', t)|^2} dx' \quad (\text{D.6})$$

Nous sommes donc en mesure de calculer la phase, d'en déduire la fonction d'onde nucléaire totale et finalement les coefficients électroniques $C^\delta(x, t)$. Une fois ceux-ci connus, il est possible de calculer $\phi(q, t; x)$. Une fois la fonction d'onde électronique EF connue, on en déduit la TDPEs.

De manière générale, son expression dans la base diabatique est :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(x, t) &= \langle \phi(t; x) | \hat{H}_{el}(x) + \hat{U}_{en}[\phi, \varphi] - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \phi(t; x) \rangle_q \\ &= \sum_{\delta\delta'} \frac{[\varphi^\delta(x, t)]^* \varphi^{\delta'}(x, t)}{\varphi(x, t)} V_{\delta\delta'}(x) + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\delta} \left| \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{\varphi_\delta(x, t)}{\varphi(x, t)} \right\} \right|^2 - \frac{A^2(x, t)}{2m} \quad (\text{D.7}) \\ &\quad - i\hbar \sum_{\delta} \left[\frac{\varphi^\delta(x, t)}{\varphi(x, t)} \right]^* \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{\varphi^\delta(x, t)}{\varphi(x, t)} \right\} \end{aligned}$$

où $V_{\delta\delta'}(x)$ sont les énergies électroniques diabatiques. Le terme en $A(x, t)^2$ est nul dans notre choix de jauge. On rappelle que $\mathcal{E}(x, t)$ est une fonction réelle.

Annexe E

Liste des publications et communications

Publications

- L. Dupuy, D. Lauvergnat & Y. Scribano (2022). Smolyak representations with absorbing boundary conditions for reaction path Hamiltonian model of reactive scattering. *Chemical Physics Letters*, 787, 139241.
- L. Dupuy, F. Talotta, F. Agostini, D. Lauvergnat, B. Poirier & Y. Scribano (2022). Adiabatic and Nonadiabatic Dynamics with Interacting Quantum Trajectories. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 18, 11, 6447–6462
- L. Dupuy, G. Parlant, B. Poirier & Y. Scribano (2022). Direct and Accurate Calculation of Dwell Times and Time Delays Using Quantum Trajectories. *Physics Letters A*, 456, 128548

Communications

- L. Dupuy & Y. Scribano "Multidimensional tunneling from an hybrid quantum-classical trajectory approach" *MLQC4Dyn 2022*, Orsay, France, Septembre 2022.
- L. Dupuy & Y. Scribano "Contribution of quantum tunneling to chemical reactivity from a trajectory propagation" *RCTF 2022*, Bordeaux, France, Juin 2022.
- L. Dupuy, B. Poirier & Y. Scribano "Resonant tunneling in chemistry from quantum trajectory-based method" *QAMTS 2022*, Canmore, Canada, Mai 2022.
- L. Dupuy, F. Talotta, Y. Scribano, D. Lauvergnat & F. Agostini "Interacting trajectory ensemble in the framework of exact factorization" *Virtual International Seminar on Theoretical Advancements (VISTA)*, Mai 2022.
- L. Dupuy and Y. Scribano "Trajectory-based approach to quantum scattering processes" *PhyNuBE meeting*, Aussois, France, Décembre 2021.
- L. Dupuy and Y. Scribano "Hybrid quantum-classical trajectories method for multidimensional reactive scattering" *GDR THÉMS 2021 annual meeting*, Toulouse, France, Novembre 2021.

- L. Dupuy, Y. Scribano and D. Lauvergnat “Quantum mechanical calculations of cumulative reaction probabilities using an efficient Smolyak scheme” *GDR THéMS 2020 annual meeting*, Montpellier, France, Décembre 2020.
- L. Dupuy and Y. Scribano “Quantum cumulative reaction probability in deep tunneling regime from classical-like trajectory simulations” *JTMS 2020*, Toulouse, France, Novembre 2020.
- L. Dupuy and Y. Scribano “Quantum dynamics with trajectories : one-dimensional scattering problems” *Algorithms in Quantum Molecular Dynamics (AlgDynQua)*, Marseille, France, Septembre 2020.

Annexe F

Publications



Smolyak representations with absorbing boundary conditions for reaction path Hamiltonian model of reactive scattering

Lucien Dupuy^a, David Lauvergnat^b, Yohann Scribano^{a,*}

^a Laboratoire Univers et Particules de Montpellier, Université de Montpellier, UMR-CNRS 5299, 34095 Montpellier Cedex, France

^b Université Paris-Saclay, CNRS, Institut de Chimie Physique, UMR-CNRS 8000, 91405 Orsay, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Quantum chemical reactive scattering
Time independent method
Green's function operator with absorbing boundary conditions
Smolyak basis
Cumulative reaction probability

ABSTRACT

In this work, we present the efficient combination of Smolyak representations with time independent quantum mechanical approach using absorbing boundary conditions for the cumulative reaction probability calculations of a multidimensional reactive scattering problem. Our approach uses both kinds of Smolyak representations (finite basis and grid) which drastically reduces the size of the basis representation for the cumulative reaction operator. The cumulative reaction probability is thus obtained by solving the eigenvalue problem within the context of reaction path Hamiltonian using the compact Smolyak basis combined with an iterative Lanczos algorithm. Benchmark calculations are presented for reactive scattering models with a linear reaction coordinate and applied to a 25D model highlighting the efficiency of the present approach for multidimensional reactive processes.

1. Introduction

Cumulative Reaction Probability (CRP), here designed as $N(E)$, is the key ingredient for the description of elementary chemical reactive scattering and represents one of the major research field of theoretical chemistry and chemical physics [1]. In terms of the S matrix theory [2], the CRP is defined as the sum of all state-to-state reaction probabilities at a given energy by:

$$N(E) = \sum_{n_r} \sum_{n_p} |S_{n_r, n_p}(E)|^2 \quad (1)$$

The sum is running over all open reactants and products channels (respectively asymptotic states n_r and n_p).

The most rigorous way to compute CRP of Eq. (1), is to perform Time Independent Quantum Mechanical (TIQM) simulations for each collisional energy using the Close-Coupling method [3–5]. This formalism is very well suited at low collisional energy for which a small number of reactive and non-reactive channels are involved and leads to the determination of the full state-to-state scattering matrix elements $S_{n_r, n_p}(E)$. This approach was successfully applied to both abstraction and insertions chemical reactions [6–10].

Many years ago, Miller and co-workers, as well as Yamamoto,

have proposed a direct calculation of the thermal rate constant from the formalism of the flux correlation functions [11,12]. The main advantage of the Miller re-formulation is its efficiency for *directly* computing $N(E)$ (and also the thermal rate constant) which does not require the knowledge of individual S -matrix elements unlike the S -matrix Kohn technique [13]. Based on this efficient reformulation of the CRP, Seideman and Miller [14,15] have then introduced a Discrete Variable Representation (DVR) for both the Hamiltonian and the flux operator. By imposing absorbing boundary conditions (ABC) they were able to get a well-behaved representation of the outgoing wave Green's function operator (leading to the DVR-ABC method). Moreover, Manthe and Miller [16] have done an important progress in the reformulation of the CRP calculation by proposing to compute it as the trace of an operator, the reaction probability operator $\hat{P}(E)$:

$$\begin{aligned} N(E) &= \text{Tr}[\hat{P}(E)] = \sum_k p_k(E) \\ &= 4 \text{Tr}[\hat{\epsilon}_r \hat{G}(E) \hat{\epsilon}_p \hat{G}(E)^\dagger] \end{aligned} \quad (2)$$

with the natural reaction probabilities $p_k(E)$ [17,18] which all lie between 0 and 1. In the above equation, $\hat{\epsilon}_\alpha$ (with $\alpha \equiv \{r, p\}$) are absorbing potentials at the boundaries of the interaction region, respectively towards the reactant and product regions of the potential energy surface

* Corresponding author.

E-mail address: yohann.scribano@umontpellier.fr (Y. Scribano).

and $\hat{G}(E) = (E + i\hat{\epsilon} - \hat{H})^{-1}$ is the Green's function operator and \hat{H} the Hamiltonian operator. This approach was used by many other groups [19–22] for (3D) reactive processes but was not applied to more challenging problems (with large number of Degrees of Freedom, DOF) due to its intrinsic limitation. Indeed, as in any other eigenvalue problems (bound states calculations), performing simulations for systems with many degrees of freedom require the use of huge sets of basis functions. This is the famous *curse of dimensionality*, a well-know problem met in vibrational bound state computations.

In this work, we propose to extend the ability to use the Miller and co-workers's method (the *direct* calculation of the CRP) to multi-D scattering. To achieve this goal, we propose to use an efficient representation basis based on the concept of sparse grids and Smolyak representations introduced many years ago by Smolyak. [23] The Smolyak's schemes were more recently introduced by Avila and Carington [24–26] for vibrational spectroscopy of semi-rigid molecules and also proposed by Lauvergnat and Nauts [27–29] for molecular spectroscopy of systems with one DOF with large amplitude motion. More recently, it was extended to the eigenvalue calculation of confined diatomic molecule [30–33] and to van der Waals complexes. [34–36] The present work involves the use of a Smolyak scheme for the representation of the cumulative reaction probability operator $\hat{P}(E)$ in combination with an iterative Lanczos algorithm in order to determine its eigenvalues.

The outline of the paper is as follows. In Section 2, we first describe the theoretical and computational scheme used within this work as well as the multidimensional chemical reaction model used as a benchmark on which we applied it. Section 3 presents our results using the proposed numerical scheme and finally, Section 4 concludes and presents perspectives of this work.

2. Theory and computational method

2.1. Smolyak basis set representation

The concept of Smolyak scheme was introduced [23] many years ago and has seen renewed interest in recent years. In its translated English paper in 1963 [23], Smolyak proposed two equivalent schemes to circumvent the exponential scaling of the basis set or grid sizes when the number of 1D-basis sets or the number of degrees of freedom, n , increases. With respect to others basis set selection or pruning approaches [37], the Smolyak schemes enable to use a consistent way to push away the exponential scaling for both the basis set and the grid. In its second scheme, Smolyak has shown that a large direct-product can be substituted by a sum of small direct-products:

$$\mathbf{S}_{rep} = \sum_{L-n+1 \leq |\ell| \leq L} (-1)^{L-|\ell|} C_{n-1}^{L-|\ell|} \cdot \mathbf{S}_{\ell_1}^1 \otimes \mathbf{S}_{\ell_2}^2 \otimes \dots \otimes \mathbf{S}_{\ell_n}^n \quad \text{with} \quad |\ell| = \sum_{i=1}^n \ell_i \quad (3)$$

where $C_{n-1}^{L-|\ell|}$ are binomial coefficients. In this Eq. (3), one can select the small direct-products ($\mathbf{S}_{\ell_1}^1 \otimes \mathbf{S}_{\ell_2}^2 \otimes \dots \otimes \mathbf{S}_{\ell_n}^n$) kept in the sum satisfying the constraint on $|\ell|$ related to the definition of the Smolyak scheme:

$$L - n + 1 \leq |\ell| \leq L \quad (4)$$

where, L is a parameter which controls the number of Smolyak terms in the sum and therefore the basis set (N_b) and grid (N_q) sizes. In Eq. (3), the $\mathbf{S}_{\ell_i}^i$ can be a finite basis set ($\mathbf{B}_{\ell_i}^i$ with $nb_{\ell_i}^i$ basis functions) or finite quadrature grid points ($\mathbf{G}_{\ell_i}^i$ with $nq_{\ell_i}^i$ grid points and weights).

Formally, $nb_{\ell_i}^i$ and $nq_{\ell_i}^i$ can be defined by any increasing sequences in ℓ_i . In the present study, their expressions are given by:

$$nb_{\ell_i}^i = A_i + B_i \cdot \ell_i \quad \text{and} \quad nq_{\ell_i}^i = nb_{\ell_i}^i \quad (5)$$

Within this work, we keep the same value of the L parameter for both Smolyak's representations (for the grid representation and the finite basis representation). This choice was done regarding several benchmark calculations which have shown that no better convergence is obtained introducing two distinct parameter L_B and L_G as it was done previously in vibrational bound states calculations studies. [28,31] Then, any vector $|\mathbf{u}\rangle$ can be represented as a "weighted" sum of Smolyak contributions $|\mathbf{u}^{\ell_1, \ell_2, \dots, \ell_n}\rangle$ as:

$$|\mathbf{u}\rangle = \sum_{L-n+1 \leq |\ell| \leq L} (-1)^{L-|\ell|} C_{n-1}^{L-|\ell|} \cdot |\mathbf{u}^{\ell_1, \ell_2, \dots, \ell_n}\rangle \quad (6)$$

and each contribution is expanded on a small direct-product $\mathbf{S}_{\ell_1}^1 \otimes \mathbf{S}_{\ell_2}^2 \otimes \dots \otimes \mathbf{S}_{\ell_n}^n$ parametrized by the ℓ_i of either restricted basis sets or restricted grids. In terms of basis functions, the contribution sizes, are $\prod_{i=1}^n nb_{\ell_i}^i$ and, they can be different from one another. Furthermore, since a multidimensional basis function can present in several Smolyak contributions, we need a mapping table between this basis function in a Smolyak contribution and the one in $|\mathbf{u}\rangle$. Therefore, the size of $|\mathbf{u}\rangle$ is smaller than than the sum of the $\prod_{i=1}^n nb_{\ell_i}^i$. This representation, as a sum of Smolyak contributions $|\mathbf{u}^{\ell_1, \ell_2, \dots, \ell_n}\rangle$ of any vector is fundamental so that the action of an operator can be split on the different Smolyak contributions.

2.2. Time-independent quantum mechanical method

In the present work, we compute the cumulative reaction probability as defined by Seideman and Miller [14]:

$$N(E) = \text{Tr}[\hat{\Gamma}_r \cdot \hat{G}(E) \hat{\Gamma}_p \cdot \hat{G}^\dagger(E)] \quad (7)$$

with

$$\hat{G}(E) = (E - \hat{H} + i\hat{\epsilon})^{-1} \quad \text{and} \quad \hat{\epsilon} = \frac{1}{2}(\hat{\Gamma}_r + \hat{\Gamma}_p) \quad (8)$$

and where $\hat{\Gamma}_\alpha = 2\hat{\epsilon}_\alpha$ for $\alpha \equiv \{r, p\}$ (reactant and product). In the case of systems with many degrees of freedom, it was well established that the trace of the cumulative reaction operator as defined by Eq. (2) can be computed without explicitly computing (and storing) the full matrix representation of cumulative reaction probability operator. Indeed, we only need to evaluate the action of the operator $\hat{P}(E)$ on a vector and its eigenvalues will thus be easily computed by an iterative eigenvalue solver. The iterative method used in this work is the one implemented in the ARPACK library [38] and based on the Implicitly Restarted Lanczos algorithm (IRL). As a Krylov space method, it estimates a set of extremal eigenvalues by computing successive applications of $\hat{P}(E)$ to a randomized starting vector. Given that the basis set is well suited for its representation, a low number of Lanczos iterations in comparison to the initial size of the working basis is enough to get an accurate estimate of $N(E)$. The number of required iterations scales with the number of non negligible eigenvalues which needs to be accounted for.

The main task of the iterative Lanczos scheme to compute the CRP is thus linked to our ability on applying; at a given total energy E ; the Green's function $\hat{G}(E)$ on a given vector expanded in the working basis set. Since we have an efficient compact Smolyak finite basis representation, we can build and store the full matrix representation of any operator involved in the definition of the cumulative reaction operator. This allows us to easily evaluate the action of this former operator by simple matrix-vector products. Each action of the cumulative reaction probability operator on a vector requires two operations of the Green's function operator onto a vector (acting sequentially all various matrices). The action of the Green's function operator (using its matrix representation) onto a vector requires that we solve the set of linear equations:

$$\mathbf{G}^{-1}(E)\mathbf{w} = \mathbf{u} \quad (9)$$

where $\mathbf{G}^{-1}(E) = (E + i\epsilon - \mathbf{H})$ and the vector \mathbf{u} is known. We solved the linear equation system using a LU decomposition [39] of the inverted Green's function matrix appearing in Eq. (9). This decomposition is done only once for a given energy E . The action of the Green's function (leading to the vector \mathbf{w}) being subsequently obtained by backward substitution.

2.3. Multidimensional chemical reaction models

To highlight the efficiency of our methodology, we apply it to a multidimensional model of a chemical reaction with many degrees of freedom. We consider the nD dimensional bottleneck Hamiltonian model defined as:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + V_0(x) + \sum_{i=2}^n \frac{\hat{p}_{y_i}^2}{2m} + V_c(x, \mathbf{y}) \quad (10)$$

where $V_0(x)$ is the one-dimensional potential defined along the rectilinear reaction coordinate x and $V_c(x, \mathbf{y})$ represents the multidimensional potential describing the coupling between the x coordinate and all the other bath coordinates y_i (that we can represent by \mathbf{y} in a vectorial notation). Potentials used within this work are defined as:

$$V_0(x) = V_0 \operatorname{sech}^2(\alpha x) \quad \text{and} \quad V_c(x, \mathbf{y}) = m \sum_{i=2}^n \frac{\omega_0^2}{2} [1 + b \operatorname{sech}^2(\alpha x)] y_i^2 \quad (11)$$

where along the x coordinate the potential shape is that of an Eckart barrier, while along the other y_i coordinates the potential is shaped as an harmonic oscillator. Parameters involved in the potential function (m is the mass of the particle) are chosen as $m = 1060$ a.u., $\alpha = 1$ a.u., $V_0 = \omega_0 = 0.425$ eV. An illustration of the potential is reported on Fig. 1, where contour lines of a 2D potential (defined by a reaction coordinate x coupled with a single harmonic mode y) are plotted.

2.4. Computational details

The calculation of the CRP is performed within the approximation that the Green's function representation is done with optical potentials located in the two asymptotic regions, the left (reactants) and the right (products). Considering the Implicitly Restarted Lanczos parameters, the number of requested eigenvalues was taken equal to the number of eigenreaction probabilities n_{oc} at a given energy, and the length of the

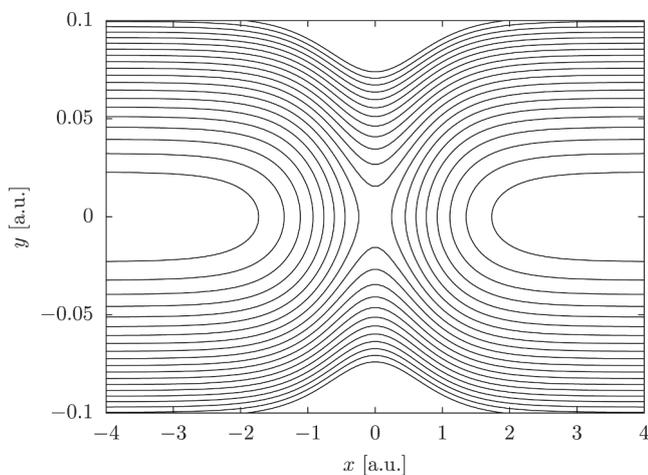


Fig. 1. Contour lines illustrating the coupled bottleneck potential. The reaction coordinate is labelled by x and y is one of the equivalent coupled harmonic degrees of freedom.

Arnoldi factorization was set to $2n_{oc}$ as suggested in ARPACK documentation. The number of restarts needed to achieve convergence is between 2 and 16 depending on the system and energy considered.

In this work, we have used an optical potential proposed by González-Lezana et al. [40] and derived from a semi-classical approximation [41] given by:

$$\epsilon_{r,p}(x) = \epsilon_0 \left(\frac{4}{(\kappa_{r,p}(x) + c)^2} + \frac{4}{(\kappa_{r,p}(x) - c)^2} - \frac{8}{c^2} \right) \quad (12)$$

with

$$\kappa_p(x) = \begin{cases} \frac{x - x_p}{W_p}, & x > x_p \\ 0, & x < x_p \end{cases} \quad (13)$$

$$\kappa_r(x) = \begin{cases} -\frac{x - x_r}{W_r}, & x < x_r \\ 0, & x > x_r \end{cases} \quad (14)$$

and where $c = 2.62206$ as proposed in Ref. [40].

In Eq. (14), x designs the coordinate along which the optical potential is introduced and $x_{r,p}$ are the onset positions respectively in the reactants and products asymptotes of the absorbing regions ($x_p > 0 > x_r$). The width of this optical potential form is given by $c \times W_{r,p}$. We chose aforementioned parameters to ensure Green's function representation will be accurate down to a minimum collision energy $E_{min} = 0.0105$ a.u., which is associated to a value of $N(E_{min}) = 1.7028 \times 10^{-3}$ in the one-dimensional scattering through the Eckart barrier $V_0(x)$. This criterion sets $\epsilon_0 = E_{min}$ and $W_{p,r} = 1.33$ a.u.. Onset positions are $x_{p,r} = \pm 4$ a.u. so that the absorbing bands are far enough from the interaction region.

In the following chemical reaction model, we use the Smolyak representation presented in Section 2.1 for all coordinates. The Krylov space associated to the probability reaction operator is built in the finite basis Smolyak representation, using specific basis for each kind of coordinates. For the reactive coordinate x we use particule-in-a-box (PIB) basis functions $\psi_j(x) = \sqrt{2/a} \sin(j\pi(x/a + 1/2))$ where $a = x_p - x_r + (W_p + W_r) \cdot c$ is the width of the box so that the range of x is $[-a/2, a/2]$. For all the others remaining coordinates, we use harmonic oscillator (HO) basis functions with a coordinate rescaling parameter $\beta = \sqrt{m\omega_0}$ suited for the potential. In the following calculations, the same constraint parameter L is used for both grid and finite basis representation. For both basis set types, we use quadrature grid points adapted to the basis: a set of equally space grid points for the PIB basis set and gauss Hermite grid points for the HO basis set.

3. Results and discussion

3.1. Multidimensional uncoupled model: comparison to analytical results

In order to benchmark our approach, we start with a un-coupled multidimensional model which can be solved exactly. In the uncoupled case ($b = 0$) an analytical result is obtainable by microcanonical convolution of the one-dimensional CRP through the Eckart Barrier, for which an analytical formula is known [42,14].

$$N_{nD}(E) = \sum_v N_{1D}(E - E_v) \quad \text{with} \quad E_v = \sum_{i=2}^n \hbar \omega_0 \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \quad (15)$$

where E is the total energy. The sum in Eq. (15) carries on all energetically allowed channels ($E_v < E$). The Smolyak parameters of the sequences seen in Eq. (5) are such as ($A_x = 50, B_x = 50$) for the x reaction coordinate and ($A_i = 1, B_i = 1$) for all other coordinates (for $i = 2, \dots, n$). For the $(1+2)D$ system model ($n = 3$), both the complete sum and the channel bundles associated to the same total vibrational number $|v| =$

$\sum_{i=2}^n v_i$ are represented in Fig. 2. Additionally, two calculations using different parameters L are drawn. The calculation with $L = 1$ (red circles) is accurate in the energy range between 1.5 and $3.5\hbar\omega_0$. It does not account for the contribution of additional opened channels at higher energies, as this Smolyak scheme contains eigenfunctions of harmonic oscillators up to $|v| = 1$, which are sufficient to represent scattering states from the 2 first bundles only. Oscillations seen above $E = 4\hbar\omega_0$ are due to a lack of basis functions along the reaction coordinate x associated to higher momentum. Of course, Smolyak parameters $A_x = 50$ and $B_x = 50$ could (and should) be decreased to match the energy domain of accuracy for the y modes Smolyak parameters (A_i, B_i) in order to minimize computational cost. Still, it is illustrative to see the effects of insufficient basis sizes for reaction and bath coordinates separately.

Increasing L to 2 increases both the maximum $|v|$ for which harmonic eigenfunctions are included in the Smolyak sum and the highest collisional energy along x accurately resolved. 3 more channels associated to $|v| = 2$ are accounted for (red dots), in agreement with the analytical result. In Table 1 are reported the number of converged eigenvalues p_k requested from the Lanczos algorithm for different values of E . Each eigenvalue is associated to a different energetically allowed channel from Eq. (15) and satisfies $0 \leq p_k \leq 1$. The lowest eigenvalues computed in each case are given in Table 1 along with $N(E)$. Both cumulative reaction probability $N(E)$ and individual eigenreaction probabilities p_k are well converged.

3.2. Multidimensional coupled model

To benchmark our approach, for multidimensional coupled system, we first consider a coupled 3-dimensional system model with a coupling parameter $b = 0.1$. Now, the 1-D basis functions associated to y_i coordinates are no longer partial eigenfunctions of $V_c(x, y)$. Hence, a larger constraint parameter L will be needed to construct an accurate representation of scattering states and obtain converged CRP values. Smolyak parameters are identical to the ones in the previous section, with decreased reaction coordinate parameters ($A_x = 40, B_x = 40$). On Fig. 3 a comparison of $N(E)$ obtained with Smolyak constraint parameters from 1 to 3 and an ABC-DVR calculation with energy cutoff is drawn.

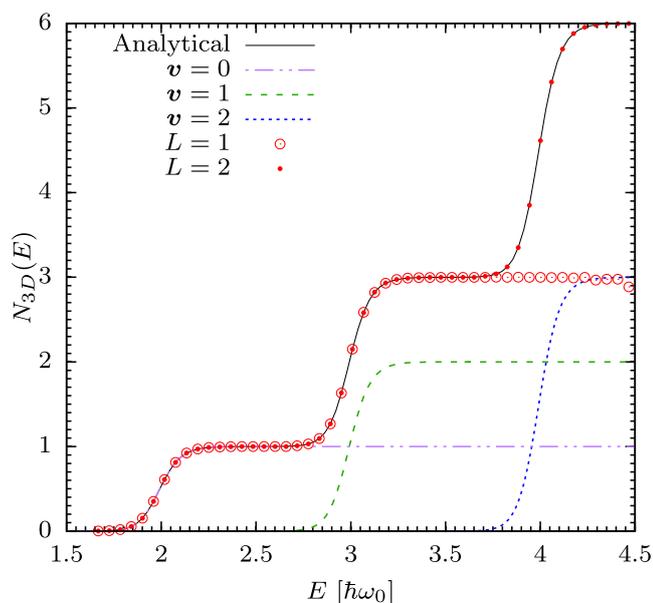


Fig. 2. Cumulative reaction probability for the 3D uncoupled bottleneck. In black continuous curve is the analytical result, in dashed curves are the analytical contributions from each bundle of channels associated to a total vibrational number. In red circles is the numerical result obtained for $L = 1$, in red dots for $L = 2$. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 1

Cumulative reaction probabilities computed for the 3D uncoupled bottleneck potential model with Smolyak constraint parameter $L = 2$ compared with the analytical result obtained by microcanonical convolution (see the text). For each energy is also reported the number of eigenreaction probabilities n_{oc} as well as its smallest value p_k^{\min} .

Energy ($\hbar\omega_0$)	n_{oc}	p_k^{\min}	CRP (3D)	
			This work	Analytical
1.667	1	1.50280×10^{-3}	1.50280×10^{-3}	1.51411×10^{-3}
2.163	1	9.51417×10^{-1}	9.51417×10^{-1}	9.51155×10^{-1}
2.863	3	8.06611×10^{-2}	1.16132	1.16245
3.1545	3	9.44637×10^{-1}	2.88927	2.88849
3.738	6	6.98826×10^{-3}	3.02095	3.02103
4.117	6	8.98919×10^{-1}	5.69676	5.70027

In the range considered, that is up to $|v| = 2$, an excellent agreement is observed between the results for $L = 3$ and the calculations using direct product DVR. By decreasing L , scattering states associated to higher vibrational excitations $|v| = L$ cannot be accurately represented with the remaining Smolyak terms as they lack excited HO basis functions. The corresponding eigenreaction probabilities are very similar to those of the uncoupled potential model, as one would expect. In this simple case, choosing $L = |v_{max}| + 1$ is enough to maintain accuracy.

Secondly, we applied our numerical scheme for the CRP calculation of a 25D system model. The same convergence with respect to L was observed in those calculations keeping other Smolyak parameters unchanged. The CRP of this 25-dimensional coupled bottleneck system model obtained with $L = 2$ is drawn in Fig. 4. In this figure, we have also reported two approximated results obtained from reduced dimensional calculations using adiabatic and energy shifting models as proposed by Bowman. [43] The adiabatic model shows a global better agreement with our exact results than the energy shifting model. Our full dimensional calculation highlights the ability of our procedure to investigate high dimensional scattering processes. In Table 2 are reported the sizes of the Smolyak basis and grid for multidimensional bottleneck system models considered (from 3D to 25D), with $L = 2$, and the corresponding direct product grid size is also given as a comparison. Smolyak grid size benefits from a substantially better scaling law with the system's size.

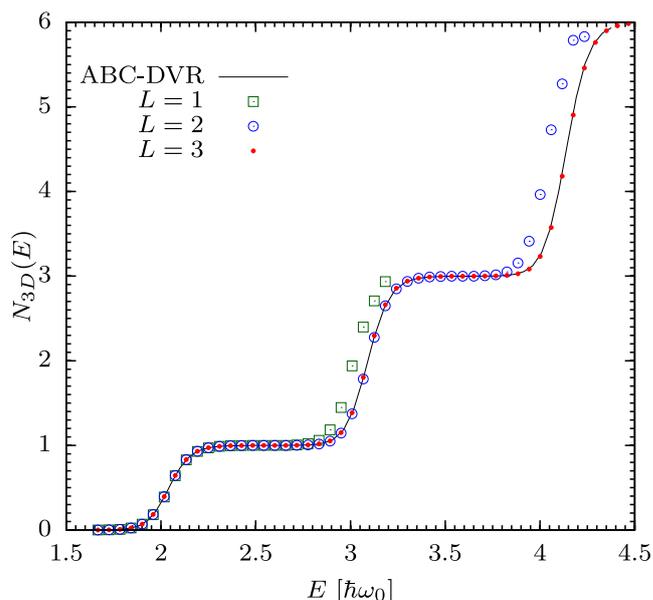


Fig. 3. Cumulative reaction probability for the coupled ($b = 0.1$) 3-dimensional bottleneck potential. In black curve is the DVR calculation, Smolyak scheme numerical results are drawn for $L = 1, 2, 3$ with squares, circles and dots respectively.

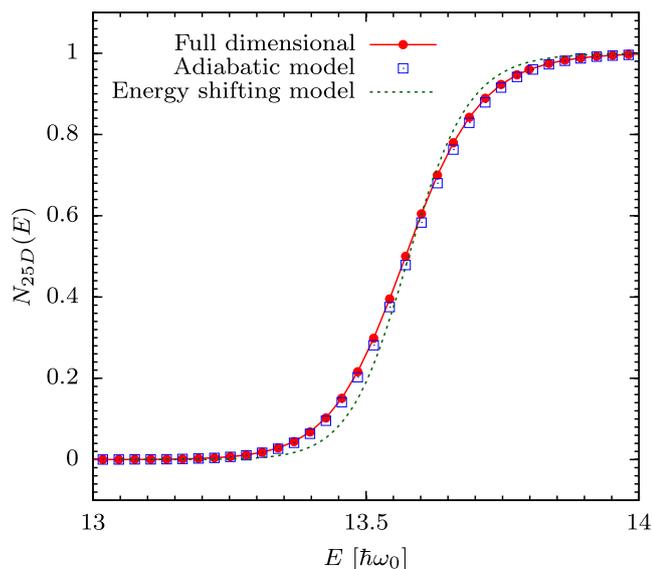


Fig. 4. Full dimensional cumulative reaction probability for the coupled ($b = 0.1$) 25-dimensional bottleneck potential using $L = 2$ and reduced dimensional calculations (adiabatic and energy shifting models [43]).

Table 2

Scaling of the Smolyak scheme basis sizes with increasing dimension for the coupled bottleneck calculations with Smolyak constraint parameter $L = 2$, and other parameters as in Section 3.2. Direct Product grid size is computed as $(A_x + B_x \times L) \times \prod_{i=2}^n (A_i + B_i \times L)$. See discussion.

Dimension	Smolyak Basis	Smolyak Grid	Direct Product grid
3D	400	1120	1080
6D	1120	3640	29,160
9D	2200	7600	787,320
12D	3640	13,000	21,257,640
15D	5440	19,840	573,956,280
25D	14,040	53,040	3.389×10^{13}

Ending up 10^2 times smaller than the direct product grid for the 9D system, its use allows a valuable reduction in numerical requirements. This efficiency gap between a direct product grid and an adapted Smolyak scheme continues to widen for bigger systems. The ratio is of the order of 10^8 for 25 DOF, making the computation unfeasible using the direct product grid. The Smolyak basis compactness makes it the most advantageous to carry the final steps of linear algebra described in Section 2.2.

On Fig. 5 we report the size of the Smolyak finite basis representation used to compute the eigenvalues of the reaction probability operator. We show that the size grows reasonably with the dimensionality of the system model. Even for 25 DOF, the size of the basis (14 040 basis functions) is very far from the size that could reach a direct product basis. We also observe on this figure that advantage of the Smolyak basis is even more confirmed if we increase the value of the Smolyak parameter L since the Smolyak basis do not increase dramatically increasing L by unit.

