

# Résumé du travail de recherche pour la soutenance d'habilitation à diriger des recherches.

Fabien Gatti

*LSDSMS (UMR-CNRS 5636), CC 014, Université Montpellier II  
34095 Montpellier Cédex 05 (France)*

## 1 Introduction

*Approches quantiques en dynamique. Article P 28.*

*Les articles "P n" font référence à la liste ci-jointe des articles personnels.*

### **Introduction résumée:**

*je travaille dans le domaine de la dynamique réactionnelle dans lequel des approches plus générales qu'auparavant commencent à se dégager.*

*Après un travail de thèse avec C. Iung et C. Leforestier durant lequel j'ai appris à calculer des spectres vibrationnels de molécules tétraatomiques à l'aide de méthodes indépendantes du temps de type Lanczos (voir Chapitre 2.1), j'ai réalisé mon stage postdoctoral durant deux ans et demi à Heidelberg avec Hans-Dieter Meyer sur la méthode MCTDH. Il s'agit d'une approche dépendante du temps de propagation de paquets d'onde. Ce programme est le premier qui se veut général dans le domaine de la dynamique quantique. J'ai participé au développement du programme concernant la partie traitant les opérateurs surtout la partie qui "fitte" les surfaces de potentiel (voir section 3.2).*

*Depuis mon recrutement au CNRS, convaincu de l'intérêt et de l'efficacité de cette méthode, je continue à participer au développement de cette approche en étroite collaboration avec Hans-Dieter Meyer. J'ai développé une toute nouvelle thématique d'applications de MCTDH: l'étude de la redistribution de l'énergie vibrationnelle dans les molécules (voir chapitre 4) alors qu'à Heidelberg, pour des raisons historiques, les principales applications concernaient surtout les problèmes avec des couplages vibroniques très forts (intersections coniques).*

*Durant mon stage postdoctoral et depuis mon recrutement au CNRS, je me suis aussi intéressé à d'autres problèmes considérés comme difficiles pour MCTDH en raison de la grande précision nécessaire pour obtenir les résultats: calculs d'états propres vibrationnels et de sections efficaces de collision dans des systèmes de trois à cinq atomes (voir sections 2.4 et 4).*

*Il s'agissait de montrer que MCTDH est capable d'atteindre de très hautes précisions et de traiter des problèmes très variés.*

*Enfin, depuis mon travail de thèse, j'ai développé une approche originale et générale pour obtenir les opérateurs énergie cinétique en coordonnées polysphériques en collaboration avec C. Jung, A. Nauts et X. Chapuisat (voir Chapitre 3.1). Cette approche a permis de fournir des opérateurs énergie cinétique en coordonnées curvilignes de façon relativement systématique et sur une forme bien adaptée aux méthodes numériques en dynamique et a donné lieu à de nombreuses applications. En particulier la combinaison de MCTDH avec les coordonnées polysphériques et les opérateurs correspondants s'est révélée très efficace.*

Nous travaillons dans le domaine de la chimie théorique et plus particulièrement dans la sous-discipline de la dynamique quantique qui nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger associée aux noyaux. Les applications sont très importantes dans les domaines de l'environnement, de l'astrophysique, et de la réactivité chimique. Ce dernier domaine inclut un très grand nombre de phénomènes d'intérêt biologique [1,2]. La variété des processus qui nous intéressent est très large: photodissociation, spectroscopie infrarouge, collisions entre molécules ou entre une molécule et une surface, évolution d'une molécule sous l'action d'un pulse laser, dissociations, redistribution de l'énergie intramoléculaire, etc... Dans ces processus, on peut généralement hiérarchiser le rôle des différents degrés de liberté: un petit nombre joue un rôle décisif impliquant des mouvements de grande amplitude, d'autres généralement nombreux ont des effets plus modérés. Ces processus sont souvent ultra-rapides dans des domaines de temps allant de la femtoseconde à plusieurs picosecondes.

La dynamique a fait un saut spectaculaire avec le développement de nouvelles méthodes expérimentales extrêmement sophistiquées par exemple dans le domaine de la femtochimie [3–5] (qui a valu le prix Nobel de chimie à A. Zewail en 1999) ou de la spectroscopie infra-rouge ou micro-onde [6–9]. Ces techniques permettent de suivre en temps réel les processus chimiques pour des systèmes de petite taille. Elles fournissent aussi des spectres de molécules polyatomiques hautement excitées, considérés comme totalement résolus par les expérimentateurs. Cette mine de données expérimentales nécessite de développer de nouveaux outils théoriques pour interpréter, prédire les résultats expérimentaux. En outre, il faut bien insister sur le fait que les processus moléculaires qui nous intéressent mettent très souvent en jeu des effets quantiques très forts [10–12]. Ces effets quantiques sont soit des phénomènes d'interférences ou d'énergie de point zéro jouant un rôle crucial dans les spectres ro-vibrationnels des molécules, soit des effets tunnels de particules légères à travers des barrières de potentiel (par exemple dans le cas de transferts de protons ou d'électrons), soit des transitions dues à des couplages vibroniques comme dans le cas des intersections coniques qui semblent intervenir dans un très grand nombre de processus biologiques. Il est donc indispensable de recourir à l'équation de Schrödinger dépendante ou indépendante du temps. Cependant, en dépit du pouvoir considérable des ordinateurs modernes, le traitement quantique de la dynamique incluant plus que quatre degrés de liberté demeure un tâche extrêmement difficile. En effet, l'effort numérique augmente exponentiellement avec le nombre de degrés de liberté car la taille de la base de fonctions dans laquelle on résout l'équation

de Schrödinger augmente exponentiellement avec le nombre de degrés de liberté. De plus, il faut ajouter que, jusqu'à présent, les programmes conçus en dynamique sont presque toujours optimisés pour un problème bien spécifique. Il est intéressant de comparer l'état des lieux en dynamique réactionnelle et en chimie quantique. Dans ce deuxième domaine, des programmes généraux existent depuis longtemps (par exemple [13, 14]) et sont utilisés de façon systématique par les chercheurs qui étudient la structure électronique des molécules ou du solide. J. A. Popple s'est vu décerner d'ailleurs le prix Nobel de chimie en 1998 pour avoir développé des approches numériques générales en chimie quantique. La différence avec la dynamique quantique est donc frappante surtout si l'on songe que ces programmes de chimie quantique permettent de s'attaquer à des applications dans des domaines très variés et pour des systèmes de relativement grande taille. Comment expliquer cette différence?

- Premièrement, il est évident que la résolution du problème de la dynamique présuppose que le problème électronique a déjà été résolu. La dynamique se situe donc "en aval" de la chimie quantique. Elle nécessite que les données *ab initio* concernant le système moléculaire telles que la ou les surfaces de potentiel et le couplage éventuel entre ces surfaces soient déjà connus.
- Deuxièmement, alors qu'en chimie quantique, c'est toujours le potentiel de Coulomb qui apparaît, les potentiels qui décrivent les interactions entre les noyaux peuvent prendre des formes très variées suivant le système moléculaire, mais aussi le ou les états électroniques considérés et même simplement suivant le domaine en énergie. Ces formes de potentiel conduisent à des comportements physiques très différents impliquant une très haute corrélation entre toutes les coordonnées.
- Enfin, comme les masses des noyaux ont des valeurs relativement grandes, la fonction nucléaire est caractérisée, même bas en énergie, par des nombres quantiques grands et de fortes oscillations qui peuvent se révéler très difficiles à décrire numériquement.
- En plus des problèmes cités plus haut, il faut noter que deux autres difficultés majeures qui n'existaient pas en chimie quantique apparaissent en dynamique. Premièrement, il est très difficile voire impossible d'avoir une seule famille de coordonnées qui permette de décrire correctement tous les problèmes. Deuxièmement, les opérateurs peuvent agir sur toutes les coordonnées en même temps. En chimie quantique, on utilise le plus souvent les coordonnées cartésiennes des électrons. De plus, les potentiels de Coulomb n'agissent que sur les coordonnées de deux électrons seulement.

En considérant tout cela, on réalise pourquoi il est si difficile de résoudre l'équation de Schrödinger associée aux noyaux même pour un nombre petit de degrés de liberté. On

réalise aussi pourquoi le développement d'une approche générale quantique demeure un tâche extrêmement difficile qui n'a pas été réalisée jusqu'à présent. Les points fondamentaux à développer dans le futur en dynamique sont les suivants: développement de stratégies générales qui permettent de tenir compte des effets quantiques et extension de ces approches à des systèmes toujours plus grands.

Le présent rapport ne prétend pas apporter des réponses à ces questions. Néanmoins, nous souhaitons présenter ici les développements en dynamique depuis une quinzaine d'années qui pourraient ouvrir des possibilités d'envisager les problèmes par des approches plus générales qu'auparavant. De plus, nous souhaitons montrer que nos travaux, que ce soit en ce qui concerne l'écriture des opérateurs quantiques et l'utilisation de MCTDH, se concentrent justement sur l'utilisation et la recherche d'approches plus systématiques. C'est pourquoi, bien que l'objectif principal de ce rapport est de présenter nos travaux durant les dernières années et nos projets pour le futur, nous avons souhaité nous placer dans une perspective plus générale.

Nous nous confinons ici aux approches purement quantiques et nous ne parlerons pas, entre autres, des approches semi-classiques [15–18] ou des approches hybrides classiques-quantiques [19, 20]. En effet, nous n'avons jamais travaillé sur ces approches en dépit de leur très grande importance en dynamique.

## 2 Résolution de l'équation de Schrödinger.

### 2.1 Cadre général:

Le traitement quantique moléculaire global repose la plupart du temps sur la séparation de Born-Oppenheimer, dans le cadre duquel le problème est résolu en deux étapes. Dans la première étape, l'équation de Schrödinger incluant uniquement l'énergie électronique et la répulsion entre les noyaux est résolue pour différentes positions des noyaux. On obtient alors des énergies électroniques paramétrées par les positions des noyaux que l'on appelle les surfaces d'énergie potentielle. Cette approche hiérarchique (le traitement des noyaux après celui des électrons) provient du fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons. En particulier, si l'énergie cinétique des noyaux peut être considérée comme une petite perturbation du mouvement des électrons, on peut alors invoquer l'approximation de Born-Oppenheimer qui néglige le couplage entre les noyaux. Une seule surface de potentiel suffit dans ce cas pour fournir toute l'information concernant les forces agissant sur les noyaux. Si l'approximation de Born-Oppenheimer est violée (la plupart du temps ce n'est le cas que dans des parties très réduites de l'espace de configuration par exemple là où apparaît une intersection conique), on conserve le plus souvent la séparation de Born-Oppenheimer mais on doit alors tenir compte du couplage entre les surfaces de potentiel. Un très grand nombre de problèmes peuvent être traités en introduisant des états électroniques diabatiques qui sont des fonctions des coordonnées des noyaux pouvant se croiser [21–24] contrairement

aux surfaces de potentiel qui proviennent directement de la résolution de la même équation de Schrödinger électronique.

Lorsque l'on désire résoudre un problème en mécanique quantique, il est possible soit de travailler avec une approche dépendante du temps en propageant un paquet d'onde soit avec une approche indépendante du temps où l'on diagonalise l'Hamiltonien du système. Le choix de l'une ou de l'autre dépend uniquement de l'efficacité numérique. En effet, les équations de Schrödinger dépendante ou indépendante du temps conduisent à des problèmes mathématiques très différents. La supériorité numérique de l'une sur l'autre dépend alors totalement du système et de la grandeur physique recherchée. Par exemple, il peut sembler intuitif de penser que des problèmes collisionnels sont mieux traités par une approche dépendante du temps qui évite de conditions aux limites compliquées et d'utiliser des fonctions non-normalisables. De la même façon, on peut penser que l'approche indépendante du temps est supérieure pour l'extraction d'états propres avec une très grande précision, car une grande précision en énergie nécessite de très longs temps de propagation en vertu du principe d'incertitude de Heisenberg. Cependant, il faut toujours nuancer ce genre de jugements. Par exemple, la méthode du filtre de Neuhauser [25–29] permet, dans une certaine mesure, d'éviter des propagations très longues pour obtenir des valeurs propres avec une très grande précision. De même, les approches indépendantes du temps peuvent se révéler très efficaces pour le traitement des problèmes collisionnels [30].

Nous présentons ici quelques méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger. Nous insistons surtout sur la méthode MCTDH qui est centrale dans nos travaux de recherche mais il nous a semblé important de la situer dans un cadre plus général.

Comme nous l'avons déjà mentionné dans l'introduction, le problème central en dynamique quantique qui nous empêche de traiter des systèmes de grande dimensionalité est la taille de la base mathématique primitive constituée de fonctions à une dimension. Pour réduire la taille de cette base, de nombreuses stratégies ont été développées (parfois directement inspirées des méthodes de la chimie quantique) basées sur ce que l'on appelle une *contraction* de la base primitive. Par définition, la base contractée remplace la base primitive et est de taille plus petite. Considérons plusieurs exemples:

- On peut d'abord citer deux méthodes utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps: l'approche VSCF (vibrational self consistent field) de Gerber et collaborateurs [31–34] et celle (CI)-VSCF d'interaction de configuration de Bowman [35]. On l'aura compris, ces deux approches sont similaires aux approches développées en chimie quantique (sans antisymétrisation de la fonction d'onde) et repose sur un principe variationnel qui permet d'optimiser les fonctions à une particule. La première étape permet d'optimiser ces fonctions à une dimension similaires aux orbitales en chimie quantique en tenant compte de l'anharmonicité du potentiel et d'une partie du couplage entre les différents modes à travers une approximation de champ moyen. Dans l'approche de Bowman [36, 37], l'étape suivante d'interaction de configuration permet de tenir compte explicitement de toute la corrélation et fournit des résultats

très précis pour les spectres vibrationnels de systèmes à 5-6 atomes peu excités et réalistes pour des systèmes beaucoup plus grands [38]. Dans l'état actuel, ces approches utilisent des descriptions en termes de coordonnées normales rectilignes car ces coordonnées conduisent à des expressions très simples de l'opérateur énergie cinétique [39] et donc sont très faciles à implémenter. Cependant, les coordonnées rectilignes ne sont pas adaptées à la description de systèmes présentant des mouvements de grande amplitude: l'utilisation de coordonnées curvilignes est alors nécessaire comme nous le verrons Section 3.1. Enfin, toujours pour le calcul des spectres vibrationnels, il faut citer la méthode MCSCF (Multi-Configuration Self consistent field) de Liévin et collaborateur [40,41] qui est similaire aux méthodes CASSCF (complete active space) en théorie électronique et qui est basée sur le théorème de Brillouin.

- Un autre exemple de stratégie de contraction de la base primitive est la méthode de réduction adiabatique séquentielle (SAR) de Bačić and Light [42] qui s'est révélée efficace pour calculer des spectres rovibrationnels. Il ne s'agit pas d'une approche de contraction reposant sur un principe variationnel. On tire plutôt profit du fait que certaines coordonnées varient plus vite que d'autre comme dans la séparation de Born-Oppenheimer. La hiérarchie entre les coordonnées est liée aux fréquences de vibration. Si ces fréquences sont bien séparées, c'est à dire si les différences de rapidité des mouvements des coordonnées sont très prononcées, cette méthode de contraction se révèle très efficace. Ce genre d'approche est très bien adaptée pour des systèmes de type Van der Waals car, dans ces systèmes, il existe une hiérarchie très nette entre les coordonnées intramoléculaires et intermoléculaires [43] (Voir aussi Section 3.1.2).
- Dans notre groupe de Montpellier, nous utilisons fréquemment des approches itératives dans lesquelles l'opérateur Hamiltonien est appliqué sur un vecteur ce qui permet d'éviter de travailler avec des matrices gigantesques. Ces approches, tels que les algorithmes de Lanczos [44–47] et Davidson [48,49] permettent de diagonaliser des matrices sans avoir à les construire explicitement et donc de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps à moindre coût. Pour des molécules à plus de trois atomes, il faut définir une méthode de contraction pour réduire la taille de la base, typiquement une contraction adiabatique ou une optimisation de la base pour chaque mode par définition d'un Hamiltonien d'ordre zéro [50–52]. Ces approches ont été utilisées durant ma thèse avec C. Jung et C. Leforestier pour calculer le spectre vibrationnel incluant les six degrés de vibration (dont le mouvement du parapluie) de l'ammoniac [53] ainsi que d'autres systèmes tétra-atomiques tels que HFCO [54], H<sub>2</sub>CO [49]. Récemment, ces approches ont permis de traiter des systèmes encore plus larges tels que CH<sub>4</sub> (neuf dimensions) [55, 56] ou (H<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (douze dimensions) [57].
- Une autre approche que l'on peut mentionner brièvement est l'approche perturbative de Van Vleck utilisée dans le groupe de Sibert pour calculer des spectres ro-vibrationnels

hautement excités [58]. Cette approche est basée sur une approximation perturbative et donc contourne totalement le problème majeur de la dynamique liée à la taille des bases primitives. Il faut bien insister sur le fait que cette approche n'est pas une approche perturbative grossière car la matrice hamiltonienne prend une forme bloc-diagonale construite après définition de polyades. Ces polyades permettent de traiter de façon non perturbative les couplages forts (résonances de Fermi). Lorsque la définition des polyades est satisfaisante la méthode perturbative fournit des résultats excellents et avec un avantage de coût sensible par rapport aux approches variationnelles quantiques habituelles. Comme illustration, on peut citer les calculs de spectres de molécules penta-atomique [59] ou de  $\text{CH}_3\text{OH}$  incluant douze degrés de liberté [60]. Il faut toutefois noter que ces approches n'ont été appliquées jusqu'à présent qu'aux calculs de spectres ro-vibrationnels, que la définition des polyades peut être très difficile et que l'on est souvent limité au bas du spectre (loin des canaux de dissociation par exemple).

- A notre connaissance, très peu de méthodes quantiques permettent de traiter la dynamique de systèmes plus grands. Des tous premiers travaux dans les années 90 ont permis d'aller plus loin dans la taille des systèmes. Il s'agissait alors d'une approche basée sur l'extraction d'un espace actif à partir d'un opérateur d'onde obtenu par le formalisme de Bloch [61–63]. Wyatt, Iung et leurs collaborateurs ont appliqué cette approche [64–72] pour réaliser des calculs de la redistribution intramoléculaire vibrationnelle dans  $\text{HCF}_3$  et le Benzène (9 et 30 dimensions). Dans ces approches, la base primitive est gigantesque (environ 1 milliard de fonctions pour  $\text{HCF}_3$ ) mais l'espace actif se réduit à typiquement 10000-50000 états seulement. Les spectres peuvent alors être obtenus en utilisant l'algorithme de Lanczos ou de Lanczos filtré [73]. La dynamique est obtenue par un développement polynomial de l'opérateur évolution [74] à l'intérieur de l'espace actif. Ces travaux étaient de la plus haute importance dans la mesure où ils ont démontré la possibilité de faire des calculs quantiques sur des systèmes de grande taille (30 degrés de liberté). Il faut noter cependant que le succès de l'approche par l'opérateur d'onde dépend (comme pour l'algorithme de Davidson) de la possibilité de définir un très bon Hamiltonien d'ordre zéro. Si on est proche d'un canal de dissociation par exemple, cela peut se révéler extrêmement difficile. D'autre part, ces approches n'ont été appliquées qu'à des descriptions de systèmes utilisant des coordonnées rectilignes qui conduisent à un Hamiltonien ayant une forme très simple et comportant relativement peu de termes.

## 2.2 L'approche MCTDH:

*Utilisation du logiciel général de Heidelberg MCTDH.*

*Collaboration: H.-D. Meyer, Heidelberg. Articles P13, P20-P26, P29, P30, P33, P35.*

## 2.3 Principes

L'outil le plus important pour ce rapport, car c'est celui que nous utilisons pour notre recherche est le logiciel de Heidelberg [75] développé par H.-D Meyer et collaborateurs. Il est basé sur la méthode MCTDH (Multi-Configuration Time-Dependent Hartree) [76–79] (voir aussi [80,81] pour les tous premiers travaux concernant les approches multiconfigurationnelles dépendantes du temps en dynamique) qui travaille aussi dans un espace actif mais cette fois dépendant du temps. Il est construit à partir d'une base de fonctions à une particule  $\varphi(q, t)$ . La fonction d'onde s'écrit alors sous la forme:

$$\begin{aligned} \Psi(Q_1, \dots, Q_f, t) &\equiv \Psi(q_1, \dots, q_p, t) \\ &= \sum_{j_1}^{n_1} \cdots \sum_{j_p}^{n_p} A_{j_1, \dots, j_p} \prod_{\kappa=1}^p \varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa, t), \end{aligned} \quad (1)$$

où  $f$  est le nombre de degrés de liberté et  $p$  le nombre de "particules" MCTDH aussi appelées modes combinés. Ici,  $q_\kappa = (Q_{\kappa_1}, \dots, Q_{\kappa_L})$  est une variable multidimensionnelle à  $L$  degrés de liberté ( $L = L(\kappa)$  peut être égal à un et  $\sum_{\kappa} L(\kappa) = f$ ). Il y a  $n_\kappa$  fonctions à une particule pour la "particule" numéro  $\kappa$ . Les fonctions à une particule sont optimisées à partir du principe variationnel de Dirac-Frenkel: chaque fonction à une particule "voit" un champ moyen qui est l'Hamiltonien moyenné sur les autres coordonnées. Le principe variationnel garantit que ces fonctions sont optimales et assure une convergence rapide.

En utilisant les termes de la chimie quantique, MCTDH se rapproche des méthodes CASSCF dépendantes du temps pour le mouvement des noyaux sans antisymétrisation de la fonction d'onde. Par ailleurs, on peut dire aussi qu'elle est identique à l'approche MCSCF de Liévin [40, 41] sauf que les fonctions contractées sont maintenant dépendantes du temps. Cette dépendance en fonction du temps est fondamentale et particulièrement justifiée pour les problèmes de dynamique. En effet, elle introduit une flexibilité dans la base de fonctions qui vont ainsi pouvoir suivre le paquet d'onde et s'adapter à la forme du potentiel. Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, c'est justement la très grande variété des formes de cet opérateur en dynamique qui empêche le développement d'une approche générale. Cette dépendance dans le temps est donc un moyen extrêmement astucieux pour surmonter cette difficulté. En particulier, la taille et la nature de l'espace actif est optimisée de façon variationnelle grâce à la dépendance en temps. On sait que dans les problèmes électroniques, si la taille de cet espace n'est pas bien choisie, le système peut être très mal décrit. Le problème ne se pose pas avec MCTDH en raison de cette dépendance en temps. D'autre part, il est toujours possible de regrouper les coordonnées fortement couplées entre elles pour créer des "particules" fictives dans les fonctions à une particule comme cela se fait dans les méthodes CASSCF électroniques. Cela se révèle d'ailleurs souvent indispensables pour contrôler le nombre de configurations.