4. Conclusions

In this paper, we have applied an efficient Smolyak scheme in a multidimensional chemical reactive scattering model (bottleneck potential). Our 25D simulations have highlighted that strong convergence of the CRP calculations can be reached using moderate number of Smolyak basis functions. The high reduction of the basis size allow us to use the full matrix representation of all operators used to define the probability reaction operator $\hat{P}(E)$. Within this work, we ensure a

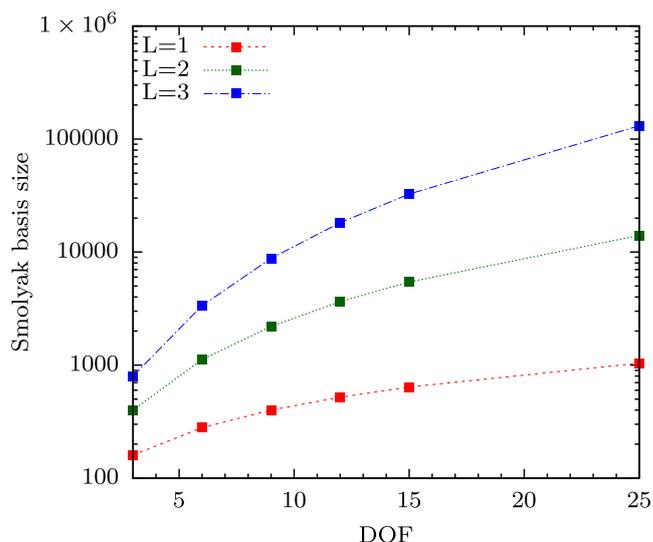


Fig. 5. Smolyak FBR basis size as a function number of degrees of freedom (DOF) and for different values of L . Values of other Smolyak parameters correspond to the coupled ($b = 0.1$) bottleneck case.

converged CRP calculations using of a basis truncation criteria, the Smolyak parameter L .

The efficient contracted Smolyak representation with absorbing boundary condition (SR-ABC method) used in this work will allow us to investigate high dimensional chemical reactions for which most of the previous theoretical studies are based on the use of small reduced dimensional models. The feasibility of our method to increase the number of active coordinates in any reduced dimensional scheme should be as important than to increase the accuracy of the electronic structure calculation as reported by Farahani et al. in their study of a S_N2 mechanism. [44]

The present results are very encouraging and the new computational scheme will be used to investigate much more complex reactive systems such as complex abstraction chemical reactions characterised by the formation of a long-lived intermediate complex. Indeed, this approach should be much relevant for more complex chemical reactions such as insertion reactions for which calculations are notoriously more difficult. Further extensions of the present work could be investigated for a more realistic representation of the chemical reactivity. It is for example possible to relax the actual rectilinear model using a curvilinear Reaction Path Hamiltonian (RPH) formulation. We can indeed use an exact numerical derivation of the Kinetic Energy Operator for the RPH using the most adapted set of curvilinear coordinates as provided by the numerical code TNUM. [45] function application on a given Lanczos vector. Indeed, the LU matrix decomposition scales in CPU time as N^3 and requires storage of at least the $N \times N$ Hamiltonian matrix, will be a limiting factor for very high dimensional problems. The use of efficient preconditioner [46] in the Green's function calculation is also a possibility to increase again the efficiency of our numerical scheme of CRP's calculation. Such development is actually investigated in our laboratories. Moreover the present methodology based on the Green's function calculation with absorbing boundary conditions can be used for other processes than bimolecular reactions, as for example photodissociation processes (or radiative association, the inverse process), which can be investigated in a very similar way to what has been presented in this article.

CRediT authorship contribution statement

Lucien Dupuy: Methodology, Investigation, Software, Visualization, Writing – review & editing. **David Lauvergnat:** Conceptualization, Methodology, Software, Writing – review & editing. **Yohann Scribano:**

Conceptualization, Methodology, Software, Resources, Writing – review & editing, Project administration, Funding acquisition, Supervision.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This work has been supported by the Agence Nationale de la Recherche (ANR-HYTRAJ), Contract No. ANR-19-CE30-0039-01. Y.S. and L.D. thank support from the High Performance Computing Platform MESO@LR at the University of Montpellier.

References

- [1] R.D. Levine, *Molecular Reaction Dynamics*, Cambridge University Press, UK, 2009.
- [2] D.J. Tannor, *Introduction to Quantum Mechanics: A Time-Dependent Perspective*, University Science Books, Sausalito, 2007.
- [3] D.G. Truhlar, A. Kuppermann, *Quantum Mechanics of the H + H₂ Reaction: Exact Scattering Probabilities for Collinear Collisions*, *J. Chem. Phys.* 52 (7) (1970) 3841.
- [4] J.-M. Launay, M. Le Dourneuf, *Hyperspherical close-coupling calculation of integral cross sections for the reaction H + H₂ → H₂ + H*, *Chem. Phys. Lett.* 163 (2-3) (1989) 178.
- [5] G.C. Schatz, A. Kuppermann, *Quantum mechanical reactive scattering for three-dimensional atom plus diatom systems. II. Accurate cross sections for H + H₂*, *J. Chem. Phys.* 65 (11) (1976) 4668.
- [6] P. Honvault, J.-M. Launay, in: A. Lagana, G. Lendvay (Eds.), *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 2004, p. 187.
- [7] L. Bañares, F.J. Aoiz, P. Honvault, J.M. Launay, *Dynamics of the S(1D) + H₂ Insertion Reaction: A Combined Quantum Mechanical and Quasiclassical Trajectory Study*, *J. Phys. Chem. A* 108 (9) (2004) 1616.
- [8] F. Lique, P. Honvault, A. Faure, *Ortho-para-H₂ conversion by hydrogen exchange: Comparison of theory and experiment*, *J. Chem. Phys.* 137 (15) (2012) 154303.
- [9] P. Honvault, Y. Scribano, *State-to-State Quantum Mechanical Calculations of Rate Coefficients for the D⁺ + H₂ → HD + H⁺ reaction at Low Temperature*, *J. Phys. Chem. A* 117 (39) (2013) 9778.
- [10] T. González-Lezana, Y. Scribano, P. Honvault, *The D⁺ + H₂ Reaction: Differential and Integral Cross Sections at Low Energy and Rate Constants at Low Temperature*, *J. Phys. Chem. A* 118 (33) (2014) 6416.
- [11] T. Yamamoto, *Quantum Statistical Mechanical Theory of the Rate of Exchange Chemical Reactions in the Gas Phase*, *J. Chem. Phys.* 33 (1) (1960) 281.
- [12] W.H. Miller, *Quantum mechanical transition state theory and a new semiclassical model for reaction rate constants*, *J. Chem. Phys.* 61 (5) (1974) 1823.
- [13] D.T. Colbert, W.H. Miller, *A novel discrete variable representation for quantum mechanical reactive scattering via the S-matrix Kohn method*, *J. Chem. Phys.* 96 (3) (1992) 1982.
- [14] T. Seideman, W.H. Miller, *Calculation of the cumulative reaction probability via a discrete variable representation with absorbing boundary conditions*, *J. Chem. Phys.* 96 (6) (1992) 4412.
- [15] T. Seideman, W.H. Miller, *Quantum mechanical reaction probabilities via a discrete variable representation-absorbing boundary condition Green's function*, *J. Chem. Phys.* 97 (4) (1992) 2499.
- [16] U. Manthe, W.H. Miller, *The cumulative reaction probability as eigenvalue problem*, *J. Chem. Phys.* 99 (5) (1993) 3411.
- [17] U. Manthe, R. Ellerbrock, *S-matrix decomposition, natural reaction channels, and the quantum transition state approach to reactive scattering*, *J. Chem. Phys.* 144 (20) (2016) 204119.
- [18] R. Ellerbrock, U. Manthe, *Natural reaction channels in H + CHD₃ → H₂ + CD₃*, *Faraday Discuss.* 212 (2018) 217.
- [19] C. Leforestier, W.H. Miller, *Quantum mechanical calculation of the rate constant for the reaction H + O₂ → OH + O*, *J. Chem. Phys.* 100 (1) (1994) 733.
- [20] A. Viel, C. Leforestier, W.H. Miller, *Quantum mechanical calculation of the rate constant for the reaction H + O₂ → OH + O*, *J. Chem. Phys.* 108 (9) (1998) 3489.
- [21] B. Poirier, *Quantum reactive scattering for three-body systems via optimized preconditioning, as applied to the O + HCl reaction*, *J. Chem. Phys.* 108 (13) (1998) 5216.
- [22] F. Woittequand, M. Monnerville, S. Briquez, *Iterative time independent calculation of the cumulative reaction probability within a basis adapted preconditioner*, *Chem. Phys. Lett.* 417 (4) (2006) 492.
- [23] A. Smolyak, *Quadrature and interpolation formulas for tensor products of certain classes of functions*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 4 (1963) 240.
- [24] G. Avila, T. Carrington, *Nonproduct quadrature grids for solving the vibrational Schrödinger equation*, *J. Chem. Phys.* 131 (17) (2009) 174103.
- [25] G. Avila, T. Carrington, *Using nonproduct quadrature grids to solve the vibrational Schrödinger equation in 12D*, *J. Chem. Phys.* 134 (5) (2011) 054126.
- [26] G. Avila, T. Carrington, *Using a pruned basis, a non-product quadrature grid, and the exact Watson normal-coordinate kinetic energy operator to solve the vibrational Schrödinger equation for C₂H₄*, *J. Chem. Phys.* 135 (6) (2011) 064101.
- [27] D. Lauvergnat, A. Nauts, *Torsional energy levels of nitric acid in reduced and full dimensionality with ElVibRot and Tnum*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 8405.
- [28] D. Lauvergnat, A. Nauts, *Quantum dynamics with sparse grids: a combination of Smolyak scheme and cubature, Application to methanol in full dimensionality*, *Spectrochim. Acta. Part A* 119 (2014) 18.
- [29] A. Nauts, D. Lauvergnat, *Numerical on-the-fly implementation of the action of the kinetic energy operator on a vibrational wave function: application to methanol*, *Mol. Phys.* 116 (23-24) (2018) 3701.
- [30] P.M. Felker, D. Lauvergnat, Y. Scribano, D.M. Benoit, Z. Bačić, *Intramolecular stretching vibrational states and frequency shifts of (H₂)₂ confined inside the large cage of clathrate hydrate from an eight-dimensional quantum treatment using small basis sets*, *J. Chem. Phys.* 151 (12) (2019) 124311.
- [31] D. Lauvergnat, P. Felker, Y. Scribano, D.M. Benoit, Z. Bačić, *H₂, HD, and D₂ in the small cage of structure II clathrate hydrate: Vibrational frequency shifts from fully coupled quantum six-dimensional calculations of the vibration-translation-rotation eigenstates*, *J. Chem. Phys.* 150 (15) (2019) 154303.
- [32] D.M. Benoit, D. Lauvergnat, Y. Scribano, *Does cage quantum delocalisation influence the translation-rotational bound states of molecular hydrogen in clathrate hydrate?* *Faraday Discuss.* 212 (2018) 533.
- [33] A. Powers, Y. Scribano, D. Lauvergnat, E. Mebe, D.M. Benoit, Z. Bačić, *The effect of the condensed-phase environment on the vibrational frequency shift of a hydrogen molecule inside clathrate hydrates*, *J. Chem. Phys.* 148 (14) (2018) 144304.
- [34] G. Avila, E. Mátyus, *Toward breaking the curse of dimensionality in (ro)vibrational computations of molecular systems with multiple large-amplitude motions*, *J. Chem. Phys.* 150 (17) (2019) 174107.
- [35] G. Avila, E. Mátyus, *Full-dimensional (12D) variational vibrational states of CH₄F⁺: Interplay of anharmonicity and tunneling*, *J. Chem. Phys.* 151 (15) (2019) 154301.
- [36] G. Avila, D. Papp, G. Czako, E. Mátyus, *Exact quantum dynamics background of dispersion interactions: case study for CH₄Ar in full (12) dimensions*, *PCCP* 22 (5) (2020) 2792.
- [37] R. Dawes, T. Carrington, *How to choose one-dimensional basis functions so that a very efficient multidimensional basis may be extracted from a direct product of the one-dimensional functions: energy levels of coupled systems with as many as 16 coordinates*, *J. Chem. Phys.* 122 (13) (2005) 134101.
- [38] R.B. Lehoucq, D.C. Sorensen, C. Yang, *ARPACK Users' Guide*, Society for Industrial and Applied Mathematics, 1998.
- [39] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, *Numerical Recipes in FORTRAN; The Art of Scientific Computing*, second ed., Cambridge University Press, USA, 1993.
- [40] T. Gonzalez-Lezana, E.J. Rackham, D.E. Manolopoulos, *Quantum reactive scattering with a transmission-free absorbing potential*, *J. Chem. Phys.* 120 (5) (2004) 2247.
- [41] D.E. Manolopoulos, *Derivation and reflection properties of a transmission-free absorbing potential*, *J. Chem. Phys.* 117 (21) (2002) 9552.
- [42] C. Eckart, *The Penetration of a Potential Barrier by Electrons*, *Phys. Rev.* 35 (11) (1930) 1303.
- [43] J.M.B. Bowman, *Reduced Dimensionality Theory of Quantum Reactive Scattering*, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 4960.
- [44] P. Farahani, M. Lundberg, H.O. Karlsson, *Ab initio quantum mechanical calculation of the reaction probability for the Cl⁻ + PH₂Cl → ClPH₂ + Cl⁻ reaction*, *Chem. Phys.* 425 (2013) 134.
- [45] D. Lauvergnat, *ElVibRot-TnumTana, quantum dynamics code*, <https://github.com/lauvergn/ElVibRot-TnumTana>, 2006.
- [46] B. Poirier, W.H. Miller, *Optimized preconditioners for Green function evaluation in quantum reactive scattering calculations*, *Chem. Phys. Lett.* 265 (1) (1997) 77.

Adiabatic and Nonadiabatic Dynamics with Interacting Quantum Trajectories

Lucien Dupuy, Francesco Talotta, Federica Agostini,* David Lauvergnat, Bill Poirier, and Yohann Scribano*



Cite This: *J. Chem. Theory Comput.* 2022, 18, 6447–6462



Read Online

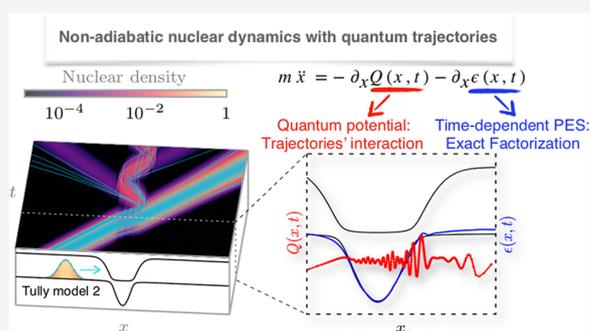
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: We present a quantum dynamics method based on the propagation of interacting quantum trajectories to describe both adiabatic and nonadiabatic processes within the same formalism. The idea originates from the work of Poirier [*Chem. Phys.* 2010, 370, 4–14] and Schiff and Poirier [*J. Chem. Phys.* 2012, 136, 031102] on quantum dynamics without wavefunctions. It consists of determining the quantum force arising in the Bohmian hydrodynamic formulation of quantum dynamics using only information about quantum trajectories. The particular time-dependent propagation scheme proposed here results in very stable dynamics. Its performance is discussed by applying the method to analytical potentials in the adiabatic regime, and by combining it with the exact factorization method in the nonadiabatic regime.



1. INTRODUCTION

The predictive power of molecular dynamics simulations crucially relies on the accuracy of trajectory-based representations of molecular systems to determine their structural and dynamical properties at a reasonable computational cost. A most common use of trajectory-based methods is to mimic the evolution of the nuclei by driving them with classical, quasiclassical, semiclassical, or quantum forces that represent the effect of the electrons, either in the ground state (i.e., for adiabatic dynamics), or including the effect of the excited states (i.e., for nonadiabatic dynamics). On the least computationally demanding end, purely classical trajectory simulations offer access to complex systems consisting of hundreds of atoms. The primary limitation of the classical approximation is, however, also clear: inherently, quantum effects such as delocalization, zero-point energy, tunneling, and/or interferences, are completely missed.

Even for large systems, there are plenty of situations where quantum dynamical effects are known to be important—therein lies the challenge. For example, the study of hydrogen transfer in proteins is important for understanding the multitude of biological functions supported by this fundamental reaction—which, in some cases, even requires consideration of deep proton tunneling.¹ Similarly, the hydrogen tunneling dynamics was experimentally revealed in phenol-ammonia clusters activated by UV-photon absorption.² Other aromatic biomolecules (e.g., indole and pyrrole³ in the presence of water and ammonia solvents) manifest behavior that attests to quantum nuclear effects governing the dynamics

in excited electronic states. These examples serve to highlight the importance of considering nuclear quantum effects, combined with multiple electronic states when necessary, that cannot be taken into account using only classical trajectories.

There is, however, no longer a need to restrict oneself to purely classical simulations. In the last decades, progress has been made toward pushing the limits imposed by the computational cost of exact or nearly exact quantum mechanical approaches (such as time-dependent wavepacket methods, the multiconfiguration time-dependent Hartree,^{4–6} and even exact spectroscopic methods⁷). Less expensive but more approximate computational methods are also available, such as semiclassical initial value representation,⁸ approximated path-integral methods,⁹ nonadiabatic ring-polymer molecular dynamics,^{10–13} and nonadiabatic quantum instanton theory^{14,15}—all of which have been applied to nonadiabatic processes.

An alternative route toward completely recovering nuclear quantum effects, while still maintaining a trajectory-based representation of nuclear dynamics, is provided by the so-called quantum trajectory methods (QTMs). In past years,

Received: July 19, 2022

Published: October 17, 2022



such QTMs have been used to describe the quantum nuclear behavior of different model^{16–24} and molecular systems.^{25–28} In this work, our aim is to focus on the theoretical and numerical aspects of one particular quantum trajectory formalism, and its application to adiabatic and nonadiabatic problems. Therefore, we introduce here the theories that will be illustrated in the remainder of the paper as well as their position with respect to the state of the art.

Numerical QTMs that are referred to as *synthetic* are those that propagate the wavefunction's hydrodynamic fields (density and phase) along the quantum trajectories and deduce trajectory dynamics at each time step from those field values. We refer the reader to the book by Wyatt¹⁶ for an excellent review. A major numerical benefit of such a trajectory-based representation in a Lagrangian frame is the fact that one essentially ends up with a moving grid (i.e., the trajectories themselves) that follows the probability flow. Using the moving grid to “sample” the nuclear configuration space in this manner allows one to substantially reduce the number of grid points needed to accurately describe, for instance, scattering processes. In many practical instances, the use of QTMs rather than wavefunction-based methods¹⁷ may be reasonably expected to provide better-than-exponential scaling with system dimensionality—whereas fixed-grid methods, in contrast, are always characterized by exponential scaling.

However, there are also severe numerical challenges introduced by the QTM approach. The main challenge resides in the accurate and numerically stable computation of the quantum force that guides the quantum trajectory evolution—which is typically defined according to the Bohmian prescription.^{29,30} This is a nonlinear quantity involving third-order derivatives, which in a QTM context, must be computed on an unstructured moving grid. Moreover, since the “quantum potential” (whose gradient is the negative quantum force) has an inverse dependence on density, the numerical derivatives become unstable in the vicinity of wavefunction nodes, leading to a breakdown of the simulation—the so-called “node problem.”¹⁶ Various treatments for these numerical issues have been proposed in the literature—for example, the moving least squares approach,¹⁹ finite differences for constrained trajectories in an arbitrary Lagrangian–Eulerian (ALE) moving frame,²⁰ artificial viscosity forces,²⁰ “bipolar” decompositions of the wavefunction,^{18,25,31–33} and semi-classical treatments based on linearized quantum forces.^{21,26,34,35}

More recently, a fundamentally different QTM-type approach has been developed, based on a complete reformulation of quantum theory in terms of trajectories.^{36–38} In this approach, one still works with the same ensemble of quantum trajectories as in the original Bohmian QTM formulation described above. However, instead of using those trajectories to propagate the wavefunction-based hydrodynamic fields, the quantum force is computed directly from the trajectories themselves—without making any reference to the wavefunction itself. The fact that this is even possible is no trivial development. In any event, from a numerical standpoint, the spatial variable x is replaced with a “trajectory-labeling coordinate” (usually denoted C), in terms of which the numerical grid becomes structured and stationary. This, in turn, leads to enormous numerical advantages in terms of evaluating the derivatives needed to compute the quantum force. Indeed, the trajectory-based form of the quantum force is generally found to overcome the node problem, although in

the time-dependent case undersampling of trajectories in areas of low density impacts the accuracy of finite differences schemes. This is discussed in more detail below.

The aforementioned trajectory-based reformulation can be derived either from the stationary or from the time-dependent Schrödinger equation (TDSE), resulting in differing properties for the trajectories and numerical considerations. In a previous work, some of the authors applied the stationary formulation to the study of quantum scattering processes on a chemical abstraction reaction model²² as well as in an adiabatic quantum capture model of cold and ultra-cold chemistry,²⁷ in both cases within the Born–Oppenheimer (BO) (adiabatic) approximation. In such contexts, the numerical propagation is extremely stable, essentially because the trajectories are solutions of an ordinary differential equation (ODE).

In contrast, time-dependent applications necessarily involve a partial differential equation (PDE). Since, as mentioned, $x(C, t)$ (e.g., for the one-dimensional case) is the sought-for PDE solution, it is, in principle, necessary to impose both initial conditions and boundary conditions [i.e., $x(t)$ at both C -grid edges] in order to solve the requisite PDE. The problem is that the boundary conditions are not known a priori. Here, we find a noteworthy disadvantage, in comparison with wave-based PDE solutions for which zero Dirichlet boundary conditions may almost always be presumed. In practice, we find that trajectory dynamics in the interior are not sensitively dependent on the choice of boundary conditions, provided the grid interval is sufficiently large, as might be expected. On the other hand, the quantum trajectory dynamics can in many cases become numerically unstable, if there is a scattering potential present. This tends to manifest as errors propagating in from the grid edges, however, rather than originating from nodes—that is, this is not the node problem.

Various techniques have been developed that provide some improvement to the numerical stability in the time-dependent case,^{38–40} without the need to invoke additional, sometimes costly, computational smoothing procedures such as those mentioned above nor supplementary approximations for the quantum potential and for the quantum force. Rather, the “tricks” used here are in the vein of a judicious choice of boundary conditions and finite difference discretizations and are therefore numerically exact. Curiously, the particular choices made here can be interpreted as determining the precise form of the “interworld potential”—according to the “discrete” many-interacting-worlds (MIW) interpretation of quantum mechanics that has sprung up from the trajectory-based reformulation.³⁹ In the original, “continuous” MIW interpretation, however,^{36,38} these are merely choices for the numerical discretization.

In any event, in the present work, we re-examine the time-dependent QTM framework for trajectory-based reformulation and build upon previous successes in two important ways. First, in addition to exploiting the numerical techniques described above, we also introduce new methods that appear to greatly improve the numerical stability of the time-dependent QTM calculations. This is an extremely important development from the perspective of practical, widespread adoption of the approach as a generic robust computational tool. Second, we aim to extend the time-dependent formalism to *nonadiabatic* processes in the same manner as for adiabatic processes. However, in a “standard” formulation of non-adiabatic dynamics, the effect of several electronic states is accounted for via the inclusion of multiple potential energy

surfaces (PESSs) and couplings among them;⁴¹ this picture is fundamentally different from adiabatic dynamics, where a single electronic state, and thus a single PES, contributes to the “classical force” guiding nuclear dynamics (in addition to the quantum force already discussed).

Note that wavefunction-based nonadiabatic quantum trajectory dynamics have certainly been considered in the past.^{18,42–46} However, these were done in a standard Born–Huang (or related) representation of nonadiabatic dynamics involving multiple PES components—which, for technical reasons, poses a source of fundamental difficulties in the interacting trajectory-based context. Accordingly, in this work, we instead invoke the *exact factorization formalism* in combination with the interacting quantum trajectories approach presented above.^{36,38} The exact factorization yields nuclear dynamics under the effect of a *single* time-dependent classical force accounting for the excited electronic states, thereby avoiding the aforementioned technical difficulty.

Note that some of the present authors have already attempted to combine the standard time-dependent Bohmian QTM formulation with exact factorization to include quantum nuclear effects within a trajectory description of coupled electron-nuclear dynamics.^{23,24} Nonetheless, numerical issues associated with that study prevented the authors from envisioning extensions to actual practical applications. Accordingly, we now present in this paper—for the first time—a proof-of-principle illustrative study that demonstrates the potential of the new scheme, and in particular, the value of combining the time-dependent interacting-trajectory-based QTM approach with exact factorization. Although only one-dimensional examples are considered here, we note further that the “continuous” MIW theory adopted here (unlike the “discrete” version) readily generalizes for many-dimensional applications as well.³⁸

The paper is organized as follows. Section 2 provides a brief description of the employed methodology for our quantum dynamics calculations, starting with the exact factorization formalism in Section 2.1 and continuing with the interacting quantum trajectories formalism in Section 2.2. In Section 3, we present our numerical results for various types of scattering potentials, focusing on the adiabatic case in Section 3.1 and on the nonadiabatic case in Section 3.2. We present our conclusions and perspectives in Section 4.

2. THEORETICAL METHODS

2.1. Exact Factorization of the Electron-nuclear Wavefunction. The nonrelativistic molecular Hamiltonian

$$\hat{H}(\mathbf{q}, \mathbf{x}) = \sum_{\nu=1}^{3N_n} \frac{-\hbar^2 \partial_{\nu}^2}{2M_{\nu}} + \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{q}, \mathbf{x}) \quad (1)$$

describes a system of interacting electrons and nuclei, whose positions are collectively indicated as \mathbf{q} and \mathbf{x} , respectively. The nuclear kinetic energy operator is expressed in Cartesian coordinates and contains a sum over the $3N_n$ nuclear degrees of freedom, each labeled with the index ν , with spatial derivatives ∂_{ν} with respect to nuclear positions; M_{ν} is the nuclear mass. The electronic Hamiltonian $\hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{q}, \mathbf{x})$ is the sum of the electronic kinetic energy of all interactions. The time evolution of the electron-nuclear system is dictated by the molecular TDSE

$$i\hbar \partial_t \Psi(\mathbf{q}, \mathbf{x}, t) = \hat{H}(\mathbf{q}, \mathbf{x}) \Psi(\mathbf{q}, \mathbf{x}, t) \quad (2)$$

whose solution yields the time-dependent molecular wavefunction $\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{x}, t)$.

In the exact factorization theory,^{47,48} the molecular wavefunction is written as a product of two time-dependent functions

$$\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{x}, t) = \psi(\mathbf{x}, t) \phi(\mathbf{q}, t; \mathbf{x}) \quad (3)$$

where the nuclear wavefunction $\psi(\mathbf{x}, t)$ evolves according to the nuclear TDSE

$$i\hbar \partial_t \psi(\mathbf{x}, t) = \left[\sum_{\nu=1}^{3N_n} \frac{[-i\hbar \partial_{\nu} + A_{\nu}(\mathbf{x}, t)]^2}{2M_{\nu}} + \varepsilon(\mathbf{x}, t) \right] \psi(\mathbf{x}, t) \quad (4)$$

and the electronic conditional factor $\phi(\mathbf{q}, t; \mathbf{x})$, which depends parametrically on \mathbf{x} , evolves according to the electronic equation

$$i\hbar \partial_t \phi(\mathbf{q}, t; \mathbf{x}) = [\hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{q}, \mathbf{x}) + \hat{U}_{\text{en}}[\phi, \psi] - \varepsilon(\mathbf{x}, t)] \phi(\mathbf{q}, t; \mathbf{x}) \quad (5)$$

Both evolution equations, eqs 4 and 5, contain the time-dependent vector potential (TDVP) $A_{\nu}(\mathbf{x}, t)$ and the time-dependent potential energy surface (TDPES) $\varepsilon(\mathbf{x}, t)$ defined as

$$A_{\nu}(\mathbf{x}, t) = \langle \phi(t; \mathbf{x}) | -i\hbar \partial_{\nu} \phi(t; \mathbf{x}) \rangle_{\mathbf{q}} \quad (6)$$

$$\varepsilon(\mathbf{x}, t) = \langle \phi(t; \mathbf{x}) | \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{x}) + \hat{U}_{\text{en}}[\phi, \psi] - i\hbar \partial_t | \phi(t; \mathbf{x}) \rangle_{\mathbf{q}} \quad (7)$$

The symbol $\langle \rangle_{\mathbf{q}}$ stands for integration over the electronic degrees of freedom, and we removed all dependencies on \mathbf{q} within $\langle \rangle_{\mathbf{q}}$ to imply that this variable is integrated out. The TDVP and the TDPES are electronic quantities that evolve in time as an effect of electronic dynamics, which are coupled to the nuclear dynamics in nonadiabatic conditions, and completely determine the nuclear evolution via the nuclear TDSE 4.

The electronic eq 5 contains the electron-nuclear coupling operator

$$\hat{U}_{\text{en}}[\phi, \psi] = \sum_{\nu=1}^{3N_n} \frac{1}{M_{\nu}} \left[\frac{[-i\hbar \partial_{\nu} - A_{\nu}(\mathbf{x}, t)]^2}{2} + \left(-i\hbar \frac{\partial_{\nu} \psi(\mathbf{x}, t)}{\psi(\mathbf{x}, t)} + A_{\nu}(\mathbf{x}, t) \right) (-i\hbar \partial_{\nu} - A_{\nu}(\mathbf{x}, t)) \right] \quad (8)$$

which depends explicitly on the nuclear wavefunction, implicitly on the electronic wavefunction via the presence of the TDVP, and acts on the parametric dependence of $\phi(\mathbf{q}, t; \mathbf{x})$ as a spatial derivative.

The ambiguity of the product form of the molecular wavefunction in eq 3 is partially removed by imposing the normalization condition $\int |\phi(\mathbf{q}, t; \mathbf{x})|^2 d\mathbf{q} = 1 \forall \mathbf{x}, t$, which allows us to identify $|\phi(\mathbf{q}, t; \mathbf{x})|^2$ as a conditional probability density and $|\psi(\mathbf{x}, t)|^2 = \int |\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{x}, t)|^2 d\mathbf{q}$ as a marginal probability density that yields the nuclear density from the full wavefunction. Equation 3 is thus unique up to a gauge encoded in a phase factor $e^{(i/\hbar)\theta(\mathbf{x}, t)}$ (with $\theta(\mathbf{x}, t)$ a real function): multiplying the nuclear wavefunction by this factor and the electronic term by its complex conjugate, eq 3 remains unaffected and the time-dependent potentials transform as standard gauge potentials. Therefore, this ambiguity has to be eliminated by imposing a choice of gauge.

In Section 2.2 we will work in a gauge where the TDVP is identically zero, which is a possible choice of gauge only for one-dimensional problems (in nuclear space), as those presented in Section 3. Another possible choice of gauge in high-dimensional situations is to put to zero the TDVP along a “selected” direction in nuclear configuration space. Then, one could combine a classical and a quantum trajectory-based representation of nuclear dynamics, adopting the refined quantum description only along the “selected” direction. An alternative strategy is to reformulate Section 2.2 including the effect of the TDVP, along with the TDPEs. Note that quantum trajectories’ velocity field is a gauge-invariant quantity, thus they are the same for any choice of gauge. We are aware that one-dimensional models may not fully unravel the variety of quantum effects associated with nonadiabatic dynamics processes, for example, related to conical intersections in the Born–Huang picture. However, we do not expect fundamental or numerical complications in moving toward higher-dimensional problems, in particular from the perspective of the exact factorization. Specifically, as shown in previous work,^{49–51} the time-dependent potentials arising in the exact factorization are capable of capturing effects related to conical intersections, with the advantage of not manifesting singularities, as is instead the case, for instance, for the nonadiabatic coupling vectors arising in the Born–Huang picture. In any case, it is clear that many interesting routes, currently under investigation, can be undertaken to combine the interacting quantum trajectories formalism with exact factorization.

2.2. One-dimensional Quantum Trajectories Method.

In this preliminary study, we apply the interacting quantum trajectories approach^{36,38} for a single nuclear degree of freedom in the exact factorization framework; thus, the vectorial notation \mathbf{x} reduces to the single nuclear coordinate x . As stated in Section 2.1, we choose to work in the gauge where only the TDPEs affects nuclear dynamics. With this gauge choice, the nuclear current density reduces to

$$J(x, t) = \frac{\hbar}{M} \text{Im} \left\{ \psi^*(x, t) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} \right\} \quad (9)$$

which becomes

$$J(x, t) = \rho(x, t) \frac{1}{M} \frac{\partial S(x, t)}{\partial x} \quad (10)$$

when considering the polar form $\psi(x, t) = \sqrt{\rho(x, t)} e^{iS(x, t)/\hbar}$, with $\rho(x, t)$ being the nuclear probability density and $S(x, t)$ being the phase of the nuclear wavefunction.

From the abovementioned, we identify $M\dot{x} = \partial S(x, t)/\partial x$ as the velocity field for the quantum trajectories (since we deal with one nuclear degree of freedom, we remove all dependencies on the index ν). Inserting the polar form of the nuclear wavefunction in the nuclear TDSE 4, and separating real and imaginary parts, one obtains quantum hydrodynamic equations for the fields $\rho(x, t)$ and $S(x, t)$ in an Eulerian frame of reference

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x, t)}{\partial x} \quad (11)$$

$$-\frac{\partial S(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{2M} \left(\frac{\partial S(x, t)}{\partial x} \right)^2 + \varepsilon(x, t) + Q_\psi(x, t) \quad (12)$$

where the quantum potential $Q_\psi(x, t)$ is defined as

$$Q_\psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{4M} \left[\frac{1}{\rho(x, t)} \frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\rho(x, t)} \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial x} \right)^2 \right] \quad (13)$$

Switching to a Lagrangian frame by using the relation

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \dot{x} \frac{\partial}{\partial x} \quad (14)$$

and the definition of the velocity field, the coupled evolution equations along the quantum trajectories are then found to be as follows

$$\dot{\rho}(x, t) = -\rho(x, t) \frac{\partial}{\partial x} [\dot{x}] \quad (15)$$

$$\dot{S}(x, t) = \frac{1}{2M} \left(\frac{\partial S(x, t)}{\partial x} \right)^2 - \varepsilon(x, t) - Q_\psi(x, t) \quad (16)$$

Note that in eq 15 the spatial derivative with respect to x acts on the nuclear velocity field in square brackets. Finally, taking the x -derivative of the phase equation mentioned above, one finds that the local shape of the quantum hydrodynamic fields drives the quantum trajectories via the sum of both classical and quantum potentials as follows

$$M\ddot{x} = -\frac{\partial \varepsilon(x, t)}{\partial x} - \frac{\partial Q_\psi(x, t)}{\partial x} \quad (17)$$

The same basic equations apply in the trajectory-based formulation, except that, as stated, the quantum potential is not computed from eq 13. To understand how Q is defined, it is first necessary to discuss the trajectory labeling coordinate C , in terms of which the PDE solution for the quantum trajectory ensemble is expressed as $x(C, t)$. In principle, there is complete freedom in terms of how C is defined. One of the simplest choices is to take C to be the initial value of a given trajectory at time $t = 0$ —that is, $C = x_0 = x(t = 0)$.³⁶ Through probability conservation [i.e., eq 15], one then obtains the following relation for the density at any time t

$$\rho(x, t) = \frac{\rho_0(x_0)}{x'(x_0, t)} \quad (18)$$

where $\rho_0(x_0) = \rho(x_0, t = 0)$, $x = x(x_0, t)$, and $x'(x_0, t) = \left. \frac{\partial x(x_0, t)}{\partial x_0} \right|_t$. Note that the “spatial” derivative of x is taken with respect to the labeling coordinate C , which, in this case, is just the initial value x_0 . The dimensionless quantity x' thus becomes a measure of the relative spacing of nearby trajectories over time, as compared to the initial spacing at $t = 0$.¹⁶

Inserting the expressions for $\rho(x, t)$ [from eq 18] and for $x'(x_0, t)$ into the abovementioned wavefunction-based quantum hydrodynamic equations, all reference to the time-evolved wavefunction is now entirely removed. The resultant trajectory-based dynamical PDE [used to solve for $x(x_0, t)$] then becomes

$$M\ddot{x} = -\frac{\partial \varepsilon(x, t)}{\partial x} - \frac{1}{x'} \frac{\partial Q(x', x'', x''', x_0)}{\partial x_0} \quad (19)$$

where the trajectory-based form of the quantum potential Q is now given as follows

$$Q(x', x'', x''', x_0) = -\frac{\hbar^2}{2Mx'^2\rho_0^{1/2}(x_0)}\frac{\partial^2}{\partial x_0^2}[\rho_0(x_0)^{1/2}] + \frac{\hbar^2}{M\rho_0(x_0)^{1/2}}\frac{x''}{x'^3}\frac{\partial}{\partial x_0}[\rho_0(x_0)^{1/2}] + \frac{\hbar^2}{4M}\left(\frac{x'''}{x'^3} - \frac{5x''^2}{2x'^4}\right) \quad (20)$$

The trajectory ensemble dynamical PDE of eq 19 is the fourth order in “space” (i.e., x_0) and the second order in time. Note that all trajectory interactions (which arise from the x_0 derivatives) are due to quantum forces; otherwise, the trajectories would not interact, and Newton’s classical ODE would result.

We note that eq 19 is written out explicitly in a form that depends only on $x(x_0, t)$, constants, and the initial density $\rho_0(x_0)$. The presence of the latter quantity is simply an artifact associated with the coordinate choice $C = x_0$. Indeed, the ρ_0 dependence can be easily removed by transforming to a “uniformizing” choice for C , in terms of which $\rho_0(C, t = 0) = \rho(C, t) = 1$.³⁸ The explicit transformation from x_0 to the uniformizing C can be defined as follows

$$C(x_0) = \int_{-\infty}^{x_0} \rho_0(x') dx' \quad (21)$$

Note that any two suitable labeling coordinates must be related via a bijective function (i.e., monotonic, in the one-dimensional case). In addition, we stress that the labeling coordinate (which could also be termed the “Lagrangian coordinate”) is necessarily time-independent along a given trajectory: $C(x(x_0, t)) = C(x(x_0, 0)) \forall t$. Finally, for each trajectory in the ensemble, we have

$$x = x(C, t) \quad (22)$$

As discussed, the uniformizing C of eq 21 implies trajectories $x(C, t)$ that all bear the same probability density, in contrast to the $x(x_0, t)$ ensemble. From eq 18, however, the shape of the density profile $\rho(x, t)$ can be retrieved at any time t as follows

$$x' = \frac{\partial x}{\partial C} = \frac{1}{\rho(x, t)} \quad (23)$$

This leads to a simplified trajectory-based dynamical PDE that depends only on $x(C, t)$

$$M\ddot{x} = F_\varepsilon(x, t) + F_Q(x', x'', x''', x''') \quad (24)$$

with classical force

$$F_\varepsilon(x, t) = -\frac{\partial \varepsilon(x, t)}{\partial x} \quad (25)$$

and quantum force

$$F_Q(x', x'', x''', x''') = -\frac{\hbar^2}{4M}\left[\frac{x'''}{x'^4} - 8\frac{x''x'''}{x'^5} + 10\frac{x''^3}{x'^6}\right] \quad (26)$$

The classical force is indicated as the spatial (x) derivative of the TDPEs of eq 7, which reduces to the adiabatic potential if the BO approximation is valid, as was shown in ref 52. An

explicit uniformizing- C expression for Q is straightforwardly derived by inserting eqs 23 into 13, and making use of the chain rule

$$Q(x', x'', x''') = \frac{\hbar^2}{4M}\left(\frac{x'''}{x'^3} - \frac{5x''^2}{2x'^4}\right) \quad (27)$$

Finally, we note that a more rigorous derivation of the abovementioned quantum trajectory expressions is also possible, based on a Lagrangian/action extremization procedure.^{36–38} In this approach, the Lagrangian is equal to the usual classical one, with the addition of a quantum contribution—that is, $L = T - V - L_Q$, where T is the kinetic energy. It is important to note that a gauge freedom exists in the definition of L_Q . Thus in general, L_Q need not be Q —although this particular choice is allowed and has the advantage that the resultant action can be obtained by integrating the Lagrangian over time or equivalently

$$\begin{aligned} \dot{S}(x, t) &= L(x, \dot{x}, x', x'', x''', t) \\ &= \frac{1}{2}M\dot{x}^2 - \varepsilon(x, t) - Q(x', x'', x''') \end{aligned} \quad (28)$$

yields the phase of the wavefunction. In this manner [i.e., together also with eq 23], the wavefunction can be recovered at any time from the positions and actions of the quantum trajectories—although the ensemble of trajectories alone is sufficient to completely predict the dynamical evolution of any quantum system.

2.2.1. Numerical Evaluation of the Quantum Force. In any numerical implementation, the continuous trajectory labeling coordinate C must be discretized—with specific, discrete values C_i corresponding to the individual discrete quantum trajectories used in the calculation. Note that these values *do not change over time*—the C_i grid is thus *fixed*, rather than moving. It can therefore also be *structured*—usually such that the grid-point spacing, $(C_{i+1} - C_i) = \Delta C$, is uniform across the grid, $1 \leq i \leq n$. If, in addition, the uniformizing choice of C is presumed (as will be the case throughout the rest of this article), then each of the n discrete quantum trajectories carries the same probability, $1/n$.

Having defined the discrete quantum trajectories, $x_i = x(C_i, t)$, some kind of finite-difference scheme is needed to evaluate C derivatives numerically, in order to compute the quantum forces F_{Q_i} , acting on each x_i trajectory. In previous numerical applications of this method,^{38–40} the following expression for the quantum force was used, which can yield a reasonably stable numerical propagation (especially for free particles), and also accounts correctly for quantum effects

$$\begin{aligned} F_{Q_i} \simeq & \frac{\hbar^2}{4M} \left[\frac{1}{(x_{i+1} - x_i)^2} \left(\frac{1}{x_{i+2} - x_{i+1}} - \frac{2}{x_{i+1} - x_i} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{x_i - x_{i-1}} \right) \right. \\ & \left. - \frac{1}{(x_i - x_{i-1})^2} \left(\frac{1}{x_{i+1} - x_i} - \frac{2}{x_i - x_{i-1}} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{x_{i-1} - x_{i-2}} \right) \right] \end{aligned} \quad (29)$$

Interestingly, eq 29 does not depend at all on ΔC —a consequence of the scaling laws that apply in the trajectory-based formulation.⁵³

Because the dynamical PDE is fourth-order in C , evaluation of the quantum force requires interaction between a given trajectory and its four nearest symmetrical neighbors. Equation 29 is easily derived by expressing the quantum force as the C -derivative of a field quantity P , rather than as the x -derivative of Q , that is

$$F_Q(x', x'', x''', x''') = \frac{\partial}{\partial C}[P(x', x'', x''', x''')] \quad (30)$$

with

$$P(x', x'', x''', x''') = \frac{1}{x'^2} \frac{\partial^2}{\partial C^2} \left(\frac{1}{x'} \right) \quad (31)$$

Using central finite differences to re-express C -derivatives, along with the approximation $x'_i \simeq (x_{i+1/2} - x_{i-1/2})/\Delta C$, eq 29 is recovered.

A numerical issue arises with the (two) first and (two) last trajectories at the edges of the discrete C -grid ensemble since they lack a sufficient number of neighbors to evaluate spatial derivatives using the finite-difference scheme. In reality, this is nothing but the aforementioned boundary condition difficulty. This problem is mitigated by introducing additional fixed virtual trajectories x_0 and x_{-1} set at $-\infty$, and x_{n+1} and x_{n+2} at $+\infty$. Note that $(x_0 - x_{-1}) = (x_{n+2} - x_{n+1}) = +\infty$ is also presumed. With these choices, reasonable (i.e., nonsingular) values for F_Q are obtained using eq 29—although as discussed, errors can still propagate in from the edges, particularly if there is a scattering PES present.

To improve numerical stability still further, some additional measures are also implemented here. Consider, as an example, a Gaussian wavepacket, for which the quantum force is linear in x . Clearly, eq 29 yields more accurate F_Q values in the interior of the wavepacket than in the periphery since the trajectories are less densely distributed in regions of low density. Numerical errors near the edges do not necessarily lead to a significant deterioration of the overall propagation, however—again, because probabilities are small in the periphery. If the edge errors are stable at least (even if somewhat large) then, as discussed, comparatively large errors at the periphery have little effect on the interior. In any event, errors tend to manifest as trajectories that oscillate around their true course. Numerical instability is signaled by oscillations that grow in magnitude over time and/or propagate into the interior region.

One very simple strategy that we now use to mitigate the onset of unstable numerical oscillations is to perform the calculation using an extremely small integration time step (in the present study, the integration time step can be as small as of the order of 10^{-4} fs for an ensemble of 400 coupled trajectories). Though surprisingly effective, this approach is not a panacea, and in any event rather expensive to implement. We, therefore, also introduce an *initial grid-point relaxation procedure*, prior to the numerical propagation, which operates as follows. To begin with, for every calculation performed here, the initial wavepacket is Gaussian, and therefore, the initial quantum force is known analytically everywhere. As discussed, grid points are distributed uniformly in C and remain uniform over time. However, even for a Gaussian wavepacket, such distribution does not lead to numerically exact F_{Q_i} values via

eq 29. The purpose of the relaxation procedure, therefore, is to shift the trajectories' starting positions slightly (especially in the periphery) such that the numerically computed F_{Q_i} errors are minimized.

More specifically, the initial relaxation step is performed by using Newton's algorithm⁵⁴ to displace the initial positions $x_i(t = 0)$ in order to find the root of the n functions

$$\begin{aligned} f_i(x_{i-2}, x_{i-1}, x_i, x_{i+1}, x_{i+2}) \\ = F_{Q_i}(x_{i-2}, x_{i-1}, x_i, x_{i+1}, x_{i+2}) - F_Q^{\text{exact}}(x_i) \end{aligned} \quad (32)$$

representing the differences between exact and numerical initial quantum forces. Since the extremal virtual trajectories are fixed, the n functions $f_{1 \leq i \leq n}$ depend only on the n positions $x_{1 \leq j \leq n}$ so the inverse of the Jacobian matrix $J_{ij} = \frac{\partial f_i}{\partial x_j}$ used in the Newton iterative root search is well defined. Note that the exact quantum force values, $F_Q^{\text{exact}}(x_i)$, can be obtained analytically from the known Gaussian initial density through eq 13. In particular, the Gaussian form

$$\rho_0(x) = \frac{e^{-(x-x_c)^2/(2\gamma_0^2)}}{\sqrt{2\pi}\gamma_0} \quad (33)$$

where γ_0 and x_c are the Gaussian width and center, respectively, leading to the following linear quantum force expression

$$F_Q^{\text{exact}}(x) = \frac{\hbar^2}{4m\gamma_0^4}(x - x_c) \quad (34)$$

Following the relaxation procedure described above, the trajectories' displacements are small enough that their representation of the initial density is not significantly deteriorated. Yet, initial quantum force errors are substantially diminished to the extent that subsequent numerical propagation, in general, becomes much more stable. The initial grid-point relaxation procedure thus strikes a nice balance between dynamical fidelity with (nearly) uniform wavefunction representation. In any event, how we recover the density from the trajectory distribution is detailed below.

2.2.2. Density Synthesis. In the trajectory-based approach, the relation between x and C is known at a given time only through the discrete values, $x_i(C_i, t)$. Hence, interpolation is needed to estimate the density at arbitrary x . Our interpolation procedure is as follows: we first generate a monotonic interpolation of $C(x, t)$ by the means of a monotone quintic splines interpolation algorithm.⁵⁵ Then, taking the derivative of the resulting interpolating function yields the density at arbitrary points, thanks to the definition of C as $\rho(x, t) = \partial C/\partial x$. The resulting density synthesis strictly obeys norm conservation, which is implicitly guaranteed by the definition of quantum trajectories and the use of the trajectory labeling coordinate C . This method is favored over using finite differences to estimate the density from the spacing of trajectories [i.e., taking $\rho(x_i, t) \approx 2\Delta C/(x_{i+1} - x_{i-1})$, then interpolating $\ln[\rho(x, t)]$ using cubic splines] as that procedure might violate the conservation law because of spline oscillations or "ringing".

3. NUMERICAL RESULTS

3.1. Adiabatic Case: Dynamics on Time-independent PESs. The method presented in Section 2 is illustrated here by applying it to the scattering of an initially Gaussian wavepacket through one-dimensional time-independent PES profiles. Assuming an initial Gaussian density of the form of eq 33, the initial phase is given by $S(x, t = 0) = p_0(x - x_c)$, where $x_c < 0$, and $p_0 > 0$ is the initial momentum so that the wavepacket is incident from the left side of the PES barrier. Unless explicitly stated, we use atomic units henceforth.

The numerical procedure based on the propagation of quantum trajectories will be henceforth referred to as the “time-dependent quantum trajectories” (TDQT) approach. Given that the trajectories are discretized and coupled through the quantum force as evaluated in eq 29, the dynamical PDE 24 can be thought of as having been replaced by the following set of coupled ODEs in terms of positions $\{x_i\}$ and momenta $\{p_i = M\dot{x}_i\}$ for the discrete ensemble of trajectories

$$\begin{aligned} \dot{x}_i &= p_i/M \\ \dot{p}_i &= F_{Q_i}(x_{i-2}, x_{i-1}, x_i, x_{i+1}, x_{i+2}) + F_e(x, t) \end{aligned} \quad (35)$$

This set of coupled equations may thus be propagated using an ODE integrator. The time integration is performed using the well-known adaptive time-step Bulirsch–Stoer scheme⁵⁴ with error tolerance set to 10^{-9} . Moreover, an upper bound is set on the integration step so that no neighboring trajectories spacing should decrease by a factor above 40% from one time step to the next. For comparison, we also performed a wavefunction-based calculation of the time evolution of the corresponding TDSE, using the Crank–Nicholson algorithm. Table 1 lists the parameters used for this calculation, which were sufficient to converge the results to an accuracy substantially beyond that obtained using TDQT. The TDSE results will therefore serve as benchmark data.

Table 1. List of Parameters Defining the Initial Nuclear Wavepacket via γ_0 and x_c ; the System and the Potentials via the Mass m and a , α , V_0 for the Eckart Barriers or b , d for the Ramp; the Numerical Procedure for the TDQT Propagation via the ODE Error Tolerance and the Number of Trajectories; and the Numerical Procedure for the Crank–Nicholson Integration via the Grid Boundaries, the Spacing dx , and the Time Step dt ^a

parameters	asymmetric Eckart	potential ramp	symmetric Eckart
γ_0	0.07	1/6	0.07
x_c	−3	−5	−6
M	1783.31376308	2000	1060
a	1.5		0.734
α	7.3		
V_0	0.00551239856		1.56193×10^{-2}
b		1.5	
d		−4	
ODE error tolerance	10^{-9}	10^{-9}	10^{-9}
number of trajectories	400	300	400
grid boundaries	[−40:60]	[−50:50]	[−50:50]
dx	0.01	0.01	0.01
dt	1	1	1

^aAll quantities are given in atomic units.

We are interested in determining the transmission probability over time, which is obtained by integrating the density in the product region defined as $[x_p; +\infty]$, for some sufficiently large x_p . For the TDQT calculation, this is straightforward, as every trajectory carries the same probability of $1/n$. Accordingly, at any given time t , one need only count the number of trajectories, $n_{\text{trans}}(t)$, for which $x(C_p, t) > x_p$, and compare it with n . Note that for this reason, the dynamical simulation cannot be expected to provide a transmission probability resolution finer than $1/n$. Indeed, the exact result is only bound to be between $n_{\text{trans}}(t)/n$ and $(n_{\text{trans}}(t) + 1)/n$. Hence, a sensible estimate of the transmission probability is obtained as

$$P_T(t) = \frac{n_{\text{trans}}(t) + 1/2}{n} \quad (36)$$

with an uncertainty of $\frac{1}{2n}$.

In this section, three PES profiles are considered:

(1) The asymmetric Eckart potential

$$V(x) = V_0 \left(\frac{1 - \alpha}{1 + e^{-2ax}} + \left(\frac{1 + \sqrt{\alpha}}{2 \cosh(ax)} \right)^2 \right) \quad (37)$$

with parameters chosen to mimic the $\text{H} + \text{PH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{PH}_2$ energy profile along the minimum energy path (see Table 1, second column).

(2) The potential ramp

$$V(x) = \frac{\lambda}{1 + e^{-b(x-d)}} \quad (38)$$

with parameters given in Table 1 (first column).

(3) The symmetric Eckart potential

$$V(x) = \frac{V_0}{\cosh(ax)} \quad (39)$$

parameterized to reproduce the one-dimensional hydrogen exchange reaction $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ (see Table 1, third column).

For the symmetric and asymmetric Eckart potentials, several calculations were performed by increasing the initial kinetic energy as indicated in Figure 1; for the potential ramp, four calculations were performed by increasing the value of λ as indicated in Figure 1 with an initial kinetic energy of $E_0 = 3.42 \times 10^{-2} E_{\text{H}}$. In all cases, the value $x_p = 0$ was used to compute the transmission probability.

In Figure 1, the panels on the left indicate the PES profiles, whereas the panels on the right present a comparison between the TDQT and benchmark Crank–Nicholson TDSE results. Near-perfect agreement is achieved in every case. In particular, absolute differences between the two calculations—which yield an estimate of the TDQT error—are always found to be less than the maximum expected value of $\Delta P_T^{\text{max}} = 1/n$. For the Eckart PES problems, this value is $\Delta P_T^{\text{max}} = 2.5 \times 10^{-3}$; for the potential ramp problem, it is 3.3×10^{-3} .

In Figure 2, we study the robustness of TDQT results with respect to the number of trajectories. This is done by calculating the transmission probabilities as functions of time using $n = 100, 200$, and 300 trajectories (shown as violet, green and blue curves, respectively, in the figure) and by comparing them to previous results (red curves in the figure) using an ensemble of size $n = 400$. Only results for the asymmetric

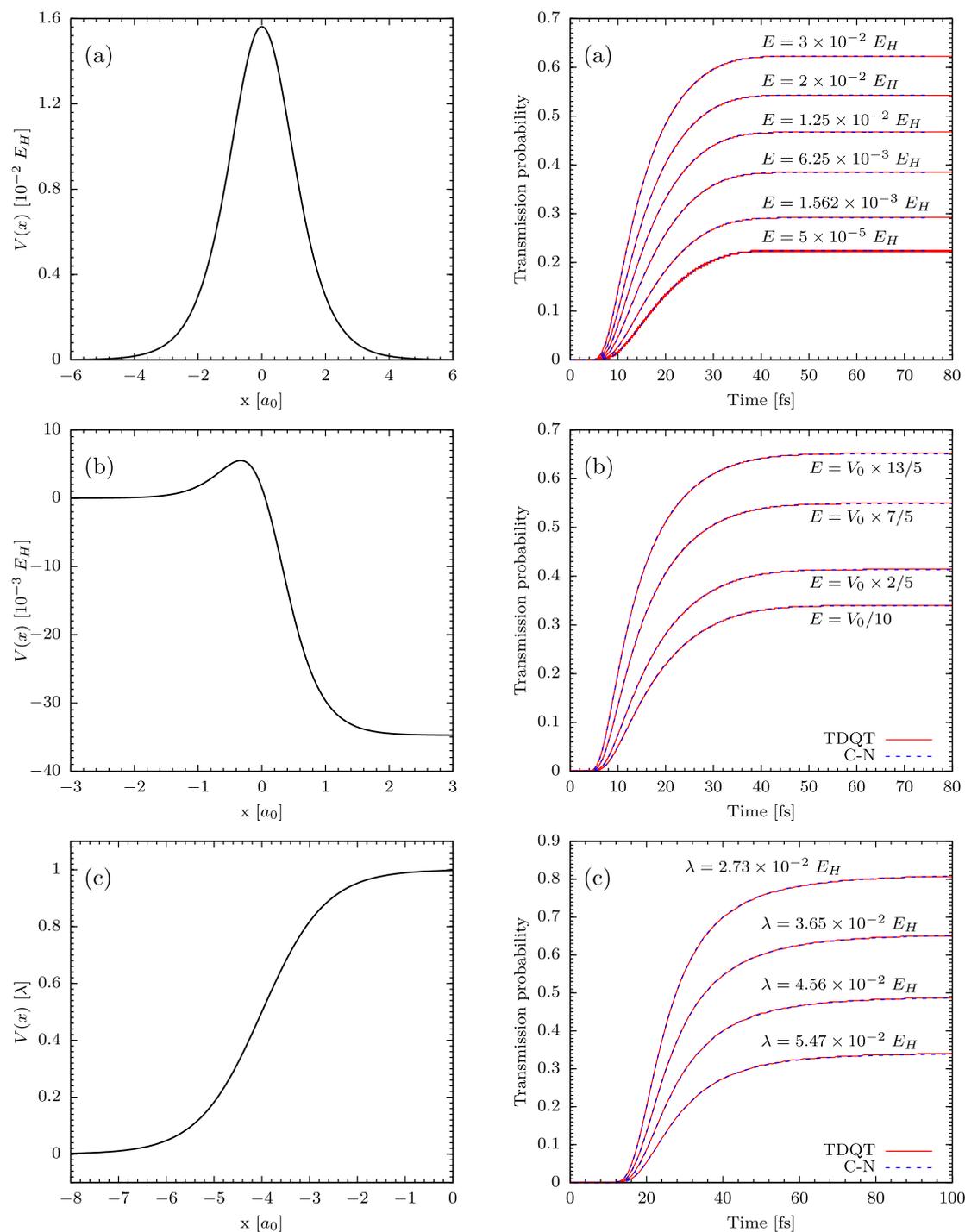


Figure 1. Left panels: PES profiles for the symmetric (a) and asymmetric (b) Eckart barriers and the uphill ramp (c). Right panels: Transmission probability as a function of time (in fs) through the symmetric (a) and asymmetric (b) Eckart barriers and the uphill ramp (c), indicating TDQT results in red and Crank–Nicholson results in blue.

Eckart barrier are shown, as the behavior in all systems is similar. Figure 2 shows an excellent agreement among all calculations. As the number of trajectories decreases, the curves representing the transmission probabilities become less smooth since this quantity is estimated by counting the number of transmitted trajectories [see eq 36], owing to their $1/n$ sampling capability. We conclude, then, that small ensembles of trajectories remain very accurate, with under-

sampling being the only (arguably mild) limiting factor to their accuracy.

Concerning the computational cost of the method, its execution time is similar to that of the Crank–Nicholson scheme for the numerical parameters of Table 1. In terms of memory use, storing information for a few hundred trajectories is preferable to storing the values of the complex wavefunction on ten thousand grid points together with the evolution matrix. In addition, the numerical results of Figure 2 show that 400

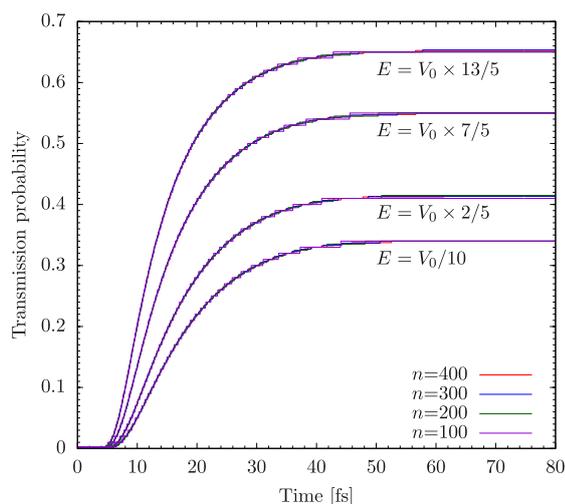


Figure 2. Transmission probability through the asymmetric Eckart barrier obtained by propagating $n = 100, 200,$ and 300 trajectories (represented as violet, green, and blue curves, respectively) and compared to the previous results using 400 trajectories (red curves).

trajectories are a reasonable number of trajectories to obtain accurate results. For a quantitative comparison between the Crank–Nicolson algorithm and TDQT, Table 2 compares

Table 2. CPU Execution Time for Propagating a Wavepacket through the Asymmetrical Eckart Barrier with Initial Kinetic Energy $E = V_0/10^a$

method	C–N	TDQT		
#grid points, trajectories	10000	400	300	200
execution time [s]	8160	8530	3305	807

^aThe Crank–Nicolson (C–N) method (results shown in Figure 1) is compared to TDQT propagations with a varying number of trajectories (results in Figure 2).

their execution times in the case of the scattering through the asymmetric Eckart barrier with $E = V_0/10$. The numerical cost of the TDQT approach does not depend linearly on the number of trajectories, as the typical time step decreases with the minimal nearest neighbor spacing. The execution time goes from the order of 2 h to 2 min when the number of trajectories decreases from 400 to 100, but we have to emphasize that the current implementation of the TDQT scheme is not completely optimized, and our Crank–Nicolson scheme is in its simplest form. Hence, there is more value in their relative efficiency than in absolute CPU time. These results clearly illustrate the advantage of a trajectory-based quantum dynamical propagation scheme over one using a fixed grid and, in particular, the combined efficiency and accuracy of the TDQT method.

3.2. Nonadiabatic Case: Dynamics on Time-dependent PESs. As an illustrative study of the combination of the TDQT approach with exact factorization for nonadiabatic dynamics using the TDPEs 7, we simulate the well-known Tully models.⁵⁶ These are one-dimensional models in nuclear space (as are those discussed in Section 3.1), and include two coupled electronic states: Tully model 1 presents a single avoided crossing between the potential energy curves; Tully model 2 is a dual avoided crossing model; Tully model 3 shows an extended coupling region and manifests possible reflections

of the incoming wavepacket. In this work, we use the original models,⁵⁶ whose electronic Hamiltonian \hat{H}_{el} is given in the diabatic basis representation.

The numerical calculation of the TDPEs has been carried out as follows: (1) exact vibronic wavepacket dynamics calculations have been performed with the ElVibRot program⁵⁷ on the Tully models; (2) the output of ElVibRot has been analyzed by the Exact Factorization Analysis Code (EFAC)⁵⁸ to produce the TDPEs. The TDPEs can be easily expressed in terms of “standard” (a) diabatic nuclear amplitudes (and their spatial and time derivatives) arising from the Born–Huang representation of the molecular wavefunction. We refer the interested reader to refs 49–51 for a detailed discussion on those expressions. In any case, ElVibRot outputs the necessary information in the diabatic representation at various time steps throughout the propagation, and EFAC reads this information as input in order to reconstruct the TDPEs. Additionally, EFAC imposes the gauge condition, which, in the present case, is simply taken to be $A(x, t) = 0 \forall t$. Following the definition given in eq 6 and expressing the electronic wavefunction as the ratio of the molecular and nuclear wavefunctions, from eq 3, the TDVP reads

$$A(x, t) = \frac{\hbar \text{Im}[\langle \Psi(x, t) | \partial_x \Psi(x, t) \rangle_q]}{|\psi(x, t)|^2} - \partial_x S(x, t) \quad (40)$$

where $S(x, t)$ is the phase of the nuclear wavefunction. It is easy to see that imposing the gauge condition $A(x, t) = 0$ yields an integral equation that defines $S(x, t)$ in terms of the nuclear momentum field⁵⁹—that is, the first term on the right-hand side of eq 40.

ElVibRot calculations have been performed on a diabatic basis by initializing a Gaussian wavepacket in the lowest-energy electronic state in the negative x region. The Gaussian is centered at $x_c = -8.0 a_0$, and we considered three different values of the initial momentum $p_0 = \hbar k_0$, defined by the values $k_0 = 10, 15, 20 a_0^{-1}$, with an initial width $\gamma_0 = 10/k_0$. Exact propagation has been carried out with the Chebychev scheme for which the evolution operator is expanded on Chebychev polynomials⁶⁰ with a time step of 0.1 fs. The Hamiltonian has been normalized in order to ensure its spectral range lies in the interval $[-1, 1]$. The grid size and the number of grid points have been carefully optimized for each Tully model depending on the value of the initial momentum k_0 , in order to avoid reflections at the boundaries and to accurately capture the fine features of the nuclear wavepacket everywhere in space, even in very delocalized situations. The computational parameters for each calculation are listed in Table 3. ElVibRot provides as

Table 3. Grid Parameters Used in the Exact Quantum Vibronic Wavepacket Propagations

	$k_0 (a_0^{-1})$	#grid points	grid boundaries (a_0)
Tully 1	10	1024	[−15:30]
	15	2048	[−15:100]
	20	2048	[−15:100]
Tully 2	10	2048	[−15:40]
	15	1024	[−15:30]
	20	1024	[−15:50]
Tully 3	10	1024	[−20:40]
	15	1024	[−25:40]
	20	1500	[−25:40]

output the nuclear wavepackets in the diabatic basis, as well as their spatial and time derivatives. This information is required by EFAC to reconstruct the TD PES \mathcal{V} in the gauge where the TDVP is zero.

In the remainder of this section, we show results obtained using the TDQT method, where the classical force is obtained as (minus) the gradient of the numerical TD PES. In addition to benchmarking the performance of TDQT against quantum wavepacket propagations, we also compare TDQT against a time-dependent classical trajectory (TDCT) approach, using only the classical force in the integration procedure. Note that our TDQT formalism does not involve any theoretical approximation, thus our “benchmarking” against exact wavepacket simulations only concerns the accuracy of the proposed numerical scheme, for example, the numerical evaluation of the quantum force. On the other hand, TDCTs are inherently approximate as they completely neglect the nuclear quantum potential and force. The purpose of the “benchmark” based on the comparison between TDQT and TDCT is, thus, to quantify the increase in accuracy that a quantum treatment of nuclear motion by the means of TDQT can provide. For each calculation, 5000 TDCT classical trajectories have been propagated using the same initial condition parameters used for the exact vibronic calculations, sampling the positions and momenta according to the Wigner distribution. Concerning the TDQT simulations, 400 trajectories were used in all cases presented in this section, with an ODE error tolerance of 10^{-9} . Supplementary calculations were realized for models 1 and 3 to assess the robustness of TDQT results by varying the number of trajectories used. As quantum trajectory propagation is performed using an adaptive time step method, it was necessary to access the TD PES and associated forces at arbitrary times. A time interpolation procedure was therefore introduced, assuming linear evolution of the TD PES between two adjacent Chebyshev time steps. Similarly, a linear spatial interpolation was performed to obtain the TD PES-derived force at arbitrary positions between grid points.

As observed in the Introduction, the results presented in this section are intended as a proof-of-principle illustration of the possibility to combine the exact factorization with a TDQT method. We find this illustration a crucial step toward the development of a trajectory-based nonadiabatic simulation scheme accounting for nuclear quantum effects. Previous attempts have been made in this direction by some of the authors;^{23,24} however, the outcome of those studies were not extremely promising for general applications, as already discussed in the Introduction. In contrast—and despite some small residual errors related to numerics, that will be documented below—the nonadiabatic dynamics produced by TDQT and presented here as an illustration, appears to be a promising route for further investigation.

We analyze in detail below the three models using $k_0 = 10 a_0^{-1}$. An overall assessment of the performance of TDQT for $k_0 = 10, 15, 20 a_0^{-1}$ is provided at the end of the section. In addition to that, we present as Supporting Information the movies for the three models and the three values of k_0 representing the full dynamics and qualitatively comparing the vibronic wavepacket evolution with the TDQT. In all movies, we report in the upper panel, the adiabatic, or BO, PESs along with the TD PES at the positions of the trajectories; in the middle panel, the exact nuclear density and its estimate using TDQT; and in the lower panel, the phase of the nuclear wavefunction given by TDQT. Note that, in some cases, the

TD PES appears rigidly shifted along the y -axis and is not superimposed on any of the BO PESs. This feature has been already observed in previous works^{61–64} and does not affect, in any way, the nuclear dynamics with TDQT, which depends only on the gradient of the TD PES.