Nous voudrions ici insister sur le fait que le potentiel de cette approche MCTDH ne provient pas seulement de la flexibilité des fonctions de base mais aussi du fondement



théorique très solide de cette approche. En effet, le résultat converge toujours si l'on augmente la taille de la base de fonctions à une particule car il n'y a aucune approximation intrinsèque dans cette méthode. En outre, le logiciel MCTDH fournit de nombreux outils pour évaluer de façon très claire la convergence des calculs par rapport aux différents paramètres: convergence de la base primitive, de la base de fonctions à une particule, précision des différents intégrateurs des équations différentielles en librairie, effets artificiels des potentiels complexes absorbants...

### 2.3.1 Convergence et rôle de la corrélation

La convergence du nombre de configurations dépend totalement du couplage entre les modes. Le principe variationnel garantit que les fonctions mono-modes soient très proches des meilleures fonctions mono-modes qui puissent exister pour chaque système. Si la corrélation est nulle, le système est directement décrit par une seule configuration même si le comportement de chaque "particule" est très compliqué. Si la corrélation augmente, le nombre de configurations augmente en conséquence. Malheureusement, comme nous l'avons déjà signalé dans l'introduction, la corrélation est souvent très grande en dynamique. C'est pourquoi, le choix du système de coordonnées est si important et qu'une seule famille de coordonnées ne peut pas décrire tous les systèmes. En effet, un choix adapté de coordonnées qui n'augmente pas de façon artificielle la corrélation entre les modes peut fortement améliorer la convergence (voir à ce propos la discussion concernant l'importance du choix des coordonnées par Moiseyev et collaborateurs [82,83]). Enfin, il faut souligner que comme les fonctions à une particule peuvent être des fonctions multidimensionnelles, il peut être très avantageux de combiner les coordonnées très corrélées ensemble pour former une "particule" MCTDH exactement comme dans l'approche perturbative de Sibert l'on définit des polyades.

### 2.3.2 Applications

MCTDH a été conçue pour s'attaquer à des systèmes de relativement grande taille et très hautement corrélés. Un exemple impressionnant est l'étude du spectre de photo-excitation de la pyrazine [84–87]. Ici, un paquet d'onde à 24 dimensions a été propagé avec deux états électroniques couplés via une intersection conique. La méthode MCTDH a aussi été testée avec le modèle de Henon-Heiles. Ce modèle est constitué d'oscillateurs harmoniques couplés d'une façon qui le rend rapidement chaotique à cause de sa très haute corrélation. Des calculs incluant jusqu'à 32 degrés de liberté ont été réalisés [88] utilisant ce modèle. Un des grands avantages de la méthode MCTDH est sa grande flexibilité, comme en témoigne les applications dans de très nombreux domaines: photodissociation [77,89–92], photodissociation sur une surface [93,94], photo-absorption [85,86,95] et de pre-dissociation [96]. De même MCTDH a été utilisée pour calculer des spectres photo-électroniques [97,98] ou Raman [99], des sections efficaces de collision atomes/molécules [100–103], molécule/surface [104–107], des constantes de vitesse [108–111]. D'autres applications concernent des transferts d'électrons le long d'une

chaîne [112] ou l'excitation résonante par collision avec un électron [113], des transferts de proton guidés par un champ laser [114]. Nous parlerons par la suite de façon plus détaillée des applications que nous avons développées notamment concernant le calcul d'états vibrationnels [29, 115] ou de la redistribution intramoléculaire vibrationnelle [116–119].

### 2.3.3 Approche multi-couche

Enfin, il est de première importance de signaler que Wang et Thoss [120, 121] ont développé très récemment une version "multi-couche" de MCTDH. L'idée de départ avait été conçue par H.-D. Meyer et collaborateurs [79] mais jamais appliquée. Cette version est basée sur les mêmes idées que celles qui rendent MCTDH efficace. En effet, dans l'approche multi-couche, les fonctions à une particule qui dépendent de plusieurs coordonnées en même temps sont elles-mêmes développées sur une base de fonctions à une particule comme dans MCTDH mais de plus faible dimensionnalité:

$$\varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa, t) = \sum_{i_1}^{m_1} \cdots \sum_{i_q}^{m_L} B_{i_1, \dots, i_L}^{(\kappa)} \prod_{l=1}^L v_{i_l}^{(\kappa, l)}(Q_{\kappa_l}, t), \quad (2)$$

de telle sorte que

$$\Psi(Q_1, \dots, Q_f, t) \equiv \Psi(q_1, \dots, q_p, t) = \sum_{j_1}^{n_1} \cdots \sum_{j_p}^{n_p} A_{j_1, \dots, j_p} \prod_{\kappa=1}^p \varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa, t) \quad (3)$$

peut être réécrit comme

$$\Psi(Q_1, \dots, Q_f, t) \equiv \Psi(q_1, \dots, q_p, t) = \sum_{j_1}^{n_1} \cdots \sum_{j_p}^{n_p} A_{j_1, \dots, j_p} \prod_{\kappa=1}^p \left[ \sum_{i_1}^{m_1} \cdots \sum_{i_L}^{m_L} B_{i_1, \dots, i_L}^{(\kappa)} \prod_{l=1}^L v_{i_l}^{(\kappa, l)}(Q_{\kappa_l}, t) \right] \quad (4)$$

Cela revient à faire du MCTDH par étapes. Prenons un système à 6 dimensions découpé en trois modes à deux dimensions. La première couche de MCTDH optimise les fonctions à une dimension pour chaque mode à l'aide du principe variationnel, ce qui revient à traiter trois problèmes à deux dimensions avec MCTDH. La deuxième couche optimise les fonctions mono-modes. Cette approche est similaire aux méthodes de contractions utilisées dans des approches indépendantes du temps par Handy et collaborateurs [122] pour calculer des spectres ro-vibrationnels où le couplage entre les coordonnées est intégré par étapes (par exemple d'abord le couplage entre trois fois deux coordonnées prises séparément puis le couplage entre les trois modes à deux dimensions pour un système à six dimensions). Wang et Thoss ont appliqué cette approche à des systèmes à 1000 (avec deux couches) et 5000 (avec 3 couches) degrés de liberté (modèles spin-boson pour décrire des transferts d'électrons) avec un effort numérique modéré. Il est à peine besoin de dire que ce type d'approches, surtout lorsqu'il sera implémenté dans le logiciel de Heidelberg, ce qui est prévu, offre des perspectives considérables pour le traitement de grands systèmes en dynamique quantique.

## 2.4 Exemples d'applications:

Les deux domaines dans lesquels la méthode MCTDH s'est révélée être une approche particulièrement optimale sont le calcul de spectres faisant intervenir des intersections coniques, et le calcul de constantes de vitesse de réaction d'échanges de particules de petite taille (typiquement des protons). En effet, ces phénomènes font intervenir des effets quantiques très forts, la propagation n'est pas très longue: typiquement 200 fs pour les intersections coniques et 50 fs pour les transferts de protons (ce qui veut dire que l'on n'a pas besoin d'une très grande précision en énergie). L'algorithme MCTDH permet alors de s'attaquer à des systèmes de relativement grande taille par rapport aux autres approches. Le premier domaine a été particulièrement exploité par le groupe de Heidelberg qui a une longue expérience sur les phénomènes faisant intervenir des intersections coniques (spectres d'absorption de la pyrazine, du butatriène, du benzène...). Le deuxième domaine a été surtout développé par U. Manthe [108–110, 123–130] qui a été, par ailleurs, le premier étudiant en thèse de H.-D. Meyer travaillant sur MCTDH. Il s'est intéressé surtout aux problèmes pour lesquels un état de transition était bien défini: par exemple,  $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$  ou  $\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$ .

Dans le but d'illustrer la flexibilité et la transférabilité de l'approche MCTDH, nous présentons ici trois de nos applications à des problèmes très différents.

Nous avons travaillé sur des problèmes à un état électronique et donc dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Il faut cependant noter que nous venons de débiter une collaboration avec Céline Léonard de Marne-la-Vallée sur le calcul des trois états diabatiques de  $\text{OCCO}^+$ , de leurs couplages et de la simulation de la dynamique (avec MCTDH) impliquant une intersection conique. Ce système est important en astrophysique. Une collaboration étroite avec le groupe de chimie théorique de Marne-la-Vallée vient de débiter, structurée par un projet blanc de l'ANR sur les trois années à venir, a été entreprise sur ce sujet (Voir Section 4.2).

### 2.4.1 Calcul de probabilités cumulatives de réactions

*Première implémentation dans le logiciel MCTDH de Heidelberg de l'approche de U. Manthe pour calculer les probabilités cumulatives de réactions. Collaboration: H.-D. Meyer, Heidelberg, M. Desouter-Lecomte, Orsay. Encadrement partiel de l'étudiant en thèse B. Lasorne (Orsay). Article P24.*

Le calcul de constantes de vitesse n'avait jamais été réalisé à l'aide du logiciel de Heidelberg. Avec le groupe d'Orsay, nous avons donc entrepris d'implémenter la méthode de U. Manthe pour la première fois dans ce logiciel. Nous avons travaillé sur l'isomérisation  $\text{HCN}/\text{CNH}$  [111] (article P 24).

Le calcul des constantes de vitesse est l'un des enjeux majeurs de la dynamique réactionnelle. C'est là l'un des domaines où le lien entre l'étude microscopique des systèmes moléculaires et les données phénoménologiques mesurées quotidiennement par les chimistes expérimentateurs est le plus évident. Lors d'un transfert de protons, une approche tenant compte des effets quantiques devient indispensable. Prenons l'exemple de l'isomérisation HCN/CNH décrite par trois coordonnées de Jacobi ( $r$ ,  $\theta$ ,  $R$ ) présentées sur la Figure 1 suivante.

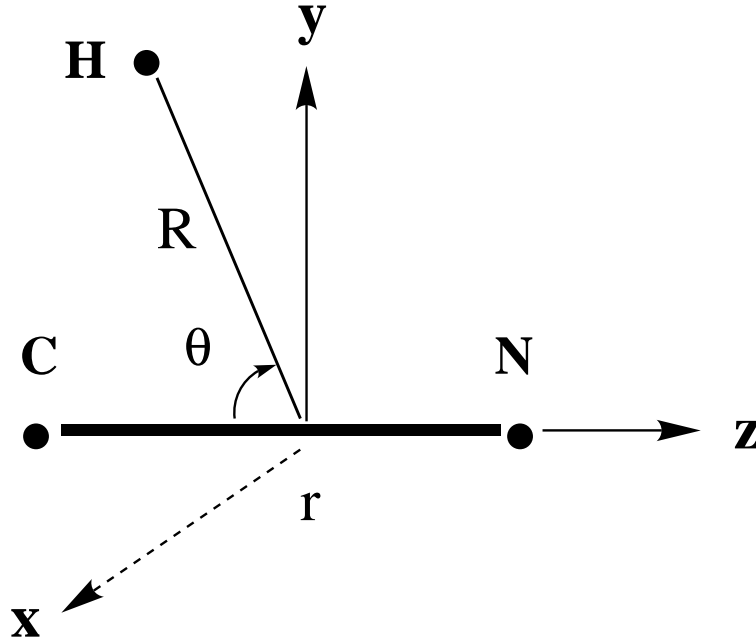


Figure 1: Coordonnées de Jacobi pour décrire l'isomérisation HCN/CNH

H-CN est une molécule stable linéaire mais l'isomère CN-H est aussi stable bien que plus haut en énergie. L'angle  $\theta$  joue ici le rôle de coordonnée réactionnelle. L'état de transition se situe vers 1.5 eV au dessus du minimum et pour  $\theta_{TS}$  vers 67 degrés. Pour décrire une réaction par une approche chimique, il est utile de partir de l'opérateur de flux [131] de la réaction. En effet, considérons une fonction "marche"  $\Theta(\theta - \theta_{TS})$  ou fonction de heaviside, c'est à dire que cette fonction qui vaut 1 pour  $\theta > \theta_{TS}$  et 0 sinon. Cette fonction permet de séparer les géométries en deux parties bien distinctes: côte réactant, ici H-CN, côte produit, ici CN-H. L'évolution par rapport au temps de la population dans chacune des deux régions et donc de la réaction est donnée par

$$\frac{d}{dt} \langle \Psi | \Theta_\gamma | \Psi \rangle = i \langle \Psi | [H, \Theta_\gamma] | \Psi \rangle. \quad (5)$$

Ceci introduit l'opérateur de flux qui n'est autre le commutateur entre l'Hamiltonien du système et une fonction "marche" centrée à la géométrie de l'état de transition:

$$\hat{F} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \Theta(\theta - \theta_{TS})] \quad (6)$$

La probabilité cumulative de la réaction pour une énergie totale  $E$  est définie comme la somme sur toutes les probabilités de transition état par état:

$$N(E) = \sum_{n_p, n_r} |S_{n_p n_r}|^2 \quad (7)$$

où  $\mathbf{S}$  est la matrice contenant toute l'information sur les probabilités de transitions et  $n_p$  et  $n_r$  correspondent à tous les canaux associés aux réactifs et aux produits. On montre que cette grandeur est directement reliée à l'opérateur de flux:

$$N(E) = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2} \text{Tr}[\delta(E - \hat{H})\hat{F}\delta(E - \hat{H})\hat{F}] \quad (8)$$

où  $\delta(E - \hat{H})$  est l'opérateur densité micro canonique,  $\text{Tr}$  est la trace sur une base complète.

On évalue souvent cette trace dans la base des deux états propres de l'opérateur flux [132, 133]. Pour les deux autres coordonnées ( $r$ ,  $R$ ), on part de la base des états propres de l'Hamiltonien contraint à deux dimensions qui est identique à l'Hamiltonien du système dans lequel on a fixé  $\theta$  à la valeur à l'état de transition. L'équation (8) peut être reformulée en fonction du temps en introduisant des transformées de Fourier. On montre alors (voir Ref. [111] pour le détail précis des équations dans le cas de HCN) que  $N(E)$  est obtenu à partir des fonctions d'autocorrélation obtenues par propagation de paquets d'onde. Les paquets d'onde sont choisis comme les fonctions de base que nous venons de définir pour calculer la trace dans (8). Lorsque l'on part d'un état de transition bien défini, les fonctions d'autocorrélation tendent rapidement vers zéro. Comme l'ont montré les nombreux travaux de U. Manthe, MCTDH peut décrire la physique du problème avec très peu de configurations et avec des temps de propagation très courts. Ce qui explique l'efficacité de MCTDH pour ce type de problème. Nous avons montré la parfaite concordance des valeurs de  $N(E)$  issue de MCTDH et de celles obtenues par des méthodes très différentes. Par ailleurs, nous avons mis en évidence l'importance cruciale des effets quantiques (effets tunnels) par comparaison avec des calculs classiques. Dans le cas de HCN, seule la valeur de  $N(E)$  a été calculée. Toutefois précisons que la probabilité cumulative de la réaction  $N(E)$  conduit à la constante de réaction:

$$k(E) = \frac{N(E)}{2\pi\hbar\rho_r(E)} \quad (9)$$

$\rho_r(E)$  est la densité d'états réactifs. Le formalisme précédent ne s'applique normalement qu'aux systèmes collisionnels mais il a été montré que l'on pouvait l'appliquer à des problèmes d'isomérisation en ajoutant des potentiels complexes absorbants (CAP) [134–139] dans les deux puits associés aux deux conformères le long de la coordonnée de réaction:

$$-iW(\theta) = -i\eta(\theta - \theta_c)^n \theta(\theta - \theta_c), \quad (10)$$

Il est à noter que, dans le logiciel MCTDH, de nombreux types de potentiels absorbants sont implémentés et des programmes existent pour choisir, de façon optimale, les paramètres  $\eta, \theta_c, n$  pour un système physique donné et pour évaluer les effets de réflexions artificielles et le pouvoir absorbant du CAP de manière systématique. Ce genre d'approche pourrait être rapidement appliquée à d'autres systèmes, par exemple HONO (voir section 4.2.4).

#### 2.4.2 Calcul de sections efficaces de collisions (6 dimensions plus rotation d'ensemble):

*Premier calcul de sections efficaces de collisions du molécule tétra atomique avec le logiciel MCTDH de Heidelberg.*

*Résolution de nouveaux problèmes techniques.*

*Collaboration: H.-D. Meyer, Heidelberg. Article P26.*

MCTDH a déjà été utilisée pour calculer des sections efficaces de systèmes triatomiques [100–102]. Récemment, nous l'avons appliquée à la collision non réactive  $\text{H}_2+\text{H}_2$  [103] (article P26). Il est à noter que la collision réactive  $\text{H}_2+\text{OH}$  vient aussi d'être étudiée par S. Sukiasyan et H.-D. Meyer. Ce travail était important dans la mesure où il nécessitait la résolution de plusieurs problèmes techniques nouveaux, tels que (1) l'implémentation d'un opérateur faisant intervenir la rotation d'ensemble et des singularités (termes dans l'équation (30), voir Section 3.1.1), (2) l'utilisation d'une surface à six dimensions sous une forme non-produit direct en fonction des coordonnées (voir Section 3.2.2)... Par forme produit direct, nous entendons ici une somme de produits d'opérateurs qui agissent sur un nombre limité de degrés de liberté (de 1 à 4 degrés de liberté):

$$V = \sum_{r=1}^s c_r \prod_{\kappa=1}^p v_r^{(\kappa)}, \quad (11)$$

où  $v_r^{(\kappa)}$  agit sur la particule numéro  $\kappa$  (mode combiné dépendant de 1 à 4 degrés de liberté) seulement et où les  $c_r$  sont des coefficients.

Comme l'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers, les collisions de type  $\text{H}_2+\text{H}_2$  sont très fréquentes dans le milieu interstellaire. Comme la température y est très basse, nous nous sommes d'abord intéressés à des transitions purement rotationnelles. Les sections efficaces sont déterminées par une analyse de flux à travers un potentiel absorbant placé en fin de collision. La probabilité de transition de l'état  $i$  vers l'état  $j$  est donnée par:

$$P_{f \leftarrow i}^J(E) = \frac{F_{f,i}(E)}{|\Delta(E)|^2} \quad (12)$$

où  $F$  est le flux quantique projeté sur les états,  $|\Delta(E)|^2$  la distribution en énergie du paquet d'onde initial  $\Psi_i^0$ .

$$F_{f,i}(E) = 2\pi \langle \Psi_i^0 | \delta(E - \hat{H}) \hat{P}_f \hat{F} \hat{P}_f \delta(E - \hat{H}) | \Psi_i^0 \rangle \quad (13)$$

$$|\Delta(E)|^2 = \langle \Psi_i^0 | \delta(E - \hat{H}) | \Psi_i^0 \rangle \quad (14)$$

$\hat{P}_f$  est le projecteur sur l'état f. On retrouve une expression similaire à l'équation (8) mais projetée sur un état final f en partant d'un état initial i.

Nous sommes partis de la description en coordonnées de Jacobi présentées sur la Figure 2 et d'une distribution gaussienne le long de la coordonnée collisionnelle  $R_3$ .

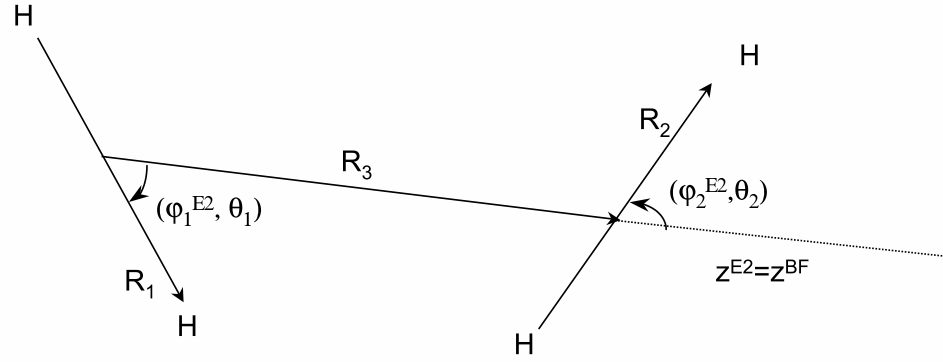


Figure 2: Coordonnées de Jacobi pour  $H_2+H_2$

Si la rotation initiale de chaque molécule est prise dans son état fondamental (les deux moments angulaires sont pris égaux à 0:  $L_1, L_2 = 0$ ), les sections efficaces deviennent:

$$\sigma(L'_1 L'_2 \leftarrow 00; E) = \frac{\pi}{\mu_{R_3} E_{\text{trans}}} \sum_{m'_1=-L'_1}^{L'_1} \sum_{k'_2=0}^{L'_2} \sum_{\substack{J \geq |k'_1+k'_2| \\ J=\text{even}}}^{J_{\text{max}}} (2J+1)(2 - \delta_{0,k'_2}) P_{L'_1 k'_1, L'_2 k'_2 \leftarrow 00, 00}^J(E) \quad (15)$$

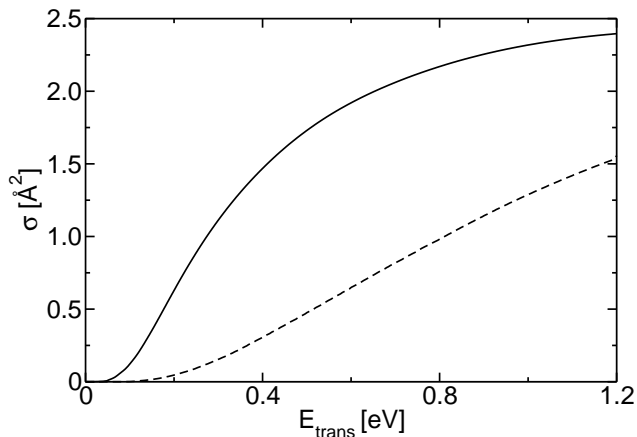


Figure 3: Section efficaces pour  $00 \rightarrow 20$  (ligne pleine) et  $00 \rightarrow 22$

où  $k_1$  et  $k_2$  sont les projections des moments cinétiques des deux molécules  $H_2$ :  $\vec{L}_1, \vec{L}_2$ ;  $J$  est le nombre quantique associé au moment cinétique total,  $E_{\text{trans}}$  est l'énergie collisionnelle initiale. Nous avons calculé les sections efficaces des paquets d'onde correspondants aux valeurs du moment cinétique total suivantes :  $J = 0, 2, 4, 6, 10, 14, 20, 24, 30, 34, 40, 50, 60, 70$ . Les canaux manquants sont obtenus par interpolation. Nous avons obtenu les sections efficaces présentées en Figures 3 et 4. Nos calculs ne contiennent aucune approximation. Nous avons aussi montré que l'approximation CS (coupled states), qui consiste à éliminer le couplage de Coriolis, peut conduire à des résultats de mauvaise qualité pour certaines des sections efficaces. La validité de cette approximation dépend fortement du potentiel utilisé. Par ailleurs, nous présentons ici les cinq sections efficaces les plus importantes dans ce domaine en énergie. Lorsque 4 quanta de rotation sont excités, les sections efficaces deviennent d'un ordre de grandeur plus petit. Il est à noter que la transition  $00 \rightarrow 42$  devient plus importante que  $00 \rightarrow 40$  à partir de 0.8 eV. La partie importante en astrophysique se situe bas en énergie ( $< 0.5$  eV).