In Figure 3, we present some results for the single avoided crossing model, where the initial momentum of the incoming

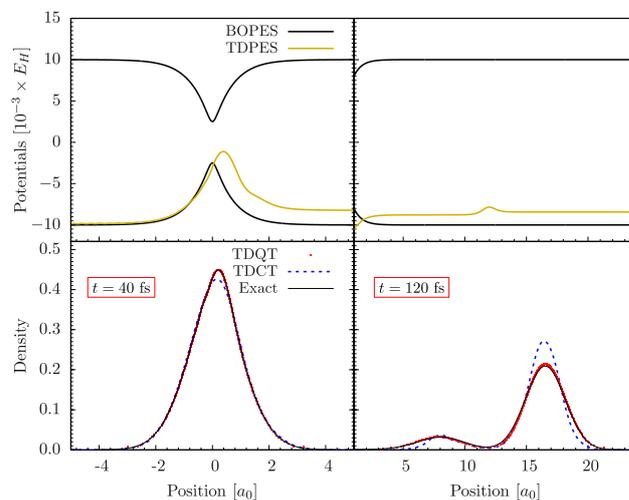


Figure 3. Snapshots at times $t = 40$ fs (left panels) and 120 fs (right panels) for the single avoided crossing model with $k_0 = 10 a_0^{-1}$. Upper panels: BOPES (black) and TD PES (gold). Lower panels: Nuclear densities from exact calculations (black), TDCT (dashed blue), and TDQT (red).

wavepacket is $k_0 = 10 a_0^{-1}$. Two snapshots are shown in the figure, at $t = 40$ fs (left panels) and $t = 120$ fs (right panels): in the upper panels the (static) adiabatic BOPESs are reported in black together with the TD PES in gold at the two snapshots; in the lower panels the exact nuclear density is shown in black and is compared to the density reconstructed from TDQT (red) and TDCT (blue). The evolution of the TD PES manifests the nonadiabatic event by forming a pronounced peak between 0 and $2 a_0$ that deforms the Gaussian shape of the nuclear density at $t = 40$ fs, and also by developing a small bump between $10 a_0$ and $15 a_0$ that splits the nuclear density into two portions. In particular, the rightmost portion of the nuclear density is associated with the lower electronic states, whereas the left portion is what has been “transferred” to the upper state at the avoided crossing. For this simple model, TDQT is in extremely good agreement with the benchmark calculations, even though the TD PES is known only numerically on a spatial grid. For instance, evaluating the integrated density beyond $x = 12 a_0$ at $t = 120$ fs, one gets a transmitted probability value of 0.84625 using TDQT, which is very close to the exact value of 0.84518 (TDCT yields 0.88584).

It is worth mentioning that the TDCT density is produced based on the classical distribution of trajectories evolved on the TD PES. A histogram is generated from such distribution, and by centering Gaussians on each trajectory at each time step, the smooth function shown in the lower panels of Figure 3 is reconstructed.

In order to show the stability of TDQT results when decreasing the number of trajectories, Figure 4 reports the comparison at the same two time steps as in Figure 3 of the exact density with the ones recovered from TDQT

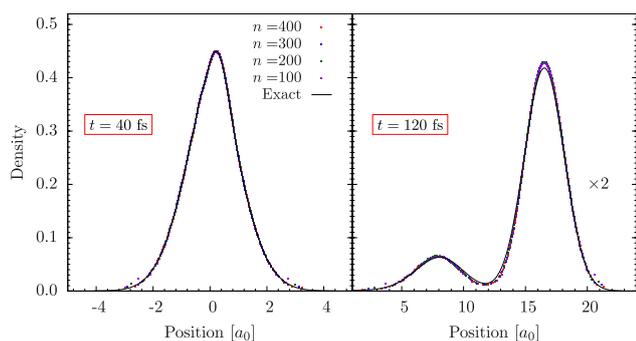


Figure 4. Snapshots at times $t = 40$ fs (left panel) and 120 fs (right panel) for the single avoided crossing model with $k_0 = 10a_0^{-1}$. The exact density recovered from the reference wavepacket propagation (black curve) is compared to TDQT results using 400 (red dots), 300 (blue dots), 200 (green dots), and 100 (violet dots) trajectories.

propagation using 100, 200, 300, and 400 trajectories. The agreement is excellent in all cases.

The dual avoided crossing model, with an initial wavepacket launched toward the avoided crossings with initial momentum of $k_0 = 10a_0^{-1}$, presents very quantum-mechanical behavior. Specifically, after the first crossing, where the nuclear density branches into a ground-state and an excited-state portion, the nuclear wavepackets meet again at the second avoided crossing and interfere. As shown in Figure 5, at a short time, TDQT is capable of reproducing the recombination of the two portions of the nuclear wavepacket ($t = 40$ fs). Furthermore, TDQT captures quite well the portion of density that remains localized in the lower-state well at around 0 even though the fine details manifesting interferences are missed. On the other hand, TDCT nearly completely misses this part of the density, and already at $t = 40$ fs, we observe some deviations from the reference. In general, we observed that for this model, the numerical TDPES is quite noisy, which is the most likely reason for deviations of TDQT results from the quantum

density at $t = 120$ fs. Note that in all nonadiabatic calculations, the TDPES is used directly as provided by EFAC and no smoothing procedure is applied to cope with the numerical inaccuracies which are due to the lack of resolution in time and space. In addition, it is important to underline that errors arising from the grid periphery are essentially made negligible by suitable choices of the grid boundaries.

In this case of dual avoided crossing, we do not compare calculations performed using different numbers of TDQT trajectories because, as the density trapping phenomenon at around 0 involves only a tiny fraction of the probability/trajectories, we expect that decreasing the number of trajectories does not yield an accurate resolution of the density in this region.

Figure 6 shows numerical results for the Tully model with extended coupling region and reflection, using $k_0 = 10a_0^{-1}$ as the initial momentum. When the nuclear wavepacket traveling in the lower state passes through the coupling region, it transfers population to the upper state before reaching the branching portions of the BOPESs. Afterward, for such a low-energy, the lower-state wavepacket is transmitted toward positive values of x and decoheres from the upper-state wavepacket. Furthermore, the latter is reflected and crosses the coupling region again: the oscillations appearing in the TDPES and in the nuclear density at $t = 35$ fs attest to the recoherence of this portion of the wavepacket. These subtle quantum effects are all captured well by TDQT, which is in extremely good agreement with the exact benchmark results, whereas TDCT misses completely the quantum oscillations. Later in time, at $t = 60$ fs, we observe that the TDQT results deviate from the benchmark (as does TDCT), which is probably due to the fact that the TDPES shows numerical instabilities before developing smooth behavior, as evident at $t = 60$ fs. Pseudonodes become severe and cannot be resolved with the number of trajectories employed. The distribution becomes noisy but still maintains qualitative agreement with exact results.

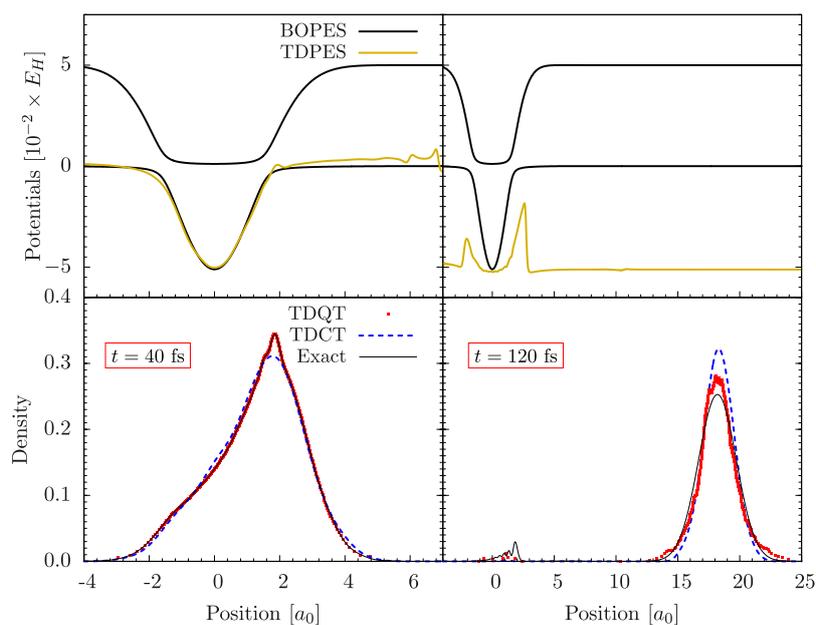


Figure 5. Same as in Figure 3, for the dual avoided crossing at $t = 40$ fs (left) and 120 fs (right) with $k_0 = 10a_0^{-1}$.

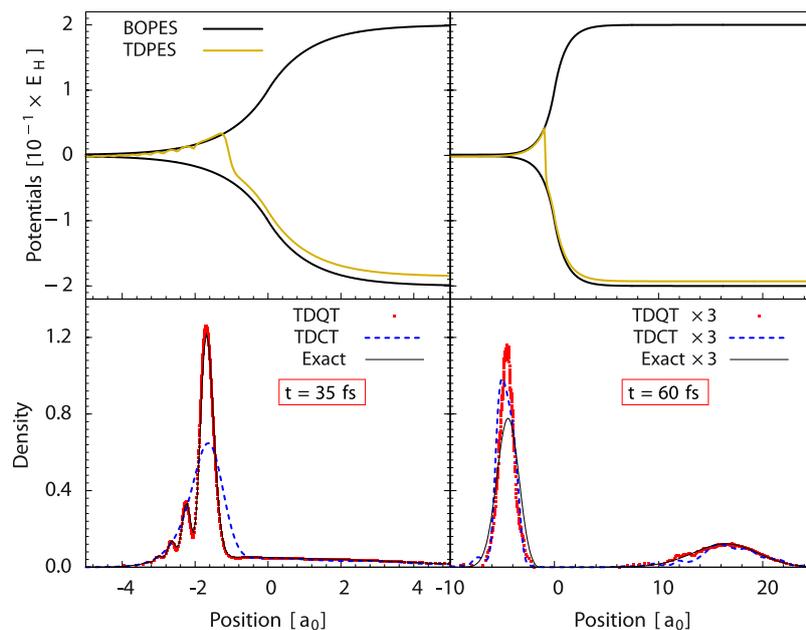


Figure 6. Same as in Figure 3, for the extended coupling region with reflection model at $t = 35$ fs (left) and 60 fs (right) with $k_0 = 10a_0^{-1}$.

It is worth noting that when using exact factorization and the TDPEs, it is not possible to recover information related to individual electronic states—neither in the adiabatic nor in the diabatic basis representations. A single PES produces the evolution of the nuclear wavepacket, which is not resolved according to its adiabatic components. Therefore, information about the occupation of the electronic states is not accessible. However, in order to present a more in-depth analysis of the models and to circumvent this feature of exact factorization, we show in Figure 7 the transmission probability through a

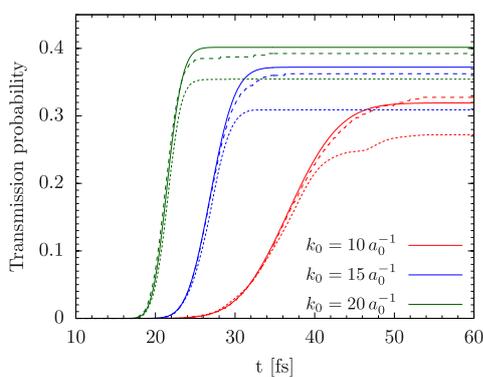


Figure 7. Transmission probability for the model of extended coupling region with reflection. Results of exact benchmark calculations are shown as continuous lines of TDCT as short-dashed lines and TDQT as long-dashed lines. The different colors indicate different initial momenta of the incident nuclear wavepacket, namely red for $k_0 = 10 a_0^{-1}$, blue for $k_0 = 15 a_0^{-1}$, and green for $k_0 = 20 a_0^{-1}$.

dividing surface placed at $x_d = 2 a_0$ for the third model discussed in this section. This provides indirect information about the occupation of the electronic states, because the transmitted density, at the low initial momenta used here, is only found in the lower electronic state. The results shown in Figure 7 attest to the importance of nuclear quantum effects to recover the correct dynamics, as TDCT (short-dashed lines)

does not reproduce exact results (continuous lines). On the other hand, TDQT (long-dashed lines) reproduces the benchmark calculations very well, despite the numerical instabilities described above. For the case of $k_0 = 10 a_0^{-1}$, the step observed between 40 and 50 fs in TDCT results on the transmission probability (long-dashed red lines in Figure 7) could be a sign of late crossing of the dynamical barrier by incorrectly accelerated trajectories. This speed boosting is explained by large values of the gradient of the TDPEs before the barrier, due to sharp interference patterns appearing in the exact density around $t = 40$ fs (see Supporting Information). Such an effect appears around the same time in TDQT results for $k_0 = 10 a_0^{-1}$ and decreases with increasing values of k_0 . More specifically, small barriers can be observed in TDQT results at $k_0 = 15 a_0^{-1}$ and $k_0 = 20 a_0^{-1}$, which we ascribe to a similar effect.

In Figure 8, we analyze the stability of TDQT results in reproducing the transmission probability for the model of

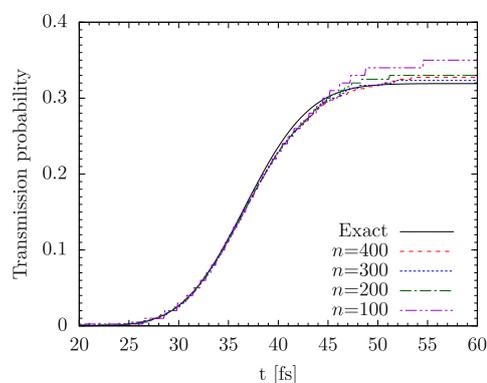


Figure 8. Transmission probability for the model of extended coupling region with reflection for the case $k_0 = 10 a_0^{-1}$ using different numbers of trajectories in TDQT: $n = 100$ in violet, $n = 200$ in green, $n = 300$ in blue, and $n = 400$ in red. The result of the exact calculation is shown in black.

extended coupling region with reflection at $k_0 = 10 \text{ a}_0^{-1}$. Deviation from the exact dynamics is observed when using 100 trajectories, a deviation that is larger than what we observed above in Section 3.1. Nonetheless, results converge rapidly when the number of trajectories is increased and are already reasonable for an ensemble of 200 trajectories.

Finally, we evaluate the errors in reproducing the whole quantum dynamics using the TDQT and TDCT methods, by defining and calculating a distance between the exact nuclear density and the density reconstructed using the trajectory-based methods, namely

$$\epsilon(t) = \int_{-\infty}^{\infty} |\rho_{\text{traj}}(x, t) - \rho_{\text{exact}}(x, t)| dx \quad (41)$$

Figure 9 presents $\epsilon(t)$ as a function of time, where the time axis is scaled to the final times t_f of the simulations, as given in Table 4.

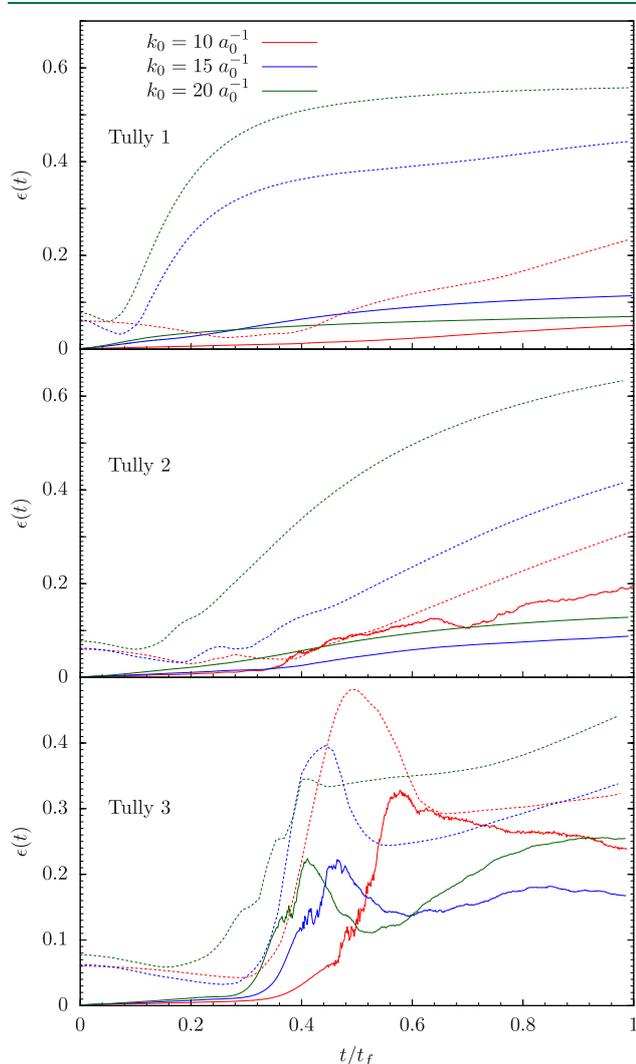


Figure 9. Distance between the exact density and the densities reconstructed using TDQT (continuous lines) and TDCT (dotted lines), as defined in eq 41. The colors indicate different initial momenta, namely red for $k_0 = 10 \text{ a}_0^{-1}$, blue for $k_0 = 15 \text{ a}_0^{-1}$, and green for $k_0 = 20 \text{ a}_0^{-1}$, used to initialize the dynamics in Tully model 1 (top), Tully model 2 (middle), and Tully model 3 (bottom). The time axis is normalized to the final time used in each simulation.

Table 4. Time Rescaling t_f in fs for Each Calculation Presented in Figure 9

$k_0[\text{a}_0^{-1}]$	Tully 1	Tully 2	Tully 3
10	120	140	80
15	250	100	70
20	200	100	65

Continuous lines represent TDQT results (using 400 trajectories), and in all cases, along the dynamics, they remain smaller than the dotted lines, representing TDCT results. The figure attests to the improvement in numerical accuracy that TDQT can provide over TDCT, even insofar as reproducing wavepacket dynamics is concerned. It should also be remembered that the TDCT calculations were performed using more than one order of magnitude more trajectories than the TDQT calculations. While decreasing the number of classical trajectories does not affect the qualitative behavior of the ensemble, we observed that $n = 5000$ is the minimum number of TDCT trajectories allowing us to reproduce a smooth nuclear density.

4. CONCLUSIONS

The TDQT approach presented in this work for propagating quantum trajectories in both adiabatic and nonadiabatic conditions shines by its very simplicity, at least in the one-dimensional test studies proposed in this work. In particular, no fitting procedure is needed to recover the quantum force (e.g., via moving weighted least squares), nor is any modification of the trajectory ensemble itself required during the ensemble propagation (as would be necessary, e.g., in the ALE approach). These and other complicated refinements of conventional QTM (as described in the Introduction) can provide modest benefit but often only at the expense of substantial and highly problem-dependent “parameter tweaking”. At heart, these are all means of addressing the inherent limitations associated with the node problem—and especially, with numerical errors caused by the use of moving, unstructured grids in x space.

In contrast, the simplicity and accuracy of the TDQT approach stem from its use of fixed, structured grids in C space that never change over time. This fortuitous state of affairs is ultimately due to the trajectory-based reformulation and its replacement of x with C as the requisite “spatial” coordinate—a change that also allows for much more natural comparison and integration with classical theories. As a result, the node problem does not lead to a breakdown of the simulation, quasi-nodes inducing a much milder undersampling problem in our case, rather than a fatal numerical blowup of errors as in standard QTM approaches. Differentiation errors are greatly reduced and can be evaluated without much fanfare. While this promise was recognized early on in the development of the TDQT theory,^{36,38} other numerical issues have prevented the approach from reaching its fullest potential until now, that is—at least according to what the present results seem to suggest.

In keeping with our theme of simplicity, integration of the TDQT approach with exact factorization, as a means of addressing the nonadiabatic regime, also appears to provide the “perfect marriage” of methodologies. In particular, the collection of multiple BOPES surfaces (and their couplings) that characterize the standard approach, is replaced with just a single TDPEs (ignoring the TDVP for now)—that is treated in TDQT in exactly the same manner as a single-PES adiabatic

calculation. This is key because it appears to be extremely difficult to extend the TDQT theory to multiple components. Conversely, within the exact factorization framework, TDQT appears to offer a much cleaner and more effective quantum trajectory methodology than conventional wavefunction-based QTM. In particular, the behavior of the TDQT trajectory ensemble evolution—even when computed from a numerically determined, and thus noisy, TDPE—demonstrates its stability without introducing ad hoc smoothing procedures (as for example, in the form of viscosity forces also used by more traditional QTMs).

The interacting trajectory-based reformulation, and ensuing TDQT methodology, allow one to recover key nuclear quantum effects necessary to describe the correct quantum dynamics of both adiabatic and nonadiabatic processes. In the future, we envisage several clear developments of TDQT, to extend calculations to higher dimensions (for which the theoretical equations have already been derived), and to combine it with TDCT (which is straightforward using trajectory-Lagrangian-based action extremization). Treatment of nonadiabatic processes with several nuclear degrees of freedom will only allow for setting the TDVP to zero by gauge choice along a single dimension, but this does not undermine in any way the relevance of what is presented here as quantum trajectories are gauge-invariant. In addition, the possibility of combining the TDQT approach with CT-MQC, the coupled-trajectory mixed quantum-classical algorithm derived from the exact factorization, is currently being explored.

■ ASSOCIATED CONTENT

SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jctc.2c00744>.

Full dynamics and qualitative comparison of the vibronic wavepacket evolution with the TDQT for the Tully model 1 at $k_0 = 10 \text{ a}_0^{-1}$ (MP4)

Full dynamics and qualitative comparison of the vibronic wavepacket evolution with the TDQT for the Tully model 1 at $k_0 = 15 \text{ a}_0^{-1}$ (MP4)

Full dynamics and qualitative comparison of the vibronic wavepacket evolution with the TDQT for the Tully model 1 at $k_0 = 20 \text{ a}_0^{-1}$ (MP4)

Full dynamics and qualitative comparison of the vibronic wavepacket evolution with the TDQT for the Tully model 2 at $k_0 = 10 \text{ a}_0^{-1}$ (MP4)

Full dynamics and qualitative comparison of the vibronic wavepacket evolution with the TDQT for the Tully model 2 at $k_0 = 15 \text{ a}_0^{-1}$ (MP4)

Full dynamics and qualitative comparison of the vibronic wavepacket evolution with the TDQT for the Tully model 2 at $k_0 = 20 \text{ a}_0^{-1}$ (MP4)

Full dynamics and qualitative comparison of the vibronic wavepacket evolution with the TDQT for the Tully model 3 at $k_0 = 10 \text{ a}_0^{-1}$ (MP4)

Full dynamics and qualitative comparison of the vibronic wavepacket evolution with the TDQT for the Tully model 3 at $k_0 = 15 \text{ a}_0^{-1}$ (MP4)

Full dynamics and qualitative comparison of the vibronic wavepacket evolution with the TDQT for the Tully model 3 at $k_0 = 20 \text{ a}_0^{-1}$ (MP4)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Federica Agostini – *Université Paris-Saclay, CNRS, Institut de Chimie Physique, UMR-CNRS 8000, 91405 Orsay, France*; orcid.org/0000-0003-2951-4964; Email: federica.agostini@universite-paris-saclay.fr

Yohann Scribano – *Laboratoire Univers et Particules de Montpellier, UMR-CNRS 5299, Université de Montpellier, 34095 Montpellier, France*; orcid.org/0000-0003-3875-5970; Email: yohann.scribano@umontpellier.fr

Authors

Lucien Dupuy – *Laboratoire Univers et Particules de Montpellier, UMR-CNRS 5299, Université de Montpellier, 34095 Montpellier, France*

Francesco Talotta – *Université Paris-Saclay, CNRS, Institut de Chimie Physique, UMR-CNRS 8000, 91405 Orsay, France*

David Lauvergnat – *Université Paris-Saclay, CNRS, Institut de Chimie Physique, UMR-CNRS 8000, 91405 Orsay, France*; orcid.org/0000-0002-8258-3531

Bill Poirier – *Department of Chemistry and Biochemistry, and Department of Physics, Texas Tech University, 79409-1061 Lubbock, Texas, United States*; orcid.org/0000-0001-8277-746X

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jctc.2c00744>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the Agence Nationale de la Recherche (ANR-HYTRAJ), Contract no. ANR-19-CE30-0039-01. Y.S. and L.D. thank the support from the High Performance Computing Platform MESO@LR at the University of Montpellier. B.P. acknowledges the Robert A. Welch Foundation for its support through grant D-1523. Finally, all authors would like to dedicate this submission to the memory of Christoph Meier—a true devotee of QTM, particularly of the interacting-trajectory-based variety.

■ REFERENCES

- (1) Benabbas, A.; Salna, B.; Sage, J. T.; Champion, P. M. Deep proton tunneling in the electronically adiabatic and non-adiabatic limits: Comparison of the quantum and classical treatment of donor-acceptor motion in a protein environment. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 114101.
- (2) Rodríguez, J. D.; González, M. G.; Rubio-Lago, L.; Bañares, L. Direct evidence of hydrogen-atom tunneling dynamics in the excited state hydrogen transfer (ESHT) reaction of phenol-ammonia clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 3757–3762.
- (3) Sobolewski, A. L.; Domcke, W.; Dedonder-Lardeaux, C.; Jouvret, C. Excited-state hydrogen detachment and hydrogen transfer driven by repulsive $1\pi\sigma^*$ states: A new paradigm for nonradiative decay in aromatic biomolecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1093–1100.
- (4) Meyer, H. D.; Manthe, U.; Cederbaum, L. S. The multi-configurational time-dependent Hartree approach. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165*, 73–78.
- (5) *Multidimensional Quantum Dynamics: MCTDH Theory and Applications*; Meyer, H. D., Gatti, F., Worth, G. A., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2009.
- (6) *Applications of Quantum Dynamics in Chemistry*; Gatti, F., Meyer, H. D., Lasorne, B., Nauts, A., Eds.; Springer, 2017.

- (7) Sarka, J.; Poirier, B. Hitting the Trifecta: How to Simultaneously Push the Limits of Schrödinger Solution with Respect to System Size, Convergence Accuracy, and Number of Computed States. *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17*, 7732–7744.
- (8) Ananth, N.; Venkataraman, C.; Miller, W. H. Semiclassical description of electronically nonadiabatic dynamics via the initial value representation. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 084114.
- (9) Althorpe, S. C. Path-integral approximations to quantum dynamics. *Eur. Phys. J. B* **2021**, *94*, 155.
- (10) Ananth, N. Mapping variable ring polymer molecular dynamics: A path-integral based method for nonadiabatic processes. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 124102.
- (11) Richardson, J. O.; Thoss, M. Communication: Nonadiabatic ring-polymer molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 031102.
- (12) Bossion, D.; Chowdhury, S. N.; Huo, P. Non-adiabatic ring polymer molecular dynamics with spin mapping variables. *J. Chem. Phys.* **2021**, *154*, 184106.
- (13) Weight, B. M.; Mandal, A.; Huo, P. Ab initio symmetric quasi-classical approach to investigate molecular Tully models. *J. Chem. Phys.* **2021**, *155*, 084106.
- (14) Lawrence, J. E.; Manolopoulos, D. E. A general non-adiabatic quantum instanton approximation. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 204117.
- (15) Richardson, J. O. Ring-polymer instanton theory of electron transfer in the nonadiabatic limit. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 134116.
- (16) Wyatt, R. E. *Quantum Dynamics with Trajectories: Introduction to Quantum Hydrodynamics*; Springer Science & Business Media, 2005; Vol. 28.
- (17) Babyuk, D.; Wyatt, R. E. Multidimensional reactive scattering with quantum trajectories: Dynamics with 50-200 vibrational modes. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 214109.
- (18) Poirier, B.; Parlant, G. Reconciling Semiclassical and Bohmian Mechanics: IV. Multisurface Dynamics. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10400–10408.
- (19) Lopreore, C. L.; Wyatt, R. E. Quantum wave packet dynamics with trajectories. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 5190.
- (20) Kendrick, B. K. Time-dependent wave packet propagation using quantum hydrodynamics. *Theor. Chem. Acc.* **2012**, *131*, 1075.
- (21) Garashchuk, S.; Rassolov, V. A. Energy conserving approximations to the quantum potential: Dynamics with linearized quantum force. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 1181–1190.
- (22) Parlant, G.; Ou, Y.-C.; Park, K.; Poirier, B. Classical-like trajectory simulations for accurate computation of quantum reactive scattering probabilities. *Comput. Theor. Chem.* **2012**, *990*, 3–17. , Chemical reactivity, from accurate theories to simple models, in honor of Professor Jean-Claude Rayez
- (23) Agostini, F.; Tavernelli, I.; Ciccotti, G. Nuclear quantum effects in electronic (non) adiabatic dynamics. *Eur. Phys. J. B* **2018**, *91*, 139.
- (24) Talotta, F.; Agostini, F.; Ciccotti, G. Quantum trajectories for the dynamics in the exact factorization framework: a proof-of-principle test. *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 6764–6777.
- (25) Poirier, B. Reconciling semiclassical and Bohmian mechanics. VI. Multidimensional dynamics. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 084103.
- (26) Mazzuca, J.; Garashchuk, S.; Jakowski, J. Description of proton transfer in soybean lipoxygenase-1 employing approximate quantum trajectory dynamics. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *542*, 153–158.
- (27) Scribano, Y.; Parlant, G.; Poirier, B. Communication: Adiabatic quantum trajectory capture for cold and ultra-cold chemical reactions. *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 021101.
- (28) Talotta, F.; Lauvergnat, D.; Agostini, F. Describing the photo-isomerization of a retinal chromophore model with coupled and quantum trajectories. *J. Chem. Phys.* **2022**, *156*, 184104.
- (29) Bohm, D. A Suggested Interpretation of the Quantum Theory in Terms of "Hidden" Variables. II. *Phys. Rev.* **1952**, *85*, 180–193.
- (30) Bohm, D. A Suggested Interpretation of the Quantum Theory in Terms of "Hidden" Variables. I. *Phys. Rev.* **1952**, *85*, 166–179.
- (31) Poirier, B. Reconciling semiclassical and Bohmian mechanics. I. Stationary states. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 4501–4515.
- (32) Trahan, C.; Poirier, B. Reconciling semiclassical and Bohmian mechanics. III. Scattering states for continuous potentials. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034116.
- (33) Poirier, B. Reconciling semiclassical and Bohmian mechanics. V. Wavepacket dynamics. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 164115.
- (34) Garashchuk, S.; Rassolov, V. A. Quantum dynamics with Bohmian trajectories: energy conserving approximation to the quantum potential. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *376*, 358–363.
- (35) Rassolov, V. A.; Garashchuk, S. Bohmian dynamics on subspaces using linearized quantum force. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6815–6825.
- (36) Poirier, B. Bohmian mechanics without pilot waves. *Chem. Phys.* **2010**, *370*, 4–14.
- (37) Poirier, B. *Quantum Trajectories*; Hughes, K. H., Parlant, G., Eds.; CCP6; Daresbury Laboratory; 2011; Chapter Trajectory-Based Derivation of Classical and Quantum Mechanics, p 6.
- (38) Schiff, J.; Poirier, B. Communication: Quantum mechanics without wavefunctions. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 031102.
- (39) Hall, M. J. W.; Deckert, D.-A.; Wiseman, H. M. Quantum Phenomena Modeled by Interactions between Many Classical Worlds. *Phys. Rev. X* **2014**, *4*, 041013.
- (40) Cruz-Rodriguez, L.; Uranga-Pia, L.; Martinez-Mesa, A.; Meier, C. Quantum dynamics modeled by interacting trajectories. *Chem. Phys.* **2018**, *503*, 39–49.
- (41) Agostini, F.; Curchod, B. F. E. Different flavors of nonadiabatic molecular dynamics. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2019**, *9*, No. e1417.
- (42) Wyatt, R. E.; Lopreore, C. L.; Parlant, G. Electronic transitions with quantum trajectories. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5113.
- (43) Hussein, M. S.; Poirier, B. Quantum Trajectory Description of the Time-Independent (Inverse) Fermi Accelerator. *Braz. J. Phys.* **2021**, *51*, 193.
- (44) Curchod, B. F. E.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U. Trajectory-based solution of the nonadiabatic quantum dynamics equations: an on-the-fly approach for molecular dynamics simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 3231–3236.
- (45) Curchod, B. F. E.; Tavernelli, I. On trajectory-based nonadiabatic dynamics: Bohmian dynamics versus trajectory surface hopping. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 184112.
- (46) Curchod, B. F. E.; Rothlisberger, U.; Tavernelli, I. Excited State Dynamics with Quantum Trajectories. *Chimia* **2012**, *66*, 174–177.
- (47) Abedi, A.; Maitra, N. T.; Gross, E. K. U. Exact factorization of the time-dependent electron-nuclear wave function. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 123002.
- (48) Agostini, F.; Gross, E. K. U. Ultrafast dynamics with the exact factorization. *Eur. Phys. J. B* **2021**, *94*, 179.
- (49) Ibele, L. M.; Curchod, B. F. E.; Agostini, F. A photochemical reaction in different theoretical representations. *J. Phys. Chem. A* **2022**, *126*, 1263–1281.
- (50) Agostini, F.; Curchod, B. F. E. When the exact factorization meets conical intersections. *Eur. Phys. J. B* **2018**, *91*, 141.
- (51) Curchod, B. F. E.; Agostini, F. On the Dynamics through a Conical Intersection. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 831–837.
- (52) Eich, F. G.; Agostini, F. The adiabatic limit of the exact factorization of the electron-nuclear wave function. *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 054110.
- (53) Tsai, H.-M.; Poirier, B. Exploring the propagation of relativistic quantum wavepackets in the trajectory-based formulation. *J. Phys.* **2016**, *701*, 012013.
- (54) Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P. *Numerical Recipes in FORTRAN; The Art of Scientific Computing*, 2nd ed.; Cambridge University Press: USA, 1993.
- (55) Lux, T. C. H.; Watson, L. T.; Chang, T. H.; Xu, L.; Wang, Y.; Hong, Y. An Algorithm for Constructing Monotone Quintic Interpolating Splines. *Proceedings of the 2020 Spring Simulation Conference*: San Diego, CA, USA, 2020.
- (56) Tully, J. C. Molecular dynamics with electronic transitions. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1061–1071.

(57) Lauvergnat, D. ElVibRot. github.com/lauvergn/ElVibRot-TnumTana (Accessed October 13).

(58) Bessone, H.; Ibele, L.-M.; Marsili, E.; Talotta, F.; Lauvergnat, D.; Curchod, B. F. E.; Agostini, F. EFAC. e-cam.readthedocs.io/en/latest/Quantum-Dynamics-Modules/modules/EF_module/readme.html.

(59) Talotta, F.; Morisset, S.; Rougeau, N.; Lauvergnat, D.; Agostini, F. Electronic Structure and Excited States of the Collision Reaction $O(3P) + C_2H_4$: A Multiconfigurational Perspective. *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 6075.

(60) Tal-Ezer, H. An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3967–3971.

(61) Abedi, A.; Agostini, F.; Suzuki, Y.; Gross, E. K. U. Dynamical steps that bridge piecewise adiabatic shapes in the exact time-dependent potential energy surface. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 263001.

(62) Agostini, F.; Abedi, A.; Suzuki, Y.; Gross, E. K. U. Mixed quantum-classical dynamics on the exact time-dependent potential energy surface: a fresh look at non-adiabatic processes. *Mol. Phys.* **2013**, *111*, 3625–3640.

(63) Agostini, F.; Abedi, A.; Suzuki, Y.; Min, S. K.; Maitra, N. T.; Gross, E. K. U. The exact forces on classical nuclei in non-adiabatic charge transfer. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 084303.

(64) Curchod, B. F. E.; Agostini, F.; Gross, E. K. U. An exact factorization perspective on quantum interferences in nonadiabatic dynamics. *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 034103.

Recommended by ACS

Nonadiabatic Couplings Can Speed Up Quantum Tunneling Transition Path Times

Tom Rivlin and Eli Pollak

NOVEMBER 07, 2022

THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS

READ 

Variational Approach for Linearly Dependent Moving Bases in Quantum Dynamics: Application to Gaussian Functions

Loïc Joubert-Doriol

SEPTEMBER 27, 2022

JOURNAL OF CHEMICAL THEORY AND COMPUTATION

READ 

Time-Evolving Quantum Superpositions in Open Systems and the Rich Content of Coherence Maps

Reshmi Dani and Nancy Makri

NOVEMBER 03, 2022

THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B

READ 

Small Matrix Quantum-Classical Path Integral

Sohang Kundu and Nancy Makri

APRIL 13, 2022

THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS

READ 

Get More Suggestions >



Direct and accurate calculation of dwell times and time delays using quantum trajectories



Lucien Dupuy^a, Gérard Parlant^b, Bill Poirier^c, Yohann Scribano^{a,*}

^a Laboratoire Univers et Particules de Montpellier, UMR-CNRS 5299, Université de Montpellier, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier, France

^b Institut Charles Gerhardt de Montpellier, UMR-CNRS 5253, Université de Montpellier, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier, France

^c Department of Chemistry and Biochemistry, and Department of Physics, Texas Tech University, Box 41061, Lubbock, TX 79409-1061, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 June 2022

Received in revised form 12 October 2022

Accepted 8 November 2022

Available online 11 November 2022

Communicated by M.G.A. Paris

Keywords:

Quantum scattering

One-dimensional tunneling

Time delay

Dwell time

Quantum trajectories

ABSTRACT

Among the numerous concepts of time in quantum scattering, Smith's *dwell time* (Smith, 1960 [7]) and Eisenbud & Wigner's *time delay* (Wigner, 1955 [12]) are the most well established. The dwell time represents the amount of time spent by the particle inside a given coordinate range (typically a potential barrier interaction region), while the time delay measures the excess time spent in the interaction region because of the potential. In this paper, we use the exact trajectory-ensemble reformulation of quantum mechanics, recently proposed by one of the authors (Poirier), to study how tunneling and reflection unfold over time, in a one-dimensional rectangular potential barrier. Among other dynamical details, the quantum trajectory approach provides an extremely robust, accurate, and straightforward method for directly computing the dwell time and time delay, from a single quantum trajectory. The resultant numerical method is highly efficient, and in the case of the time delay, completely obviates the traditional need to energy-differentiate the scattering phase shift. In particular, the trajectory variables provide a simple expression for the time delay that disentangles the contribution of the self-interference delay. More generally, quantum trajectories provide interesting physical insight into the tunneling process.

© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

Since the earliest days of the quantum theory, the question of how long it takes a particle to travel across a potential barrier—or through the barrier, in the case of tunneling—has been the subject of much investigation [1]. The question is still hotly debated, in particular regarding the so-called “Hartman effect” [2,3]—the supposed ability of a tunneling particle to cross the barrier with a velocity greater than the speed of light [4,5]. There has been some controversy, too, with respect to the proper way to even *define* the general concept of tunneling time, with many candidate quantities having been offered [6]. In this paper, we focus on two different times that are generally regarded as well established [6]—i.e., the *dwell time* and the *time delay*.

The *dwell time* [7,8] is the amount of time spent by the scattered particle within the barrier region, regardless of its ultimate fate (i.e., whether or not the particle is ultimately transmitted or reflected). The *time delay* [9] (Eisenbud [10], Bohm [11], Wigner [12]) is loosely defined as the difference between collision times as computed with and without the presence of the scattering in-

teraction potential [6]. It is a particularly useful quantity for distinguishing resonant vs. non-resonant situations [13,14].

In the present paper, we use a recent exact formulation of quantum mechanics by Poirier [15,16], to investigate time-related aspects of the tunneling/traversal process in a one-dimensional (1D) potential. As will be established later in the Theory Section, the dwell time in the barrier region of interest is in fact equivalent to the actual propagation time of the quantum trajectory through that region (apart from a constant flux factor). Moreover, the link between dwell time and time delay [6,17,18] adopts an elegant form when recast in the quantum trajectory framework, making computation of these quantities from a single trajectory propagation effortless.

In the new formulation, a *trajectory ensemble*—rather than the usual wavefunction—is regarded as the fundamental quantum state entity. When applied in a time-independent (TI) 1D quantum reactive scattering context, the ensemble reduces to a *single* quantum trajectory, which necessarily always propagates from reactants to products (i.e., has no turning points) [19]. Partial transmission and reflection build up continuously during the quantum trajectory propagation—in contrast with individual classical trajectories, which are either fully reflected or transmitted. As discussed, a single quantum trajectory suffices to provide exact 1D microcanonical

* Corresponding author.

E-mail addresses: bill.poirier@ttu.edu (B. Poirier), yohann.scribano@umontpellier.fr (Y. Scribano).

quantum scattering quantities [15,19]. Furthermore, the numerical propagation of the quantum trajectory has been found to be highly stable, robust, and accurate [19,20].

Although several papers have been previously published using the trajectory-based formalism, an analysis of the *time-based* quantities has yet to be performed, to our knowledge. As a proof-of-concept benchmark study, in this work we compute quantum trajectories for the (quasi-)rectangular potential barrier system (across a range of above- and below-barrier incident scattering energies), and then from each such quantum trajectory calculation, we compute an energy-dependent dwell time and time delay. These numerical results are then compared with analytical results for the exact rectangular barrier system. All of the above will then be considered in the context of resonant vs. non-resonant scattering. Here, as in other situations, the dynamical details of the quantum trajectories themselves appear to offer interesting physical insight on their own—i.e., beyond what can be provided by mere dwell times and time delays alone.

For 1D quantum scattering systems, any TI Schrödinger solution, $\Psi(x)$, where

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right) \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (1)$$

for a given incident scattering energy E , can be represented exactly using a single quantum trajectory $x(t)$ [15,16]—the solution of a fourth-order autonomous ordinary differential equation (ODE) [e.g., Eq. (4) of Ref. [16]]. Remarkably, this ODE can be recast as the following simple set of Hamilton's equations, [16,21]

$$\begin{pmatrix} \dot{x} \\ \dot{p} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \partial H / \partial p \\ -\partial H / \partial x \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \dot{r} \\ \dot{s} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \partial H / \partial s \\ -\partial H / \partial r \end{pmatrix}, \quad (2)$$

for the two-dimensional Hamiltonian system,

$$H(x, p, r, s) = \frac{s(2p - s)}{2m} + V(x) - \frac{2r^2 s^4}{m\hbar^2}. \quad (3)$$

The above equations are pedagogically appealing, in addition to being computationally advantageous. The pair (x, p) are the “classical” dimension phase space conjugate variables, whereas (r, s) correspond to an additional, “quantum” dimension—essentially describing quantum interference along x . More specifically, [16,19]

$$s = m\dot{x}; \quad p = m\dot{x} + \frac{\hbar^2}{4m} \left(\frac{\ddot{x}}{\dot{x}^4} - \frac{2\ddot{x}^2}{\dot{x}^5} \right); \quad r = \frac{\hbar^2}{4m^2} \frac{\ddot{x}}{\dot{x}^4} \quad (4)$$

Note that in general, $s = m\dot{x} \neq p$, and so x is not conjugate to $m\dot{x}$. However, Eq. (3) reduces to the usual classical Hamiltonian when $r = 0$ and $s = p$.

Each solution trajectory $x(t)$ is specified by four constants of integration. Two of these pertain to the initial trajectory position (x_0 , whose value is immaterial due to time-translation invariance), and the incident kinetic energy (associated with p_0). These initial values are precisely the same as what would be needed for classical trajectory propagation. On the other hand, quantum trajectory propagation requires two additional initial values— r_0 and s_0 —which are needed to specify a particular quantum eigenstate from the two-parameter family of degenerate TI microcanonical solutions. These must be chosen to correspond to the correct boundary conditions for the particular process under consideration.

Throughout this work, we focus on the left-incident TI scattering state solutions. We further presume a scattering potential $V(x)$ that is flat in both asymptotes, but not necessarily symmetric. Under these conditions, the right (product) asymptote of $\Psi(x)$ approaches an outgoing (transmitted) plane wave, and the

left asymptote is a superposition of incident and reflected plane waves:

$$\Psi(x) = \begin{cases} T(E)e^{ik_R x} & \text{for } x \rightarrow +\infty \\ e^{ik_L x} + R(E)e^{-ik_L x} & \text{for } x \rightarrow -\infty \end{cases} \quad (5)$$

Here, $\hbar k_{L/R} = \sqrt{2m(E - V_{L/R})}$, with $V_{L/R}$ the left/right asymptotic value of $V(x)$. The R index, which refers to the right asymptotic x -position, should not be confused with the reflection coefficient $R(E)$.

In the trajectory viewpoint, the boundary conditions of Eq. (5) are most conveniently achieved by placing the “initial” trajectory conditions in the *right* asymptotic region, where the trajectory behaves classically. Note that we use “initial” and “final” in the opposite sense of chronological time, since the trajectory—which represents a left-incident state—moves from left to right. For a position x_R sufficiently to the right of the $V(x)$ interaction region, we have:

$$x_0 = x_R, \quad p_0 = \hbar k_R, \quad r_0 = 0, \quad s_0 = \hbar k_R. \quad (6)$$

Consistent with these “initial” conditions, Eq. (2) is integrated backward in time, until x reaches a suitable point x_L in the left asymptotic region.

Next, we consider the particle momentum, p . In the left asymptotic region, $x(t)$ and its derivatives oscillate due to reflection interference—a manifestation of quantum behavior. Nevertheless, according to Noether's theorem, p must approach a constant as $x \rightarrow x_L$ and $V \rightarrow V_L$, due to local space-translation invariance. Indeed, the left-asymptotic value, $p = p_L$, provides a direct measure of the quantum reaction (transmission) probability, $P_T(E)$, whose expression has been derived in Ref. [19]:

$$P_T(E) = |T(E)|^2 = \frac{2\hbar k_L}{\hbar k_L + p_L}. \quad (7)$$

The approach described above was found to be extremely robust, accurate, and efficient, leading to 15 digits of accuracy, even in the extremely deep tunneling regime [19]. The dwell time τ_D —first introduced by Smith [7] in a potential scattering context, and then applied to tunneling by Büttiker [8]—is expressed for the interval $[x_L : x_R]$ as the integrated probability density $\rho(x) = |\Psi(x)|^2$ divided by the incident probability current j_{in} :

$$\tau_D(E) = \frac{1}{j_{\text{in}}} \int_{x_L}^{x_R} \rho(x) dx \quad (8)$$

This definition conceptually arises from a quantum fluid flow picture, relating $\rho(x)$ to the time dt spent by a fluid element in an infinitesimal interval dx .

Over time, the fluid elements trace out trajectories—the quantum trajectories of our formulation, [15,16] which are indeed the underlying dynamical objects for Smith's interpretation of particle sojourn time. According to the de Broglie-Bohm prescription, [22–26] the usual flux continuity equation for the quantum probability density translates into the following trajectory-based equation [27,28]:

$$j_{\text{tot}} = \rho(x) \dot{x} \quad (9)$$

Here j_{tot} is the total probability current, with left-incident solutions presumed so that $\dot{x}(x) > 0$ everywhere. Inserting Eq. (9) in Eq. (8), τ_D can be simply obtained from $(t_R - t_L)$, the trajectory travel time between x_L and x_R .

$$\tau_D(E) = |T(E)|^2 (t_R - t_L). \quad (10)$$

Both the transmission probability, $|T(E)|^2$, and the travel time may be directly obtained from the quantum trajectory itself—thus leading to a direct calculation of the dwell time, τ_D . The latter is always smaller or equal to the travel time itself.

Clearly, Eq. (10) above is not restricted to the barrier region, and can be used to determine the dwell time in *any* desired space interval. That said, the final transmission probability value, $|T(E)|^2$ only becomes available [from Eq. (7)] after the trajectory has passed through the entire barrier region.

A time-dependent wave packet analysis of scattering time has been offered by Eisenbud [10], Bohm [11], and Wigner [12], who used the stationary phase method to follow the peak of the scattered wave packet. For elastic scattering, these authors provide an expression for the time delay in terms of the energy derivative of the phase shift, i.e. $\tau_{\text{delay}} = \hbar \partial \eta / \partial E$. In our two-channels case, transmitted and reflected waves exit the scattering zone with time delays given by [7]

$$\tau_T = \hbar \frac{\partial \phi_T}{\partial E} \quad \text{and} \quad \tau_R = \hbar \frac{\partial \phi_R}{\partial E}, \quad (11)$$

where ϕ_T and ϕ_R are phases of the scattering amplitudes:

$$T(E) = |T| e^{i\phi_T} \quad \text{and} \quad R(E) = |R| e^{i\phi_R}. \quad (12)$$

In the above time-dependent analysis, distinct time delays are assigned to transmitted and reflected asymptotic waves—which may be contrasted with the dwell time that treats transmission and reflection together. This is because the TI framework entails complete coherence [29] between incident and reflected waves. As a consequence, a single microcanonical dwell time does not provide separate reflection and transmission time delays [6].

On the other hand, the Eisenbud-Wigner time delays only involve phase shifts—asymptotic quantities that are accessible from a TI framework. The phase derivatives could therefore be evaluated via finite difference applied to S matrix calculations conducted at *different* energies [30]. In principle this could even be implemented using quantum trajectories (*vide infra*), but following this route may be challenging in the case of thin resonances. It is also unsatisfactory on a conceptual level, as all the required information should in principle be contained within a scattering simulation at a single energy.

The link between dwell time and time delay has also been thoroughly scrutinized by Smith. He showed that through formal energy-differentiation of the TI Schrödinger equation, it is possible to derive an equation that connects the dwell time with the *average* of the transmission and reflection time delays [7,17]:

$$|\Psi(x)|^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial x} \left[\Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial E \partial x} - \frac{\partial \Psi}{\partial E} \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right] \quad (13)$$

Inserting the above equation into the dwell time formula [Eq. (8)] results in

$$\tau_D(E) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{j_{\text{in}}(E)} \{ [\]_{x_R} - [\]_{x_L} \}, \quad (14)$$

where the bracket in [Eq. (13)] is evaluated in Eq. (14) at both x_R and x_L .

After some elementary manipulations, removing the dependency on E for simplicity, the dwell time can be expressed as:

$$\tau_D = |T|^2 \tau_T + |R|^2 \tau_R + \frac{x_R}{v_R} |T|^2 - \frac{x_L}{v_L} (1 + |R|^2) - \frac{|R|}{k_L v_L} \sin(2k_L x_L - \phi_R), \quad (15)$$

with $v_{L/R} = (\hbar k_{L/R})/m$, and where we have used the incident flux $j_{\text{in}}(E) = \hbar k_L/m$.

The dwell time in Eq. (15) can be decomposed into three parts [17,18]:

$$\tau_D = \tau_{\text{delay}} + \tau_{\text{free}} + \tau_{\text{interf}} \quad (16)$$

Here, τ_{delay} is the average of the transmission and reflection time delays, and τ_{free} and τ_{interf} are defined as follows. The *free dwell time*,

$$\tau_{\text{free}} = \frac{x_R}{v_R} |T|^2 - \frac{x_L}{v_L} (1 + |R|^2) \quad (17)$$

represents the average travel time of an interference-free superposition of incident, reflected and transmitted plane waves, while the *self-interference delay*

$$\tau_{\text{interf}} = -\frac{|R|}{k_L v_L} \sin(2k_L x_L - \phi_R) \quad (18)$$

is a correction due to interference of the incident and reflected waves.

The time delays can be further characterized by taking into account S matrix symmetries. For simplicity, in this paper we restrict ourselves to symmetric potentials with $x_R = -x_L$ [31], in which case it can be shown [32] that the transmission and reflection time delays are equal. The average time delay thus becomes:

$$\tau_{\text{delay}} = \tau_D - \frac{x_R - x_L}{v_L} + \frac{|R|}{k_L v_L} \sin(2k_L x_L - \phi_R) \quad (19)$$

By the procedure of Smith [7], accurate computation of τ_{delay} requires a large space interval—typically several wavelengths beyond the barrier region—to average out the relative contribution of τ_{interf} . This is cumbersome at low energies.

The quantum trajectory implementation, in contrast, requires no such additional computational overhead—while also allowing for calculation of all time quantities from a single trajectory. The key idea is to re-express τ_{interf} [or more precisely the reflection phase $\phi_R(E)$] in terms of the “quantum” phase space coordinates, $\{r, s\}$. This can be achieved using the continuity equation [Eq. (9)] in the left asymptote [see Eq. (5)] to express s as a function of x_L , $|T(E)|$ and $\phi_R(E)$. Using the expression for \dot{s} , one obtains the relation:

$$\begin{aligned} r(x_L) \times s(x_L) &= \frac{\hbar^2}{4s^2(x_L)} \frac{ds}{dx} \Big|_{x=x_L} \\ &= \frac{\hbar |R(E)|}{|T(E)|^2} \sin(2k_L x_L - \phi_R(E)) \end{aligned} \quad (20)$$

Then, Eq. (19) for the time delay becomes a function of trajectory phase space variables only:

$$\tau_{\text{delay}} = \tau_D - \frac{x_R - x_L}{v_L} + \frac{|T|^2}{\hbar k_L v_L} r(x_L) s(x_L) \quad (21)$$

The above relation exemplifies how the TI quantum trajectory (TIQT) formalism clarifies the interpretation of quantum processes through its extended phase space. The dwell time is obtained from p and t , while r and s bear information relevant to interference, and to the complex scattering amplitudes. It is thus possible to compute the time delay directly from final values of trajectory variables, obtained from a single TIQT propagation.

We consider a 1D quasi-rectangular potential barrier

$$V(x) = \frac{V_0}{2} \frac{\tanh[\alpha(x+d)] + \tanh[\alpha(-x+d)]}{\tanh(\alpha d)}, \quad (22)$$

where $V_0 = 3.6749 \times 10^{-3}$ a.u. (≈ 0.1 eV) is the barrier height, and $d = 1.0 a_0$ is the half-width (with a_0 being the Bohr radius). The

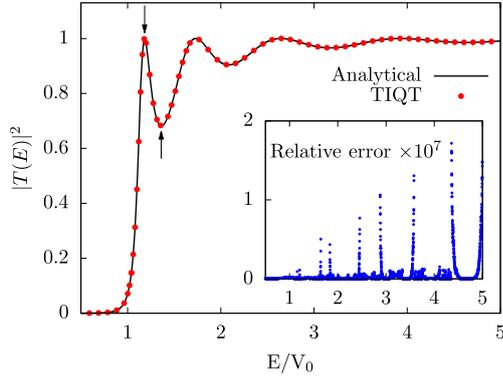


Fig. 1. (Color online) Computed transmission probability (red disks) as a function of energy, relative to the barrier height V_0 , compared with the analytical result (black solid line). The inset shows the relative error on the same energy scale. The downward arrow points to the first resonance, while the upward arrow indicates an (off-resonance) dip in the transmission probability.

stiffness parameter α is set to a very large value, $\alpha = 1.0 \times 10^5 a_0^{-1}$, in order to render the barrier shape very close to rectangular—but still *differentiable*. The tunneling particle has the mass of a proton: $m = 1836.152$ a.u.

Consistent with a left-incident scattering state, Hamilton's equations [Eq. (2)] were propagated (backward in time) from $1.05 a_0$ to $-1.05 a_0$, by means of an adaptive step-size Bulirsch-Stoer ODE integrator [33]. The ODE relative error tolerance was set to 1.0×10^{-6} . Considering the extremely large derivatives of $V(x)$ experienced by the trajectory at the corners of the barrier, special numerical precautions had to be taken: the space step-size was capped to $1.0 \times 10^{-6} a_0$ near the barrier edges, and the code was run in quadruple (REAL*16) precision.

Besides the usual tunneling/reflection effects, the (quasi-)rectangular potential barrier [Eq. (22)] may give rise to above-barrier quantum resonances, [34,35] due to constructive interference from multiple reflections between the edges of the barrier. Fig. 1 shows the computed transmission probability on the reduced energy scale E/V_0 ; several resonances are observed, in excellent agreement with the following analytical results [34]:

$$\begin{aligned} |T(E)|^2 &= \frac{1}{1 + \gamma \sinh^2(2\beta d)} \\ \gamma &= \frac{(\beta^2 + k^2)^2}{4k^2\beta^2} \\ \beta &= \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \\ k &= \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \end{aligned} \quad (23)$$

Convergence studies with respect to α show that the numerical propagation errors (inset in Fig. 1) are mainly a consequence of the approximated edges of the potential, rather than of the trajectory method itself, which has been proven very stable and accurate [19, 20]. The value $\alpha = 10^5 a_0^{-1}$ yields a potential stiff enough to obtain a relative error on $|T(E)|^2$ that is always less than our ODE error tolerance parameter.

The above system also has been covered extensively in the literature of tunneling time and time delay calculations [17,36] and all quantities are easily determined analytically. The time delay is given by:

$$\tau_{\text{delay}} = \frac{m}{\hbar k \beta} \frac{4\beta k^2 d(\beta^2 - k^2) + k_0^4 \sinh(4\beta d)}{4k^2\beta^2 + k_0^4 \sinh^2(2\beta d)} - 2d \frac{m}{\hbar k}$$

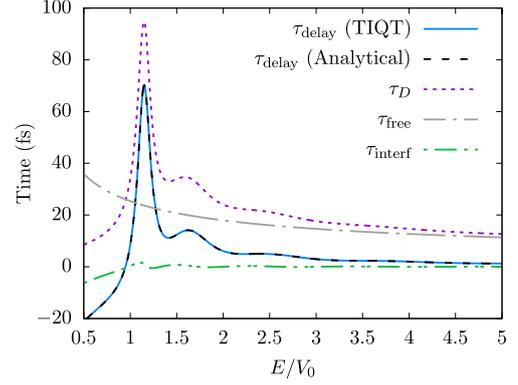


Fig. 2. (Color online) Computed time delay τ_{delay} (blue line) as a function of energy, relative to the barrier height V_0 , compared with the analytical result (black dashed line). Also shown are the dwell time τ_D (purple dashed line), the free dwell time τ_{free} (grey dashed line), and the self-interference delay τ_{interf} (green dashed line).

$$k_0 = \frac{\sqrt{2mV_0}}{\hbar} \quad (24)$$

A comparison between the analytical time delay results (black dashed curve) vs those obtained by our aforementioned procedure (blue curve), is presented in Fig. 2 on a reduced energy scale E/V_0 . The two results are indistinguishable, with time delay maxima matching the Ramsauer-Townsend resonance pattern of $|T(E)|^2$. The dwell time, free-particle dwell time and self-interference delay are also indicated for comparison, respectively, in dashed purple, dashed grey and dashed green curves.

As expected [Eq. (16)] the dwell time τ_D is the (almost exact) sum of τ_{delay} and τ_{free} , while the self-interference contribution τ_{interf} stays small over most of the energy scale (although $\tau_{\text{interf}} \propto E^{-1}$ would diverge at lower energy [17,18]). The time delay nicely reflects the resonance pattern of the transmission probability (Fig. 1), in agreement with analytical results [37].

To complement the above energy-resolved data, the time evolution of the quantum trajectories is further examined in Figs. 3 (a) and (b) (short-dashed blue lines), for two distinct energies characterized by above-barrier on- and off-resonance behaviors. The two energies considered are indicated by the two arrows in Fig. 1. Since time delay can only have a firm basis asymptotically, we consider here only the local quantities, probability density and trajectory propagation time. Recall that the probability density is to be interpreted as the amount of time dt spent by the trajectory in a small interval dx . It is evaluated from Eq. (9) for an incident wave of unit amplitude, so that $j_{\text{tot}} = |T(E)|^2$. The propagation interval was increased to $[-3 : 3]$ a.u. to allow for better visualization. The free dwell time is also indicated (long-dashed black line).

Starting with the “transparent barrier” or resonant case depicted in Fig. 3 (a), the trajectory is seen to slow down inside the barrier, where the density (red line) is concentrated because of being trapped in a metastable state—which is the process by which the time delay is accumulated. Once outside the barrier on the incident side, the trajectory regains its original transmitted velocity and purely classical evolution [15,19]—a manifestation of total transmission. Hence the final trajectory propagation time is equal to the dwell time [see Eq (10)] in this resonant case—as is also always true for the free propagating trajectory. Thus, the resonant trajectory runs parallel to the free particle trajectory in both asymptotic regions, and the difference between propagation time and free dwell time at any position to the left of the barrier directly yields the time delay of about 60 fs. The highly non-classical resonance phenomenon thus results in a confining of the quantum behavior to the boundaries of the barrier at the resonance energy, and allows a more local analysis of the situation than in the general case.

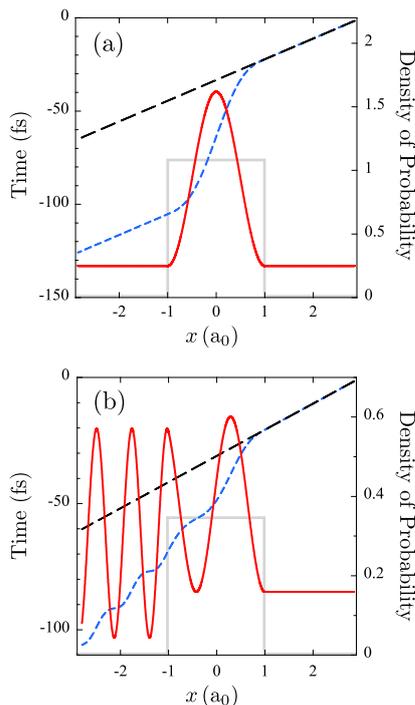


Fig. 3. (Color online) Trajectory propagation time t (short-dashed blue line) and probability density (solid red), as a function of position x . A free particle trajectory, propagated backward in time from the “final” position x_R , is also shown (long-dashed black line). The potential profile is indicated by a gray solid line. Panels (a) and (b) correspond to on-resonance energy (downward arrow in Fig. 1) and off-resonance energy (upward arrow in Fig. 1) respectively.

The situation is very different for the off-resonance energy ($|T(E)|^2 \approx 0.68$) displayed as the upward arrow in Fig. 1, and indicated in Fig. 3 (b). In this case, the maximum probability density within the barrier region is roughly 2.6 times smaller than in the resonant case. Trapping of the scattering state is not observed, and the reflected wave on the incident side decreases the mean velocity by a factor of $(1 + |R(E)|^2)/(1 - |R(E)|^2) \approx 1.94$. Self-interference does not contribute to this slow-down on average, being a sinusoidal function of x_L .

Note that as the transmission probability is no longer unity, the propagation time is no longer equal to the dwell time—contrary to the resonance situation. Hence, the increasing gap between propagation time and free dwell time to the left of the barrier does not imply that the time delay becomes dependent on the chosen interval, $[x_L : x_R]$. The dwell time is actually shorter than the free dwell time on the transmitted side by the factor $|T(E)|^2$, which compensates for any additional delay on the incident side as the propagation interval is (symmetrically) increased.

In conclusion, we present a numerically efficient, exact quantum trajectory method to compute well-established time quantities of quantum scattering theory. In particular, Smith’s *dwell time* [7] is directly obtained from the quantum trajectory propagation time—multiplied by a flux factor that is also determined from the quantum trajectory. The second computed time quantity is the *time delay*, of great interest as a signal for resonant tunneling [30] induced by the long trapping of the system in a metastable state, previously put to use in theoretical studies of chemical reactions [13,14]. However, traditional calculations require explicit numerical differentiation of scattering quantities with respect to energy, which is cumbersome and prone to numerical inaccuracies.

In contrast, the TIQT approach offers a methodology for computing the desired time-based quantities *directly* from a single quantum trajectory propagation—i.e., without the need for explicit energy differentiation. Moreover, the TIQT approach obviates

the need for absorbing boundary conditions, [38,39] and their attendant expanded coordinate regions and parameter optimization headaches. The only parameters that appear in TIQT theory (i.e., as opposed to numerical integration parameters) are the boundaries, x_L and x_R —which are formally immaterial if $V(x)$ is asymptotically flat, and often so in practice even when it is not [20]. Concerning accuracy loss during numerical propagation, this may be easily estimated by monitoring energy conservation.

The quantum trajectories themselves also offer important dynamical information, during the course of their propagation. However, this must be interpreted carefully. Although it is tempting to think of the trajectory as describing classical-like motion over or through the barrier, we again stress that the quantum trajectory carries both the reflection and transmission amplitudes together—inextricably intertwined and manifest in the dynamics. In future, however, we may explore variations of the TIQT approach that are more classical-like.

One-dimensional potential models are relevant, apart from academic work, because of their aptitude for modeling electronic transport in semi-conductors, [40] as well as the reaction profile (i.e., potential energy surface along the minimum energy path) of a chemical reaction. We illustrated the efficiency of the TIQT approach for computing transmission probabilities as well as dwell times and time delays, for the proof-of-concept 1D rectangular barrier problem. TIQT computed results agree with analytical results to a few parts per ten million across the entire energy range considered—i.e., in exact accord with predetermined numerical error tolerances.

The TIQT expression for the time delay relies explicitly on the extended phase space representation, which disentangles the self-interference delay from the quantum trapping phenomenon of interest through a simple expression that treats both contributions as functions of specific Hamiltonian variables. This new result further illustrates the extent to which the quantum trajectory formalism can account for all quantum effects, while recasting the physics in an arguably more natural form than that provided by the wavefunction-based picture.

CRediT authorship contribution statement

Lucien Dupuy: Writing – original draft, Software, Methodology. **G erard Parlant:** Writing – original draft, Investigation. **Bill Poirier:** Writing – review & editing, Methodology, Funding acquisition. **Yohann Scribano:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Software, Project administration, Methodology, Investigation, Funding acquisition.

Declaration of competing interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests: Yohann Scribano reports financial support was provided by French National Research Agency. Bill Poirier reports financial support was provided by Robert A. Welch Foundation.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

This work was supported by the French Agence Nationale de la Recherche (ANR-HYTRAJ) under contract No. ANR-19-CE30-0039-01, and by the Robert A. Welch Foundation (D-1523). We also acknowledge use of the High Performance Computing Center MESO@LR at the University of Montpellier.