Nous pensons calculer maintenant les sections efficaces d'excitation vibrationnelle et utiliser une nouvelle surface de potentiel qui semble fournir des résultats plus proches des valeurs expérimentales.

Comme les problèmes techniques liés à l'étude des tétraatomiques ont été réglés et testés, il est clair que MCTDH peut maintenant traiter un très grand nombre de problèmes tétra-atomiques: nous avons mentionné, par exemple, l'étude récente de la collision réactive  $H_2+OH$  (non encore publiée) et le fait que nous avons commencé d'étudier l'ion  $OCCO^+$  et sa dissociation faisant intervenir trois états électroniques couplés via une intersection conique. Comme pour  $OCCO^+$ , nous travaillons avec le groupe de Marne-la-Vallée sur l'étude de la dynamique globale de  $NH_3$  dans l'état électronique fondamental faisant intervenir sa dissociation. Tous ces problèmes sont équivalents, techniquement parlant, pour



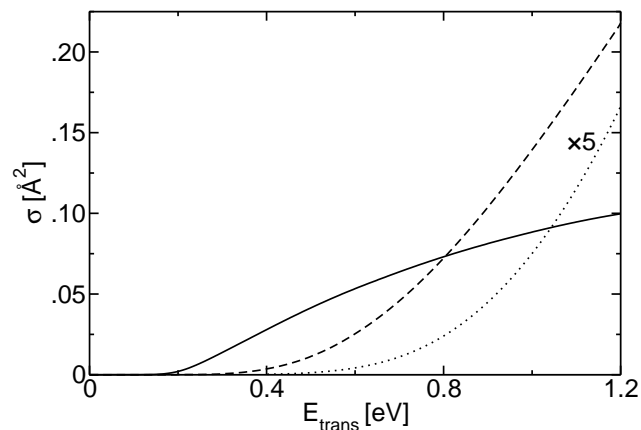


Figure 4: Section efficaces pour  $00 \rightarrow 40$  (ligne pleine),  $00 \rightarrow 42$  (ligne à tirets) et  $00 \rightarrow 44$  (ligne pointillée multipliée par un facteur 5).

MCTDH.

### 2.4.3 Calcul de spectres et d'états propres correspondants à des états vibrationnels liés:

*Élargissement du spectre d'applications de MCTDH:  
 premier calculs de spectre infra-rouges de systèmes réels (valeurs propres et états propres).  
 Collaboration: H.-D. Meyer, Heidelberg; F. Le Quéré et C. Léonard, Marne-la vallée (dans  
 le cadre d'un projet blanc de l'ANR).  
 Articles P 13, P 30.*

A priori, pour obtenir un spectre, la propagation d'un paquet d'onde bien choisi suivie de la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation correspondante devrait suffire. Ce genre d'approche s'est révélé déjà très efficace dans le cas de calcul de spectres vibroniques, en particulier ceux faisant intervenir des intersections coniques dans des systèmes de relativement grande taille (une vingtaine de degrés de liberté et plusieurs états électroniques couplés [85, 86, 95, 97, 98, 140, 141]). Mais dans ces derniers cas, la propagation du paquet d'onde est courte (de l'ordre de 200 femtosecondes) car le paquet d'onde sort rapidement de la région de Franck-Condon en raison du couplage vibronique et n'y revient quasiment pas. Le spectre correspond à une résolution basse en énergie (en général une enveloppe sur un nombre gigantesque d'états). Dans le cas des spectres ro-vibrationnels, la situation est très différente, la fonction d'autocorrélation ne tend pas vers zéro et la précision nécessaire pour l'énergie peut devenir très grande conduisant à des temps de propagation très longs (principe d'incertitude de Heisenberg). D'une façon générale, on peut penser que les approches dépendantes du temps deviennent moins compétitives que celles indépendantes du temps lorsque la

précision recherchée devient plus élevée. Cela est vrai pour MCTDH surtout que, dans cette méthode, on essaie de tirer profit du fait qu'un nombre relativement réduit de "configuration" de fonctions à une particule est susceptible de contenir toute la physique du problème. Si on cherche une très haute précision, il devient indispensable d'aller chercher un nombre très grand de configurations et donc on perd l'intérêt d'utiliser MCTDH. Cependant, comme nous allons le voir, MCTDH peut se révéler efficace pour calculer des états vibrationnels liés en générant une base contractée dans laquelle une diagonalisation de matrice est réalisée. En d'autres termes, on retourne à l'approche indépendante du temps, mais MCTDH fournit une base "contractée" appropriée pour résoudre l'équation de Schrödinger. Nous présentons ici deux méthodes utilisant ces idées.

- Méthode de Filtre : principes, avantages et applications.

En 1990, Neuhauser a proposé une méthode de diagonalisation filtrée qui a suscité beaucoup d'espoir dans la communauté des dynamiciens [25, 27, 28, 142–144]. La méthode est la suivante: on part d'un jeu de paquets d'onde initial  $\Psi_\alpha(0)$  qui sont propagés:  $|\Psi_\alpha(t)\rangle = \exp(-iHt)|\Psi_\alpha(0)\rangle$  ( $\alpha = 1, \dots, P$ ). Dans l'approche filtrée, on se focalise sur une fenêtre en énergie et on cherche à obtenir les états et valeurs propres dans cette fenêtre. Pour cela, on choisit un jeu de valeurs de l'énergie arbitraire dans cette fenêtre (en général équiréparties):  $E_1, \dots, E_L$  qui "pave" le domaine. Ensuite, on applique une transformée de Fourier sur chaque fonction d'onde et pour chaque valeur de l'énergie:

$$|\hat{\Psi}_{k\alpha}\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dt g(t) e^{iE_k t} |\Psi_\alpha(t)\rangle, \quad (16)$$

où  $g(t)$  est une fonction qui décroît dans le temps [28, 115, 143] (ce qui permet d'éviter des temps de propagation trop longs). Par cette propagation, relativement courte, on élimine (d'où la notion de "filtre") les contributions des états propres dont les valeurs propres sont éloignées de la valeur  $E_k$ . Si le produit L.P est suffisamment important, les fonctions  $|\hat{\Psi}_{k\alpha}\rangle$  vont, approximativement, correspondre au même espace que celui formé par les états propres dans la fenêtre en énergie. Ces états filtrés peuvent alors être utilisés pour diagonaliser la matrice hamiltonienne (comme une base de fonctions "contractées") :

$$H_{k\alpha l\beta} = \langle \hat{\Psi}_{k\alpha} | H | \hat{\Psi}_{l\beta} \rangle. \quad (17)$$

Il est important de préciser que, pour éviter de calculer explicitement les états filtrés  $\hat{\Psi}_{k\alpha}$ , il est possible d'exprimer tous les éléments de la matrice hamiltonienne comme une expression mathématique des fonctions d'autocorrélation croisées:

$$c_{\alpha\beta}(t) = \langle \Psi_\alpha(0) | H | \Psi_\beta(t) \rangle = \langle \Psi_\alpha^*(t/2) | H | \Psi_\beta(t/2) \rangle \quad (18)$$

la deuxième équation n'est correcte que si l'Hamiltonien et le paquet d'onde initial sont réels et permet de diviser par deux le temps de propagation. On obtient alors [28, 142, 145]

$$H_{k\alpha l\beta} = \int_0^{2T} d\tau G(\Delta E_{kl}, \tau) \operatorname{Re} \left( c_{\alpha\beta}(\tau) e^{i\bar{E}_{kl}\tau} \right), \quad (19)$$

où on a introduit  $\Delta E_{kl} = E_l - E_k$  et  $\bar{E}_{kl} = (E_k + E_l)/2$ . La fonction filtrée  $G$  dépend de  $g$ . (Voir Ref. [28] pour la formule.)

Une telle approche semblait très prometteuse dans la mesure où elle permettait d'obtenir des résultats avec une très haute précision, typiquement des états liés ou résonants sans jamais avoir à propager longtemps: les approches dépendantes du temps semblaient donc pouvoir tout traiter. Nous avons appliqué cette approche pour calculer les 200 premiers états du puits de vibration de HO<sub>2</sub> [29] (article P 13). Le radical HO<sub>2</sub> est un problème très difficile pour une triatomique en raison de la très grande anharmonicité du puits de vibration. Nos comparaisons avec un calcul de Lanczos standard [44, 146] (donc purement indépendant du temps) ont montré que MCTDH pouvait fournir des résultats très précis. La plupart des états étaient en effet convergés avec 5-6 chiffres significatifs par comparaison avec les calculs Lanczos parfaitement convergés. De plus, ce genre d'approche peut être utilisée pour calculer des états résonants. Il faut alors ajouter un potentiel complexe absorbant et la diagonalisation filtrée fournit des nombres complexes dont la partie réelle correspond à la position en énergie de la résonance et la partie complexe à sa durée de vie.

- Méthode de Filtre: limites et améliorations.

Néanmoins, des problèmes techniques ont fortement tempéré l'enthousiasme général concernant l'utilisation des méthodes de filtre: l'apparition de nombreux états fantômes (c'est à dire faux) dès que la fonction d'autocorrélation porte une petite erreur numérique qu'il est très difficile de totalement éliminer malgré les nombreux critères qui ont été imaginés pour s'en débarrasser de façon systématique. Un autre problème s'est présenté: la présence de trous, c'est à dire d'états qui n'apparaissent pas car leur recouvrement avec l'état initial était faible. La propagation de plusieurs paquets d'onde initiaux en même temps et le calcul des fonctions d'autocorrélation croisées permet de faire apparaître plus d'états propres rapidement mais ne résout que partiellement le problème (certains trous demeurent) et s'avère d'un coup numérique très élevé. Pour donner un exemple précis, ce genre d'approche serait totalement inadapté pour calculer le spectre ro-vibrationnel du dimère de l'eau dont nous parlerons dans la Section 3.1.2. Dans ce cas, il s'agit en effet de simuler un spectre extrêmement fin avec de nombreux effets tunnels produisant des dédoublements de bandes inférieurs à 1 voire 0.1 cm<sup>-1</sup>.

D'autre part, pour améliorer le potentiel d'interaction des deux dimères, un ajustement systématique de tous les paramètres de ce potentiel est opéré par comparaison des valeurs du spectre théorique avec les valeurs expérimentales. Pour que l'algorithme d'ajustement converge, il faut calculer le spectre un très grand nombre de fois sans qu'à aucun moment n'apparaisse le moindre "trou" ou état fantôme. Il est clair que, pour un tel problème, un programme spécifique basé sur une approche indépendante du temps est incontournable. Ceci dit, si une l'approche comme MCTDH couplée au filtre de Neuhauser n'est pas, du moins dans l'état actuel des lieux, "concurrentielle" pour calculer des spectres infra-rouges ou des états résonants de façon systématique, nous l'utilisons très souvent de façon très efficace pour calculer des groupes d'états bien spécifiques. En effet, on peut définir un état initial relativement proche d'un ou d'un petit groupe d'états propres et propager pendant un temps court (ce qui permet d'éviter l'accumulation d'erreurs numériques qui conduisent aux états fantômes). On obtient alors le ou les états recherchés avec une bonne précision (typiquement avec une erreur inférieure à  $1 \text{ cm}^{-1}$ ) même pour des états très hauts en énergie comme nous l'avons montré pour HONO, HCF<sub>3</sub> et HFCO par exemple [116, 119, 147] (articles P21, P22 et P 29). Cela peut se révéler de première importance pour tester les opérateurs implémentés, connaître la précision exacte des calculs, ou, tout simplement, trouver des états physiques importants pour la dynamique. Il faut ajouter que la méthode de filtre est implémentée dans la logiciel MCTDH avec un très grand nombre d'options pour les tests de convergence par exemple.

- Méthode de relaxation "améliorée" : principes.

Une alternative qui nous semble extrêmement prometteuse actuellement est la méthode de relaxation "améliorée" où l'on propage des paquets d'onde en temps imaginaire. Dans sa forme la plus habituelle, l'approche par relaxation n'est utile que pour converger l'état fondamental. En passant en temps imaginaire, l'opérateur évolution devient une exponentielle décroissante et on élimine toutes les composantes hautes en énergie du paquet d'onde jusqu'à convergence vers l'état d'énergie minimale. Cependant, comme le paquet d'onde est systématiquement décomposé en fonctions à une particule:  $\varphi_{j\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa, t)$  et en coefficients associés aux configurations:  $A_{j_1, \dots, j_p}$ , voir équation (1), il est possible de remplacer la propagation des coefficients A par une diagonalisation de l'Hamiltonien: d'où le nom de relaxation améliorée. En d'autres termes, on utilise MCTDH pour générer la base contractée "SCF" optimale dans laquelle est réalisée la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. En effet le principe variationnel garantit que l'on converge progressivement vers les fonctions SCF les mieux adaptées au système (voir Ref. [150]). Cette approche a été améliorée récemment [118, 150] en remplaçant l'algorithme de Lanczos [44, 146] qui servait à diagonaliser la matrice hamiltonienne à chaque pas de cette relaxation par l'algorithme de Davidson [48]. L'algorithme de Davidson est une version améliorée de celui de Lanczos où l'on tire profit de la définition d'un Hamiltonien d'ordre zéro. Le choix de la matrice

Table 1: Énergies vibrationnelles de H<sub>2</sub>CS calculées par une méthode variationnelle optimisée pour le problème [148], MULTIMODE [149] et la méthode de relaxation améliorée couplée à MCTDH.

| Niveau          | variationnel | MCTDH    | MULTIMODE |
|-----------------|--------------|----------|-----------|
| GS              | 0            | 0        | 0         |
| 1 $\nu_1$       | 2970.72      | 2969.988 | 2971.7    |
| 1 $\nu_2$       | 1457.42      | 1457.413 | 1457.6    |
| 1 $\nu_3$       | 1058.87      | 1058.861 | 1059.5    |
| 1 $\nu_4$       | 990.51       | 990.516  | 992.1     |
| 1 $\nu_5$       | 3024.59      | 3024.510 | 3028.9    |
| 1 $\nu_6$       | 990.95       | 990.947  | 990.9     |
| 2 $\nu_1$       | 5815.33      | 5789.024 | 5809.8    |
| 2 $\nu_2$       | 2876.36      | 2875.976 | 2876.8    |
| 2 $\nu_3$       | 2101.84      | 2101.789 | 2102.4    |
| 2 $\nu_4$       | 1939.48      | 1939.469 | 1944.0    |
| 2 $\nu_5$       | 6024.47      | 6013.811 | 6012.0    |
| 2 $\nu_6$       | 1979.12      | 1979.112 | 1979.4    |
| $\nu_1 + \nu_2$ | 4443.16      | 4441.906 | 4448.6    |
| $\nu_1 + \nu_3$ | 4036.48      | 4035.610 | —         |
| $\nu_1 + \nu_4$ | 3881.11      | 3880.507 | 3901.2    |
| $\nu_1 + \nu_5$ | 5825.28      | 5813.673 | 5836.3    |
| $\nu_1 + \nu_6$ | 3946.55      | 3945.481 | 3949.6    |
| $\nu_2 + \nu_3$ | 2510.78      | 2510.745 | 2513.3    |
| $\nu_2 + \nu_4$ | 2484.38      | 2484.351 | 2495.7    |
| $\nu_2 + \nu_5$ | 4465.79      | 4465.577 | 4470.7    |
| $\nu_2 + \nu_6$ | 2431.20      | 2431.175 | 2431.2    |
| $\nu_3 + \nu_4$ | 2045.02      | 2044.957 | 2050.7    |
| $\nu_3 + \nu_5$ | 4082.92      | 4082.688 | 4090.9    |
| $\nu_3 + \nu_6$ | 2044.96      | 2045.561 | 2047.9    |
| $\nu_4 + \nu_5$ | 4024.27      | 4024.251 | 4038.0    |
| $\nu_4 + \nu_6$ | 2009.28      | 2009.284 | 2011.4    |
| $\nu_5 + \nu_6$ | 4026.82      | 4026.650 | 4035.6    |
| 3 $\nu_1$       | —            | 8514.384 | 8597.0    |
| 3 $\nu_2$       | —            | 4283.896 | 4291.4    |
| 3 $\nu_3$       | —            | 3128.323 | 3129.3    |
| 3 $\nu_4$       | —            | 2863.087 | 2944.1    |
| 3 $\nu_5$       | —            | 8890.705 | —         |
| 3 $\nu_6$       | —            | 2957.904 | 2995.8    |

d'ordre zéro de référence est simple: on prend la partie diagonale de la matrice dans la base des fonctions à une particule. Ce qui revient à prendre pour référence, lorsque la relaxation avance, la meilleure description de type Hartree (ou SCF) du système. Il est aussi possible de prédiagonaliser une partie de l'Hamiltonien dans le domaine énergétique qui nous intéresse pour améliorer la convergence de Davidson.

- Relaxation améliorée: détails techniques et applications.

Techniquement, on définit un état initial qui ne doit pas être trop loin d'un état propre. On construit la matrice hamiltonienne qui est diagonalisée par l'algorithme de Davidson. Ensuite les fonctions à une particule sont relaxées par propagation en temps imaginaire jusqu'à que la variation devienne petite. La matrice hamiltonienne est alors reconstruite à partir des nouvelles configurations et de nouveau diagonalisée. On poursuit le processus jusqu'à la convergence. Pour l'état fondamental, on prend le vecteur propre qui a l'énergie minimale. Lorsque l'on converge un état excité le vecteur qui est choisi à chaque étape est celui qui a le recouvrement le plus important avec un état de référence: par exemple le vecteur initial ou celui de l'itération précédente dans le processus de convergence. Lorsque de fortes résonances de Fermi apparaissent, on part d'un vecteur de départ, on conduit la convergence jusqu'à l'un des états de la polyade. On recommence ensuite à partir du même état initial que l'on orthogonalise avec le premier état convergé. On peut ainsi converger facilement, par étapes, tous les états de la polyade. Une des clés de la méthode est d'utiliser une base de fonctions à une particule large. Plus cette base est grande, plus la convergence sera rapide. Nous avons testé cette approche avec MCTDH et nous avons pu converger avec une précision supérieure à celle de la méthode du filtre des états excités (voir par exemple [118]). L'avantage de l'approche par relaxation est qu'elle fournit l'état propre en plus de la valeur propre ce qui peut être d'une importance capitale pour générer des paquets d'onde initiaux. On peut aussi définir un Hamiltonien de référence (par exemple un Hamiltonien harmonique: ce qui est très facile avec les coordonnées polysphériques il suffit de fixer les éléments de matrice à leur valeur à l'équilibre, voir équation (24), Section 3.1.1 et [150]) dont le recouvrement des états propres avec ceux du système réel fournit une analyse détaillée de ces derniers. Récemment, cette approche nous a permis de calculer tout le bas du spectre de  $\text{H}_2\text{CS}$  (article P 30) qui est présenté dans le Tableau 1. La comparaison avec les calculs de Carter et Handy sur le même système avec deux approches variationnelles indépendantes du temps: (1) une méthode très sophistiquée optimisée pour ce problème spécifique [148], (2) MULTIMODE [149] basée sur un traitement de type VSCF prouve que la méthode de relaxation peut se révéler très précise et même supérieure haut en énergie. Très récemment, F. Richter a appliqué la même approche pour calculer avec succès tout le spectre de HONO dans la géométrie Cis de HONO jusqu'à  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Le système présente des résonances de Fermi très prononcées et certains états sont délocalisés dans les deux puits de vibration par effet tunnel. La convergence des valeurs et des états propres est excellente et

supérieure à celle obtenue avec un programme de Carter et Handy similaire à celui utilisé pour  $\text{H}_2\text{CS}$  (coordonnées curvilignes, contraction très optimisée de la base primitive et diagonalisation de la matrice hamiltonienne). De tels résultats nous semblent très importants car ils montrent que l'on pourra désormais faire une analyse détaillée des états propres avec MCTDH même haut en énergie. La connaissance des états propres excités apporte beaucoup d'information supplémentaire sur le système et ils peuvent aussi servir comme états initiaux pour la dynamique.

*Conclusion partielle:*

- *Avantages de MCTDH: capacité à traiter des effets quantiques sur des systèmes de relativement grande taille (jusqu'à une trentaine de degrés de liberté). MCTDH est optimal pour calculer des spectres faisant intervenir des couplages vibroniques très forts (intersections coniques) ou calculer des constantes de vitesse pour des réactions avec un échange de particule de petite taille (des protons par exemple).*

- *Limites: MCTDH peut devenir moins compétitif par rapport à des programmes spécifiques dès que l'on veut obtenir de très grandes précisions.*

- *Améliorations: nous nous sommes concentrés surtout sur des problèmes considérés comme difficiles pour MCTDH: calculs précis de sections efficaces, de spectres infrarouges, de redistribution intramoléculaire vibrationnelle (voir Section 4) sur des molécules de trois à 5 atomes. Nous avons vu que, grâce à de nombreuses améliorations dans le programme, MCTDH peut aussi fournir des résultats très précis sur des systèmes typiquement de 3 à 9 degrés de liberté.*

- *Conclusion: la méthode MCTDH est très flexible et peut traiter quasiment tous les problèmes en dynamique quantique. Elle peut être optimale dans certains cas et donner des informations importantes dans tous les autres qui peuvent servir de données préalables avant l'écriture d'un programme spécifique.*

## 3 L'opérateur Hamiltonien

### 3.1 L'opérateur énergie cinétique.

*Développement d'un formalisme original et général fournissant explicitement l'opérateur énergie cinétique en coordonnées polysphériques.*

*Collaboration: C. Jung, Montpellier, A. Nauts, Louvain-la-neuve, X. Chapuisat, Orsay.*

*Articles de thèse et P12, 17-P19, P27, P32.*

Nous avons discuté jusqu'à présent des méthodes pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Cependant, pour traiter un système moléculaire il faut disposer au préalable de l'Hamiltonien contenant la physique du système. L'Hamiltonien inclut, d'une part, l'énergie cinétique du système associée au mouvement des noyaux et, d'autre part, le ou les surfaces d'énergie potentielle contenant l'information sur les forces agissant sur ces noyaux. A ce niveau, le choix du système de coordonnées pour décrire le système et pour exprimer les opérateurs devient une étape cruciale. En effet, comme nous l'avons signalé plus haut, l'efficacité des méthodes numériques de contraction de la base de travail dépend fortement de la corrélation (le couplage) entre les coordonnées. En conséquence, un jeu de coordonnées inadapté produit un couplage artificiel très important et se traduit par une très faible convergence de la base contractée.