References

- [1] See the classic 1989 review by Hauge and Støvneng [6]. For a recent review see Ref. [41]], and references therein.
- [2] T.E. Hartman, Tunneling of a wave packet, *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 3427, <https://doi.org/10.1063/1.1702424>.
- [3] L.A. MacColl, Note on the transmission and reflection of wave packets by potential barriers, *Phys. Rev.* 40 (1932) 621.
- [4] H. Aichmann, G. Nimtz, On the traversal time of barriers, *Found. Phys.* 44 (1989) 917.
- [5] R. Ramos, D. Spierings, I. Racicot, A.M. Steinberg, Measurement of the time spent by a tunnelling atom within the barrier region, *Nature* 583 (2020) 529.
- [6] E.H. Hauge, J.A. Støvneng, Tunneling times: a critical review, *Rev. Mod. Phys.* 61 (1989) 917.
- [7] F.T. Smith, Lifetime matrix in collision theory, *Phys. Rev.* 118 (1960) 349.
- [8] M. Büttiker, Larmor precession and the traversal time for tunneling, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 6178.
- [9] Also called the group delay, or phase time, or Eisenbud-Wigner time.
- [10] L.P. Eisenbud, Formal properties of nuclear collisions, Ph.D. thesis, Princeton University, 1948.
- [11] D. Bohm, *Quantum Theory*, Prentice Hall, New York, 1951.
- [12] E.P. Wigner, Lower limit for the energy derivative of the scattering phase shift, *Phys. Rev.* 98 (1955) 145.
- [13] R.D. Levine, Quasi-bound states in molecular collisions, *Acc. Chem. Res.* 3 (1970) 273, <https://doi.org/10.1021/ar50032a004>.
- [14] R. Levine, S.-F. Wu, Resonances in reactive collisions: computational study of the H + H₂ collision, *Chem. Phys. Lett.* 11 (1971) 557.
- [15] B. Poirier, Bohmian mechanics without pilot waves, *Chem. Phys.* 370 (2010) 4.
- [16] J. Schiff, B. Poirier, Communication: quantum mechanics without wavefunctions, *J. Chem. Phys.* 136 (2012) 031102, <https://doi.org/10.1063/1.3680558>.
- [17] H.G. Winful, Delay time and the Hartman effect in quantum tunneling, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 260401.
- [18] H.G. Winful, Tunneling time, the Hartman effect, and superluminality: a proposed resolution of an old paradox, *Phys. Rep.* 436 (2006) 1.
- [19] G. Parlant, Y.-C. Ou, K. Park, B. Poirier, Classical-like trajectory simulations for accurate computation of quantum reactive scattering probabilities, *Theor. Comput. Chem.* 990 (2012) 3.
- [20] Y. Scribano, G. Parlant, B. Poirier, Communication: adiabatic quantum trajectory capture for cold and ultra-cold chemical reactions, *J. Chem. Phys.* 149 (2018) 021101, <https://doi.org/10.1063/1.5041091>.
- [21] A. Deriglazov, *Classical Mechanics: Hamiltonian and Lagrangian Formalism*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [22] D. Bohm, A suggested interpretation of the quantum theory in terms of "hidden" variables. I, *Phys. Rev.* 85 (1952) 166.
- [23] D. Bohm, A suggested interpretation of the quantum theory in terms of "hidden" variables. II, *Phys. Rev.* 85 (1952) 180.
- [24] P.R. Holland, *The Quantum Theory of Motion: An Account of the de Broglie-Bohm Causal Interpretation of Quantum Mechanics*, Cambridge University Press, 1995.
- [25] R.E. Wyatt, *Quantum Dynamics with Trajectories: Introduction to Quantum Hydrodynamics*, Springer, New York, 2005.
- [26] C.R. Leavens, Bohm trajectory approach to timing electrons, in: J. Muga, R.S. Mayato, Í. Egusquiza (Eds.), *Time in Quantum Mechanics*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008, pp. 129–162.
- [27] J. Muga, Stationary scattering as an initial value problem, *Phys. Lett. A* 157 (1991) 325.
- [28] B. Poirier, Flux continuity and probability conservation in complexified Bohmian mechanics, *Phys. Rev. A* 77 (2008) 022114.
- [29] See Ref. [35] for a discussion of coherent vs. incoherent regimes in above barrier reflection.
- [30] R.S. Friedman, D.G. Truhlar, Chemical reaction thresholds are resonances, *Chem. Phys. Lett.* 183 (1991) 539.
- [31] The formalism can be easily extended to asymmetric potentials with, however, the need to run two trajectories (left-incident and right-incident) in order to determine all the quantum scattering quantities of interest.
- [32] J.P. Falck, E.H. Hauge, Larmor clock reexamined, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 3287.
- [33] W. Press, B. Flannery, S. Teukolsky, W. Vetterling, *Numerical Recipes*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, England, 1992.
- [34] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe, *Quantum Mechanics*, vol. I, Wiley, 1991.
- [35] J. Petersen, E. Pollak, Quantum coherence in the reflection of above barrier wavepackets, *J. Chem. Phys.* 148 (2018) 074111, <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.5019221>.
- [36] P.C. Davies, Quantum tunneling time, *Am. J. Phys.* 73 (2005) 23.
- [37] G. Privitera, G. Salesi, V.S. Olkhovskiy, E. Recami, Tunneling times: an elementary introduction, *Riv. Nuovo Cimento* 26 (2003) 1.
- [38] T. Seideman, W.H. Miller, Quantum mechanical reaction probabilities via a discrete variable representation-absorbing boundary condition Green's function, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 2499.
- [39] T. Seideman, W.H. Miller, Calculation of the cumulative reaction probability via a discrete variable representation with absorbing boundary conditions, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 4412.
- [40] P. Harrison, A. Valavanis, *Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics of Semiconductor Nanostructures*, John Wiley & Sons, 2016.
- [41] E. Pollak, Chapter 12 The tunneling flight time, in: *Tunneling in Molecules: Nuclear Quantum Effects from Bio to Physical Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, 2021, pp. 399–424.

Bibliographie

- [1] R. LONG, O. V. PREZHDO et W. FANG. “Nonadiabatic charge dynamics in novel solar cell materials”. In : *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science* 7.3 (2017), e1305.
- [2] Q. ZHENG, W. CHU, C. ZHAO, L. ZHANG, H. GUO, Y. WANG, X. JIANG et J. ZHAO. “Ab initio nonadiabatic molecular dynamics investigations on the excited carriers in condensed matter systems”. In : *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science* 9.6 (2019), e1411.
- [3] F. D. POPE, C. A. SMITH, P. R. DAVIS, D. E. SHALLCROSS, M. N. ASHFOLD et A. J. ORR-EWING. “Photochemistry of formaldehyde under tropospheric conditions”. In : *Faraday Discussions* 130 (2005), p. 59-72.
- [4] E. PRIVAT, G. GUILLON et P. HONVAULT. “Direct time delay computation applied to the O + O₂ exchange reaction at low energy : Lifetime spectrum of O₃^{*} species”. In : *The Journal of Chemical Physics* 154.10 (2021), p. 104303.
- [5] J. P. KLINMAN et A. KOHEN. “Hydrogen tunneling links protein dynamics to enzyme catalysis”. In : *Annual review of biochemistry* 82 (2013), p. 471.
- [6] D. G. TRUHLAR. “Tunneling in enzymatic and nonenzymatic hydrogen transfer reactions”. In : *Journal of Physical Organic Chemistry* 23.7 (2010), p. 660-676.
- [7] F. F. Van der TAK. “Using H₃⁺ and H₂D⁺ as probes of star-forming regions”. In : *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 364.1848 (2006), p. 3101-3106.
- [8] E. HERBST et W. KLEMPERER. “The formation and depletion of molecules in dense interstellar clouds”. In : *The Astrophysical Journal* 185 (1973), p. 505-534.
- [9] E. HERBST. “The chemistry of interstellar space”. In : *Chemical Society Reviews* 30.3 (2001), p. 168-176.
- [10] E. HERBST. “Chemistry in the interstellar medium”. In : *Annual Review of Physical Chemistry* 46.1 (1995), p. 27-54.
- [11] E. F. VAN DISHOCK, E. HERBST et D. A. NEUFELD. “Interstellar water chemistry : from laboratory to observations”. In : *Chemical Reviews* 113.12 (2013), p. 9043-9085.

- [12] B. A. MCGUIRE. “2018 census of interstellar, circumstellar, extragalactic, protoplanetary disk, and exoplanetary molecules”. In : *The Astrophysical Journal Supplement Series* 239.2 (2018), p. 17.
- [13] M. C. MCCARTHY et B. A. MCGUIRE. “Aromatics and cyclic molecules in molecular clouds : A new dimension of interstellar organic chemistry”. In : *The Journal of Physical Chemistry A* 125.16 (2021), p. 3231-3243.
- [14] B. J. MCCALL, T. R. GEBALLE, K. H. HINKLE et T. OKA. “Observations of H_3^+ in dense molecular clouds”. In : *The Astrophysical Journal* 522.1 (1999), p. 338.
- [15] V. BROMM, P. S. COPPI et R. B. LARSON. “The formation of the first stars. I. The primordial star-forming cloud”. In : *The Astrophysical Journal* 564.1 (2002), p. 23.
- [16] T. CHIAVASSA, F. BORGET, J.-P. AYCARD, E. DARTOIS et L. D’HENDECOURT. “La chimie des glaces interstellaires : à la recherche des molécules du vivant ? Interstellar ices chemistry : the search for the molecules of life ?” In : *L’Actualité Chimique* 283 (2005), p. 12. URL : <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00367591>.
- [17] T. P. SNOW et V. M. BIERBAUM. “Ion chemistry in the interstellar medium”. In : *Annu. Rev. Anal. Chem.* 1 (2008), p. 229-259.
- [18] S. ARRHENIUS. “Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren”. In : *Zeitschrift für physikalische Chemie* 4.1 (1889), p. 226-248.
- [19] H. EYRING. “The Activated Complex in Chemical Reactions”. In : *The Journal of Chemical Physics* 3.2 (1935), p. 107-115. DOI : [10.1063/1.1749604](https://doi.org/10.1063/1.1749604). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.1749604>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.1749604>.
- [20] M. G. EVANS et M. POLANYI. “Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution”. In : *Trans. Faraday Soc.* 31 (0 1935), p. 875-894. DOI : [10.1039/TF9353100875](https://doi.org/10.1039/TF9353100875). URL : <http://dx.doi.org/10.1039/TF9353100875>.
- [21] M. KARPLUS, R. N. PORTER et R. D. SHARMA. “Exchange reactions with activation energy. I. Simple barrier potential for (H, H_2)”. In : *The Journal of Chemical Physics* 43.9 (1965), p. 3259-3287.
- [22] G. C. SCHATZ et H. ELGERSMA. “A quasi-classical trajectory study of product vibrational distributions in the $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ reaction”. In : *Chemical Physics Letters* 73.1 (1980), p. 21-25.
- [23] M. BRAUNSTEIN, L. BONNET et O. RONCERO. “Capturing quantum effects with quasi-classical trajectories in the $\text{D} + \text{H}_3^+ \rightarrow \text{H}_2 \text{D}^+ + \text{H}$ reaction”. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 24.9 (2022), p. 5489-5505.

- [24] A RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, L. BONNET, C. CRESPOS, P. LARRÉGARAY et R. DÍEZ MUIÑO. “When classical trajectories get to quantum accuracy : The scattering of H₂ on Pd (111)”. In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 10.24 (2019), p. 7629-7635.
- [25] D. G. TRUHLAR et R. E. WYATT. “History of H₃ kinetics”. In : *Annual Review of Physical Chemistry* 27.1 (1976), p. 1-43.
- [26] K. LINDORFF-LARSEN, S. PIANA, R. O. DROR et D. E. SHAW. “How fast-folding proteins fold”. In : *Science* 334.6055 (2011), p. 517-520.
- [27] J. MEISNER et J. KÄSTNER. “Atom tunneling in chemistry”. In : *Angewandte Chemie International Edition* 55.18 (2016), p. 5400-5413.
- [28] R. N. ZARE. “Resonances in reaction dynamics”. In : *Science* 311.5766 (2006), p. 1383-1385.
- [29] M. TIZNITI, S. D. LE PICARD, F. LIQUE, C. BERTELOITE, A. CANOSA, M. H. ALEXANDER et I. R. SIMS. “The rate of the F + H₂ reaction at very low temperatures”. In : *Nature chemistry* 6.2 (2014), p. 141-145.
- [30] P.-M. HILLENBRAND, K. P. BOWEN, J. LIÉVIN, X. URBAIN et D. W. SAVIN. “Experimental and theoretical studies of the isotope exchange reaction D + H₃⁺ → H₂D⁺ + H”. In : *The Astrophysical Journal* 877.1 (2019), p. 38.
- [31] J. MEISNER, T. LAMBERTS et J. KÄSTNER. “Atom tunneling in the water formation reaction H₂ + OH → H₂O + H on an ice surface”. In : *ACS Earth and Space Chemistry* 1.7 (2017), p. 399-410.
- [32] L. SONG et J. KÄSTNER. “Tunneling rate constants for H₂CO + H on amorphous solid water surfaces”. In : *The Astrophysical Journal* 850.2 (2017), p. 118.
- [33] T. LAMBERTS et J. KÄSTNER. “Tunneling reaction kinetics for the hydrogen abstraction reaction H + H₂S → H₂ + HS in the interstellar medium”. In : *The Journal of Physical Chemistry A* 121.51 (2017), p. 9736-9741.
- [34] P. R. SCHREINER. “Quantum mechanical tunneling is essential to understanding chemical reactivity”. In : *Trends in Chemistry* 2.11 (2020), p. 980-989.
- [35] Z. WU, R. FENG, H. LI, J. XU, G. DENG, M. ABE, D. BÉGUÉ, K. LIU et X. ZENG. “Fast Heavy-Atom Tunneling in Trifluoroacetyl Nitrene”. In : *Angewandte Chemie* 129.49 (2017), p. 15878-15882.
- [36] C. CASTRO et W. L. KARNEY. “Heavy-Atom Tunneling in Organic Reactions”. In : *Angewandte Chemie* 132.22 (2020), p. 8431-8442.

- [37] P. R. SCHREINER, H. P. REISENAUER, D. LEY, D. GERBIG, C.-H. WU et W. D. ALLEN. “Methylhydroxycarbene : Tunneling control of a chemical reaction”. In : *Science* 332.6035 (2011), p. 1300-1303.
- [38] T. LAMBERTS, P. K. SAMANTA, A. KÖHN et J. KÄSTNER. “Quantum tunneling during interstellar surface-catalyzed formation of water : the reaction $\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$ ”. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 18.48 (2016), p. 33021-33030.
- [39] A. MARCINIAK, V. DESPRÉ, T. BARILLOT, A. ROUZÉE, M. C. GALBRAITH, J. KLEI, C.-H. YANG, C. SMEENK, V. LORIOT, S. N. REDDY et al. “XUV excitation followed by ultrafast non-adiabatic relaxation in PAH molecules as a femto-astrochemistry experiment”. In : *Nature Communications* 6.1 (2015), p. 1-6.
- [40] A. MARCINIAK, V. DESPRÉ, V. LORIOT, G. KARRAS, M. HERVÉ, L. QUINTARD, F. CATOIRE, C. JOBLIN, E. CONSTANT, A. KULEFF et al. “Electron correlation driven non-adiabatic relaxation in molecules excited by an ultrashort extreme ultraviolet pulse”. In : *Nature communications* 10.1 (2019), p. 1-8.
- [41] M. ABE, Y. OHTSUKI, Y. FUJIMURA et W. DOMCKE. “Optimal control of ultrafast cis-trans photoisomerization of retinal in rhodopsin via a conical intersection”. In : *The Journal of chemical physics* 123.14 (2005), p. 144508.
- [42] F. TALOTTA, S. MORISSET, N. ROUGEAU, D. LAUVERGNAT et F. AGOSTINI. “Electronic structure and excited states of the collision reaction $\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_4$: A multiconfigurational perspective”. In : *J. Phys. Chem. A* 125 (2021), p. 6075.
- [43] J. C. TULLY. “Mixed quantum–classical dynamics”. In : *Faraday Discussions* 110 (1998), p. 407-419.
- [44] D. V. SHALASHILIN. “Multiconfigurational Ehrenfest approach to quantum coherent dynamics in large molecular systems”. In : *Faraday Discussions* 153 (2011), p. 105-116.
- [45] M. VACHER, D. MENDIVE-TAPIA, M. J. BEARPARK et M. A. ROBB. “The second-order Ehrenfest method”. In : *Theoretical Chemistry Accounts* 133.7 (2014), p. 1-12.
- [46] T. YONEHARA, K. HANASAKI et K. TAKATSUKA. “Fundamental approaches to nonadiabaticity : Toward a chemical theory beyond the Born–Oppenheimer paradigm”. In : *Chemical Reviews* 112.1 (2012), p. 499-542.
- [47] J. C. TULLY. “Molecular dynamics with electronic transitions”. In : *The Journal of Chemical Physics* 93.2 (1990), p. 1061-1071. DOI : [10.1063/1.459170](https://doi.org/10.1063/1.459170). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.459170>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.459170>.

- [48] M. D. HACK, A. M. WENSMANN, D. G. TRUHLAR, M BEN-NUN et M. T. J. “Comparison of full multiple spawning, trajectory surface hopping, and converged quantum mechanics for electronically nonadiabatic dynamics”. In : *The Journal of Chemical Physics* 115.3 (2001), p. 1172-1186.
- [49] T. FIEDLSCHUSTER, J. HANDT, E. K. U. GROSS et R. SCHMIDT. “Surface hopping in laser-driven molecular dynamics”. In : *Phys. Rev. A* 95 (6 2017), p. 063424.
- [50] M. BARBATTI. “Nonadiabatic dynamics with trajectory surface hopping method”. In : *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science* 1.4 (2011), p. 620-633.
- [51] S. MAI, P. MARQUETAND et L. GONZÁLEZ. “Nonadiabatic dynamics : The SHARC approach”. In : *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science* 8.6 (2018), e1370.
- [52] F. PLASSER, S. MAI, M. FUMANAL, E. GINDENSPERGER, C. DANIEL et L. GONZÁLEZ. “Strong influence of decoherence corrections and momentum rescaling in surface hopping dynamics of transition metal complexes”. In : *Journal of Chemical Theory and Computation* 15.9 (2019), p. 5031-5045.
- [53] P. VINDEL-ZANDBERGEN, L. M. IBELE, J.-K. HA, S. K. MIN, B. F. E. CURCHOD et N. T. MAITRA. “A study of the decoherence correction derived from the exact factorization approach for non-adiabatic dynamics”. In : *J. Chem. Theory Comput.* 17 (2021), p. 3852-3862.
- [54] B. F. E. CURCHOD, F. AGOSTINI et I. TAVERNELLI. “CT-MQC – A Coupled-Trajectory Mixed Quantum/Classical method including nonadiabatic quantum coherence effects”. In : *Euro. Phys. J. B* 91 (2018), p. 168.
- [55] N. HENRIKSEN et F. HANSEN. “Theories of Molecular Reaction Dynamics : The Microscopic Foundation of Chemical Kinetics”. In : (jan. 2008). DOI : [10.1093/acprof:oso/9780199203864.001.0001](https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199203864.001.0001).
- [56] G. QUÉMÉNER. “Étude quantique de collisions moléculaires à ultra-basse énergie : applications aux alcalins et alcalino-terreux”. Thèse de doct. Université Rennes 1, 2006.
- [57] G. QUÉMÉNER, P HONVAULT et J.-M. LAUNAY. “Sensitivity of the dynamics of Na + Na₂ collisions on the three-body interaction at ultralow energies”. In : *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics* 30.2 (2004), p. 201-207.
- [58] G. QUÉMÉNER, P. HONVAULT, J.-M. LAUNAY, P. SOLDÁN, D. E. POTTER et J. M. HUTSON. “Ultracold quantum dynamics : Spin-polarized K + K₂ collisions with three identical bosons or fermions”. In : *Physical Review A* 71.3 (2005), p. 032722.

- [59] G. QUÉMÉNER, J.-M. LAUNAY et P. HONVAULT. “Ultracold collisions between Li atoms and Li 2 diatoms in high vibrational states”. In : *Physical Review A* 75.5 (2007), p. 050701.
- [60] B. JOHNSON. “The multichannel log-derivative method for scattering calculations”. In : *Journal of Computational Physics* 13.3 (1973), p. 445-449.
- [61] D. MANOLOPOULOS. “An improved log derivative method for inelastic scattering”. In : *The Journal of chemical physics* 85.11 (1986), p. 6425-6429.
- [62] B. JACKSON. “Time-dependent wave packet approach to quantum reactive scattering”. In : *Annual Review of Physical Chemistry* 46.1 (1995), p. 251-274.
- [63] S. MORISSET et A. ALLOUCHE. “Quantum dynamic of sticking of a H atom on a graphite surface”. In : *The Journal of Chemical Physics* 129.2 (2008), p. 024509. DOI : [10.1063/1.2952685](https://doi.org/10.1063/1.2952685). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.2952685>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.2952685>.
- [64] F. GATTI, B. LASORNE, H.-D. MEYER et A. NAUTS. *Applications of Quantum Dynamics in Chemistry*. Jan. 2017. ISBN : 978-3-319-53921-8. DOI : [10.1007/978-3-319-53923-2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-53923-2).
- [65] S. MANDRÀ, S. VALLEAU et M. CEOTTO. “Deep nuclear resonant tunneling thermal rate constant calculations”. In : *International Journal of Quantum Chemistry* 113.12 (2013), p. 1722-1734.
- [66] H.-D. MEYER et G. WORTH. “The multi-configuration time-dependent hartree (MCTDH) algorithm : an efficient method for propagating wavefunctions of several dimensions”. English. In : *Time-Dependent Quantum Dynamics*. Jan. 2001. ISBN : 0952273675.
- [67] M. BECK, A. JÄCKLE, G. WORTH et H.-D. MEYER. “The multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) method : a highly efficient algorithm for propagating wavepackets”. In : *Physics Reports* 324.1 (2000), p. 1-105. ISSN : 0370-1573. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(99\)00047-2](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(99)00047-2). URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157399000472>.
- [68] H.-D. MEYER, F. GATTI et G. A. WORTH. *Multidimensional quantum dynamics : MCTDH theory and applications*. John Wiley & Sons, 2009.
- [69] R. ELLERBROCK et U. MANTHE. “Full-dimensional quantum dynamics calculations for $\text{H} + \text{CHD}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CD}_3$: The effect of multiple vibrational excitations”. In : *The Journal of Chemical Physics* 148.22 (2018), p. 224303. DOI : [10.1063/1.5037797](https://doi.org/10.1063/1.5037797). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.5037797>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.5037797>.
- [70] F. HUARTE-LARRAÑAGA et U. MANTHE. “Full dimensional quantum calculations of the $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$ reaction rate”. In : *The Journal of Chemical Physics*

- 113.13 (2000), p. 5115-5118. DOI : [10.1063/1.1311802](https://doi.org/10.1063/1.1311802). eprint : <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.1311802>. URL : <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1311802>.
- [71] F. HUARTE-LARRAÑAGA et U. MANTHE. “Vibrational excitation in the transition state : The $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$ reaction rate constant in an extended temperature interval”. In : *The Journal of Chemical Physics* 116.7 (2002), p. 2863-2869. DOI : [10.1063/1.1436307](https://doi.org/10.1063/1.1436307). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.1436307>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.1436307>.
- [72] R. P. FEYNMAN. “Space-Time Approach to Non-Relativistic Quantum Mechanics”. In : *Rev. Mod. Phys.* 20 (2 1948), p. 367-387. DOI : [10.1103/RevModPhys.20.367](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.20.367). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.20.367>.
- [73] R. P. FEYNMAN, A. R. HIBBS et D. F. STYER. *Quantum mechanics and path integrals*. Courier Corporation, 2010.
- [74] I. R. CRAIG et D. E. MANOLOPOULOS. “Quantum statistics and classical mechanics : Real time correlation functions from ring polymer molecular dynamics”. In : *The Journal of Chemical Physics* 121.8 (2004), p. 3368-3373. DOI : [10.1063/1.1777575](https://doi.org/10.1063/1.1777575). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.1777575>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.1777575>.
- [75] I. R. CRAIG et D. E. MANOLOPOULOS. “Chemical reaction rates from ring polymer molecular dynamics”. In : *The Journal of Chemical Physics* 122.8 (2005), p. 084106. DOI : [10.1063/1.1850093](https://doi.org/10.1063/1.1850093). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.1850093>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.1850093>.
- [76] I. R. CRAIG et D. E. MANOLOPOULOS. “A refined ring polymer molecular dynamics theory of chemical reaction rates”. In : *The Journal of Chemical Physics* 123.3 (2005), p. 034102. DOI : [10.1063/1.1954769](https://doi.org/10.1063/1.1954769). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.1954769>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.1954769>.
- [77] Y. V. SULEIMANOV, R. COLLEPARDO-GUEVARA et D. E. MANOLOPOULOS. “Bimolecular reaction rates from ring polymer molecular dynamics : Application to $\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$ ”. In : *The Journal of Chemical Physics* 134.4 (2011), p. 044131. DOI : [10.1063/1.3533275](https://doi.org/10.1063/1.3533275). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.3533275>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.3533275>.
- [78] J. O. RICHARDSON. “Ring-polymer instanton theory of electron transfer in the nonadiabatic limit”. In : *J. Chem. Phys.* 143.13, 134116 (oct. 2015), p. 134116. DOI : [10.1063/1.4932362](https://doi.org/10.1063/1.4932362). arXiv : [1508.05195](https://arxiv.org/abs/1508.05195) [[physics.chem-ph](https://arxiv.org/abs/1508.05195)].
- [79] J. O. RICHARDSON. “Perspective : Ring-polymer instanton theory”. In : *The Journal of chemical physics* 148.20 (2018), p. 200901.

- [80] J. E. LAWRENCE et D. E. MANOLOPOULOS. "A general non-adiabatic quantum instanton approximation". In : *J. Chem. Phys.* 152.20, 204117 (mai 2020), p. 204117. DOI : [10.1063/5.0009109](https://doi.org/10.1063/5.0009109). arXiv : [2005.13894](https://arxiv.org/abs/2005.13894) [[physics.chem-ph](https://arxiv.org/abs/2005.13894)].
- [81] T. SEIDEMAN et W. H. MILLER. "Quantum mechanical reaction probabilities via a discrete variable representation-absorbing boundary condition Green's function". In : *The Journal of Chemical Physics* 97.4 (1992), p. 2499-2514. DOI : [10.1063/1.463088](https://doi.org/10.1063/1.463088). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.463088>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.463088>.
- [82] T. SEIDEMAN et W. H. MILLER. "Calculation of the cumulative reaction probability via a discrete variable representation with absorbing boundary conditions". In : *The Journal of Chemical Physics* 96.6 (1992), p. 4412-4422. DOI : [10.1063/1.462832](https://doi.org/10.1063/1.462832). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.462832>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.462832>.
- [83] U. MANTHE et W. H. MILLER. "The cumulative reaction probability as eigenvalue problem". In : *The Journal of Chemical Physics* 99.5 (1993), p. 3411-3419. DOI : [10.1063/1.465151](https://doi.org/10.1063/1.465151). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.465151>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.465151>.
- [84] S. A. SMOLYAK. "Quadrature and interpolation formulas for tensor products of certain classes of functions". In : *Doklady Akademii Nauk*. T. 148. 5. Russian Academy of Sciences. 1963, p. 1042-1045.
- [85] D. LAUVERGNAT et A. NAUTS. "Torsional energy levels of nitric acid in reduced and full dimensionality with ElVibRot and Tnum". In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (29 2010), p. 8405-8412. DOI : [10.1039/C001944E](https://doi.org/10.1039/C001944E). URL : <http://dx.doi.org/10.1039/C001944E>.
- [86] W. H. MILLER, N. C. HANDY et J. E. ADAMS. "Reaction path Hamiltonian for polyatomic molecules". In : *The Journal of Chemical Physics* 72.1 (1980), p. 99-112. DOI : [10.1063/1.438959](https://doi.org/10.1063/1.438959). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.438959>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.438959>.
- [87] B. POIRIER. "Bohmian mechanics without pilot waves". In : *Chemical Physics* 370.1 (2010). Dynamics of molecular systems : From quantum to classical, p. 4-14. ISSN : 0301-0104. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2009.12.024>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010409004054>.
- [88] J. SCHIFF et B. POIRIER. "Communication : Quantum mechanics without wavefunctions". In : *The Journal of Chemical Physics* 136.3 (2012), p. 031102. DOI : [10.1063/1.3680558](https://doi.org/10.1063/1.3680558). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.3680558>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.3680558>.

- [89] Y. SCRIBANO, G. PARLANT et B. POIRIER. “Communication : Adiabatic quantum trajectory capture for cold and ultra-cold chemical reactions”. In : *J. Chem. Phys.* 149.2, 021101 (juill. 2018), p. 021101. DOI : [10.1063/1.5041091](https://doi.org/10.1063/1.5041091).
- [90] G. PARLANT, Y.-C. OU, K. PARK et B. POIRIER. “Classical-like trajectory simulations for accurate computation of quantum reactive scattering probabilities”. In : *Computational and Theoretical Chemistry* 990 (2012). Chemical reactivity, from accurate theories to simple models, in honor of Professor Jean-Claude Rayez, p. 3-17. ISSN : 2210-271X. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2012.01.034>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210271X1200059X>.
- [91] E. KRAKA. “Reaction path Hamiltonian and the unified reaction valley approach”. In : *WIREs Computational Molecular Science* 1.4 (2011), p. 531-556. DOI : <https://doi.org/10.1002/wcms.65>. eprint : <https://wires.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/wcms.65>. URL : <https://wires.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wcms.65>.
- [92] A. ABEDI, N. T. MAITRA et E. K. U. GROSS. “Exact factorization of the time-dependent electron-nuclear wave function”. In : *Phys. Rev. Lett.* 105.12 (2010), p. 123002.
- [93] W. H. MILLER. “Semiclassical limit of quantum mechanical transition state theory for nonseparable systems”. In : *The Journal of Chemical Physics* 62.5 (1975), p. 1899-1906. DOI : [10.1063/1.430676](https://doi.org/10.1063/1.430676). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.430676>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.430676>.
- [94] K. J. LAIDLER et M. C. KING. “The development of transition-state theory”. In : *J. Phys. Chem* 87.15 (1983), p. 2657-2664.
- [95] D. G. TRUHLAR et B. C. GARRETT. “Variational Transition State Theory”. In : *Annual Review of Physical Chemistry* 35.1 (1984), p. 159-189. DOI : [10.1146/annurev.pc.35.100184.001111](https://doi.org/10.1146/annurev.pc.35.100184.001111). eprint : <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.35.100184.001111>. URL : <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.35.100184.001111>.
- [96] S. C. TUCKER et D. G. TRUHLAR. “Dynamical Formulation of Transition State Theory : Variational Transition States and Semiclassical Tunneling”. In : 1989.
- [97] G. WENTZEL. “Eine verallgemeinerung der quantenbedingungen für die zwecke der wellenmechanik”. In : *Zeitschrift für Physik* 38.6 (1926), p. 518-529.
- [98] H. A. KRAMERS. “Wellenmechanik und halbzahlige Quantisierung”. In : *Zeitschrift für Physik* 39.10 (1926), p. 828-840.
- [99] L. BRILLOUIN. “Remarques sur la mécanique ondulatoire”. In : *J. phys. radium* 7.12 (1926), p. 353-368.

- [100] B. C. GARRETT et D. G. TRUHLAR. "Accuracy of tunneling corrections to transition state theory for thermal rate constants of atom transfer reactions". In : *The Journal of Physical Chemistry* 83.1 (1979), p. 200-203. DOI : [10.1021/j100464a026](https://doi.org/10.1021/j100464a026). eprint : <https://doi.org/10.1021/j100464a026>. URL : <https://doi.org/10.1021/j100464a026>.
- [101] J. L. BAO et D. G. TRUHLAR. "Variational transition state theory : theoretical framework and recent developments". In : *Chem. Soc. Rev.* 46 (24 2017), p. 7548-7596. DOI : [10.1039/C7CS00602K](https://doi.org/10.1039/C7CS00602K). URL : <http://dx.doi.org/10.1039/C7CS00602K>.
- [102] A. KUPPERMANN et D. G. TRUHLAR. "Exact tunneling calculations". In : *Journal of the American Chemical Society* 93.8 (1971), p. 1840-1851. DOI : [10.1021/ja00737a002](https://doi.org/10.1021/ja00737a002). eprint : <https://doi.org/10.1021/ja00737a002>. URL : <https://doi.org/10.1021/ja00737a002>.
- [103] B. C. GARRETT, T. JOSEPH, T. N. TRUONG et D. G. TRUHLAR. "Application of the large-curvature tunneling approximation to polyatomic molecules : Abstraction of H or D by methyl radical". In : *Chemical Physics* 136.2 (1989), p. 271-293. ISSN : 0301-0104. DOI : [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(89\)80052-7](https://doi.org/10.1016/0301-0104(89)80052-7). URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0301010489800527>.
- [104] B. C. GARRETT, D. G. TRUHLAR, A. F. WAGNER et T. H. DUNNING. "Variational transition state theory and tunneling for a heavy-light-heavy reaction using an ab initio potential energy surface. $^{37}\text{Cl} + \text{H}(\text{D})^{35}\text{Cl} \rightarrow \text{H}(\text{D})^{37}\text{Cl} + ^{35}\text{Cl}$ ". In : *The Journal of Chemical Physics* 78.7 (1983), p. 4400-4413. DOI : [10.1063/1.445323](https://doi.org/10.1063/1.445323). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.445323>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.445323>.
- [105] W. H. MILLER. "Quantum mechanical transition state theory and a new semiclassical model for reaction rate constants". In : *The Journal of Chemical Physics* 61.5 (1974), p. 1823-1834.
- [106] D. G. TRUHLAR, W. L. HASE et J. T. HYNES. "Current status of transition-state theory". In : *The Journal of Physical Chemistry* 87.15 (1983), p. 2664-2682.
- [107] W. H. MILLER. "Path integral representation of the reaction rate constant in quantum mechanical transition state theory". In : *The Journal of Chemical Physics* 63.3 (1975), p. 1166-1172. DOI : [10.1063/1.431444](https://doi.org/10.1063/1.431444). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.431444>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.431444>.
- [108] S. CHAPMAN, B. C. GARRETT et W. H. MILLER. "Semiclassical transition state theory for nonseparable systems : Application to the collinear H + H₂ reaction". In : *The Journal of Chemical Physics* 63.6 (1975), p. 2710-2716. DOI : [10.1063/1.431620](https://doi.org/10.1063/1.431620). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.431620>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.431620>.

- [109] W. H. MILLER. "Beyond transition-state theory : a rigorous quantum theory of chemical reaction rates". In : *Accounts of Chemical Research* 26.4 (1993), p. 174-181. DOI : [10.1021/ar00028a007](https://doi.org/10.1021/ar00028a007). eprint : <https://doi.org/10.1021/ar00028a007>. URL : <https://doi.org/10.1021/ar00028a007>.
- [110] P PECHUKAS. "Transition State Theory". In : *Annual Review of Physical Chemistry* 32.1 (1981), p. 159-177. DOI : [10.1146/annurev.pc.32.100181.001111](https://doi.org/10.1146/annurev.pc.32.100181.001111). eprint : <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.32.100181.001111>. URL : <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.32.100181.001111>.
- [111] W. H. MILLER, S. D. SCHWARTZ et J. W. TROMP. "Quantum mechanical rate constants for bimolecular reactions". In : *The Journal of Chemical Physics* 79.10 (1983), p. 4889-4898. DOI : [10.1063/1.445581](https://doi.org/10.1063/1.445581). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.445581>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.445581>.
- [112] M. THACHUK et G. C. SCHATZ. "Time-dependent methods for calculating thermal rate coefficients using flux correlation functions". In : *The Journal of Chemical Physics* 97.10 (1992), p. 7297-7313. DOI : [10.1063/1.463502](https://doi.org/10.1063/1.463502). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.463502>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.463502>.
- [113] U. MANTHE. "A new time-dependent approach to the direct calculation of reaction rates". In : *The Journal of Chemical Physics* 102.23 (1995), p. 9205-9213. DOI : [10.1063/1.468870](https://doi.org/10.1063/1.468870). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.468870>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.468870>.
- [114] R. JAQUET et W. H. MILLER. "Quantum mechanical rate constants via path integrals : diffusion of hydrogen atoms on a tungsten (100) surface". In : *The Journal of Physical Chemistry* 89.11 (1985), p. 2139-2144.
- [115] P. G. WOLYNES. "Imaginary time path integral Monte Carlo route to rate coefficients for nonadiabatic barrier crossing". In : *The Journal of Chemical Physics* 87.11 (1987), p. 6559-6561. DOI : [10.1063/1.453440](https://doi.org/10.1063/1.453440). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.453440>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.453440>.
- [116] J. D. DOLL. "Monte Carlo Fourier path integral methods in chemical dynamics". In : *The Journal of Chemical Physics* 81.8 (1984), p. 3536-3541. DOI : [10.1063/1.448081](https://doi.org/10.1063/1.448081). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.448081>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.448081>.
- [117] T. J. PARK et J. C. LIGHT. "Quantum thermal rate constants for the exchange reactions of hydrogen isotopes : $D + H_2$ ". In : *The Journal of Chemical Physics* 94.4 (1991), p. 2946-2955. DOI : [10.1063/1.459817](https://doi.org/10.1063/1.459817). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.459817>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.459817>.
- [118] P. N. DAY et D. G. TRUHLAR. "Calculation of thermal rate coefficients from the quantum flux autocorrelation function : Converged results and variational quantum transition state theory for $O + HD \leftrightarrow OD + H$ and $O + HD \leftrightarrow OH + D$ ". In : *The Journal of Chemical Physics* 95.7 (1991), p. 5097-5112. DOI :

- 10.1063/1.461677. eprint : <https://doi.org/10.1063/1.461677>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.461677>.
- [119] U. MANTHE et R. ELLERBROCK. “S-matrix decomposition, natural reaction channels, and the quantum transition state approach to reactive scattering”. In : *The Journal of Chemical Physics* 144.20 (2016), p. 204119.
- [120] J. C. LIGHT, I. P. HAMILTON et J. V. LILL. “Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics”. In : *The Journal of Chemical Physics* 82.3 (1985), p. 1400-1409. DOI : [10.1063/1.448462](https://doi.org/10.1063/1.448462). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.448462>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.448462>.
- [121] J. V. LILL, G. A. PARKER et J. C. LIGHT. “The discrete variable–finite basis approach to quantum scattering”. In : *The Journal of Chemical Physics* 85.2 (1986), p. 900-910. DOI : [10.1063/1.451245](https://doi.org/10.1063/1.451245). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.451245>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.451245>.
- [122] D. O. HARRIS, G. G. ENGERHOLM et W. D. GWINN. “Calculation of Matrix Elements for One-Dimensional Quantum-Mechanical Problems and the Application to Anharmonic Oscillators”. In : *The Journal of Chemical Physics* 43.5 (1965), p. 1515-1517. DOI : [10.1063/1.1696963](https://doi.org/10.1063/1.1696963). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.1696963>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.1696963>.
- [123] D. T. COLBERT et W. H. MILLER. “A novel discrete variable representation for quantum mechanical reactive scattering via the S-matrix Kohn method”. In : *The Journal of Chemical Physics* 96.3 (1992), p. 1982-1991. DOI : [10.1063/1.462100](https://doi.org/10.1063/1.462100). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.462100>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.462100>.
- [124] G. C. GROENENBOOM et D. T. COLBERT. “Combining the discrete variable representation with the S-matrix Kohn method for quantum reactive scattering”. In : *The Journal of Chemical Physics* 99.12 (1993), p. 9681-9696. DOI : [10.1063/1.465450](https://doi.org/10.1063/1.465450). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.465450>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.465450>.
- [125] U. V. RISS et H. MEYER. “Investigation on the reflection and transmission properties of complex absorbing potentials”. In : *The Journal of Chemical Physics* 105.4 (1996), p. 1409-1419. DOI : [10.1063/1.472003](https://doi.org/10.1063/1.472003). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.472003>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.472003>.
- [126] D. E. MANOLOPOULOS. “Derivation and reflection properties of a transmission-free absorbing potential”. In : *The Journal of chemical physics* 117.21 (2002), p. 9552-9559.
- [127] T. GONZALEZ-LEZANA, E. J. RACKHAM et D. E. MANOLOPOULOS. “Quantum reactive scattering with a transmission-free absorbing potential”. In : *The Journal of chemical physics* 120.5 (2004), p. 2247-2254.

- [128] C. LANCZOS. “An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators”. In : *J. Res. Natl. Bur. Stand. B* 45 (1950), p. 255-282. DOI : [10.6028/jres.045.026](https://doi.org/10.6028/jres.045.026).
- [129] J. K. CULLUM et R. A. WILLOUGHBY. *Lanczos algorithms for large symmetric eigenvalue computations : Vol. I : Theory*. SIAM, 2002.
- [130] J. G. FRANCIS. “The QR transformation a unitary analogue to the LR transformation—Part 1”. In : *The Computer Journal* 4.3 (1961), p. 265-271.
- [131] J. G. FRANCIS. “The QR transformation—part 2”. In : *The Computer Journal* 4.4 (1962), p. 332-345.
- [132] W. KARUSH. “An iterative method for finding characteristic vectors of a symmetric matrix.” In : *Pacific Journal of Mathematics* 1.2 (1951), p. 233 -248. DOI : [pjm/1103052194](https://doi.org/pjm/1103052194). URL : <https://doi.org/>.
- [133] D. C. SORENSEN. “Implicit Application of Polynomial Filters in a k-Step Arnoldi Method”. In : *SIAM Journal on Matrix Analysis and Applications* 13.1 (1992), p. 357-385. DOI : [10.1137/0613025](https://doi.org/10.1137/0613025). eprint : <https://doi.org/10.1137/0613025>. URL : <https://doi.org/10.1137/0613025>.
- [134] R. LEHOUCQ. “Analysis and implementation of an implicitly restarted iteration”. Thèse de doct. PhD thesis Rice University Houston Texas May 1995., 1995.
- [135] R. B. LEHOUCQ, D. C. SORENSEN et C. YANG. *ARPACK Users' Guide*. Society for Industrial et Applied Mathematics, 1998. DOI : [10.1137/1.9780898719628](https://doi.org/10.1137/1.9780898719628). eprint : <https://epubs.siam.org/doi/pdf/10.1137/1.9780898719628>. URL : <https://epubs.siam.org/doi/abs/10.1137/1.9780898719628>.
- [136] J. M. BOWMAN. “Reduced dimensionality theory of quantum reactive scattering”. In : *The Journal of Physical Chemistry* 95.13 (1991), p. 4960-4968.
- [137] J. M. BOWMAN. “Overview of reduced dimensionality quantum approaches to reactive scattering”. In : *Theoretical Chemistry Accounts* 108.3 (2002), p. 125-133.
- [138] B. KERKENI et D. C. CLARY. “Ab initio rate constants from hyperspherical quantum scattering : Application to $H + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3$ ”. In : *The Journal of Chemical Physics* 120.5 (2004), p. 2308-2318. DOI : [10.1063/1.1635816](https://doi.org/10.1063/1.1635816). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.1635816>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.1635816>.
- [139] S. T. BANKS et D. C. CLARY. “Reduced dimensionality quantum dynamics of $Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3$ on an ab initio potential”. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 9.8 (2007), p. 933-943.
- [140] X. SHAN et D. C. CLARY. “A reduced dimensionality quantum mechanical study of the $H + HCF_3 \leftrightarrow H_2 + CF_3$ reaction”. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 15.42 (2013), p. 18530-18538.

- [141] D. WANG et J. M. BOWMAN. "A reduced dimensionality, six-degree-of-freedom, quantum calculation of the $\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$ reaction". In : *The Journal of chemical physics* 115.5 (2001), p. 2055-2061.
- [142] Q. SUN et J. M. BOWMAN. "Reduced dimensionality quantum reactive scattering : $\text{H}_2 + \text{CN} \rightarrow \text{H} + \text{HCN}$ ". In : *The Journal of chemical physics* 92.9 (1990), p. 5201-5210.
- [143] F. N. DZEGILENKO et J. M. BOWMAN. "Recovering a full dimensional quantum rate constant from a reduced dimensionality calculation : Application to the $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$ reaction". In : *The Journal of chemical physics* 105.6 (1996), p. 2280-2286.
- [144] S. Y. LIN et H. GUO. "Quantum state-to-state cross sections for atom-diatom reactions : A Chebyshev real wave-packet approach". In : *Phys. Rev. A* 74 (2 2006), p. 022703. DOI : [10.1103/PhysRevA.74.022703](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.74.022703). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.74.022703>.
- [145] D. LAUVERGNAT et A. NAUTS. "Quantum dynamics with sparse grids : A combination of Smolyak scheme and cubature. Application to methanol in full dimensionality". In : *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 119 (2014). Frontiers in molecular vibrational calculations and computational spectroscopy, p. 18-25. ISSN : 1386-1425. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.05.068>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142513005611>.
- [146] J. LI, B. ZHAO, D. XIE et H. GUO. "Advances and new challenges to bimolecular reaction dynamics theory". In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 11.20 (2020), p. 8844-8860.
- [147] J. D. GEZELTER et W. H. MILLER. "Resonant features in the energy dependence of the rate of ketene isomerization". In : *The Journal of chemical physics* 103.18 (1995), p. 7868-7876.
- [148] S. CARTER et N. C. HANDY. "The variational method for the calculation of ro-vibrational energy levels". In : *Computer Physics Reports* 5.3 (1986), p. 117-171.
- [149] J. ECHAVE et D. C. CLARY. "Potential optimized discrete variable representation". In : *Chemical Physics Letters* 190.3 (1992), p. 225-230. ISSN : 0009-2614. DOI : [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(92\)85330-D](https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)85330-D). URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000926149285330D>.
- [150] B. POIRIER. "Using wavelets to extend quantum dynamics calculations to ten or more degrees of freedom". In : *Journal of Theoretical and Computational Chemistry* 2.01 (2003), p. 65-72.
- [151] B. POIRIER et A. SALAM. "Quantum dynamics calculations using symmetrized, orthogonal Weyl-Heisenberg wavelets with a phase space truncation scheme. II.

- Construction and optimization”. In : *The Journal of Chemical Physics* 121.4 (2004), p. 1690-1703. DOI : [10.1063/1.1767511](https://doi.org/10.1063/1.1767511). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.1767511>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.1767511>.
- [152] B. POIRIER et A. SALAM. “Quantum dynamics calculations using symmetrized, orthogonal Weyl-Heisenberg wavelets with a phase space truncation scheme. III. Representations and calculations”. In : *The Journal of chemical physics* 121.4 (2004), p. 1704-1724.
- [153] R. DAWES et T. CARRINGTON JR. “How to choose one-dimensional basis functions so that a very efficient multidimensional basis may be extracted from a direct product of the one-dimensional functions : Energy levels of coupled systems with as many as 16 coordinates”. In : *The Journal of chemical physics* 122.13 (2005), p. 134101.
- [154] W. H. MILLER. ““Direct” and “correct” calculation of canonical and microcanonical rate constants for chemical reactions”. In : *The Journal of Physical Chemistry A* 102.5 (1998), p. 793-806.
- [155] G. AVILA et T. CARRINGTON. “Nonproduct quadrature grids for solving the vibrational Schrödinger equation”. In : *The Journal of Chemical Physics* 131.17 (2009), p. 174103. DOI : [10.1063/1.3246593](https://doi.org/10.1063/1.3246593). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.3246593>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.3246593>.
- [156] G. AVILA et T. CARRINGTON. “Using nonproduct quadrature grids to solve the vibrational Schrödinger equation in 12D”. In : *The Journal of Chemical Physics* 134.5 (2011), p. 054126. DOI : [10.1063/1.3549817](https://doi.org/10.1063/1.3549817). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.3549817>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.3549817>.
- [157] G. AVILA et T. CARRINGTON. “Using a pruned basis, a non-product quadrature grid, and the exact Watson normal-coordinate kinetic energy operator to solve the vibrational Schrödinger equation for C₂H₄”. In : *The Journal of Chemical Physics* 135.6 (2011), p. 064101. DOI : [10.1063/1.3617249](https://doi.org/10.1063/1.3617249). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.3617249>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.3617249>.
- [158] A. NAUTS et D. LAUVERGNAT. “Numerical on-the-fly implementation of the action of the kinetic energy operator on a vibrational wave function : application to methanol”. In : *Molecular Physics* 116.23-24 (2018), p. 3701-3709. DOI : [10.1080/00268976.2018.1473652](https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1473652). eprint : <https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1473652>. URL : <https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1473652>.
- [159] A. POWERS, Y. SCRIBANO, D. LAUVERGNAT, E. MEBE, D. M. BENOIT et Z. BAČIĆ. “The effect of the condensed-phase environment on the vibrational frequency shift of a hydrogen molecule inside clathrate hydrates”. In : *The Journal of Chemical Physics* 148.14 (2018), p. 144304. DOI : [10.1063/1.5024884](https://doi.org/10.1063/1.5024884). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.5024884>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.5024884>.

- [160] P. M. FELKER, D. LAUVERGNAT, Y. SCRIBANO, D. M. BENOIT et Z. BAČIĆ. “Intramolecular stretching vibrational states and frequency shifts of (H₂)₂ confined inside the large cage of clathrate hydrate from an eight-dimensional quantum treatment using small basis sets”. In : *The Journal of Chemical Physics* 151.12 (2019), p. 124311. DOI : [10.1063/1.5124051](https://doi.org/10.1063/1.5124051). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.5124051>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.5124051>.
- [161] D. M. BENOIT, D. LAUVERGNAT et Y. SCRIBANO. “Does cage quantum delocalisation influence the translation–rotational bound states of molecular hydrogen in clathrate hydrate?” In : *Faraday Discuss.* 212 (0 2018), p. 533-546. DOI : [10.1039/C8FD00087E](http://dx.doi.org/10.1039/C8FD00087E). URL : <http://dx.doi.org/10.1039/C8FD00087E>.
- [162] D. LAUVERGNAT, P. FELKER, Y. SCRIBANO, D. M. BENOIT et Z. BAČIĆ. “H₂, HD, and D₂ in the small cage of structure II clathrate hydrate : Vibrational frequency shifts from fully coupled quantum six-dimensional calculations of the vibration-translation-rotation eigenstates”. In : *The Journal of Chemical Physics* 150.15 (2019), p. 154303. DOI : [10.1063/1.5090573](https://doi.org/10.1063/1.5090573). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.5090573>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.5090573>.
- [163] G. AVILA et E. MÁTYUS. “Toward breaking the curse of dimensionality in (ro)vibrational computations of molecular systems with multiple large-amplitude motions”. In : *The Journal of Chemical Physics* 150.17 (2019), p. 174107. DOI : [10.1063/1.5090846](https://doi.org/10.1063/1.5090846). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.5090846>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.5090846>.
- [164] G. AVILA et E. MATYUS. “Full-dimensional (12D) variational vibrational states of CH₄-F⁻ : Interplay of anharmonicity and tunneling”. In : *The Journal of Chemical Physics* 151.15 (2019), p. 154301. DOI : [10.1063/1.5124532](https://doi.org/10.1063/1.5124532). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.5124532>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.5124532>.
- [165] G. AVILA, D. PAPP, G. CZAKÓ et E. MÁTYUS. “Exact quantum dynamics background of dispersion interactions : case study for CH₄-Ar in full (12) dimensions”. In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (5 2020), p. 2792-2802. DOI : [10.1039/C9CP04426D](http://dx.doi.org/10.1039/C9CP04426D). URL : <http://dx.doi.org/10.1039/C9CP04426D>.
- [166] H.-J. BUNGARTZ et M. GRIEBEL. “Sparse grids”. In : *Acta Numerica* 13 (2004), 147–269. DOI : [10.1017/S0962492904000182](https://doi.org/10.1017/S0962492904000182).
- [167] A. CHEN, A. NAUTS et D. LAUVERGNAT. *ElVibRot-MPI : parallel quantum dynamics with Smolyak algorithm for general molecular simulation*. 2021. DOI : [10.48550/ARXIV.2111.13655](https://arxiv.org/abs/2111.13655). URL : <https://arxiv.org/abs/2111.13655>.
- [168] A. CHEN, A. NAUTS et D. LAUVERGNAT. *ElVibRot-MPI : parallel quantum dynamics with Smolyak algorithm for general molecular simulation*. 2021. DOI : [10.48550/ARXIV.2111.13655](https://arxiv.org/abs/2111.13655). URL : <https://arxiv.org/abs/2111.13655>.
- [169] L. DUPUY, D. LAUVERGNAT et Y. SCRIBANO. “Smolyak representations with absorbing boundary conditions for reaction path Hamiltonian model of reactive

- scattering”. In : *Chemical Physics Letters* 787 (2022), p. 139241. ISSN : 0009-2614. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.139241>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261421009246>.
- [170] D. LAUVERGNAT et A. NAUTS. “Exact numerical computation of a kinetic energy operator in curvilinear coordinates”. In : *The Journal of Chemical Physics* 116.19 (2002), p. 8560-8570. DOI : [10.1063/1.1469019](https://doi.org/10.1063/1.1469019). eprint : <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.1469019>. URL : <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1469019>.
- [171] Y. SAAD et M. H. SCHULTZ. “GMRES : A Generalized Minimal Residual Algorithm for Solving Nonsymmetric Linear Systems”. In : *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing* 7.3 (1986), p. 856-869. DOI : [10.1137/0907058](https://doi.org/10.1137/0907058). eprint : <https://doi.org/10.1137/0907058>. URL : <https://doi.org/10.1137/0907058>.
- [172] R. W. FREUND et N. M. NACHTIGAL. “QMR : a quasi-minimal residual method for non-Hermitian linear systems”. In : *Numerische mathematik* 60.1 (1991), p. 315-339.
- [173] B. POIRIER et W. H. MILLER. “Optimized preconditioners for Green function evaluation in quantum reactive scattering calculations”. In : *Chemical physics letters* 265.1-2 (1997), p. 77-83.
- [174] P. FARAHANI, M. LUNDBERG et H. O. KARLSSON. “Ab initio quantum mechanical calculation of the reaction probability for the $\text{Cl}^- + \text{PH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{ClPH}_2 + \text{Cl}^-$ reaction”. In : *Chemical Physics* 425 (2013), p. 134-140.
- [175] W. H. MILLER. “Reaction-path dynamics for polyatomic systems”. In : *The Journal of Physical Chemistry* 87.20 (1983), p. 3811-3819.
- [176] D. C. CLARY. “Quantum dynamics of chemical reactions”. In : *Science* 321.5890 (2008), p. 789-791.
- [177] G. NYMAN. “Computational methods of quantum reaction dynamics”. In : *International Journal of Quantum Chemistry* 114.18 (2014), p. 1183-1198.
- [178] M MINISSALE, E CONGIU, S BAUCHE, H CHAABOUNI, A MOUDENS, F. DULIEU, M. ACCOLLA, S CAZAUX, G MANICÓ et V. PIRRONELLO. “Quantum tunneling of oxygen atoms on very cold surfaces”. In : *Physical Review Letters* 111.5 (2013), p. 053201.
- [179] R. J. LE ROY, K. QUICKERT et D. LE ROY. “Permeability of one-dimensional potential barriers”. In : *Transactions of the Faraday Society* 66 (1970), p. 2997-3006.

- [180] K. P. BOWEN, P.-M. HILLENBRAND, J. LIÉVIN, D. W. SAVIN et X. URBAIN. “Dynamics of the isotope exchange reaction of D with H_3^+ , H_2D^+ , and D_2H^+ ”. In : *The Journal of Chemical Physics* 154.8 (2021), p. 084307.
- [181] V. ENGEL, R. SCHINKE et E. POLLAK. “A collinear quantal study of vibrational predissociation and prereaction of van der Waals molecules”. In : *The Journal of chemical physics* 87.3 (1987), p. 1596-1603.
- [182] T. TAKAYANAGI et Y. KUROSAKI. “van der waals resonances in cumulative reaction probabilities for the $\text{F} + \text{H}_2$, D_2 , and HD reactions”. In : *The Journal of chemical physics* 109.20 (1998), p. 8929-8934.
- [183] D. BOHM. “A Suggested Interpretation of the Quantum Theory in Terms of ”Hidden” Variables. II”. In : *Phys. Rev.* 85 (2 1952), p. 180-193. DOI : [10.1103/PhysRev.85.180](https://doi.org/10.1103/PhysRev.85.180). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.85.180>.
- [184] D. BOHM. “A Suggested Interpretation of the Quantum Theory in Terms of ”Hidden” Variables. I”. In : *Phys. Rev.* 85 (2 1952), p. 166-179. DOI : [10.1103/PhysRev.85.166](https://doi.org/10.1103/PhysRev.85.166). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.85.166>.
- [185] C. L. LOPREORE et R. E. WYATT. “Quantum wave packet dynamics with trajectories”. In : *Physical Review Letters* 82.26 (1999), p. 5190.
- [186] E. MADELUNG. “Quantentheorie in hydrodynamischer Form”. In : *Zeitschrift für Physik* 40.3 (1927), p. 322-326.
- [187] H. GOLDSTEIN. *Classical Mechanics*. Addison-Wesley, 1980.
- [188] M. OSTROGRADSKY. “Mémoires sur les équations différentielles, relatives au problème des isopérimètres”. In : *Mem. Acad. St. Petersbourg* 6.4 (1850), p. 385-517.
- [189] R. P. WOODARD. *The Theorem of Ostrogradsky*. 2015. arXiv : [1506.02210](https://arxiv.org/abs/1506.02210) [[hep-th](https://arxiv.org/abs/1506.02210)].
- [190] M. RAIDAL et H. VEERMÄE. “On the quantisation of complex higher derivative theories and avoiding the Ostrogradsky ghost”. In : *Nuclear Physics B* 916 (2017), p. 607-626.
- [191] E. HAIRER, S. P. NØRSETT et G. WANNER. *Solving ordinary differential equations. 1, Nonstiff problems*. Springer-Vlg, 1993.
- [192] G. WANNER et E. HAIRER. *Solving ordinary differential equations II*. T. 375. Springer Berlin Heidelberg New York, 1996.
- [193] V. PRESS Teukolsky et FLANNERY. *Flannery. Numerical Recipes in Fortran 77 : The art of scientific computing*. 1986.

- [194] Z. AHMED. “Tunneling through a one-dimensional potential barrier”. In : *Physical Review A* 47.6 (1993), p. 4761.
- [195] T. OKA. “Interstellar H_3^+ ”. In : *Chemical Reviews* 113.12 (2013), p. 8738-8761.
- [196] W. D. WATSON. “The rate of formation of interstellar molecules by ion-molecule reactions”. In : *The Astrophysical Journal* 183 (1973), p. L17.
- [197] B. J. MCCALL et T. OKA. “ H_3^+ —an Ion with Many Talents”. In : *Science* 287.5460 (2000), p. 1941-1942.
- [198] R. K. FRIESEN, J. DI FRANCESCO, T. L. BOURKE, P. CASELLI, J. K. JØRGENSEN, J. E. PINEDA et M WONG. “Revealing H_2D^+ depletion and compact structure in starless and protostellar cores with ALMA”. In : *The Astrophysical Journal* 797.1 (2014), p. 27.
- [199] T. PILLAI, P. CASELLI, J. KAUFFMANN, Q. ZHANG, M. A. THOMPSON et D. C. LIS. “ H_2D^+ in the High-Mass Star-Forming Region Cygnus X”. In : *The Astrophysical Journal* 751.2 (2012), p. 135.
- [200] S. BRÜNKEN, O. SIPILÄ, E. T. CHAMBERS, J. HARJU, P. CASELLI, O. ASVANY, C. E. HONINGH, T. KAMIŃSKI, K. M. MENTEN, J. STUTZKI et al. “ H_2D^+ observations give an age of at least one million years for a cloud core forming Sun-like stars”. In : *Nature* 516.7530 (2014), p. 219-221.
- [201] G. E. MOYANO, D. PEARSON et M. A. COLLINS. “Interpolated potential energy surfaces and dynamics for atom exchange between H and H_3^+ , and D and H_3^+ ”. In : *The Journal of chemical physics* 121.24 (2004), p. 12396-12401.
- [202] C. M. WALMSLEY, D. R. FLOWER et G. Pineau des FORÊTS. “Complete depletion in prestellar cores”. In : *Astronomy & Astrophysics* 418.3 (2004), p. 1035-1043.
- [203] N. BULUT, A. AGUADO, C. SANZ-SANZ et O. RONCERO. “Quantum Effects on the $\text{D} + \text{H}_3^+ \rightarrow \text{H}_2\text{D}^+ + \text{H}$ Deuteration Reaction and Isotopic Variants”. In : *The Journal of Physical Chemistry A* 123.41 (2019), p. 8766-8775.
- [204] K. FUKUI. “Formulation of the reaction coordinate”. In : *The Journal of Physical Chemistry* 74.23 (1970), p. 4161-4163.
- [205] R. D. LEVINE. *Molecular reaction dynamics*. Cambridge University Press, 2009.
- [206] A. P. O’CONNOR, X. URBAIN, J. STÜTZEL, K. A. MILLER, N. de RUETTE, M. GARRIDO et D. W. SAVIN. “Reaction studies of neutral atomic C with H_3^+ using a merged-beam apparatus”. In : *The Astrophysical Journal Supplement Series* 219.1 (2015), p. 6.

- [207] P. SCHWERDTFEGER et J. K. NAGLE. “2018 Table of static dipole polarizabilities of the neutral elements in the periodic table”. In : *Molecular Physics* 117.9-12 (2019), p. 1200-1225.
- [208] K. SIDHU, S. MILLER et J. TENNYSON. “Partition functions and equilibrium constants for H_3^+ and H_2D^+ ”. In : *Astronomy and Astrophysics* 255 (1992), p. 453-456.
- [209] T. SOCHI et J. TENNYSON. “A computed line list for the H_2D^+ molecular ion”. In : *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 405.4 (2010), p. 2345-2350.
- [210] E. HUGO, O. ASVANY et S. SCHLEMMER. “ $\text{H}_3^+ + \text{H}_2$ isotopic system at low temperatures : microcanonical model and experimental study”. In : *The Journal of chemical physics* 130.16 (2009), p. 164302.
- [211] T ALBERTSSON, D. SEMENOV, A. VASYUNIN, T. HENNING et E. HERBST. “New extended deuterium fractionation model : Assessment at dense ISM conditions and sensitivity analysis”. In : *The Astrophysical Journal Supplement Series* 207.2 (2013), p. 27.
- [212] O SIPILÄ, J HARJU et P. CASELLI. “Species-to-species rate coefficients for the $\text{H}_3^+ + \text{H}_2$ reacting system”. In : *Astronomy & Astrophysics* 607 (2017), A26.
- [213] S. BHOWMICK, D. BOSSION, Y. SCRIBANO et Y. V. SULEIMANOV. “The low temperature $\text{D}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{H}^+$ reaction rate coefficient : A ring polymer molecular dynamics and quasi-classical trajectory study”. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 20.41 (2018), p. 26752-26763.
- [214] I. S. NOVIKOV, Y. V. SULEIMANOV et A. V. SHAPEEV. “Assessing parameters for ring polymer molecular dynamics simulations at low temperatures : $\text{DH} + \text{H}$ chemical reaction”. In : *Chemical Physics Letters* 773 (2021), p. 138567.
- [215] D. BOSSION. “Théories et simulations de collisions moléculaires réactives pour la chimie primordiale”. Theses. Université Montpellier, oct. 2019. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02881931>.
- [216] T. V. TSCHERBUL et A. A. BUCHACHENKO. “Adiabatic channel capture theory applied to cold atom–molecule reactions : $\text{Li} + \text{CaH} \rightarrow \text{LiH} + \text{Ca}$ at 1K”. In : *New Journal of Physics* 17.3 (2015), p. 035010.
- [217] J. R. TAYLOR. *Scattering theory : the quantum theory of nonrelativistic collisions*. Courier Corporation, 2006.
- [218] E. P. WIGNER. “Lower Limit for the Energy Derivative of the Scattering Phase Shift”. In : *Phys. Rev.* 98 (1 1955), p. 145-147. DOI : [10.1103/PhysRev.98.145](https://doi.org/10.1103/PhysRev.98.145). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.98.145>.

- [219] F. T. SMITH. "Lifetime Matrix in Collision Theory". In : *Phys. Rev.* 118 (1 1960), p. 349-356. DOI : [10.1103/PhysRev.118.349](https://doi.org/10.1103/PhysRev.118.349). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.118.349>.
- [220] L. CHANG, L. ESAKI et R TSU. "Resonant tunneling in semiconductor double barriers". In : *Applied physics letters* 24.12 (1974), p. 593-595.
- [221] T. C. GERMANN et W. H. MILLER. "Quantum mechanical calculation of resonance tunneling in acetylene isomerization via the vinylidene intermediate". In : *The Journal of chemical physics* 109.1 (1998), p. 94-101.
- [222] A. VIEL, C. LEFORESTIER et W. H. MILLER. "Quantum mechanical calculation of the rate constant for the reaction $H + O_2 \rightarrow OH + O$ ". In : *The Journal of chemical physics* 108.9 (1998), p. 3489-3497.
- [223] A. U. MAHESWARI, P PREMA et C. SHASTRY. "Resonant states and transmission coefficient oscillations for potential wells and barriers". In : *American Journal of Physics* 78.4 (2010), p. 412-417.
- [224] L. BERMAN et U. PESKIN. "Short-time calculations of resonant tunneling probabilities by the flux-averaging method". In : *Chemical physics letters* 360.3-4 (2002), p. 374-381.
- [225] M. CASPARY, L. BERMAN et U. PESKIN. "Thermal rate constants for resonance-supporting reaction barriers by the flux averaging method". In : *Chemical physics letters* 369.1-2 (2003), p. 232-239.
- [226] M. C. TOROKER et U. PESKIN. "A quantum mechanical flux correlation approach to steady-state transport rates in molecular junctions". In : *Chemical Physics* 370.1-3 (2010), p. 124-131.
- [227] S. MANDRÀ. "Deep Nuclear Resonant Tunneling Thermal Rate Constant Calculations [Doctoral Dissertation, Università degli Stugli di Milano]". In : (2013).
- [228] D. H. BAILEY. "MPFUN : A portable high performance multiprecision package". In : *NASA Ames Research Center* (1990), p. 14.
- [229] C.-C. CHOU et R. E. WYATT. "Computational method for the quantum Hamilton-Jacobi equation : Bound states in one dimension". In : *The Journal of chemical physics* 125.17 (2006), p. 174103.
- [230] C.-C. CHOU et R. E. WYATT. "Computational method for the quantum Hamilton-Jacobi equation : One-dimensional scattering problems". In : *Physical Review E* 74.6 (2006), p. 066702.
- [231] J. SCHIFF et S SHNIDER. "A natural approach to the numerical integration of Riccati differential equations". In : *SIAM Journal on Numerical Analysis* 36.5 (1999), p. 1392-1413.

- [232] R LANDAUER et T. MARTIN. “Barrier interaction time in tunneling”. In : *Reviews of Modern Physics* 66.1 (1994), p. 217.
- [233] C. A. de CARVALHO et H. M. NUSSENZVEIG. “Time delay”. In : *Physics Reports* 364.2 (2002), p. 83-174.
- [234] P. HARRISON et A. VALAVANIS. *Quantum wells, wires and dots : theoretical and computational physics of semiconductor nanostructures*. John Wiley & Sons, 2016.
- [235] D SOKOLOVSKI et E AKHMATSKAYA. “No time at the end of the tunnel”. In : *Communications Physics* 1.1 (2018), p. 1-9.
- [236] D. BOHM. *Quantum theory*. Courier Corporation, 2012.
- [237] L. EISENBUD. “Dissertation”. In : *Princeton University* (1948).
- [238] M. BÜTTIKER. “Larmor precession and the traversal time for tunneling”. In : *Phys. Rev. B* 27 (10 1983), p. 6178-6188. DOI : [10.1103/PhysRevB.27.6178](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.6178). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.27.6178>.
- [239] H SALECKER et E. WIGNER. “Quantum Limitations of the Measurement of Space-Time Distances”. In : *Physical Review* 109.2 (1958), p. 571.
- [240] A. PERES. “Measurement of time by quantum clocks”. In : *American Journal of Physics* 48.7 (1980), p. 552-557.
- [241] E. HAUGE et J. STØVNENG. “Tunneling times : a critical review”. In : *Reviews of Modern Physics* 61.4 (1989), p. 917.
- [242] H. NUSSENZVEIG. “Average dwell time and tunneling”. In : *Physical Review A* 62.4 (2000), p. 042107.
- [243] R. D. LEVINE. “Quasi-bound states in molecular collisions”. In : *Accounts of Chemical Research* 3.8 (1970), p. 273-280. DOI : [10.1021/ar50032a004](https://doi.org/10.1021/ar50032a004). eprint : <https://doi.org/10.1021/ar50032a004>. URL : <https://doi.org/10.1021/ar50032a004>.
- [244] R. LEVINE et S.-F. WU. “Resonances in reactive collisions : Computational study of the H + H₂ collision”. In : *Chemical Physics Letters* 11.5 (1971), p. 557-561. ISSN : 0009-2614. DOI : [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(71\)87003-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(71)87003-3). URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261471870033>.
- [245] R. S. FRIEDMAN et D. G. TRUHLAR. “Chemical reaction thresholds are resonances”. In : *Chemical Physics Letters* 183.6 (1991), p. 539-546. ISSN : 0009-2614. DOI : [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(91\)80172-T](https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)80172-T). URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000926149180172T>.