Si on considère la spectroscopie infra-rouge et des mouvements de faible amplitude autour de la position d'équilibre, une description en terme de coordonnées rectilignes (obtenues par une combinaison linéaire des coordonnées cartésiennes et correspondant à des mouvements le long de droites) telles que les coordonnées normales rectilignes est très bien adaptée. Ces coordonnées ont le très grand avantage de conduire à une expression très simple de l'énergie cinétique. Cependant, si l'on s'intéresse à des mouvements de grande amplitude, une description en terme de coordonnées curvilignes (qui correspondent à des mouvements le long de courbes) devient indispensable, en particulier pour décrire les pliages ou torsions des liaisons chimiques. En outre, les coordonnées curvilignes ont l'avantage de rendre aisée la séparation de la rotation d'ensemble (décrite par trois angles d'Euler) des  $3N-6$  coordonnées de déformation du système,  $N$  étant le nombre d'atomes du système. Cette séparation n'est facile pour les coordonnées rectilignes que si l'on considère des mouvements de petite amplitude autour d'une position géométrique. On utilise alors, en effet, le référentiel d'Eckart [39]. L'utilisation des trois angles d'Euler est très importante pour construire les représentations irréductibles du groupe de symétrie de rotation du système et se ramener à des calculs de plus petite taille. Enfin, l'utilisation des coordonnées curvilignes améliore la convergence de l'expression de l'énergie potentielle, c'est à dire facilite le "fit" du potentiel [151].

Malheureusement, l'utilisation de coordonnées curvilignes conduit à des expressions beaucoup plus compliquées de l'énergie cinétique [152, 153]. En fait, le problème n'est plus maintenant d'obtenir l'opérateur lui-même. En effet, un programme tel que MATHEMATICA [154] peut être utilisé pour l'obtenir [155]. D'autre part, il est aussi faisable d'évaluer de façon numérique l'action de l'opérateur [156]. L'important est d'avoir des expressions relativement générales de cet opérateur et sous une forme bien adaptée aux méthodes numériques utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger. C'est pourquoi, durant notre travail thèse et par la suite (en collaboration étroite avec Christophe Jung ainsi qu'André Nauts de Louvain-la-Neuve en Belgique) [157–167] (articles de thèse et P17-P19, P27, P32), nous avons développé une formulation originale et générale de l'opérateur énergie cinétique basée sur une description polysphérique d'un système à  $N$ -atomes (voir aussi Ref. [163, 168], pour une présentation simple de l'approche polysphérique). Nous avons montré que, pour une famille particulière de coordonnées curvilignes, les coordonnées polysphériques, nous pouvions obtenir une expression générale et explicite relativement simple de l'opérateur énergie



cinétique tout en évitant de longs calculs mathématiques. Cette expression est valide quelque soit le nombre d'atomes et le jeu de vecteurs utilisé pour décrire le système: Jacobi, Radau, valence (les vecteurs utilisés en chimie et qui joignent un atome à un autre), satellite, etc ou une combinaison de ceux-là. En outre, il contient la rotation d'ensemble et le couplage de Coriolis.

### 3.1.1 Opérateurs exacts en coordonnées polysphériques:

*Obtention de deux expressions générales et explicites de l'opérateur exacte en coordonnées polysphériques. Applications.*

*Collaboration: C. Iung, Montpellier, A. Nauts, Louvain-la-neuve, X. Chapuisat, Orsay. Articles de thèse et P12, P18, P19, P27, P32.*

En effet, en partant d'un jeu de N-1 vecteurs  $\{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N-1}\}$  décrivant un système à N atomes, l'énergie cinétique classique dans le référentiel du laboratoire (SF, Space Frame) peut s'écrire sous la forme suivante en fonction des N-1 moments associés aux N-1 vecteurs et projetés soit sur les axes du référentiel SF soit sur un référentiel mobile (BF, Body Fixed) qui est repéré par trois angles d'Euler et qui suit la rotation d'ensemble de la molécule:

$$2T^{SF} = \sum_{i,j=1,\dots,N-1;\lambda=x,y,z} \mathcal{P}_{i\lambda SF} M_{ij} \mathcal{P}_{j\lambda SF} = \sum_{i,j=1,\dots,N-1;\lambda=x,y,z} \mathcal{P}_{i\lambda BF} M_{ij} \mathcal{P}_{j\lambda BF} \quad (20)$$

où  $(M_{ij})$  est une matrice qui ne dépend que des masses des atomes. Cette matrice est diagonale, par définition, dans le cas de vecteur orthogonaux (typiquement Jacobi, Radau...) et non-diagonale sinon (comme pour les vecteurs de valence). Cette approche permet d'être utilisée quelque soit le jeu de vecteurs. On passe d'un jeu à l'autre en changeant cette matrice des masses seulement. Comme nous l'avons démontré rigoureusement avec A. Nauts [165] (article P 19), la quantification de cet opérateur conduit à:

$$2\hat{T} = \sum_{i,j=1,\dots,N-1}^{\lambda=x,y,z} \hat{P}_{i\lambda BF}^\dagger M_{i,j} \hat{P}_{j\lambda BF} \quad (21)$$

Enfin, chaque moment est divisé en deux parties: l'une correspondant à l'étirement du vecteur  $\vec{R}_i$ :  $P_i^r$ , l'autre à la rotation du vecteur dans l'espace et qui fait intervenir le moment cinétique associé à ce vecteur  $\vec{L}_i$ :

$$\vec{P}_i = P_i^r \vec{e}_i - \frac{\vec{e}_i \times \vec{L}_i}{R_i} \quad (22)$$

Nous adoptons une définition particulière du référentiel mobile BF (qui peut être modifiée si cela est nécessaire): l'axe z de ce référentiel mobile est parallèle à un vecteur (le dernier,

$\vec{R}_{N-1}$ , dans nos notations) et le demi-plan  $(xz)^{BF}$ ,  $x > 0$  est parallèle à un deuxième vecteur (l'avant dernier  $\vec{R}_{N-2}$ ): voir Figure 5.

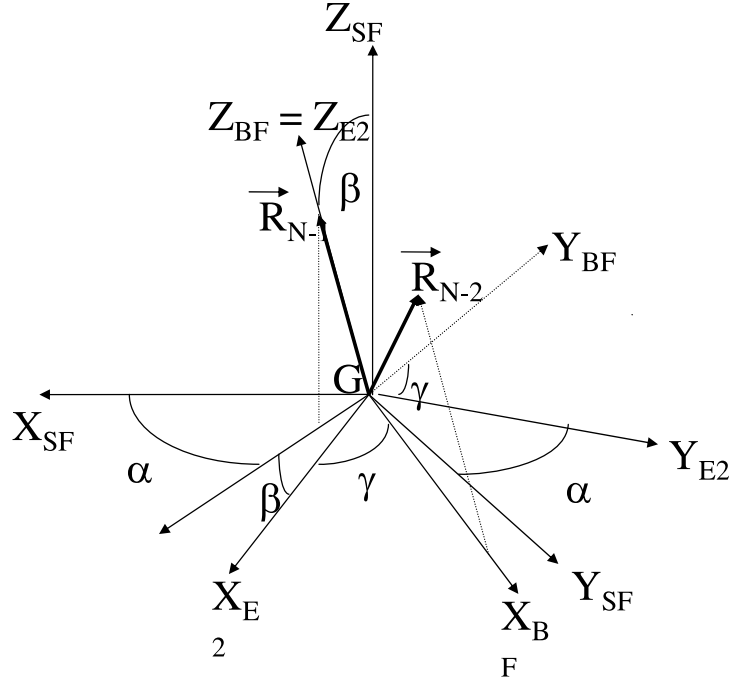


Figure 5: SF est le référentiel du laboratoire, E2 est le référentiel obtenu après les deux premières rotations associées aux deux premiers angles d'Euler. En d'autres termes  $\alpha$  représente la rotation de  $\vec{R}_{N-1}$  autour de  $z^{SF}$ ,  $\beta$  est l'angle entre  $\vec{R}_{N-1}$  et  $z^{SF}$ . Enfin,  $\gamma$  représente la rotation de  $\vec{R}_{N-2}$  autour de  $\vec{R}_{N-1}$ .

Les autres vecteurs sont alors paramétrés dans le référentiel mobile par des coordonnées sphériques (d'où le nom de famille polysphérique). Nous avons alors montré que pour ces coordonnées et pour cette définition du référentiel mobile, les expressions des projections des moments associés aux vecteurs en fonction des coordonnées polysphériques avaient une forme relativement simple. Ainsi, nous avons pu fournir une expression générale et explicite de l'opérateur correspondant quelque soit le nombre d'atomes, le jeu de vecteur et avec la rotation et le couplage de Coriolis. Nous avons évidemment pu reproduire de nombreux opérateurs particuliers (surtout pour de tétra-atomiques), soit déjà publiés soit calculés avec MATHEMATICA. En fait, nous avons établi deux expressions de ce même opérateur. Ces expressions constituent une généralisation des différents opérateurs en coordonnées sphériques qui avaient été publiés auparavant pour les systèmes triatomiques ainsi que pour les tétraatomiques pour des jeux de vecteurs particuliers (Jacobi, valence, Radau...). Encore une fois, nos deux expressions générales peuvent reproduire tous ces opérateurs ainsi que beaucoup d'autres puisque l'approche n'est pas limitée à un jeu de vecteurs ou un nombre d'atomes particuliers.

- La première expression est exprimée en fonction des moments cinétiques associés aux

vecteurs (articles de Thèse):

$$\hat{T} = f(\hat{P}_i^r, (i = 1, \dots, N - 1); \vec{L}_i, (i = 1, \dots, N - 2), \vec{J}) \quad (23)$$

Cette expression fait apparaître des singularités. Cependant, il est très facile d'obtenir la base mathématique qui élimine toutes les singularités apparentes qui apparaissent dans l'opérateur pour  $\sin \theta_i = 0$  ou  $R_i = 0$ . Pour les angles, cette base est la base des harmoniques sphériques associées aux moments angulaires (voir équation (6) dans Ref. [166]). On peut alors utiliser une approche pseudo-spectrale [169–174] pour traiter correctement les termes divergents dans l'énergie cinétique. Il est à noter que si l'on utilise des coordonnées orthogonales, l'expression de cet opérateur prend une forme très compacte, c'est à dire incluant peu de termes, même pour des systèmes de relativement grande taille. Ceci peut se révéler très important car plus le nombre de termes dans l'Hamiltonien est grand et plus cela ralentit la résolution numérique de l'équation de Schrödinger.

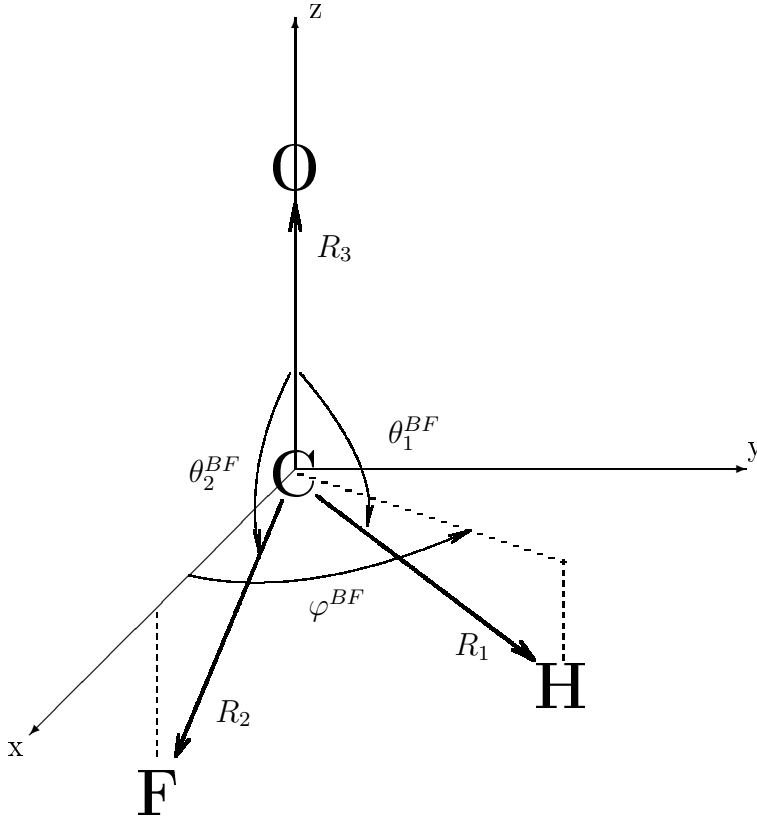
- La deuxième forme (article P 12) est très utile si aucune singularité n'apparaît et si une base différente de la base d'harmonique sphérique est mieux adaptée numériquement (une grille DVR [42, 175–177] ou PODVR [52, 178] produit direct, par exemple). Dans cette deuxième forme "matricielle", le même opérateur que précédemment est exprimé en fonction des moments conjugués des 3N-6 coordonnées internes polysphériques dans le référentiel mobile BF:  $\hat{P}_q = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$ . On passe de l'expression en moments cinétiques à cette nouvelle expression en exprimant les projections des moments cinétiques en fonction des coordonnées polysphériques et de leurs moments conjugués et en regroupant par moments conjugués:

$$2\hat{T} = [ \mathbf{P}^\dagger \ J ] \begin{bmatrix} G & C^T \\ C & \Gamma \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{P}^T \\ J^T \end{bmatrix} \quad (24)$$

$\mathbf{P}$  correspond au vecteur des 3N-6 moments conjugués,  $J$  aux trois projections sur les axes du référentiel mobile BF du moment cinétique total  $\vec{J}$ . Nous avons obtenu explicitement pour les coordonnées polysphériques tous les éléments de matrice  $C$ ,  $G$   $\Gamma$  (correspondant, plus ou moins, au couplage de Coriolis, à la déformation interne et à la rotation d'ensemble, respectivement) explicitement sous une forme générique [164] (article P 12). Cet opérateur a toujours une forme séparable en fonction des coordonnées, c'est à dire qu'il peut s'écrire comme une somme de produits d'opérateurs à une dimension uniquement. Cette propriété peut se révéler très importante pour une méthode telle que MCTDH (voir section 3.2.1).

Notre approche a été appliquée à la suite de nos travaux par différents groupes à l'étranger pour traiter, entre autres, des systèmes tels que  $(H_2)_3$  (calculs à 12 dimensions par Costa and

Figure 6: Coordonnées de valence polysphériques pour HFCO.  $\vec{R}_2$  appartient au plan xz.



Clary [179]), Méthane (calculs à 9 dimensions par Yu [55,180], Wang et Carrington [181]) ou des systèmes tétra-atomiques (Mladenović [163], Gray et collaborateurs [182])... Depuis 4 ans, nous avons utilisé cette formulation pour traiter de nombreux systèmes avec MCTDH: par exemple HONO [116,117] (articles P 20 et P 21),  $\text{H}_2\text{CS}$  (article P 30), HFCO [147] (article P 29 et P33),  $\text{HCF}_3$ , toluène [118] (article P 23) (9 dimensions) en coordonnées de valence,  $\text{NH}_3$  en coordonnées de Radau,  $\text{H}_2+\text{H}_2$  en coordonnées de Jacobi et avec rotation (article P 26). Prenons deux exemples pour illustrer notre propos: HFCO et  $\text{H}_2+\text{H}_2$ .

- Dans le cas de HFCO [147] (article P 29), nous nous sommes intéressés à l'étude de l'IVR (redistribution intramoléculaire de l'énergie vibrationnelle) par excitation du mode de pliage hors du plan de la liaison CH. Le système était alors décrit par un jeu de 3 vecteurs de valence:  $\vec{R}_1 = \vec{CH}$ ,  $\vec{R}_2 = \vec{CF}$  et  $\vec{R}_3 = \vec{CO}$  représentés sur la figure 3.

Ces vecteurs sont paramétrisés par six coordonnées polysphériques ( $R_1, R_2, R_3, \theta_1^{BF}, \theta_2^{BF}, \varphi_1^{BF}$ ). Dans le cas de HFCO, aucune singularité n'apparaît dans le domaine physique exploré (elles correspondent à  $\vec{CF}$  et  $\vec{CO}$  colinéaires par exemple pour lesquels le potentiel prend des valeurs trop élevées). Dans ce cas, c'est la forme matricielle qui est utilisée. L'opérateur énergie cinétique apparaît alors comme un cas très particulier de l'équation (24), avec  $N=4$ , un jeu particulier de vecteurs de valence et  $J=0$  pour notre étude. L'opérateur s'écrit alors sous la forme:

$$\hat{T} = \frac{1}{2} \sum_{n,m=1}^6 (\hat{p}_n^\dagger G_{nm} \hat{p}_m) , \quad (25)$$

où  $\hat{p}_n$  représente l'opérateur dérivatif associé à l'une des six coordonnées polysphériques. La matrice des masses  $M$  peut être calculée:

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_C} & & \\ \frac{1}{m_C} & \frac{1}{m_F} + \frac{1}{m_C} & \\ \frac{1}{m_C} & \frac{1}{m_C} & \frac{1}{m_O} + \frac{1}{m_C} \end{bmatrix} \quad (26)$$

D'autre part, on pose  $\xi_i = \cos \theta_i^{BF}$  et  $u_i = \sqrt{1 - \xi_i^2} = \sin \theta_i^{BF}$ . L'expression générale donnée dans Eq.(4) et (A1) de la Ref. [164] conduit à

$$\begin{aligned} T &= - \sum_{i=1}^3 \frac{M_{ii}}{2} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} - \sum_{i=1}^2 [M_{i3} \xi_i (\frac{\partial^2}{\partial R_3 \partial R_i} + \frac{1}{R_3 R_i}) + (\frac{M_{ii}}{2R_i^2} + \frac{M_{33}}{2R_3^2}) \frac{\partial}{\partial \xi_i} u_i^2 \frac{\partial}{\partial \xi_i}] \\ &- M_{12} (\xi_1 \xi_2 + u_1 u_2 \cos \varphi) (\frac{\partial^2}{\partial R_1 \partial R_2} + \frac{1}{R_1 R_2}) - \sum_{i=1}^2 (\frac{M_{i3}}{2R_3} \frac{\partial}{\partial R_i} + \frac{M_{i3}}{2R_i} \frac{\partial}{\partial R_3}) (u_i^2 \frac{\partial}{\partial \xi_i} + \frac{\partial}{\partial \xi_i} u_i^2) \\ &- \sum_{i,j=1}^{2,j \neq i} [\frac{M_{i3} u_i \cos \varphi}{2R_3} \frac{\partial}{\partial R_i} (u_j \frac{\partial}{\partial \xi_j} + \frac{\partial}{\partial \xi_j} u_j) + \frac{M_{ij} \xi_i}{2R_j} \frac{\partial}{\partial R_i} (u_j^2 \frac{\partial}{\partial \xi_j} + \frac{\partial}{\partial \xi_j} u_j^2)] \\ &- \frac{M_{33} \cos \varphi}{2R_3^2} (u_1 \frac{\partial^2}{\partial \xi_1 \partial \xi_2} u_2 + u_2 \frac{\partial^2}{\partial \xi_1 \partial \xi_2} u_1) \\ &+ \sum_{i,j=1}^{2,j \neq i} \frac{M_{ij}}{2R_j} \frac{\partial}{\partial R_i} (u_i \cos \varphi) (\xi_j u_j \frac{\partial}{\partial \xi_j} + \frac{\partial}{\partial \xi_j} \xi_j u_j) + \sum_{i,j=1}^{2,j \neq i} \frac{M_{i3} \cos \varphi}{2R_3 R_i} (u_j \frac{\partial^2}{\partial \xi_j \partial \xi_i} \xi_i u_i + \xi_i u_i \frac{\partial^2}{\partial \xi_j \partial \xi_i} u_j) \\ &+ \sum_{i,j=1}^{2,j \neq i} [\frac{M_{i3}}{R_3 R_i} \frac{\partial}{\partial \xi_i} u_i^2 \xi_i \frac{\partial}{\partial \xi_i} + (\frac{M_{ij}}{2R_j} - \frac{M_{i3} \xi_j}{2R_3}) \frac{u_i}{u_j} \frac{\partial}{\partial R_i} (\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{\partial}{\partial \varphi} \sin \varphi)] \\ &- \frac{M_{12}}{2R_1 R_2} [(\frac{\partial}{\partial \xi_1} u_1 \xi_1 u_2 \xi_2 \frac{\partial}{\partial \xi_2} + u_1 \xi_1 \frac{\partial}{\partial \xi_1} \frac{\partial}{\partial \xi_2} u_2 \xi_2) \cos \varphi + \frac{\partial}{\partial \xi_1} u_1^2 u_2^2 \frac{\partial}{\partial \xi_2} + u_1^2 \frac{\partial}{\partial \xi_1} \frac{\partial}{\partial \xi_2} u_2^2] \\ &+ \sum_{i,j=1}^{2,j \neq i} \frac{M_{i3} \xi_j}{2R_3 R_i u_j} (\sin \varphi \frac{\partial^2}{\partial \xi_i \partial \varphi} \xi_i u_i + \xi_i u_i \frac{\partial^2}{\partial \xi_i \partial \varphi} \sin \varphi) \\ &- \sum_{i,j=1}^{2,j \neq i} \frac{M_{ij}}{2R_i R_j u_j} (\frac{\partial}{\partial \xi_i} u_i \xi_i \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} + u_i \xi_i \frac{\partial}{\partial \xi_i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \sin \varphi) \\ &- \sum_{i,j=1}^{2,j \neq i} (\frac{M_{33} \xi_i}{2R_3^2 u_i} - \frac{M_{i3}}{2R_3 R_i u_i}) (\sin \varphi \frac{\partial^2}{\partial \xi_j \partial \varphi} u_j + u_j \frac{\partial^2}{\partial \xi_j \partial \varphi} \sin \varphi) \\ &- \sum_{i=1}^2 (\frac{M_{ii}}{2R_i^2 u_i^2} + \frac{M_{33} \xi_i^2}{2R_3^2 u_i^2} - \frac{M_{i3} \xi_i}{R_3 R_i u_i^2}) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - [\sum_{i,j=1}^{2,j \neq i} (\frac{M_{i3} \xi_j}{R_3 R_i u_j u_i}) - \frac{1}{u_2 u_1} (\frac{M_{12}}{R_1 R_2} + \frac{M_{33} \xi_2 \xi_1}{R_3^2})] \frac{\partial}{\partial \varphi} \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned} \quad (27)$$

Ici les singularités (pour  $u_i$  ou  $u_j = 0$ ) n'apparaissent pas dans le domaine physique exploré. Enfin, l'opérateur, comme toujours dans l'approche polysphérique a une forme produit direct vis à vis des coordonnées ce qui est très avantageux pour MCTDH (voir Section 3.2). Comme tous les opérateurs qui apparaissent dans Eq. 27 sont déjà dans la librairie de MCTDH, nous avons pu implémenter cet opérateur sans aucun problème technique (article P 29). Nous pourrions rajouter la rotation très facilement à l'avenir.

- Considérons maintenant le second exemple: H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> [103] (article P 26). On s'intéresse à la collision non réactive du système. Le jeu de trois vecteurs de Jacobi représenté sur la Figure 2 a été naturellement utilisé.

Avant et après la collision, les deux molécules tournent librement. Les géométries singulières pour  $\theta_1$  ou  $\theta_2 = 0, \pi$  sont alors accessibles physiquement. C'est donc l'expression en moments cinétiques (Eq.23) qui doit donc être appliquée dans le cas très particulier de quatre atomes décrits par 3 vecteurs de Jacobi (Figure 2). La matrice des masses est diagonale car les vecteurs sont orthogonaux. Dans ce cas, les éléments diagonaux de la matrice M sont l'inverse des masses réduites associées aux vecteurs de Jacobi:

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_H} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_H} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2m_H} + \frac{1}{2m_H} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\mu_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\mu_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\mu_3} \end{bmatrix} \quad (28)$$

l'équation générale (23) conduit à l'opérateur suivant pour le système considéré (ici, nous avons conservé la rotation d'ensemble):

$$2\hat{T} = \sum_{i=1}^3 \left( -\frac{1}{\mu_i} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} \right) + \frac{(\hat{L}_1^2)_{\text{BF}}}{\mu_1 R_1^2} + \frac{(\hat{L}_2^\dagger \hat{L}_2)_{\text{BF}}}{\mu_2 R_2^2} + \frac{(\hat{J}^2 + (\hat{L}_1 + \hat{L}_2^\dagger)(\hat{L}_1 + \hat{L}_2) - 2\hat{J}(\hat{L}_1 + \hat{L}_2))_{\text{BF}}}{\mu_3 R_3^2} \quad (29)$$

où  $\hat{L}_1$  et  $\hat{L}_2$  sont les deux moments cinétiques associés à  $\vec{R}_1$  et  $\vec{R}_2$ , respectivement. Il est à noter que ces moments cinétiques sont des moments calculés dans le référentiel du laboratoire SF et projetés sur les axes du référentiel mobile BF. Les projections de ces moments cinétiques peuvent avoir des relations de commutations non définies, c'est à dire ni normales ni "anormales", ce que nous avons étudié en collaboration avec A. Nauts [165] (article P 19).  $\hat{J}$  est le moment cinétique total. Après intégration sur les éléments de matrice de Wigner qui décrivent la rotation d'ensemble, on arrive à:

$$2\hat{T} = \sum_{i=1}^3 \left( -\frac{1}{\mu_i} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} \right) + \left( \frac{1}{\mu_1 R_1^2} + \frac{1}{\mu_3 R_3^2} \right) \hat{L}_1^2 + \left( \frac{1}{\mu_2 R_2^2} + \frac{1}{\mu_3 R_3^2} \right) \hat{L}_2^2 \\ + \frac{1}{\mu_3 R_3^2} \left[ -2k_1^2 + \hat{L}_{1,+} \hat{L}_{2,-} + \hat{L}_{1,-} \hat{L}_{2,+} + J(J+1) - 2k_2 k_1 - 2k_2^2 \right] \\ - \frac{C_+(J, K)}{\mu_3 R_3^2} (\hat{L}_{1,+} + \hat{L}_{2,+}) - \frac{C_-(J, K)}{\mu_3 R_3^2} (\hat{L}_{1,-} + \hat{L}_{2,-}) \quad (30)$$

avec K, la projection du moment cinétique total sur l'axe z du référentiel mobile "BF",  $k_1$  et  $k_2$  les mêmes projections mais de  $\hat{L}_1$  et  $\hat{L}_2$ , respectivement ( $K=k_1 + k_2$ ) et

$$C_{\pm}(J, K) = \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)}. \quad (31)$$

les singularités apparentes (termes en  $\frac{1}{\sin \theta_i^{\text{BF}}}$ ,  $i=1,2$ ) sont regroupées dans les moments cinétiques:

$$\hat{L}_i^2 = -\frac{1}{\sin \theta_i^{\text{BF}}} \frac{\partial}{\partial \theta_i^{\text{BF}}} \sin \theta_i^{\text{BF}} \frac{\partial}{\partial \theta_i^{\text{BF}}} + \frac{k_i^2}{\sin^2 \theta_i^{\text{BF}}} \quad (32)$$

et

$$\hat{L}_{i,\pm} = \mp \frac{\partial}{\partial \theta_i^{\text{BF}}} - k_i \cot \theta_i^{\text{BF}} . \quad (33)$$

Elles disparaissent en utilisant les bases d'harmoniques sphériques associées aux deux moments cinétiques  $\hat{L}_1$  et  $\hat{L}_2$ . La base d'harmoniques sphériques ainsi que l'approche pseudo-spectrale associée sont désormais dans la librairie de MCTDH [103] (article P 26).

### 3.1.2 Opérateurs contraints:

*Opérateurs contraints en coordonnées polysphériques. Application au dimère de l'eau .  
Collaboration: C. Leforestier, Montpellier, A. Nauys, Louvain-la-neuve, X. Chapuisat, Orsay.  
Articles de DEA et P16, P17.*

Pour des systèmes de grande taille, il devient inévitable de réduire la dimensionnalité. Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, il est souvent possible de considérer des processus où un petit nombre de coordonnées jouent un rôle très important et un grand nombre joue un rôle secondaire. Les degrés de liberté sont alors classés suivant la vitesse des déplacements associés. Il est donc pertinent de séparer les coordonnées  $\{q\}$  en deux groupes  $\{q', q''\}$  : celui des coordonnées actives  $\{q'\}$  que l'on utilise pour décrire la dynamique et celui des coordonnées inactive  $\{q''\}$  qui sont

- (1) soit gelées (contraintes rigides) :

$$q''_i = q''_i|_o, \quad i = 1, \dots, m \quad (34)$$

- (2) soit des fonctions des coordonnées actives (contraintes adiabatiques):

$$q''_{ad,i} = f_i(\mathbf{q}') \quad i = 1, \dots, m \quad (35)$$

Le deuxième cas peut être ramené au premier mathématiquement, en faisant, au préalable le changement de variable suivant:

$$h''_i = q''_i - f_i(\mathbf{q}') \quad i = 1, \dots, m \quad (36)$$

et en remarquant que Eq.(35) est équivalente à Eq.(34) en posant

$$h''_i = 0, \quad i = 1, \dots, m \quad (37)$$

Si le deuxième problème se ramène mathématiquement au premier, il est important de noter que si on utilise des coordonnées curvilignes, le calcul de l'opérateur énergie cinétique contraint est très compliqué car il peut se révéler que poser simplement:

$$\hat{P}_{q''_i} = 0, \quad i = 1, \dots, m \quad (38)$$

$\hat{P}_{q''}$  étant l'opérateur dérivatif associé à  $q''$ , donne des résultats complètement faux. Nous avons discuté ce point en détail, avec des illustrations, dans Ref. [183]. Pour calculer l'opérateur correctement il faut partir de l'équation:

$$\dot{q}''_i = 0, \quad i = 1, \dots, m \quad (39)$$

qui, elle, est correcte. Ce qui revient à passer du formalisme de Hamilton à celui de Lagrange. D'autre part, il faut tenir compte du fait que fixer  $J$ , qui est un bon nombre quantique si aucun environnement extérieur à la molécule n'intervient, ne correspond pas du tout à une contrainte rigide. Ce qui veut dire qu'il faut, au préalable, bien partitionner l'opérateur énergie cinétique en une partie faisant intervenir le moment cinétique total et une partie faisant intervenir les moments conjugués aux coordonnées (comme dans Eq.24):

$$2\hat{T} = \left[ \hat{\mathbf{P}}'^{\dagger} \hat{\mathbf{P}}''^{\dagger} \hat{J} \right] \begin{bmatrix} G' & \sigma^T & C'^T \\ \sigma & G'' & C''^T \\ C' & C'' & \Gamma \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{\mathbf{P}}'^T \\ \hat{\mathbf{P}}''^T \\ \hat{J}^T \end{bmatrix} \quad (40)$$

en partant de l'équation (39), on retourne au formalisme de Hamilton et on obtient (ce qui revient mathématiquement à un partitionnement) [158, 183–185] (articles de DEA et P 16, P 17):

$$2\hat{T}_{rigid} = \left[ \hat{\mathbf{P}}'^{\dagger} \hat{J} \right] \begin{bmatrix} (G' - \sigma^T G''^{-1} \sigma)|_o & (C'^T - \sigma^T G''^{-1} C''^T)|_o \\ (C' - C'' G''^{-1} \sigma)|_o & (\Gamma - C'' G''^{-1} C''^T)|_o \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{\mathbf{P}}'^T \\ \hat{J}^T \end{bmatrix} \quad (41)$$

Encore une fois, les corrections qui apparaissent (41) tels que  $\sigma^T G''^{-1} \sigma$  ne peuvent pas être négligées en général. Si le moyen pour obtenir ces opérateurs contraints en coordonnées curvilignes est bien connu [158, 183–185], les opérateurs résultants peuvent être encore beaucoup plus compliqués que les opérateurs exacts. De plus, la forme de ces opérateurs peut se révéler totalement inadaptée aux méthodes numériques de résolution de l'équation de Schrödinger. Par exemple, les termes correctifs, tels que  $\sigma^T G''^{-1} \sigma$ , n'ont pas une forme produit direct en fonction des coordonnées même si on utilise des coordonnées polysphériques. Ce problème peut amener des difficultés majeures pour l'utilisation de MCTDH par exemple (voir Sections 3.2). Il est à noter que D. Lauvergnat [156] de l'Université d'Orsay a développé un programme pour évaluer numériquement ces opérateurs (41) obtenus par le formalisme



que nous avons développé. Ce programme semble très prometteur pour le futur. Une collaboration a débuté pour combiner MCTDH avec cette approche numérique. Il est possible de penser que nous pourrions disposer ainsi de façon relativement systématique d'opérateurs contraints directement applicables pour un grand nombre de problèmes.

Dans tous les cas, nous sommes déjà en position de fournir des opérateurs contraints analytiques pour de nombreux problèmes. L'opérateur est relativement simple si on part d'une description en termes de vecteurs de Jacobi par exemple. C'est souvent le cas lorsque l'on s'intéresse à des clusters de type Van der Waals (les centres de masse des molécules sont reliées par des vecteurs de Jacobi). Depuis quatre ans, nous nous sommes intéressés à appliquer ces approches contraintes à l'étude des agrégats de l'eau en collaboration avec C. Leforestier. L'étude de l'eau dans ses différentes phases demeure, en effet, un sujet de recherche très actif. Il n'existe toujours pas de potentiel assez précis qui permette de reproduire les propriétés de l'eau en phase liquide, solide ou gazeuse [7, 186, 187]. Cette difficulté (ainsi que les propriétés très particulières de l'eau dans ces différentes phases) provient de la présence d'une forte liaison hydrogène entre les molécules d'eau. Cette liaison est très mal décrite à partir de calculs *ab initio* standard. Il est acquis que l'obtention précise des potentiels à deux et trois corps (dimère et trimère) serait suffisante pour décrire correctement les propriétés de l'eau.

Ces systèmes sont très bien adaptés pour l'application des approches contraintes. Les coordonnées actives sont alors les coordonnées intermoléculaires et les trois angles d'Euler. Les coordonnées inactives sont les coordonnées intramoléculaires. Les coordonnées intramoléculaires se déplaçant beaucoup vite que les coordonnées intermoléculaires (le rapport des fréquences correspondantes est de l'ordre de 20), l'utilisation d'une approche contrainte paraît donc tout à fait justifié. Prenons le cas du dimère de l'eau décrit par des coordonnées de Jacobi (voir Figure 5). La rotation de chaque monomère est décrite par 3 angles d'Euler. Si l'on fixe les coordonnées intramoléculaires à leur géométrie à l'équilibre, on est ramené à un cas de contraintes rigides. On pourrait calculer l'opérateur correspondant à partir de Eq.(41). En fait, dans le cas des dimères de Van der Waals, le résultat est connu depuis longtemps [188]:

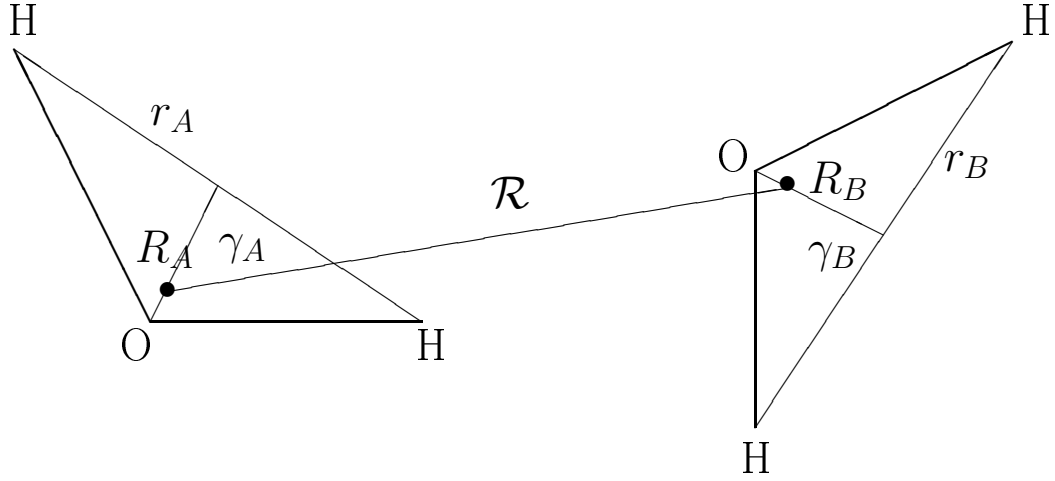
$$2\hat{T}_{rigid} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}} \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{R}^2} + \hat{T}_{rigid}^A + \hat{T}_{rigid}^B + \frac{\{\mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - 2\mathbf{j}\cdot\mathbf{J}\}}{2\mu_{AB}\mathcal{R}^2} \quad (42)$$

où  $X = A, B$  correspond aux deux monomères,  $\vec{L} = \vec{L}_A + \vec{L}_B$  où  $\vec{L}_X$  est le moment cinétique du monomère X,  $\vec{J}$  est le moment cinétique total et chaque monomère est décrit par le rotateur rigide correspondant:

$$2T_{rigid}^X = \frac{1}{mr_{eq}^2 + \mu R_{eq}^2} L_{x^{BF}}^2 + \frac{1}{\mu R_{eq}^2} L_{y^{BF}}^2 + \frac{1}{mr_{eq}^2} L_{z^{BF}}^2 \quad (43)$$

Nous avons amélioré cet opérateur en introduisant des contraintes adiabatiques à la place des contraintes rigides pour chaque monomère. Ceci permet de tenir compte de la déformation de

Figure 7: Coordonnées de Jacobi pour le dimère de l'eau.



chaque molécule d'eau suivant sa position par rapport à l'autre molécule. Ce point semble important physiquement pour bien décrire la liaison hydrogène qui déforme sensiblement chaque molécule d'eau. Le rotateur rigide doit être alors remplacé par un rotateur "flexible" qui ne peut pas être obtenu directement à partir de Eq. (43). En revanche, les équations obtenues dans Refs. [158, 183] (et similaires à Eq.(41) sauf que la contrainte est adiabatique et pas seulement rigide) conduisent directement au rotateur "flexible" suivant (article P 17):

$$\mathbf{T}_{adia}^X = \frac{1}{2} \left( \hat{L}_x^X, \hat{L}_y^X, \hat{L}_z^X \right) \cdot \begin{pmatrix} \frac{1}{\mu R^2 + m r^2} |_{ad} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\mu R^2} |_{ad} & \frac{\cot \theta}{\mu R^2} |_{ad} \\ 0 & \frac{\cot \theta}{\mu R^2} |_{ad} & \frac{1}{\sin^2 \theta} \left( \frac{\cos^2 \theta}{\mu R^2} + \frac{1}{m r^2} \right) |_{ad} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \hat{L}_x^X \\ \hat{L}_y^X \\ \hat{L}_z^X \end{pmatrix} \quad (44)$$

Nous avons montré, grâce aux calculs de spectre de C. Leforestier [189] (article P 16), que le passage de l'approche rigide à l'approche adiabatique permettait de se rapprocher sensiblement des résultats expérimentaux. Nous avons aussi obtenu différents opérateurs contraints (rigides ou adiabatiques) pour le trimère de l'eau [166]. Il faut noter que le passage des contraintes rigides aux contraintes adiabatiques peut toujours améliorer nettement les résultats sans avoir à augmenter la dimensionalité pour des systèmes où la hiérarchie des coordonnées est bien marquée. C'est le cas non seulement pour les systèmes de Van der Waals mais aussi pour les molécules liées à une surface ou dans un champ extérieur. L'utilisation du formalisme que nous avons développé [183] fournit rapidement et sous une forme simple l'opérateur

"flexible" correspondant.

### *Conclusion partielle:*

*L'approche polysphérique est la première approche qui a fourni une expression générale de l'opérateur énergie cinétique exact en coordonnées curvilignes. Elle est valable quelque soit le nombre d'atomes le jeu de vecteur (Jacobi, valence, satellite, Radau..., ou toute combinaison) et inclut la rotation d'ensemble et le couplage de Coriolis. Les opérateurs en coordonnées polysphériques ont toujours une forme parfaitement adaptée aux méthodes numériques en dynamique en particulier pour MCTDH. Ceci permet de nombreuses applications entre autres avec ce logiciel.*

*- En ce qui concerne les opérateurs contraints, nous pouvons fournir de nombreux opérateurs, surtout en partant d'une description polysphérique, qui peuvent se révéler très utiles. D'autre part, l'utilisation de l'approche numérique de D. Lauvergnat pour évaluer ces opérateurs numériquement ouvre peut-être la voie à une utilisation plus systématique de ces opérateurs en particulier avec MCTDH.*

## **3.2 L'opérateur potentiel.**

### **3.2.1 Cadre général:**

Passons maintenant à l'opérateur associé à l'énergie potentielle. Tous les calculs de dynamique nécessitent d'avoir une ou plusieurs surfaces de potentiel de qualité. Nous ne voulons pas discuter ici des calculs des surfaces de potentiel qui constituent un domaine à lui tout seul [190–193] dans lequel nous n'avons jamais travaillé. Néanmoins, nous voudrions signaler ici deux points directement liés à notre propos.

- Premièrement, le calcul de surfaces d'énergie de potentiel globales est limité à des systèmes de petite taille. Cependant, il est très important de mentionner que cette situation peut être remédiée en se concentrant sur des phénomènes pour lesquels on peut supposer qu'un nombre limité de degrés de liberté sont impliqués et portent l'ensemble de l'information. Dans ces conditions, il est raisonnable d'invoquer des approximations simplificatrices pour tous les autres degrés de liberté ce qui permet de construire des Hamiltoniens modèles pour des systèmes de grande taille. Le potentiel d'utilisation des approches reposant sur des descriptions en termes Hamiltoniens modèles est extrêmement large. Prenons un premier exemple: les Hamiltoniens contraints. Comme nous l'avons mentionné pour l'opérateur énergie cinétique, la réduction de dimensionalité par contraintes rigides ou adiabatiques est très répandue (et probablement incontournable pour les très grands systèmes) et peut conduire à des résultats précis. Une amélioration de ce modèle peut être envisagée en considérant les approches de type Hamiltonien de chemin de réaction développées par Miller et collaborateurs [194, 195]. Dans ces approches, on utilise une approximation harmonique

le long d'une ou plusieurs coordonnées (dans sa forme la plus simple, cette approche devient une ou plusieurs coordonnées couplées à un bain [195]). Un autre exemple est le modèle développé à Heidelberg pour traiter les couplages vibroniques [21, 23, 24] où l'on fait un développement limité de l'hamiltonien incluant plusieurs états électroniques couplés autour d'une géométrie de référence. Ce modèle s'est révélé très efficace pour calculer des spectres d'absorption faisant intervenir des intersections coniques. Ces exemples prouvent que traiter de grands systèmes par des approches quantiques n'est pas inaccessible.

- Deuxièmement, comme nous l'avons déjà mentionné pour l'énergie cinétique, les opérateurs doivent être donnés dans une forme adaptée aux méthodes numériques pour résoudre l'équation de Schrödinger. Par exemple, dans le cas de la méthode MCTDH, il faut calculer des intégrales sur tous les degrés de liberté pour évaluer les champs moyens qui apparaissent à chaque pas de la propagation. Si le nombre de degrés de liberté devient grand (typiquement au dessus de 3) cette opération peut se révéler très coûteuse en temps calcul et poser de très gros problèmes de mémoire. Pour éviter cela, il est donc très pratique d'avoir tous les opérateurs sous une forme au moins partiellement produit direct (Eq. 11). Très généralement, sauf si l'on collabore directement avec les chimistes quanticiens qui calculent les surfaces de potentiel (ce qui, par ailleurs, est de plus en plus le cas dans le cadre de notre collaboration avec le groupe de chimie théorique de Marne-la-Vallée), les surfaces de potentiel venant de la littérature n'ont pas cette forme en fonction des coordonnées utilisées. Il faut insister sur le fait que ce problème n'est pas spécifique à MCTDH. Il révèle une difficulté majeure en dynamique que nous avons déjà mentionnée dans l'introduction, à savoir le fait que les potentiels peuvent dépendre de toutes les coordonnées en même temps. Il faut noter que l'approche CDVR (grille optimisée et dépendante du temps) de U. Manthe offre une alternative et permet de travailler, dans une certaine mesure, avec des opérateurs sous n'importe quelle forme sans avoir à calculer des intégrales de grande taille.