- [246] E. R. LOVEJOY et C. B. MOORE. "Structures in the energy dependence of the rate constant for ketene isomerization". In : *The Journal of chemical physics* 98.10 (1993), p. 7846-7854.
- [247] K. TANAKA et M YOSHIMINE. "An ab initio study on ketene, hydroxyacetylene, formylmethylene, oxirene, and their rearrangement paths". In : *Journal of the American Chemical Society* 102.26 (1980), p. 7655-7662.
- [248] W. J. BOUMA, R. H. NOBES, L. RADOM et C. WOODWARD. "Existence of stable structural isomers of ketene. A theoretical study of the C₂H₂O potential energy surface". In : *The Journal of Organic Chemistry* 47.10 (1982), p. 1869-1875.
- [249] L. WOLFF. "Ueber diazoanhydride". In : *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 325.2 (1902), p. 129-195.
- [250] L. WOLFF. "Chemischen institut der Universität Jena : methode zum ersatz des sauerstoffatoms der ketone und aldehyde durch wasserstoff.[Erste Abhandlung.]" In : *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 394.1 (1912), p. 86-108.
- [251] I. G. CSIZMADIA, J FONT et O. P. STRAUZ. "Mechanism of the Wolff rearrangement". In : *Journal of the American Chemical Society* 90.26 (1968), p. 7360-7361.
- [252] D. E. THORNTON, R. K. GOSAVI et O. P. STRAUZ. "Mechanism of the Wolff rearrangement. II". In : *Journal of the American Chemical Society* 92.6 (1970), p. 1768-1769.
- [253] K.-P. ZELLER. "α-Oxocarbene-Oxirene Isomerization : Photolysis of [1-¹³C]-2-Diazo-1-phenyl-1-propanone and [2-¹³C]-1-Diazo-1-phenyl-2-propanone". In : *Angewandte Chemie International Edition in English* 16.11 (1977), p. 781-782.
- [254] A. P. SCOTT, R. H. NOBES, H. F. SCHAEFER III et L. RADOM. "The Wolff rearrangement : the relevant portion of the oxirene-ketene potential energy hypersurface". In : *Journal of the American Chemical Society* 116.22 (1994), p. 10159-10164.
- [255] D. HEIDRICH. "The reaction path in chemistry : current approaches and perspectives". In : (2013).
- [256] K. A. NGUYEN, C. F. JACKELS et D. G. TRUHLAR. "Reaction-path dynamics in curvilinear internal coordinates including torsions". In : *The Journal of chemical physics* 104.17 (1996), p. 6491-6496.
- [257] J. GONZÁLEZ, X. GIMÉNEZ et J. M. BOFILL. "A restricted quantum reaction path Hamiltonian : Theory, discrete variable representation propagation algorithm, and applications". In : *The Journal of Chemical Physics* 131.5 (2009), p. 054108. DOI : [10.1063/1.3194135](https://doi.org/10.1063/1.3194135). eprint : <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.3194135>. URL : <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3194135>.

- [258] C GUO. “Quantum reactive scattering quantities in molecular physics : New computational approaches based on quantum trajectories”. Thèse de doct. PhD thesis Texas Tech University Lubbock Texas 2017, 2017.
- [259] B. POIRIER. “Algebraically self-consistent quasiclassical approximation on phase space”. In : *Foundations of Physics* 30.8 (2000), p. 1191-1226.
- [260] H. WEYL. “Quantenmechanik und gruppentheorie”. In : *Zeitschrift für Physik* 46.1 (1927), p. 1-46.
- [261] E. WIGNER. “On the Quantum Correction For Thermodynamic Equilibrium”. In : *Phys. Rev.* 40 (5 1932), p. 749-759. DOI : [10.1103/PhysRev.40.749](https://doi.org/10.1103/PhysRev.40.749). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.40.749>.
- [262] J. E. MOYAL. “Quantum mechanics as a statistical theory”. In : *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. T. 45. 1. Cambridge University Press. 1949, p. 99-124.
- [263] W. B. CASE. “Wigner functions and Weyl transforms for pedestrians”. In : *American Journal of Physics* 76.10 (2008), p. 937-946.
- [264] D. GELDART et D KIANG. “Bohr–Sommerfeld, WKB, and modified semiclassical quantization rules”. In : *American Journal of Physics* 54.2 (1986), p. 131-134.
- [265] D. BABYUK et R. E. WYATT. “Multidimensional reactive scattering with quantum trajectories : Dynamics with 50–200 vibrational modes”. In : *The Journal of Chemical Physics* 124.21 (2006), p. 214109. DOI : [10.1063/1.2201739](https://doi.org/10.1063/1.2201739). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.2201739>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.2201739>.
- [266] V. B. PAVLOV-VEREVKIN et J. C. LORQUET. “Exit-channel dynamics in barrierless unimolecular reactions : Criteria of vibrational adiabaticity”. In : *The Journal of Chemical Physics* 123.7 (2005), p. 074324. DOI : [10.1063/1.2006107](https://doi.org/10.1063/1.2006107). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.2006107>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.2006107>.
- [267] R. MARCUS et M. E. COLTRIN. “A new tunneling path for reactions such as $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ ”. In : *The Journal of Chemical Physics* 67.6 (1977), p. 2609-2613.
- [268] R. T. SKODJE, D. G. TRUHLAR et B. C. GARRETT. “A general small-curvature approximation for transition-state-theory transmission coefficients”. In : *The Journal of Physical Chemistry* 85.21 (1981), p. 3019-3023.
- [269] L BONNET et J. RAYEZ. “Quasiclassical trajectory method for molecular scattering processes : necessity of a weighted binning approach”. In : *Chemical physics letters* 277.1-3 (1997), p. 183-190.
- [270] L. BONNET. “Classical dynamics of chemical reactions in a quantum spirit”. In : *International Reviews in Physical Chemistry* 32.2 (2013), p. 171-228.

- [271] W. H. MILLER. “The classical S-matrix in molecular collisions”. In : *Advances in Chemical Physics* 30 (1973), p. 77.
- [272] L. BONNET et J.-C. RAYEZ. “Gaussian weighting in the quasiclassical trajectory method”. In : *Chemical physics letters* 397.1-3 (2004), p. 106-109.
- [273] G. CZAKÓ et J. M. BOWMAN. “Quasiclassical trajectory calculations of correlated product distributions for the F+ CHD 3 ($v=0, 1$) reactions using an ab initio potential energy surface”. In : *The Journal of chemical physics* 131.24 (2009), p. 244302.
- [274] L. BONNET et J. ESPINOSA-GARCIA. “The method of Gaussian weighted trajectories. V. On the 1GB procedure for polyatomic processes”. In : *The Journal of chemical physics* 133.16 (2010), p. 164108.
- [275] J. M. BOWMAN, B. GAZDY et Q. SUN. “A method to constrain vibrational energy in quasiclassical trajectory calculations”. In : *The Journal of chemical physics* 91.5 (1989), p. 2859-2862.
- [276] Z. XIE et J. M. BOWMAN. “Zero-point energy constraint in quasi-classical trajectory calculations”. In : *The Journal of Physical Chemistry A* 110.16 (2006), p. 5446-5449.
- [277] A. J. VARANDAS. “Trajectory binning scheme and non-active treatment of zero-point energy leakage in quasi-classical dynamics”. In : *Chemical physics letters* 439.4-6 (2007), p. 386-392.
- [278] L. de BROGLIE. “Théorie de la double solution”. In : *Journal de Physique* (1927).
- [279] L. de BROGLIE. “L’interprétation de la mécanique ondulatoire”. In : *J. Phys. Radium* 20.12 (1959), p. 963-979. DOI : [10.1051/jphysrad:019590020012096300](https://doi.org/10.1051/jphysrad:019590020012096300). URL : <https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00236174>.
- [280] Á. S. SANZ, F. BORONDO et S. MIRET-ARTÉS. “Causal trajectories description of atom diffraction by surfaces”. In : *Physical Review B* 61.11 (2000), p. 7743.
- [281] R. GUANTES, A. SANZ, J. MARGALEF-ROIG et S. MIRET-ARTÉS. “Atom–surface diffraction : a trajectory description”. In : *Surface science reports* 53.6-8 (2004), p. 199-330.
- [282] A. SANZ et S. MIRET-ARTÉS. “A trajectory-based understanding of quantum interference”. In : *Journal of Physics A : Mathematical and Theoretical* 41.43 (2008), p. 435303.
- [283] Á. S. SANZ et S. MIRET-ARTÉS. *A trajectory description of quantum processes. II. Applications*. T. 831. 2014.

- [284] X. LAI, Q.-Y. CAI et M. ZHAN. “From a quantum to a classical description of intense laser–atom physics with Bohmian trajectories”. In : *New Journal of Physics* 11.11 (2009), p. 113035.
- [285] N. TAKEMOTO et A. BECKER. “Visualization and interpretation of attosecond electron dynamics in laser-driven hydrogen molecular ion using Bohmian trajectories”. In : *The Journal of chemical physics* 134.7 (2011), p. 074309.
- [286] S.-S. WEI, S.-Y. LI, F.-M. GUO, Y.-J. YANG et B. WANG. “Dynamic stabilization of ionization for an atom irradiated by high-frequency laser pulses studied with the Bohmian-trajectory scheme”. In : *Physical Review A* 87.6 (2013), p. 063418.
- [287] R. SAWADA, T. SATO et K. L. ISHIKAWA. “Analysis of strong-field enhanced ionization of molecules using Bohmian trajectories”. In : *Physical Review A* 90.2 (2014), p. 023404.
- [288] H. Z. JOOYA, D. A. TELNOV, P.-C. LI et S.-I. CHU. “Exploration of the subcycle multiphoton ionization dynamics and transient electron density structures with Bohmian trajectories”. In : *Physical Review A* 91.6 (2015), p. 063412.
- [289] H. Z. JOOYA, D. A. TELNOV et S.-I. CHU. “Exploration of the electron multiple recollision dynamics in intense laser fields with Bohmian trajectories”. In : *Physical Review A* 93.6 (2016), p. 063405.
- [290] Y. SONG, Y. YANG, F. GUO et S. LI. “Revisiting the time-dependent ionization process through the Bohmian-mechanics method”. In : *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* 50.9 (2017), p. 095003.
- [291] N. DOUGUET et K. BARTSCHAT. “Dynamics of tunneling ionization using Bohmian mechanics”. In : *Physical Review A* 97.1 (2018), p. 013402.
- [292] Y. SONG, F.-M. GUO, S.-Y. LI, J.-G. CHEN, S.-L. ZENG et Y.-J. YANG. “Investigation of the generation of high-order harmonics through Bohmian trajectories”. In : *Physical Review A* 86.3 (2012), p. 033424.
- [293] J WU, B. AUGSTEIN et C. F. de MORISSON FARIA. “Bohmian-trajectory analysis of high-order-harmonic generation : Ensemble averages, nonlocality, and quantitative aspects”. In : *Physical Review A* 88.6 (2013), p. 063416.
- [294] Y.-Y. HUANG, X.-Y. LAI et X.-J. LIU. “High-order harmonic generation in a two-color strong laser field with Bohmian trajectory theory”. In : *Chinese Physics B* 27.7 (2018), p. 073204.
- [295] L. M. IBELE, B. F. E. CURCHOD et F. AGOSTINI. “A photochemical reaction in different theoretical representations”. In : *J. Phys. Chem. A* 10.1021/acs.jpca.1c09604 (2022).

- [296] R. E. WYATT. “Quantum wave packet dynamics with trajectories : Application to reactive scattering”. In : *The Journal of chemical physics* 111.10 (1999), p. 4406-4413.
- [297] C. L. LOPREORE et R. E. WYATT. “Quantum wave packet dynamics with trajectories : reflections on a downhill ramp potential”. In : *Chemical Physics Letters* 325.1-3 (2000), p. 73-78.
- [298] E. R. BITTNER et R. E. WYATT. “Integrating the quantum Hamilton–Jacobi equations by wavefront expansion and phase space analysis”. In : *The Journal of Chemical Physics* 113.20 (2000), p. 8888-8897.
- [299] R. E. WYATT et E. R. BITTNER. “Quantum wave packet dynamics with trajectories : Implementation with adaptive Lagrangian grids”. In : *The Journal of Chemical Physics* 113.20 (2000), p. 8898-8907.
- [300] R. E. WYATT. *Quantum dynamics with trajectories : introduction to quantum hydrodynamics*. T. 28. Springer Science & Business Media, 2005.
- [301] D. BABYUK et R. E. WYATT. “Coping with the node problem in quantum hydrodynamics : The covering function method”. In : *The Journal of chemical physics* 121.19 (2004), p. 9230-9238.
- [302] D. BABYUK et R. E. WYATT. “Application of the covering function method in quantum hydrodynamics for two-dimensional scattering problems”. In : *Chemical physics letters* 400.1-3 (2004), p. 145-152.
- [303] B. K. KENDRICK. “A new method for solving the quantum hydrodynamic equations of motion”. In : *The Journal of chemical physics* 119.12 (2003), p. 5805-5817.
- [304] D. K. PAULER et B. K. KENDRICK. “A new method for solving the quantum hydrodynamic equations of motion : Application to two-dimensional reactive scattering”. In : *The Journal of chemical physics* 120.2 (2004), p. 603-611.
- [305] S. W. DERRICKSON, E. R. BITTNER et B. K. KENDRICK. “Quantum hydrodynamics : Capturing a reactive scattering resonance”. In : *The Journal of chemical physics* 123.5 (2005), p. 054107.
- [306] B. K. KENDRICK. “An iterative finite difference method for solving the quantum hydrodynamic equations of motion”. In : *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM* 943.1-3 (2010), p. 158-167.
- [307] B. K. KENDRICK. “Time-dependent wave packet propagation using quantum hydrodynamics”. In : *Theoretical Chemistry Accounts* 131.1 (2012), p. 1-19.
- [308] B. POIRIER. “Reconciling semiclassical and Bohmian mechanics. I. Stationary states”. In : *The Journal of chemical physics* 121.10 (2004), p. 4501-4515.

- [309] C. TRAHAN et B. POIRIER. “Reconciling semiclassical and Bohmian mechanics. II. Scattering states for discontinuous potentials”. In : *The Journal of chemical physics* 124.3 (2006), p. 034115.
- [310] B. POIRIER et G. PARLANT. “Reconciling semiclassical and Bohmian mechanics : IV. Multisurface dynamics”. In : *The Journal of Physical Chemistry A* 111.41 (2007), p. 10400-10408.
- [311] B. POIRIER. “Reconciling semiclassical and Bohmian mechanics. V. Wavepacket dynamics”. In : *The Journal of chemical physics* 128.16 (2008), p. 164115.
- [312] B. POIRIER. “Reconciling semiclassical and Bohmian mechanics. VI. Multidimensional dynamics”. In : *The Journal of chemical physics* 129.8 (2008), p. 084103.
- [313] R. E. WYATT, D. J. KOURI et D. K. HOFFMAN. “Quantum wave packet dynamics with trajectories : Implementation with distributed approximating functionals”. In : *The Journal of Chemical Physics* 112.24 (2000), p. 10730-10737.
- [314] C. J. TRAHAN et R. E. WYATT. “An arbitrary Lagrangian–Eulerian approach to solving the quantum hydrodynamic equations of motion : Equidistribution with “smart” springs”. In : *The Journal of Chemical Physics* 118.11 (2003), p. 4784-4790. DOI : [10.1063/1.1553468](https://doi.org/10.1063/1.1553468). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.1553468>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.1553468>.
- [315] C. J. TRAHAN, K. HUGHES et R. E. WYATT. “A new method for wave packet dynamics : Derivative propagation along quantum trajectories”. In : *The Journal of chemical physics* 118.22 (2003), p. 9911-9914.
- [316] S. GARASHCHUK et V. A. RASSOLOV. “Quantum dynamics with Bohmian trajectories : energy conserving approximation to the quantum potential”. In : *Chemical Physics Letters* 376.3-4 (2003), p. 358-363.
- [317] S. GARASHCHUK et V. A. RASSOLOV. “Energy conserving approximations to the quantum potential : Dynamics with linearized quantum force”. In : *The Journal of chemical physics* 120.3 (2004), p. 1181-1190.
- [318] N. TAKEMOTO, A. SHIMSHOVITZ et D. J. TANNOR. “Communication : Phase space approach to laser-driven electronic wavepacket propagation”. In : *The Journal of Chemical Physics* 137.1 (2012), p. 011102.
- [319] A. SHIMSHOVITZ et D. J. TANNOR. “Phase-space approach to solving the time-independent Schrödinger equation”. In : *Physical Review Letters* 109.7 (2012), p. 070402.
- [320] D. J. TANNOR, N. TAKEMOTO et A. SHIMSHOVITZ. “Phase Space Approach to Solving the Schrödinger Equation : Thinking Inside the Box”. In : *Advances in Chemical Physics, Volume 156* 156 (2014), p. 1.

- [321] A. DONOSO et C. C. MARTENS. “Quantum tunneling using entangled classical trajectories”. In : *Physical Review Letters* 87.22 (2001), p. 223202.
- [322] A. DONOSO, Y. ZHENG et C. C. MARTENS. “Simulation of quantum processes using entangled trajectory molecular dynamics”. In : *The Journal of chemical physics* 119.10 (2003), p. 5010-5020.
- [323] Y. GOLDFARB, I. DEGANI et D. J. TANNOR. “Bohmian mechanics with complex action : A new trajectory-based formulation of quantum mechanics”. In : *The Journal of chemical physics* 125.23 (2006), p. 231103.
- [324] C.-C. CHOU. “Complex-valued derivative propagation method with approximate Bohmian trajectories for quantum barrier scattering”. In : *Chemical Physics* 457 (2015), p. 160-170.
- [325] W. KOCH et D. J. TANNOR. “Wavepacket revivals via complex trajectory propagation”. In : *Chemical Physics Letters* 683 (2017), p. 306-314.
- [326] Y. GOLDFARB et D. J. TANNOR. “Interference in Bohmian mechanics with complex action”. In : *The Journal of chemical physics* 127.16 (2007), p. 161101.
- [327] B. A. ROWLAND et R. E. WYATT. “Analysis of barrier scattering with real and complex quantum trajectories”. In : *The Journal of Physical Chemistry A* 111.41 (2007), p. 10234-10250.
- [328] R. E. WYATT et B. A. ROWLAND. “Quantum trajectories in complex phase space : Multidimensional barrier transmission”. In : *The Journal of chemical physics* 127.4 (2007), p. 044103.
- [329] C.-C. CHOU. “Complex quantum Hamilton-Jacobi equation with Bohmian trajectories : Application to the photodissociation dynamics of NOCl”. In : *The Journal of Chemical Physics* 140.10 (2014), p. 104307.
- [330] A. ABEDI, N. T. MAITRA et E. K. U. GROSS. “Exact Factorization of the Time-Dependent Electron-Nuclear Wave Function”. In : *Phys. Rev. Lett.* 105 (12 2010), p. 123002. DOI : [10.1103/PhysRevLett.105.123002](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.123002). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.123002>.
- [331] R. E. WYATT, C. L. LOPREORE et G. PARLANT. “Electronic transitions with quantum trajectories”. In : *The Journal of Chemical Physics* 114.12 (2001), p. 5113-5116.
- [332] C. L. LOPREORE et R. E. WYATT. “Electronic transitions with quantum trajectories. II”. In : *The Journal of chemical physics* 116.4 (2002), p. 1228-1238.
- [333] J. CRANK et P. NICOLSON. “A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type”. In : *Mathe-*

- mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. T. 43. 1. Cambridge University Press. 1947, p. 50-67.
- [334] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING et B. P. FLANNERY. “Numerical recipes in C++”. In : *The art of scientific computing 2* (2007), p. 1002.
- [335] J. W. THOMAS. *Numerical partial differential equations : finite difference methods*. T. 22. Springer Science & Business Media, 2013.
- [336] M. J. W. HALL, D.-A. DECKERT et H. M. WISEMAN. “Quantum Phenomena Modeled by Interactions between Many Classical Worlds”. In : *Phys. Rev. X* 4 (4 2014), p. 041013. DOI : [10.1103/PhysRevX.4.041013](https://doi.org/10.1103/PhysRevX.4.041013). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.4.041013>.
- [337] L. CRUZ-RODRÍGUEZ, L. URANGA-PIÑA, A. MARTÍNEZ-MESA et C. MEIER. “Quantum dynamics modeled by interacting trajectories”. In : *Chemical Physics* 503 (2018), p. 39-49. ISSN : 0301-0104. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.01.016>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010417308558>.
- [338] T. C. H. LUX, L. T. WATSON, T. H. CHANG, L. XU, Y. WANG et Y. HONG. “An Algorithm for Constructing Monotone Quintic Interpolating Splines”. In : *Proceedings of the 2020 Spring Simulation Conference*. SpringSim '20. Fairfax, Virginia : Society for Computer Simulation International, 2020. ISBN : 9781713812883.
- [339] W. F. AMES. *Numerical methods for partial differential equations*. Academic press, 2014.
- [340] D. J. TANNOR et D. E. WEEKS. “Wave packet correlation function formulation of scattering theory : The quantum analog of classical S-matrix theory”. In : *The Journal of Chemical Physics* 98.5 (1993), p. 3884-3893. DOI : [10.1063/1.464016](https://doi.org/10.1063/1.464016). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.464016>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.464016>.
- [341] S. GARASHCHUK et V. A. RASSOLOV. “Modified quantum trajectory dynamics using a mixed wave function representation”. In : *The Journal of chemical physics* 121.18 (2004), p. 8711-8715.
- [342] S WALTON, O HASSAN et K MORGAN. “Reduced order modelling for unsteady fluid flow using proper orthogonal decomposition and radial basis functions”. In : *Applied Mathematical Modelling* 37.20-21 (2013), p. 8930-8945.
- [343] E. J. KANSA. “Multiquadrics—A scattered data approximation scheme with applications to computational fluid-dynamics—I surface approximations and partial derivative estimates”. In : *Computers & Mathematics with applications* 19.8-9 (1990), p. 127-145.

- [344] E. J. KANSA. “Multiquadrics—A scattered data approximation scheme with applications to computational fluid-dynamics—II solutions to parabolic, hyperbolic and elliptic partial differential equations”. In : *Computers & mathematics with applications* 19.8-9 (1990), p. 147-161.
- [345] X.-G. HU, T.-S. HO, H. RABITZ et A. ASKAR. “Solution of the quantum fluid dynamical equations with radial basis function interpolation”. In : *Physical Review E* 61.5 (2000), p. 5967.
- [346] C. J. TRAHAN et R. E. WYATT. “Radial basis function interpolation in the quantum trajectory method : optimization of the multi-quadric shape parameter”. In : *Journal of Computational Physics* 185.1 (2003), p. 27-49.
- [347] R. K. BEATSON, W. A. LIGHT et S BILLINGS. “Fast solution of the radial basis function interpolation equations : Domain decomposition methods”. In : *SIAM Journal on Scientific Computing* 22.5 (2001), p. 1717-1740.
- [348] J. VONNEUMANN et R. D. RICHTMYER. “A method for the numerical calculation of hydrodynamic shocks”. In : *Journal of applied physics* 21.3 (1950), p. 232-237.
- [349] A. E. MATTSSON et W. J. RIDER. “Artificial viscosity : back to the basics”. In : *International Journal for Numerical Methods in Fluids* 77.7 (2015), p. 400-417.
- [350] K. I. ÖBERG. “Photochemistry and astrochemistry : Photochemical pathways to interstellar complex organic molecules”. In : *Chemical Reviews* 116.17 (2016), p. 9631-9663.
- [351] A. M. VIRSHUP, C. PUNWONG, T. V. POGORELOV, B. A. LINDQUIST, C. KO et T. J. MARTÍNEZ. “Photodynamics in complex environments : ab initio multiple spawning quantum mechanical/molecular mechanical dynamics”. In : *The Journal of Physical Chemistry B* 113.11 (2009), p. 3280-3291.
- [352] J. KŁOS, A. BERGEAT, G. VANUZZO, S. B. MORALES, C. NAULIN et F. LIQUE. “Probing Nonadiabatic Effects in Low-Energy C (3P_j) + H₂ Collisions”. In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 9.22 (2018), p. 6496-6501.
- [353] W. DOMCKE, D. R. YARKONY et H. KÖPPEL. *Conical intersections : theory, computation and experiment*. T. 17. World Scientific, 2011.
- [354] D. R. YARKONY. “Nonadiabatic Quantum Chemistry - Past, Present, and Future”. In : *Chemical reviews* 112.1 (2012), p. 481-498.
- [355] E. V. GROMOV, A. B. TROFIMOV, F. GATTI et H. KÖPPEL. “Theoretical study of photoinduced ring-opening in furan”. In : *The Journal of chemical physics* 133.16 (2010), p. 164309.

- [356] C. A. MEAD et D. G. TRUHLAR. “Conditions for the definition of a strictly diabatic electronic basis for molecular systems”. In : *The Journal of Chemical Physics* 77.12 (1982), p. 6090-6098.
- [357] K. BINDER, J. HORBACH, W. KOB, W. PAUL et F. VARNIK. “Molecular dynamics simulations”. In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 16.5 (2004), S429.
- [358] S. A. HOLLINGSWORTH et R. O. DROR. “Molecular dynamics simulation for all”. In : *Neuron* 99.6 (2018), p. 1129-1143.
- [359] T. J. MARÍTNÉZ, M BEN-NUN et G. ASHKENAZI. “Classical/quantal method for multistate dynamics : a computational study”. In : *The Journal of chemical physics* 104.8 (1996), p. 2847-2856.
- [360] M BEN-NUN et T. J. MARTINEZ. “Nonadiabatic molecular dynamics : Validation of the multiple spawning method for a multidimensional problem”. In : *The Journal of chemical physics* 108.17 (1998), p. 7244-7257.
- [361] M. BEN-NUN et T. J. MARTÍNEZ. “Ab initio quantum molecular dynamics”. In : *Advances in chemical physics* 121 (2002), p. 439-512.
- [362] B. F. CURCHOD et T. J. MARTÍNEZ. “Ab initio nonadiabatic quantum molecular dynamics”. In : *Chemical reviews* 118.7 (2018), p. 3305-3336.
- [363] B. F. CURCHOD, I. TAVERNELLI et U. ROTH LISBERGER. “Trajectory-based solution of the nonadiabatic quantum dynamics equations : an on-the-fly approach for molecular dynamics simulations”. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 13.8 (2011), p. 3231-3236.
- [364] R. LINDH et L. GONZÁLEZ. *Quantum Chemistry and Dynamics of Excited States : Methods and Applications*. John Wiley & Sons, 2020.
- [365] F. AGOSTINI et E. K. U. GROSS. “Ultrafast dynamics with the exact factorization”. In : *Eur. Phys. J. B* 94 (2021), p. 179.
- [366] A. ABEDI, F. AGOSTINI et E. GROSS. “Mixed quantum-classical dynamics from the exact decomposition of electron-nuclear motion”. In : *EPL (Europhysics Letters)* 106.3 (2014), p. 33001.
- [367] S. K. MIN, F. AGOSTINI, I. TAVERNELLI et E. K. U. GROSS. “Ab Initio Nonadiabatic Dynamics with Coupled Trajectories : A Rigorous Approach to Quantum (De)Coherence”. In : *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017), p. 3048-3055.
- [368] S. K. MIN, F. AGOSTINI et E. K. U. GROSS. “Coupled-trajectory quantum-classical approach to electronic decoherence in nonadiabatic processes”. In : *Phys. Rev. Lett.* 115.7 (2015), p. 073001.

- [369] H. BESSONE, L.-M. IBELE, E. MARSILI, F. TALOTTA, D. LAUVERGNAT, B. F. E. CURCHOD AND F. AGOSTINI. *EFAC*. URL : gitlab.e-cam2020.eu/marsili/efac.
- [370] F. AGOSTINI et B. F. E. CURCHOD. “When the Exact Factorization Meets Conical Intersections...” In : *Euro. Phys. J. B* 91 (2018), p. 141.
- [371] B. F. E. CURCHOD et F. AGOSTINI. “On the Dynamics through a Conical Intersection”. In : *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017), p. 831-837.
- [372] H. TAL-EZER et R. KOSLOFF. “An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation”. In : *J. Chem. Phys.* 81.9 (1984), p. 3967-3971. DOI : [10.1063/1.448136](https://doi.org/10.1063/1.448136). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.448136>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.448136>.
- [373] A. ABEDI, F. AGOSTINI, Y. SUZUKI et E. K. U. GROSS. “Dynamical steps that bridge piecewise adiabatic shapes in the exact time-dependent potential energy surface”. In : *Phys. Rev. Lett* 110.26 (2013), p. 263001.
- [374] C.-C. CHOU. “Computation of transmission probabilities for thin potential barriers with transmitted quantum trajectories”. In : *Physics Letters A* 379.37 (2015), p. 2174-2179.
- [375] D.-A. DECKERT, D DÜRR et P PICKL. “Quantum dynamics with Bohmian trajectories”. In : *The Journal of Physical Chemistry A* 111.41 (2007), p. 10325-10330.
- [376] L. CRUZ-RODRÍGUEZ, J. C. TREMBLAY, A. MARTÍNEZ-MESA et L. URANGA-PIÑA. “A Chebyshev expansion of hydrodynamical fields for ultrafast vibrational wave packet dynamics”. In : *Computational and Theoretical Chemistry* 1078 (2016), p. 104-112.
- [377] F. TALOTTA, F. AGOSTINI et G. CICCOTTI. “Quantum trajectories for the dynamics in the exact factorization framework : a proof-of-principle test”. In : *J. Phys. Chem. A* 124 (2020), p. 6764-6777.
- [378] X. YU, S.-M. LI, J.-Y. LIU, Z.-F. XU, Z.-S. LI et C.-C. SUN. “Direct Dynamics Study on the Hydrogen Abstraction Reaction $\text{PH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{PH}_2 + \text{H}_2$ ”. In : *The Journal of Physical Chemistry A* 103.32 (1999), p. 6402-6405.
- [379] J. LEE, J. MICHAEL, W. PAYNE, D. WHYTOCK et L. STIEF. “Absolute rate constant for the reaction of atomic hydrogen with phosphine over the temperature range 209 to 495 K”. In : *The Journal of Chemical Physics* 65.8 (1976), p. 3280-3283.
- [380] A. SINHA. “Scattering states of a particle, with position-dependent mass, in a double heterojunction”. In : *EPL (Europhysics Letters)* 96.2 (2011), p. 20008.

- [381] E. J. RACKHAM, F. HUARTE-LARRANAGA et D. E. MANOLOPOULOS. “Coupled-channel statistical theory of the $N(^2D) + H_2$ and $O(^1D) + H_2$ insertion reactions”. In : *Chemical physics letters* 343.3-4 (2001), p. 356-364.
- [382] D. NUÑEZ-REYES, K. M. HICKSON, P. LARRÉGARAY, L. BONNET, T. GONZÁLEZ-LEZANA et Y. V. SULEIMANOV. “A combined theoretical and experimental investigation of the kinetics and dynamics of the $O(^1D) + D_2$ reaction at low temperature”. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 20.6 (2018), p. 4404-4414.
- [383] T. GONZÁLEZ-LEZANA, P. HONVAULT et Y. SCRIBANO. “Dynamics of the $D^+ + H_2 \rightarrow HD + H^+$ reaction at the low energy regime by means of a statistical quantum method”. In : *The Journal of Chemical Physics* 139.5 (2013), p. 054301. DOI : [10.1063/1.4816638](https://doi.org/10.1063/1.4816638). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.4816638>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.4816638>.
- [384] H. FRIEDRICH et J. TROST. “Working with WKB waves far from the semiclassical limit”. In : *Physics reports* 397.6 (2004), p. 359-449.
- [385] E. J. HELLER. *The semiclassical way to dynamics and spectroscopy*. Princeton University Press, 2018.
- [386] S. BLASCO. “Application de l’approximation adiabatique à l’étude vibrationnelle de petites molécules organiques”. Thèse de doctorat dirigée par Lauvergnat, David Chimie Paris 11 2003. Thèse de doct. 2003, 153 p. URL : <http://www.theses.fr/2003PA112181>.
- [387] E. MARSILI, F. AGOSTINI, A. NAUTS et D. LAUVERGNAT. “Quantum dynamics with curvilinear coordinates : models and kinetic energy operator”. In : *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 380.2223 (2022), p. 20200388.
- [388] A. NAUTS et X. CHAPUISAT. “Momentum, quasi-momentum and hamiltonian operators in terms of arbitrary curvilinear coordinates, with special emphasis on molecular hamiltonians”. In : *Molecular Physics* 55.6 (1985), p. 1287-1318.
- [389] B. PODOLSKY. “Quantum-mechanically correct form of Hamiltonian function for conservative systems”. In : *Physical Review* 32.5 (1928), p. 812.
- [390] D. LAUVERGNAT, Y JUSTUM, M DESOUTER-LECOMTE et X. CHAPUISAT. “Wave packet propagation for constrained molecular systems : spectroscopic applications to triatomic molecules”. In : *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM* 577.1 (2002), p. 1-16.
- [391] F. L. DUBEIBE. “Solving the time-dependent Schrödinger equation with absorbing boundary conditions and source terms in Mathematica 6.0”. In : *International Journal of Modern Physics C* 21.11 (2010), p. 1391-1406.
- [392] F. AGOSTINI et E. K. U. GROSS. “Exact factorization of the electron-nuclear wavefunction : Theory and applications”. In : *Quantum chemistry and dynamics*

of excited states : Methods and applications. Sous la dir. de L. GONZÁLEZ et R. LINDH. Wiley, 2020, p. 531-562.