### 3.2.2 L'approche potfit et applications:

*Programmation dans le logiciel MCTDH: développement de la partie correspondant aux opérateurs, généralisation de potfit. Applications.*

*Collaboration: H.-D. Meyer, Heidelberg, B. Pouilly, Lille.*

*Articles P23, P25, P26.*

Comme le logiciel MCTDH était conçu dès le départ comme un programme à caractère général, le problème de la représentation des opérateurs (nous parlons surtout ici du potentiel) s'est présenté très rapidement. En conséquence, A. Jäckle et H.-D. Meyer [196, 197] ont développé l'approche *potfit* pour réécrire toute fonction multi-dimensionnelle sous une forme de somme de produits de fonctions. Dans cette approche, la fonction est développée

sur une base de potentiels naturels ce qui ressemble beaucoup au développement de la fonction d'onde dans MCTDH en termes de "fonctions à une particule" (pour être très précis, les potentiels naturels jouent le même rôle que les orbitales naturelles qui sont un cas très particulier de fonctions à une particule [77, 78]). Dans l'approche originelle de Jäckle et H.-D. Meyer, le programme ne permettait que de construire des produits de fonctions à une dimension seulement. Cela a été l'un de nos travaux les plus importants (surtout pendant la dernière période de notre postdoc à Heidelberg) de modifier ce programme et la lecture qu'en fait la partie traitant les opérateurs dans le logiciel MCTDH pour le généraliser à des potentiels naturels pouvant être multi-dimensionnels [118]. La méthode potfit est la suivante. On suppose que le potentiel  $V$  est donné sur une grille produit direct:

$$V(R_{i_1}^{(1)}, \dots, R_{i_f}^{(f)}) \equiv V_{i_1 \dots i_f} \quad (45)$$

où  $R_{i_\kappa}^{(\kappa)}$  correspond aux points de grille, du degré de liberté numéro  $\kappa$  avec  $1 \leq i_\kappa \leq N_\kappa$ . Ensuite, nous définissons des matrices de densité de potentiel  $\rho^{(\kappa)}$  comme

$$\rho_{nm}^{(\kappa)} \equiv \sum_{i_1=1}^{N_1} \cdots \sum_{i_{\kappa-1}=1}^{N_{\kappa-1}} \sum_{i_{\kappa+1}=1}^{N_{\kappa+1}} \cdots \sum_{i_f=1}^{N_f} V_{i_1 \dots i_{\kappa-1} n i_{\kappa+1} \dots i_f} V_{i_1 \dots i_{\kappa-1} m i_{\kappa+1} \dots i_f} \quad (46)$$

que l'on diagonalise. Les vecteurs propres sont appelés les potentiels naturels  $v_j^{(\kappa)}$  de composantes  $v_{ij}^{(\kappa)}$  et les valeurs propres les poids naturels  $\lambda_j^{(\kappa)}$ . Les poids naturels sont classés dans un ordre décroissant  $\lambda_j^{(\kappa)} \geq \lambda_{j+1}^{(\kappa)}$ . Nous introduisons maintenant la notation suivante:  $v_j^{(\kappa)}(R_{i_\kappa}^{(\kappa)}) \equiv v_{ij}^{(\kappa)}$ . Le potentiel est alors approché par le développement suivant:

$$\begin{aligned} V(R_{i_1}^{(1)}, \dots, R_{i_f}^{(f)}) &\approx V^{app}(R_{i_1}^{(1)}, \dots, R_{i_f}^{(f)}) \\ &= \sum_{j_1=1}^{m_1} \cdots \sum_{j_f=1}^{m_f} C_{j_1 \dots j_f} v_{j_1}^{(1)}(R_{i_1}^{(1)}) \cdots v_{j_f}^{(f)}(R_{i_f}^{(f)}). \end{aligned} \quad (47)$$

avec  $\{m_\kappa \leq N_\kappa\}$ . Dans cette équation, les coefficients du développement  $C_{j_1 \dots j_f}$  entre le potentiel et les potentiels naturels sont:

$$C_{j_1 \dots j_f} \equiv \sum_{i_1=1}^{N_1} \cdots \sum_{i_f=1}^{N_f} V_{i_1 \dots i_f} v_{j_1}^{(1)}(R_{i_1}^{(1)}) \cdots v_{j_f}^{(f)}(R_{i_f}^{(f)}). \quad (48)$$

Certains points doivent être soulignés ici:

- (1) si les nombres  $m_\kappa$  sont égaux aux  $N_\kappa$ , le développement est exact et les valeurs du potentiel aux points de grille sont identiques à celles du départ, ce qui assure une grande solidité théorique à cette approche. En général, une précision suffisante est obtenue pour des valeurs relativement petites de  $m_\kappa$ .

- (2) De plus, il existe un théorème mathématique qui prouve que dans le cas à deux dimensions, il n'est pas possible d'obtenir un développement mathématique qui converge mieux que celui en potentiels naturels.
- (3) En outre, sans augmenter le nombre de termes dans le développement, on peut réaliser une contraction sur une coordonnée appelée "k". En effet, la fonction suivante peut être définies:

$$D_{j_1 \dots j_{\kappa-1} j_{\kappa+1} \dots j_f} \left( R_{i_\kappa}^{(\kappa)} \right) = \sum_{j_\kappa=1}^{m_\kappa} C_{j_1 \dots j_f} v_{j_\kappa}^{(\kappa)} \left( R_{i_\kappa}^{(\kappa)} \right) \quad (49)$$

Ce qui nous permet de réécrire le potentiel ainsi:

$$\begin{aligned} V \left( R_{i_1}^{(1)} , \dots , R_{i_f}^{(f)} \right) & \quad (50) \\ &= \sum_{j_1=1}^{m_1} \dots \sum_{j_{\kappa-1}=1}^{m_{\kappa-1}} \sum_{j_{\kappa+1}=1}^{m_{\kappa+1}} \dots \sum_{j_f=1}^{m_f} v_{j_1}^{(1)} \left( R_{i_1}^{(1)} \right) \dots v_{j_{\kappa-1}}^{(\kappa-1)} \left( R_{i_{\kappa-1}}^{(\kappa-1)} \right) \\ & \quad \times D_{j_1 \dots j_{\kappa-1} j_{\kappa+1} \dots j_f} \left( R_{i_\kappa}^{(\kappa)} \right) v_{j_{\kappa+1}}^{(\kappa+1)} \left( R_{i_{\kappa+1}}^{(\kappa+1)} \right) \dots v_{j_f}^{(f)} \left( R_{i_f}^{(f)} \right) . \end{aligned}$$

Le nombre de terme est alors diminué par un facteur  $m_k$ .

- (4) Enfin, si la surface de potentiel n'est pas donnée analytiquement et si ses valeurs sont données sur une grille de points (par exemple sortant directement de calculs ab initio), on peut utiliser potfit pour interpoler ces points sur la grille dans laquelle est faite la dynamique. On part de l'équation (45), on développe le potentiel comme en Eq. (47) et les potentiels naturels  $v_{j_1}^{(1)} \dots v_{j_f}^{(f)}$  sont interpolés dans une deuxième étape à l'aide de splines, cubic splines, d'interpolations en série de Fourier.... Dans l'état actuel, la principale limitation est le fait que la grille de départ doit avoir une forme produit direct, c'est à dire qu'il faut explorer des parties du potentiel inutiles. Ce point pourrait être amélioré dans le futur, ce qui permettrait de "fitter" de façon systématique des résultats provenant de calculs ab initio avec potfit.

Comme nous l'avons déjà mentionné, dans la version originelle seuls des potentiels naturels à une dimension était possible. C'était suffisant pour refitter n'importe quelle surface de potentiel à trois dimensions: un développement de 200/300 termes dans l'équation (50) garantissait une excellente précision. Pour des systèmes de plus grande taille, le nombre de termes aurait été rapidement beaucoup trop grand. C'est pourquoi, il était essentiel d'améliorer la flexibilité de l'approche en permettant des fonctions à 2-4 coordonnées (au delà, on retomberait au problème initial que l'on voulait justement éviter avec potfit, à savoir des intégrales de trop grande taille à évaluer et à stocker en mémoire). C'est ce que nous

avons fait [118] (article P 23). Ce nouveau développement dans le programme potfit a ouvert un domaine d'applications beaucoup plus large. Par exemple dans notre étude des sections efficaces de la collision  $H_2+H_2$  [103] (article P 26), le fait de combiner deux degrés de liberté seulement permettait de travailler avec un fit de 3332 termes (au lieu du quinzaine de milliers de termes sans combinaison) qui garantissait une convergence excellente pour le potentiel: une augmentation du nombre de terme résultait en une variation invisible sur les transitions de probabilité avec la précision telle qu'elle apparaît dans la figure 7 de l'article [103] (article P 26).

De même, notre étude avec le groupe de Lille de la dynamique de photodissociation de HBr en présence d'atomes d'Argon [92] (article P 25) aurait été impossible sans cette combinaison des degrés de liberté. En effet, l'étude des hydracides dans des matrices de gaz rares servent de prototype pour simuler les effets de la solvataion sur la photodissociation des systèmes moléculaires. En particulier, la capacité d'un environnement inerte à empêcher une photodissociation (voire parfois à conduire à une recombinaison), appelé "effet cage", est un phénomène bien connu et important. Dans ce genre de problème, on part alors de l'état fondamental électronique qui est décrit par une première surface de potentiel et on place le système dans un état électronique excité dissociatif. Deux surfaces électroniques sont nécessaires. D'autre part, comme la liaison HBr se casse et que les atomes d'Argon sont peu liés entre eux ainsi qu'avec les atomes H et Br, la dynamique nécessite des grilles de taille très grande. Pour fitter les deux surfaces de potentiel sans avoir un nombre de termes gigantesques, il était incontournable d'utiliser le regroupement des coordonnées dans potfit tel qu'il vient d'être décrit. Nous avons ainsi pu réaliser la première étude quantique complète du système  $Ar_2HBr$ . Nous avons mis en évidence la présence d'un piègeage temporaire de l'atome H cependant insuffisant pour conduire à une recombinaison de la molécule HBr.

Dans le cas d'un système encore plus grand, comme nous ne pouvons pas "sur-combiner" les coordonnées (sinon nous retombons sur le problème de départ que nous voulions éviter, à savoir des intégrales très grandes), le nombre de terme peut redevenir trop grand. Une stratégie plus flexible doit donc être adoptée. Prenons l'exemple de notre étude à neuf dimensions du toluène [118] (article P 23). Le potentiel avait déjà une forme partiellement produit direct en fonction de nos coordonnées (équation (A.1) dans Ref. [118]). Le potentiel était en effet exprimé en fonction de dix coordonnées redondantes: les angles entre les liaisons et les longueurs des liaisons (Figure 8). Pour les simulations en dynamique, nous avons utilisé les coordonnées polysphériques ce qui permet d'enlever la redondance. Les deux jeux de coordonnées sont présentés sur la Figure 8. La comparaison des deux montre que les coordonnées associées aux élongations sont les mêmes. Comme la surface de potentiel était exprimé sous une forme produit direct en fonction des coordonnées (a), il avait une forme partiellement produit direct en fonction des coordonnées (b):

Figure 8: (a) Les dix coordonnées redondantes dans lesquelles étaient exprimé le potentiel pour le groupement  $\text{CH}_3$  dans le toluène. (b) Les neuf coordonnées polysphériques utilisées pour la dynamique.

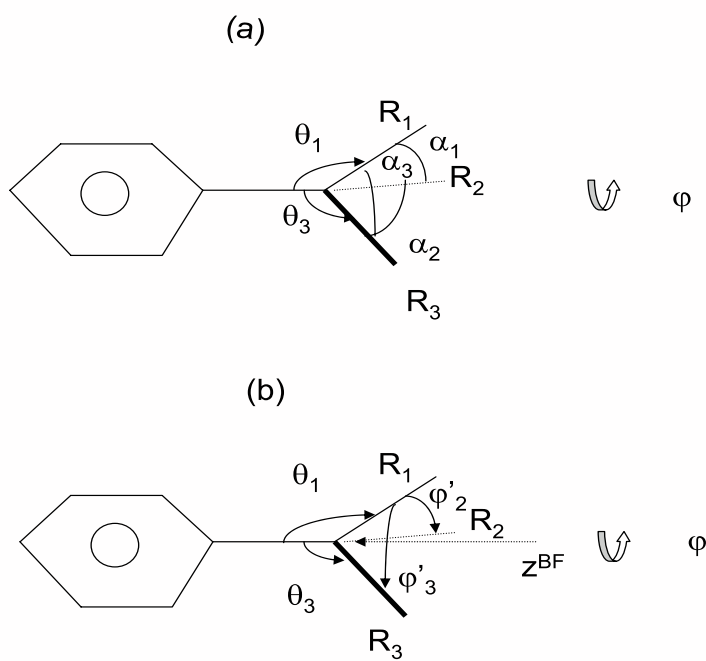


Figure 1



$$\begin{aligned}
\hat{V} &= \sum_{i=1}^3 D_i [1.0 - \exp(-a_i R_i)]^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^3 f_{R_i R_j}(\phi) R_i R_j \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^6 (f_{\alpha_i \alpha_j}(\phi) \alpha_i \alpha_j + f_{\alpha_i \alpha_i \alpha_i}(\phi) \alpha_i^3 + f_{\alpha_i \alpha_i \alpha_i \alpha_i}(\phi) \alpha_i^4) \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 \sum_{i,j=1}^6 f_{\alpha_i \alpha_j R_k}(\phi) R_k \alpha_i \alpha_j + \frac{1}{4} \sum_{k=1}^3 \sum_{i,j=1}^6 f_{\alpha_i \alpha_j R_k R_k}(\phi) R_k^2 \alpha_i \alpha_j \\
&+ \frac{1}{12} \sum_{k=1}^3 \sum_{i,j=1}^6 f_{\alpha_i \alpha_j R_k R_k R_k}(\phi) R_k^3 \alpha_i \alpha_j
\end{aligned}$$

Au lieu d'avoir à refitter un potentiel global à 9 dimensions, il était donc possible d'exprimer l'opérateur en fonction des coordonnées de la dynamique:  $R_i, i = 1, 2, 3; \alpha_i, i = 4, 5, 6$  multipliées par quatre fonctions à six dimensions à refitter avec potfit:  $[\sum_{i,j=1}^6 (f_{\alpha_i \alpha_j}(\phi) \alpha_i \alpha_j + f_{\alpha_i \alpha_i \alpha_i}(\phi) \alpha_i^3 + f_{\alpha_i \alpha_i \alpha_i \alpha_i}(\phi) \alpha_i^4)]$ ,  $[\sum_{i,j=1}^6 f_{\alpha_i \alpha_j R_k}(\phi) \alpha_i \alpha_j]$ ,  $[\sum_{i,j=1}^6 f_{\alpha_i \alpha_j R_k R_k}(\phi) \alpha_i \alpha_j]$  et  $[\sum_{k=1}^3 \sum_{i,j=1}^6 f_{\alpha_i \alpha_j R_k R_k R_k}(\phi) \alpha_i \alpha_j]$ .

Une telle stratégie semble très importante pour le futur. En effet, pour des systèmes de grande taille, il semble illusoire de refitter des surfaces globales de très grande taille (ne serait-ce que parce que il devient rapidement impossible de calculer ces surfaces si le système est trop grand). En revanche, on peut facilement imaginer que de nombreux opérateurs aient une forme au moins partiellement produit direct. Cela est facilement imaginable lorsque l'on a affaire à des "Hamiltoniens modèles". Potfit peut alors servir à refitter des "morceaux" de ces opérateurs, comme dans le cas du toluène. Une telle démarche ouvre de grandes potentialités même pour de très grands systèmes. En particulier, il est aussi possible d'envisager d'exprimer, de façon systématique, les opérateurs potentiel sous une forme de somme de produits à un, deux, trois, ..., jusqu'à, disons, 5 ou 6 corps maximum [35, 36] et d'utiliser potfit pour les différents termes du potentiel.

*Conclusion partielle:*

*MCTDH comme toute approche générale qui cherche à traiter des systèmes de grande taille doit disposer d'opérateurs où toutes les coordonnées ne sont pas couplées en même temps. Certaines approches, comme la méthode potfit sur laquelle nous avons travaillé, permettent de réécrire les opérateurs sous une forme produit direct de façon relativement systématique.*

## 4 Redistribution Intramoléculaire de l'énergie vibrationnelle (IVR).

*Élargissement du domaine d'applications de MCTDH: étude de l'IVR et de l'excitation vibrationnelle en présence de champs extérieurs.*

*Collaboration: H.-D. Meyer, Heidelberg; C. Iung, Montpellier.*

*Articles P20-23, P29, P30, P33.*

### 4.1 Thématique:

L'un des rêves des chimistes est d'utiliser des pulses lasers pour contrôler les réactions chimiques de très grande sélectivité. En effet, pour ces processus, il est possible d'exploiter cette sélectivité pour les orienter dans le sens désiré par excitation laser de certains modes de vibration. Ces réactions sont très peu comprises et très difficiles à décrire conceptuellement bien qu'elles interviennent dans de nombreux processus moléculaires complexes de la plus haute importance. Il est, en effet, possible de penser que ce sont ces chemins sélectifs qui ont été choisis par la nature dans les molécules biologiques de très grande taille pour des raisons d'efficacité. C'est le cas de l'absorption de photons par des molécules biologiques, typiquement l'isomérisation du rétinol dans la vision [198–201] ou le transfert d'un électron dans l'absorption de la lumière visible par la chlorophylle dans la photosynthèse [202]. Du point de vue expérimental, le développement de la femto-chimie a ouvert des perspectives et des espoirs considérables dans ce domaine en permettant aux scientifiques de suivre en temps réel et à un niveau atomique les processus chimiques [3–5]. Il est aussi désormais possible expérimentalement de créer des pulses de forme optimale pour préparer des cibles bien précises. Cependant, il s'est rapidement révélé qu'il était indispensable de développer tout d'abord des outils théoriques pour comprendre de façon systématique la redistribution de l'énergie intramoléculaire vibrationnelle (IVR) à l'intérieur des systèmes moléculaires [203]. En effet, seule une compréhension approfondie de l'IVR permet de dire de quelle façon il faut exciter la molécule pour contrôler les réactions chimiques. Or, la spécificité et l'efficacité des chemins de cette redistribution de l'énergie sont extrêmement diverses et dépendent de la structure moléculaire de chaque système.

Nous avons déjà mentionné plus haut, que durant les années 90, R. Wyatt, C. Iung et collaborateurs avaient réalisé des travaux de très grande importance dans ce domaine en montrant qu'il était possible d'étudier l'IVR par une approche purement quantique dans des systèmes de relativement grande taille ( $\text{HCF}_3$  et Benzène, 9 et 30 degrés de liberté, respectivement). Depuis plusieurs années nous avons repris cette thématique à Montpellier mais en utilisant pour la première fois le logiciel MCTDH. Dans ce genre d'étude, on excite un mode de vibration de façon relativement artificielle (nous verrons par la suite de quelle façon nous serons en mesure de nous placer dans de vraies conditions expérimentales dans

nos prochaines études). On cherche alors à répondre aux questions suivantes: où va l'énergie et à quelle vitesse? Dans quelle mesure ce flux d'énergie est spécifique et quel est son mécanisme? Il est intuitif de penser, dans un premier temps, que l'énergie va être redistribuée de façon statistique dans tous les modes de vibration et que la durée du processus va être gouvernée par la règle d'or de Fermi directement reliée à la densité d'état. En fait, il est désormais établi que les processus IVR peuvent se révéler très sélectifs [8,9] et ce sont précisément ces processus sélectifs qui nous intéressent car ce sont eux qui peuvent ouvrir la voie à un contrôle à l'aide de champs lasers.

Nous présentons maintenant les principaux résultats obtenus dans ce domaine.

## 4.2 Applications:

### 4.2.1 Etude de l'excitation de la liaison CH dans $\text{HCF}_3$ (9 dimensions):

*Collaboration: C. Iung, Montpellier; H.-D. Meyer, Heidelberg.  
Article P 22.*

Les modes de vibration d'étirement d'une liaison (XH) faisant intervenir un hydrogène sont très courantes dans les molécules. De nombreuses études expérimentales ont montré que la redistribution de l'énergie placée dans cette liaison n'était pas du tout statistique: voir par exemple  $\text{HCF}_3$  [204–207],  $\text{HNCO}$  [208],  $\text{HOCl}$  [209],  $\text{CH}_3\text{OH}$  [210],  $\text{H}_2\text{O}_2$  [211], benzène [212–214] et dans des systèmes faisant intervenir un groupement CCH [215,216]. Dans ces systèmes, le mode local d'étirement de la liaison XH est très proche d'un mode normal. Il est donc légitime de discuter de la physique du problème en termes de quanta dans cette liaison. Un système particulièrement étudié est le chromophore CH qui est constitué par le mode d'étirement et de pliage de la liaison. En effet, ce chromophore apparaît dans des environnements très variés et a des signaux d'absorptions très prononcés. Nous nous sommes concentrés sur les niveaux de vibrations associé à ce chromophore dans le Fluoroforme  $\text{HCF}_3$  (article P 22) qui présente une forte résonance de Fermi entre l'étirement de la liaison CH et le mode de pliage FCH ( $\nu_{\text{CHstretch}} \simeq 2\nu_{\text{FCHbend}}$ ). Lorsque l'on place de l'énergie dans le mode d'étirement de la liaison CH, on observe un échange réversible très rapide (de l'ordre de grandeur de la centaine de femtosecondes) entre ce mode et celui de pliage. Comme nous l'avons déjà mentionné, l'ensemble des deux modes de vibration constitue le chromophore CH à trois dimensions.

La molécule  $\text{HCF}_3$  est particulièrement intéressante car il existe des données expérimentales précises la concernant. En spectroscopie infra-rouge, des structures de bandes très particulières sont observées attestant de la présence de ce chromophore [9, 217–220]. Pour 1 quantum de vibration, les modes du chromophore sont fortement couplés aux autres modes de vibration. La dynamique se traduit par des échanges réversibles non seulement entre les

Table 2: Énergies (en  $cm^{-1}$ ) des états propres dont les projections sur  $|1\nu_{CH} >^o$  (ou  $|2\nu_{CH} >^o$ ) sont plus grandes que 0.05.

| Line                      | WASO [71] | MCTDH [119] | Exp  |
|---------------------------|-----------|-------------|------|
| $1\nu_{CH}$               | 3050      | 3050        | 3035 |
| $2\nu_{Bend}$             | 2750      | 2750        | 2710 |
| Lignes satellites         | 3046      | 3046        | 3031 |
| -                         | 3069      | 3068        | 3040 |
| $2\nu_{CH}$               | 5986      | 5989        | 5959 |
| $1\nu_{CH} + 2\nu_{Bend}$ | 5760      | 5759        | 5710 |
| $4\nu_{Bend}$             | 5438      | 5436        | 5337 |

deux modes de vibration de la liaison mais aussi avec les autres modes sur des périodes très différentes. Le spectre révèle la présence de deux états satellites autour de  $1\nu_{CH}$  traduisant ces couplages avec les autres modes de vibration. A partir de 2 quanta, les autres modes de vibration de la molécule jouent un rôle secondaire et constituent un "bain": l'énergie y est redistribuée de façon irréversible et à une vitesse beaucoup plus lente que l'échange avec le mode de pliage (plusieurs picosecondes). Deux exemples de structure de bandes sont présentés dans le Tableau 2. Les résultats [119] obtenus avec des calculs MCTDH couplés avec une méthode de filtre incluant les 9 degrés de liberté du système sont comparés à ceux obtenus par la construction d'un espace actif par le formalisme de Bloch (méthode WASO de R. Wyatt, C. Iung et collaborateurs [71]) et en partant exactement du même Hamiltonien et du même jeu de coordonnées (des coordonnées normales rectilignes).

Ces résultats révèlent un très bon accord, prouvant de nouveau que MCTDH peut donner des résultats très précis même si ce n'est pas son objectif premier. Par ailleurs, nous avons étudié la dynamique de l'IVR après excitation du mode CH en allant plus haut en énergie que ce qui avait été fait auparavant par R. Wyatt, C. Iung et collaborateurs [71]. Il faut noter cependant que, bas en énergie, MCTDH était sensiblement plus lent que la méthode WASO pour obtenir au final la même précision. Ceci était particulièrement vrai pour un quantum dans le CH. En effet, comme nous l'avons déjà mentionnée, pour un quantum dans le CH, en plus de la résonance de Fermi, il existe même des retours réversibles de l'énergie des modes du bain vers le CH (ce qui veut dire que ces modes ne constituent pas justement à proprement parler un bain dans ce domaine en énergie) à des fréquences différentes de celles des échanges entre les deux modes du chromophore. Il y a donc des échanges réversibles de l'énergie sur deux échelles de temps complètement différentes. Il s'agit d'une situation typiquement très difficile pour MCTDH: un fort couplage entre les différents modes et donc un nombre important de configurations si l'on veut maintenir une grande précision sur de longues propagations (par exemple plus de 10 ps). D'un autre côté, dans le cas de  $HCF_3$ , bas en énergie et avec une description en terme de coordonnées normales, il est aisé de définir un très bon Hamiltonien d'ordre zéro, c'est à dire de référence, ce qui rend l'approche WASO très efficace. Dans tous les cas, ces calculs montrent la très bonne fiabilité de MCTDH pour un problème difficile et constituent un test obligatoire pour préparer d'autres calculs de ce type.

Au final, pour deux quanta (Figure 1 dans Ref. [119]), on observe bien un échange très rapide entre les deux modes du chromophore indiquant une très forte résonance de Fermi. Le transfert irréversible de l'énergie vers les modes de bain se fait extrêmement lentement et l'équirépartition de l'énergie entre tous les modes ne peut pas apparaître avant au moins 100 picosecondes. Lorsque l'on monte en énergie (3 ou 4 quanta voir Figures 2 et 3 dans Ref. [119]), l'échange très rapide entre les deux modes est toujours visible mais se destruiture de plus en plus vite en raison de la montée très importante de la densité d'états. Néanmoins, même pour 4 quanta, on n'observe pas de répartition statistique de l'énergie même après plusieurs picosecondes. Une grande partie de l'énergie demeure dans le chromophore (surtout dans le mode de pliage) indiquant qu'il joue bien le rôle d'un réservoir d'énergie.

Il faut ajouter que nous avons débuté une étude similaire de  $\text{HCF}_3$  en coordonnées polysphériques ce qui pourrait nous permettre d'aller plus haut en énergie et de tirer profit du fait que la surface de potentiel est plus précise exprimée en coordonnées curvilignes qu'en coordonnées normales rectilignes lorsque on monte en énergie.

#### 4.2.2 Groupement $\text{CH}_3$ dans le toluène (9 dimensions):

*Collaboration: H.-D. Meyer, Heidelberg.*  
*Articles P23.*

Le chromophore méthyle est aussi de toute première importance en raison de sa présence dans de très nombreuses molécules organiques. La situation par rapport au chromophore CH seul est compliquée par la présence de la rotation du groupement méthyle. De nombreuses expériences [221–228] ont mis en évidence la complexité des structures de bandes associées aux modes d'étirements des liaisons CH. Pour dire les choses clairement, la compréhension précise des rôles joués par, d'une côté, la résonance de Fermi entre l'étirement des liaisons CH et les pliages HCH et, d'un autre côté, par le couplage entre l'étirement et la rotation du groupement méthyle est un problème qui n'a pas encore été résolu. Il sera possible de répondre à cette question uniquement lorsqu'une surface de potentiel précise (au moins à neuf dimensions) tenant compte de tous les couplages principaux existera. Ce qui n'est pas le cas à l'heure actuelle. En revanche, il semble établi que les modes qui nous intéressent le plus (étirements des liaisons CH, pliages des liaisons HCH et rotation du groupement méthyle) sont très bien découplés du groupement phényle  $\text{C}_6\text{H}_5$ , ce qui justifie un traitement où ce groupement est considéré comme rigide. Comme ce groupement est clairement plus lourd que le groupement méthyle, il est facile de montrer que les corrections dans l'énergie cinétique dont nous avons parlé dans la section 3.1.2 sont, dans ce cas, très petites numériquement. Nous sommes donc partis d'un modèle à neuf dimensions sans correction dans l'énergie cinétique (voir Figure 1 dans Ref. [118] (article P 23) pour les coordonnées).

Néanmoins, l'étude de ce système était importante pour nous car elle nous permettait de

résoudre plusieurs difficultés techniques pour traiter ce genre de systèmes avec MCTDH [118]. Tout d’abord, contrairement à  $\text{HCF}_3$  où nous avons travaillé en coordonnées normales rectilignes, nous avons travaillé ici en coordonnées curvilignes: 9 coordonnées polysphériques de valence. Il fallait donc, entre autres, implémenter l’opérateur énergie cinétique pour une penta-atomique en coordonnées non-orthogonale directement obtenu de l’expression générale Eq. (24) établie par nous. Contrairement au potentiel pour  $\text{HCF}_3$ , celui dont nous disposons pour le toluène n’avait pas la forme produit direct en fonction des coordonnées polysphériques. Il a donc fallu pour la première fois utiliser potfit pour une surface de potentiel à neuf dimensions (voir Section 3.2.2). Enfin, cela a été l’occasion de développer et de tester une version améliorée de la relaxation de paquets d’onde vers des états propres excités (c’est à dire de propagations en temps imaginaire, voir Section 2.3.3).

En raison du caractère rudimentaire du potentiel qui ne décrit pas de façon réaliste le couplage avec le mode de rotation, nous n’avons pas pu encore répondre à la problématique posée plus haut. Nous avons, en revanche, bien mis en valeur la résonance de Fermi entre l’étirement et les pliages HCH (Figures 2,3,4 et 5 dans Ref. [118]) et le rôle beaucoup plus spectateur des modes de pliages des liaisons CCH (ce qui nous ramène à une situation assez similaire à celle de  $\text{HCF}_3$ ) ainsi que le passage du mode normal au mode local. Nous avons aussi observé que les relaxations vers des états propres, symétrie par symétrie, sont très sensibles à la moindre petite erreur de symétrie dans l’Hamiltonien (cette propriété est similaire à ce qu’on observe avec l’algorithme de Lanczos). Ce point est important, car la moindre petite erreur dans l’énergie cinétique fait complètement diverger les relaxations, ce qui fournit un test très important pour être sûr que l’implémentation de l’opérateur est correcte.

#### 4.2.3 Etats métastable dans HFCO et DFCO (6 dimensions):

*Collaboration: C. Jung, Montpellier; H.-D. Meyer, Heidelberg. Encadrement de l’étudiant en DEA et thèse G. Pasin.  
Articles P29, P33.*

Comme nous l’avons déjà indiqué, l’objectif premier des études d’IVR est de comprendre la sélectivité dans des processus réactifs. Sur ce point, la molécule HFCO est intéressante car son seuil de dissociation vers  $\text{HF}+\text{CO}$  est bas (vers  $14000\text{ cm}^{-1}$ ) par rapport au formaldéhyde (vers  $28000\text{ cm}^{-1}$ ). En outre, le mode de pliage de la liaison CH hors du plan ( $\nu_6$ ) est très faiblement couplé à la coordonnée de réaction qui demeure toujours dans la géométrie plane. HFCO a donné lieu à des études expérimentales très poussées par Moore et collaborateurs [229–232]. Ce groupe a observé l’existence d’états métastables dans le domaine  $13000\text{--}23000\text{ cm}^{-1}$  correspondants à des mouvements de grande amplitude du pliage de la liaison CH hors du plan. Ces états ont des temps de durée de vie très longs. La dissociation se produit extrêmement lentement alors que nous nous trouvons au dessus de la barrière. Nous sommes dans un cas qui nous intéresse beaucoup dans cette thématique de

l'IVR. En effet, contre toute intuition physique, le comportement n'est pas du tout chaotique au dessus du seuil de dissociation et le couplage du mode  $\nu_6$  avec les autres modes ne semble pas augmenter avec l'énergie.

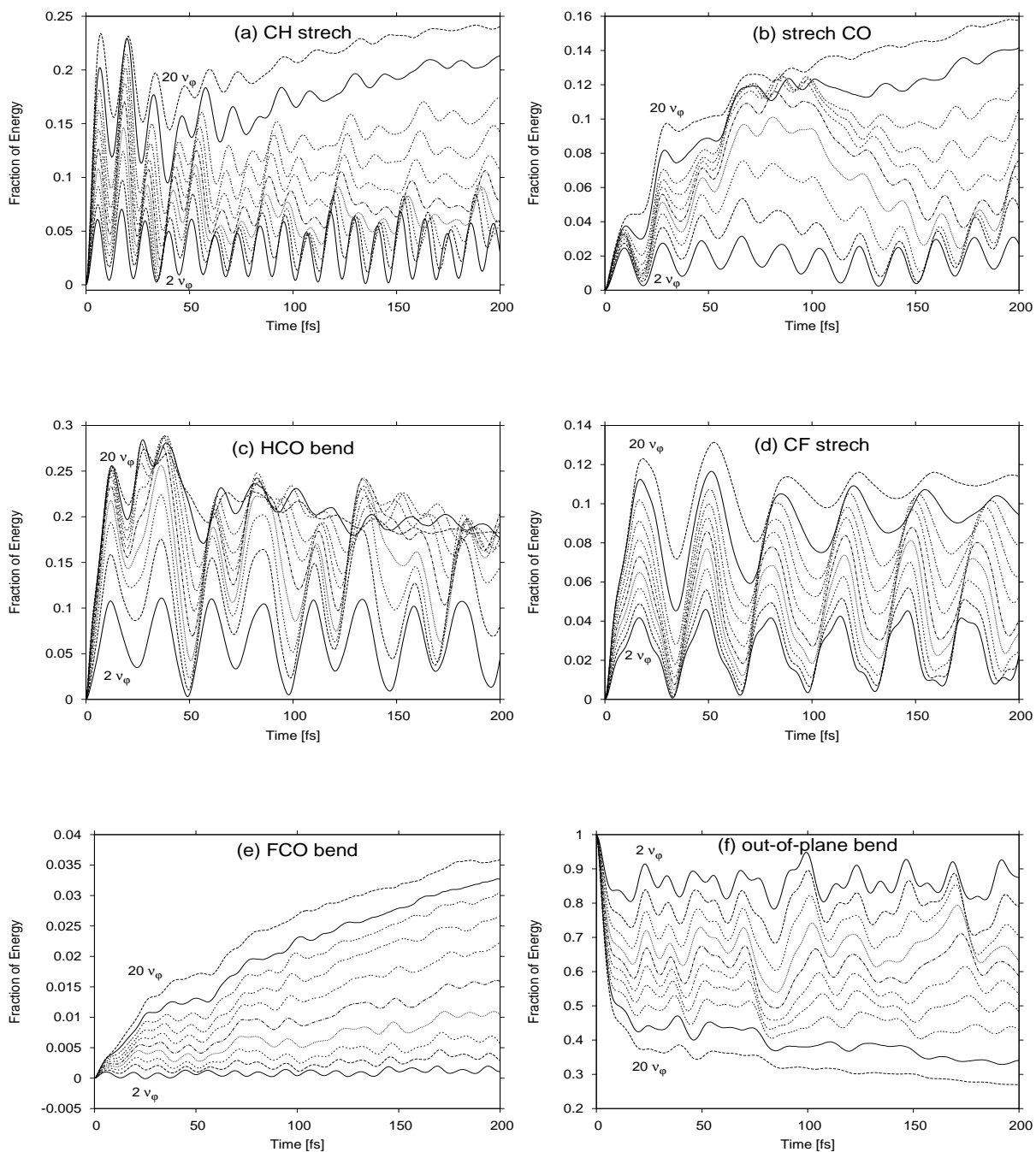
Pour HFCO, nous avons adopté une description en termes de coordonnées de valence polysphériques (Figure 3). L'énergie cinétique est donnée par l'équation (27). De plus, il a fallu utiliser potfit pour exprimer sous une forme partiellement produit direct la surface de potentiel global provenant de la littérature [233–235]. Ce travail a été essentiellement réalisé par G. Pasin durant son stage de Master deuxième année et durant le début de sa thèse à Montpellier [147] (article P 29). Nous avons analysé les flux d'énergie en définissant des coordonnées normales curvilignes (comme dans l'approche "Jacobi-Wilson" que nous avons développée avec C. Leforestier [54], article P 11), c'est à dire définies à partir des coordonnées polysphériques et plus à partir des coordonnées cartésiennes. Bien que la dynamique ait été réalisée dans les coordonnées polysphériques, le calcul des coordonnées normales curvilignes permet de définir des Hamiltoniens harmoniques et de discuter des transferts d'énergie à l'aide de ces opérateurs d'ordre zéro.

Le comportement physique observé pour HFCO est très différent de celui de  $\text{HCF}_3$ : aucune forte résonance de Fermi n'est observée (voir Figure 3 dans Ref. [147]). Comme le mode de pliage hors du plan est de symétrie différente des autres modes de vibration et qu'aucune résonance forte n'apparaît, il est extrêmement peu couplé avec les modes dans le plan en particulier ceux conduisant à la dissociation. Un point très digne d'intérêt est le fait que la première étape de la dynamique d'excitation de ce mode de vibration est très peu affectée par l'augmentation de la densité d'états (Figure 9). Là encore, la situation est différente de celle observée pour  $\text{HCF}_3$ . Pour HFCO, les positions des minima et des maxima (Figure 9) sont quasiment identiques au début de la propagation même pour 20 quanta d'excitation ce qui correspond à une énergie très supérieure au seuil de dissociation de la molécule. Ce résultat est parfaitement cohérent avec les prédictions des expérimentateurs [229–232] ainsi que l'analyse détaillée des états propres hautement excités réalisés par C. Lung et collaborateurs à l'aide d'une approche indépendante du temps [236].

Très haut en énergie et pour de longues propagations, on observe que la distribution n'est toujours pas statistique et que CH joue le rôle d'un réservoir de l'énergie (Figure 3 dans Ref. [147]). La dissociation est très faible (inférieure à 5 % après 600 fs pour 20 quanta dans le mode  $\nu_6$ ) en parfaite concordance avec les prédictions expérimentales. En fait, la dissociation est si faible qu'il est possible de penser que l'excitation sélective de  $\nu_6$  conduit à l'isomérisation  $\text{HFCO} \rightarrow t\text{-FCOH}$  bien que la barrière de réaction soit supérieure à celle de la dissociation. Mais il n'était pas possible de quantifier la compétition entre les deux réactions avec la surface de potentiel que nous avons utilisée.

Nous avons aussi réalisé une étude de DFCO (article P 33). Les expérimentateurs prétendent que la stabilité observée pour HFCO est partiellement détruite dans le cas de DFCO

Figure 9: Évolution de la partie de l'énergie dans chaque mode de vibration harmonique après excitation du mode de pliage hors du plan de la liaison CH de  $2\nu_6$  à  $20\nu_6$ . L'espace entre les lignes correspond à deux quanta d'excitation. Les figures correspondent au mode d'étirement de la liaison CH (a), de la liaison CO (b), du mode de pliage HCO (c), du mode d'étirement de la liaison CF (d), du mode de pliage de FCO (e), et le mode de pliage hors du plan (f).





à cause de la présence de résonances de Fermi plus efficaces dans ce dernier cas. Les calculs réalisés par G. Pasin vont tout à fait dans ce sens et permettent de mieux comprendre le rôle joué par le mode CO dans ce processus. Il existe bien un échange réversible entre le mode de pliage hors du plan et le mode d'étirement de la liaison CO qui est sensiblement plus important que dans le cas de HFCO. Mais comme ce mode d'étirement est très peu couplé avec les autres modes en particulier ceux conduisant à la dissociation la structure globale des échanges est ne disparaît pas complètement. En particulier la dissociation n'est pas plus importante. Tout ceci explique que les expérimentateurs observent bien des pics bien résolus au dessus de la barrière de dissociation. Mais ces pics sont bien plus nombreux et difficilement assignables que dans HFCO en raison de la résonance de Fermi dont nous avons parlé. Le très bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques des énergies propres correspondants aux polyades associées aux modes de pliage hors du plan et au mode d'étirement de la liaison CO montre la très grande qualité de la surface de potentiel utilisée. Un point que nous pourrions approfondir rapidement est le rôle de la rotation dans la déstabilisation des états métastables observés pour HFCO.

#### 4.2.4 Sélectivité de l'isomérisation Cis-Trans dans HONO (6 dimensions):

*H.-D. Meyer, Heidelberg; P. Rosmus, Marne-la-vallée.*

*Encadrement de l'étudiant en thèse et postoc F. Richter. Articles P20, P21.*

Dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de chimie théorique de Marne-la-Vallée, nous avons débuté une collaboration concernant l'étude de la molécule HONO. L'étudiant de thèse F. Richter de P. Rosmus de Marne-la-Vallée, avec qui j'ai directement travaillé, a calculé une nouvelle surface de potentiel à six dimensions décrivant l'isomérisation Cis/Trans. Nous avons travaillé ensemble pour étudier la dynamique avec MCTDH. HONO est le prototype parfait pour étudier les phénomènes de sélectivité de transferts vibrationnels conduisant à une réaction. En effet, le système n'est pas de taille trop grande et la barrière d'isomérisation est assez basse. Le système est caractérisé par deux isomères Cis et Trans, la géométrie Cis étant très légèrement au dessus de la géométrie Trans ( $93 \text{ cm}^{-1}$  selon nos calculs). La barrière d'isomérisation est située environ  $4000 \text{ cm}^{-1}$  au dessus de chaque fondamental. Malgré cette très faible différence en énergie entre les deux conformères, leur comportement est très différents comme nous allons le voir. Par exemple, des travaux expérimentaux [237–239] ainsi que des calculs théoriques (trajectoires classiques ou quasi-classiques [240–245]) semblent indiquer que l'isomérisation *Cis*  $\rightarrow$  *Trans* est beaucoup plus rapide que dans l'autre sens. Nous avons réalisé des calculs de dynamique avec MCTDH, en partant d'une description en termes de coordonnées polysphériques de valence (l'opérateur est obtenu comme d'habitude à partir de l'expression générale Eq.(24)). Il faut noter que le potentiel avait été exprimé directement sous la forme produit direct (voir Section 3.2) en fonction de nos coordonnées puisque le travail du fit de la surface s'est fait en collaboration avec nous. Dans le Tableau 2, nous présentons les valeurs des premiers états vibrationnels obtenus à l'aide de MCTDH couplé au filtre de Neuhauser.

Tableau 2: Comparaison des transitions fondamentales de l'énergie de point zéro (ZPE) pour les géométries *cis* et *trans* pour HONO en  $\text{cm}^{-1}$

| Mode              | trans             |                    |                    | cis               |                    |                    |
|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
|                   | obs. <sup>a</sup> | calc. <sup>b</sup> | calc. <sup>c</sup> | obs. <sup>d</sup> | calc. <sup>b</sup> | calc. <sup>c</sup> |
| $\nu_1$ (OH)      | 3590.7            | 3586.5             | 3590.2             | 3426.2            | 3438.5             | 3435.8             |
| $\nu_2$ (N=O)     | 1699.8            | 1698.2             | 1698.3             | 1640.5            | 1639.7             | 1636.8             |
| $\nu_3$ (HON)     | 1263.1            | 1268.5             | 1267.4             | 1302.0            | 1312.7             | 1311.9             |
| $\nu_4$ (ON)      | 790.1             | 795.7              | 796.5              | 851.9             | 849.8              | 850.1              |
| $\nu_5$ (ONO)     | 595.0             | 600.5              | 600.9              | 609.0             | 616.3              | 616.6              |
| $\nu_6$ (Torsion) | 543.0             | 538.2              | 537.8              | 638.5             | 632.3              | 631.8              |
| ZPE               | -                 | 4365.3             | 4367.6             | -                 | 4369.4             | 4368.5             |
| $E_{min}$         | -                 | 0.00               | 0.00               | -                 | 93.02              | 93.09              |

<sup>a</sup>Valeurs expérimentales prises dans Ref. [246]

<sup>b</sup>Calcul variationnel (Ref. [116])

<sup>c</sup>Calcul MCTDH avec filtre [116]

<sup>d</sup>Valeurs expérimentales prises dans Ref [247]

Ces résultats montrent la qualité de la surface de potentiel. En Figure 10, nous présentons la redistribution de l'énergie vibrationnelle à partir de l'excitation d'un quantum dans le mode local d'étirement de la liaison OH. En ce qui concerne la géométrie Trans (à gauche sur la Figure 10), on observe que le niveau à  $3590.2 \text{ cm}^{-1}$  est proche d'un pur mode local de vibration OH. En conséquence, l'énergie varie peu après excitation de cette liaison (Figure 10 (c)). On voit à droite que la situation est très différente pour la même excitation mais pour la géométrie Cis: on observe une résonance avec le mode de pliage HON qui n'existait pas dans l'autre géométrie. Dans les deux cas, l'isomérisation est très faible (Figure 10 (e)) mais on voit déjà qu'elle se produit beaucoup plus (proportionnellement) dans le sens *Cis*  $\rightarrow$  *Trans*. Ce premier exemple illustre déjà clairement les grandes différences qualitatives entre les deux conformères.

En figure 11, nous avons présenté la dynamique après l'excitation par trois quanta du mode de pliage HON. Dans la géométrie Trans (Figure 11 (c)), on observe des échanges réversibles de l'énergie dus à des résonances de Fermi surtout entre le mode de pliage HON et les modes OH et ON. Dans la géométrie Cis (Figure 11 (d)), la situation est encore qualitativement très différente puisque l'on observe une redistribution irréversible de l'énergie vers de nombreux modes. Encore plus intéressant est la Figure (Figure 11 (e)) qui montre que la réaction *Cis*  $\rightarrow$  *Trans* est beaucoup plus rapide que dans l'autre sens. Nous avons ajouté des potentiels complexes absorbants (CAP) dans le puits correspondant à la fin de l'isomérisation et on observe que le taux d'isomérisation change peu, ce qui veut dire que

Figure 10: Un quantum dans le mode d'étirement de la liaison OH: à gauche pour la géométrie Trans, à droite pour la géométrie Cis.

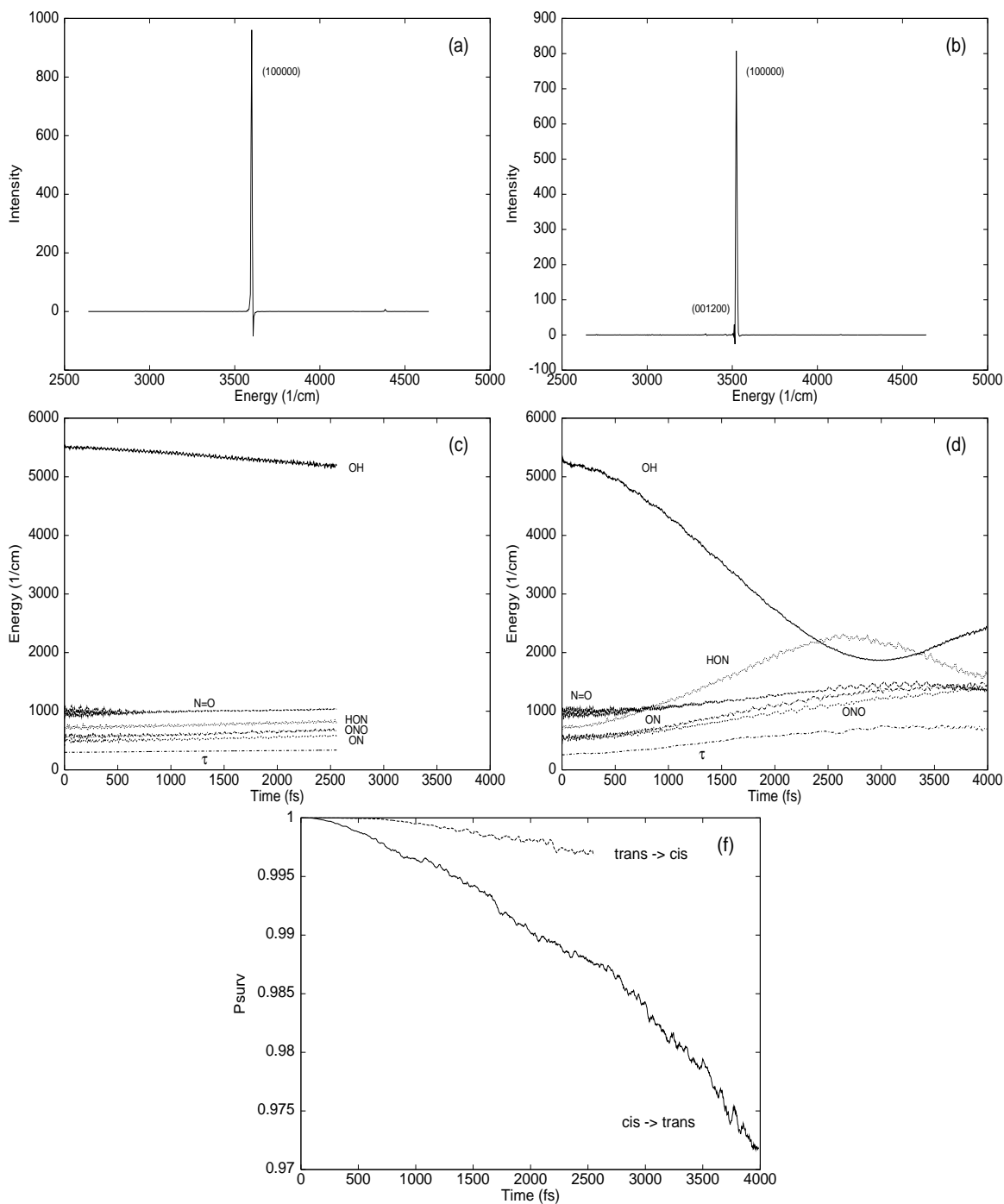
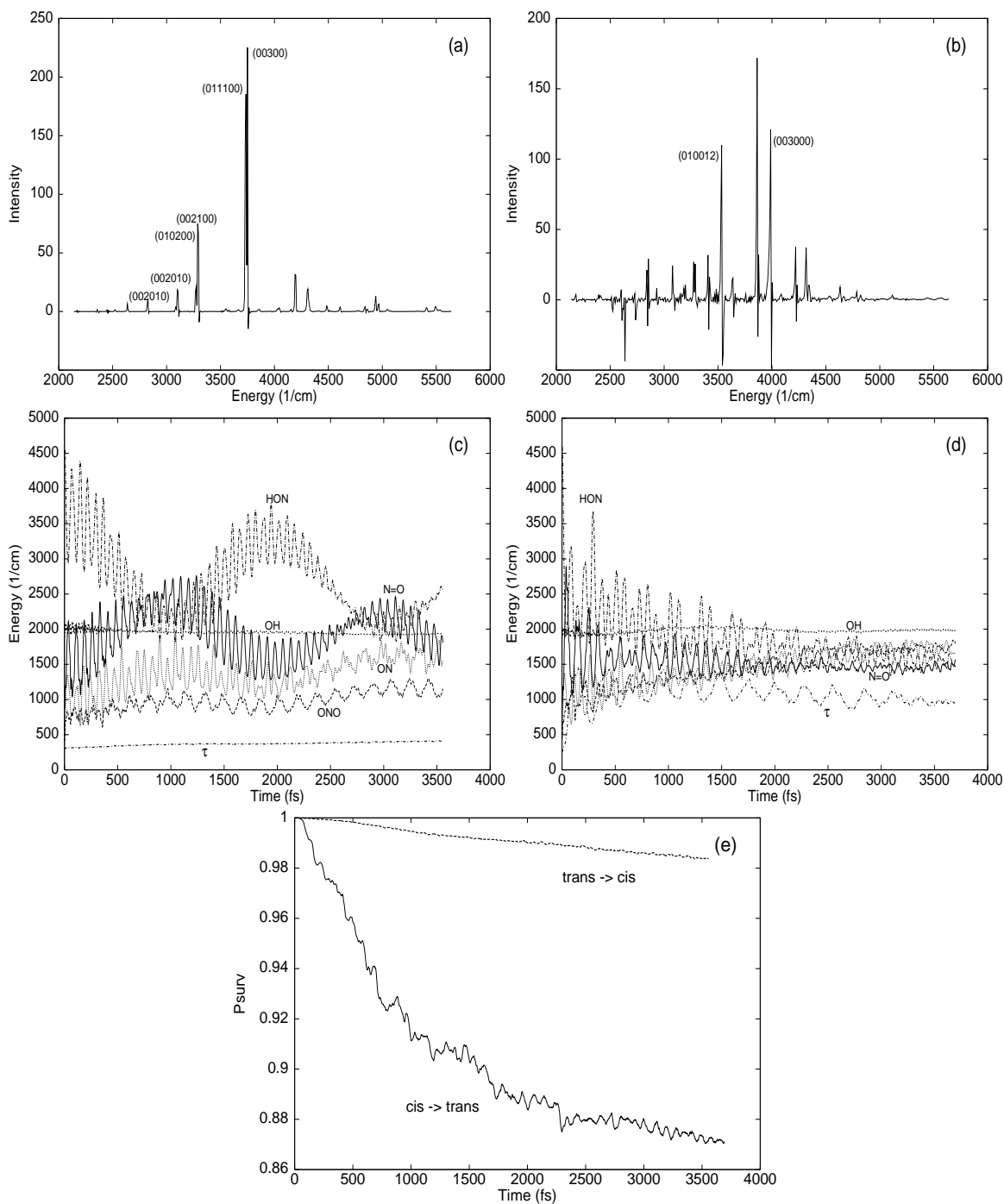


Figure 11: 3 quanta dans le mode de pliage HON: à gauche pour la géométrie Trans, à droite pour la géométrie Cis.



lorsque l'isomérisation a lieu, la molécule retourne très peu dans sa géométrie de départ.

Les résultats présentés ici montrent donc deux choses:

- premièrement, la grande différence de comportement obtenue après excitations des différents modes de vibration dans le système HONO (entre OH et HON, ici).
- Deuxièmement, la très grande différence de comportement physique entre les deux isomères et ce, malgré la faible différence d'énergie entre les deux géométries à l'équilibre. L'isomérisation *Cis*  $\rightarrow$  *Trans* est bien plus rapide que dans l'autre sens comme le prédisait les expérimentateurs.

#### 4.2.5 Ajout du moment dipolaire et du champ laser:

*H.-D. Meyer, Heidelberg; F. Le Quéré, C. Léonard, Marne-la-vallée (dans le cadre d'un projet blanc de l'ANR).*

*Encadrement de l'étudiant en thèse et postoc F. Richter. Articles P 30 et P 35.*

Les travaux présentés ci-dessus sont encourageants, dans la mesure où ils nous montrent qu'il est possible d'avoir une approche relativement systématique pour étudier l'IVR. Cependant, la grande critique que l'on peut faire pour ce genre d'étude est le côté trop artificiel du choix de l'état initial. C'est pourquoi, pour passer à l'étape supérieure, nous nous focalisons maintenant sur l'ajout explicite de champs lasers dépendants du temps dans nos simulations pour nous rapprocher des conditions expérimentales. Il s'agit, maintenant, de décrire l'ensemble du processus: en partant de l'état fondamental, le champ laser excite de façon spécifique le système. De telles simulations ont pour but d'indiquer aux expérimentateurs quels champs lasers ils doivent utiliser pour réaliser un contrôle des réactions chimiques. Il faut toutefois indiquer que,

- d'une part, la première l'étape (l'étude de l'IVR) même si elle conserve toujours un certain aspect purement qualitatif en raison du côté artificiel de l'état de départ n'en reste pas moins indispensable pour comprendre la physique et les spécificités du système et pour avoir une idée de comment choisir la cible du champ laser.
- D'autre part, cette nouvelle étape incluant le champ laser suppose d'avoir à disposition un moment dipolaire global de grande qualité. C'est pourquoi, nous avons repris l'étude de HONO récemment dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de chimie théorique de Marne-la-Vallée. Cette collaboration est maintenant structurée par un projet blanc de l'ANR.

Un étudiant en postdoc sous notre direction, F. Richter, a repris ce travail ainsi que l'étudiant en thèse G. Pasin. Plusieurs points sont à envisager:

- une compréhension plus approfondie des différences entre les deux isomères: quels couplages nouveaux expliquent que, dans la géométrie *Cis*, l'isomérisation est accélérée?

- Le calcul du moment dipolaire à six dimensions qui a débuté en collaboration avec C. Léonard de Marne-la-Vallée. Ce moment dipolaire devra être testé par comparaison avec les intensités de transition expérimentales qui sont disponibles.
- La simulation de la dynamique en présence d'un champ laser pour guider l'isomérisation *Cis*  $\rightarrow$  *Trans* par exemple. Un travail important consistera alors à choisir et optimiser un pulse laser en conséquence. Nous savons déjà que seul le mode d'étirement de la liaison NO centrale est fortement couplé avec le mode d'inversion. Un choix possible serait donc d'envoyer un pulse rapide dans la direction de cette liaison en partant de la molécule dans la géométrie Cis. En plaçant assez d'énergie pour exciter la molécule près de la barrière d'isomérisation par un processus multi-photonique (voir des exemples équivalents dans Refs. [248, 249]), nous devrions ensuite observer, après extinction du champ laser, l'isomérisation par effet tunnel conduit par un chemin IVR très spécifique.

Pour simplifier les premiers calculs, nous pouvons considérer qu'un Hamiltonien "effectif" ne tenant pas compte de la rotation. Il a été montré (dans le cas de molécule à deux ou trois atomes) [250, 251] que cette approche peut rendre compte de la dynamique d'une molécule qui est orientée dans l'espace à l'aide d'un autre champ laser intense. L'orientation des molécules par des champs lasers est un domaine en plein développement tant d'un point de vue expérimental que théorique. Il sera possible néanmoins à l'avenir de tenir compte de la rotation en plus de la vibration, soit pour tester la validité de l'approche précédente (peut-on vraiment découpler la rotation de la vibration et si oui dans quelles conditions précises?) soit pour reproduire la dynamique de la molécule non-orientée en phase gaze.

Il faut noter, finalement, que nous avons déjà testé l'utilisation de champs lasers dépendants du temps avec MCTDH en reproduisant correctement des calculs de population sélective d'états vibrationnels dans la molécule H<sub>2</sub>CS (6 dimensions) qui avaient été obtenus par C. Léonard [149] par une méthode très différente.

#### *Conclusion partielle:*

*L'un des objectifs principaux de nos travaux de recherche dans le futur consistera donc à continuer cette étude systématique de l'IVR et surtout d'ajouter de façon la plus systématique possible les champs lasers. Ceci nécessite non seulement d'avoir une surface de potentiel de qualité mais aussi le moment dipolaire de la molécule et donc la mise en commun de compétences et une collaboration étroite entre des dynamiciens et des chimistes quanticiens. Ceci est le but de notre collaboration avec Marne-la-Vallée. C'est à ce prix que nous pourrions nous approcher des conditions expérimentales et pouvoir discuter avec des expérimentateurs. Un des buts de nos études est d'être capable de dire à ces derniers de quelle manière ils doivent choisir leur pulse laser pour contrôler une réaction et nous pensons ici à l'isomérisation *Cis*  $\rightarrow$  *Trans* de HONO par exemple. Un point important pour le futur sera aussi l'étude du rôle de la rotation dans ces processus en présence de champs lasers extérieurs.*

### 4.3 Perspectives de recherche sur le long terme:

Nous travaillons sur des systèmes prototypes de petite taille (typiquement 6-9 degrés de liberté) pour lesquels il existe des données expérimentales de très grande précision. La comparaison de nos résultats avec ces données expérimentales constitue des tests qui sont indispensables pour valider la qualité de nos calculs et des outils que nous créons. Cependant, sur le long terme, ces études ouvrent la voie à l'étude de systèmes de beaucoup plus grande taille pour lesquels de nombreuses approximations sont indispensables pour décrire l'Hamiltonien du système. En effet, nous pouvons envisager de prolonger nos travaux avec MCTDH à des processus biologiques où la lumière est convertie en énergie vibrationnelle comme ceux cités précédemment (vision, photosynthèse). Il faut bien préciser que ce domaine est encore totalement à explorer [201, 252, 253]. Cependant, des grandes lignes peuvent déjà être dégagées: la première étape suppose l'étude d'un "chromophore", c'est à dire d'une molécule qui représente le site actif où se déroule le processus d'absorption de la lumière [202, 252, 254–257]. Le chromophore est toujours de taille très inférieure à la protéine qui intervient dans le processus biologique considéré. Souvent, le processus d'absorption ne nécessite pas de connaître les surfaces de potentiel globales du chromophore. L'essentiel de la physique se déroule autour d'une géométrie particulière et implique un nombre très limité de degrés de liberté avec des mouvements de grande amplitude. Dans le cas de la chlorophylle et du rétinol, la géométrie en question correspond à une intersection conique qui correspond à un couplage maximum entre deux états électroniques. Les intersections coniques sont en effet des processus extrêmement efficaces et rapides de conversion de l'énergie et il semble possible qu'elles aient été sélectionnées par la nature pour de nombreux processus. Dans de pareilles situations, il existe déjà des Hamiltoniens modèles pour décrire de tels processus et qui évitent des calculs lourds de chimie quantiques. C'est le cas typiquement du modèle pour les intersections coniques de Heidelberg qui reposent sur un développement limité autour de la géométrie de l'intersection conique [21, 23, 24, 201, 258]. Le tout peut être couplé à un "bain", où tous les modes de petite amplitude sont traités par une approximation harmonique. La deuxième étape consiste en l'ajout des effets du solvant eau et de la protéine sur le chromophore. Il est tout à fait légitime de penser que le solvant et l'ensemble de la protéine n'ont qu'un effet très global sur le premier processus d'absorption de la lumière un peu comme la température et la pression sur la vitesse d'une réaction chimique. Récemment, des modèles reposants sur des notions de "coordonnée de solvant" [259, 260] et de modes effectifs pour les effets de la protéine [261–263] (l'idée de modes effectifs provient de la physique du solide où ils sont utilisés pour décrire les effets des phonons) ont été développés et ouvrent des voies très prometteuses pour s'attaquer à des systèmes de grandes tailles à l'aide de modèles théoriques très solides.

*Conclusion partielle: nous avons développé une étude de l'excitation sélective vibrationnelle dans les molécules ce qui a élargi le champ d'applications de MCTDH. Nous disposons désormais d'outils qui vont nous permettre de plus en plus de dialoguer avec les expérimentateurs. Ces études illustrent la capacité de MCTDH à servir de logiciel pour étudier de façon systématique un problème physique donné.*

## 5 Conclusion

Nous espérons que le présent rapport a convaincu le lecteur que les formulations présentées ici, essentiellement MCTDH et l'approche polysphérique pour l'écriture des opérateurs, apportent une flexibilité nouvelle qui permet de traiter des problèmes très variés de façon relativement systématique. Nous nous sommes concentrés sur des problèmes plutôt difficiles pour MCTDH: approche avec un potentiel *ab initio* plus ou moins global, utilisation de coordonnées curvilignes et recherche d'une grande précision. Malgré cela, MCTDH s'est révélé souvent très efficace pour traiter des systèmes de typiquement de 3 à 9 degrés de liberté avec éventuellement la rotation et un champ extérieur. Bien que cela ne rentre pas directement dans le cadre explicite de notre travail de recherche, il faut rappeler à ce niveau que MCTDH est utilisé très souvent pour traiter des systèmes plus grands, typiquement de 12 à 32 degrés de liberté en incluant éventuellement plusieurs états électroniques. Mais il s'agit alors de descriptions à l'aide Hamiltoniens modèles et en termes de coordonnées rectilignes. La principale différence est alors que, bien que ces systèmes de plus grande taille soient très hautement corrélés, le nombre de termes dans l'Hamiltonien est beaucoup plus petit et l'on cherche une précision en énergie moins grande. Dans le cas de la pyrazine à 24 degrés de liberté et 2 états électroniques, par exemple, le nombre de terme dans l'Hamiltonien était sensiblement plus petit que dans le cas de nos calculs sur HCN et HO<sub>2</sub> à trois atomes et un seul état électronique. Il est de toute façon illusoire de penser disposer d'hypersurfaces couplées globales pour des systèmes de cette taille là dans un futur proche.

Pour conclure, nous voudrions finir en revenant sur la comparaison entre la chimie quantique et la dynamique réactionnelle abordée durant l'introduction. Il est frappant que, comme pour le problème électronique, de nombreuses stratégies basées sur des principes variationnels ont été déjà développées en dynamique: approches SCF, CI-SCF ou CASSCF... De la même façon que la théorie de la fonctionnelle de la densité fournit une alternative aux approches variationnelles en chimie quantique, il existe d'autres cadres pour traiter les problèmes de dynamique: des approches de réduction adiabatique, de construction d'un espace actif par le formalisme de Bloch pour ne citer que celles-ci. Comme pour le problème électronique, ces approches sont limitées à des systèmes ayant un nombre limité de degrés de liberté. Dès lors, quelles sont les perspectives pour les grands systèmes?

Comme nous l'avons mentionné durant l'introduction, nous n'avons pas discuté des approches semiclassiques [15–17, 19, 20] en dépit de leur importance considérable. Sous le nom de semiclassique, on regroupe des très nombreuses méthodes souvent fort différentes mais la plupart d'entre elles reposent sur une description en termes de trajectoires classiques sur lesquelles on ajoute des effets quantiques. Cette description en terme de trajectoires a l'intérêt d'apporter une bonne compréhension physique des processus que l'on étudie. D'autre part, d'un côté, l'utilisation de trajectoires fait que l'évolution du coût des calculs numérique en fonction de la dimensionalité est plus avantageux que dans le cas des approches quantiques pures et permet d'envisager des approches où le potentiel est évalué "au vol" (on the fly) comme dans les problèmes de dynamique moléculaire de type Car-Parinello. D'un



autre côté, les méthodes purement quantiques, comme celles présentées dans ce rapport, ont l'avantage de conduire aux résultats exacts et de permettre une estimation précise et systématique de la convergence. On ne peut, en effet, jamais être certain de la qualité d'un calcul reposant sur une approximation sans une comparaison avec un calcul quantique exact (voir par exemple, une comparaison systématique entre les méthodes semiclassiques et quantiques par Jasper et Truhlar [264]). En conséquence, on peut se demander si une perspective pour traiter les systèmes de grande taille en dynamique ne réside pas justement dans une utilisation combinée de ces deux approches. En effet, le concept d'approche quantique-semiclassique a émergé récemment entre autres dans les travaux de Burghardt et collaborateurs [265–267]: on divise le système en un cœur qui est traité par une approche quantique et des modes d'environnement qui sont traités de façon plus approchée (par exemple des propagations de gaussiennes ou de fonctions sinus cardinal [267, 268]). Pour que ce soit très clair, quand nous parlons d'approche quantique-semiclassique, il ne s'agit pas des approches quantique-classiques qui sont beaucoup plus anciennes. L'approche quantique-semiclassique a deux qualités importantes: la cohérence de phase est bien traitée au niveau de l'interface (c'était le problème principal de la méthode quantique-classique) et la convergence peut-être améliorée de façon variationnelle en augmentant la taille du cœur quantique. Ce genre d'approche a déjà montré ses potentialités sur des modèles spin-boson à 100 degrés de liberté [269, 270].

Cependant, une autre perspective, peut-être encore plus puissante et plus prometteuse bien que très récente, est l'approche MCTDH multi-couche déjà mentionnée qui a permis de traiter des systèmes à 1000 et 5000 degrés de liberté de façon purement quantique [120]. Une telle approche ouvre, à notre avis, des perspectives considérables et fait porter tout l'effort sur la construction d'Hamiltoniens modèles pour décrire de grands systèmes. Généraliser de telles approches demeure une tâche gigantesque, mais on peut désormais en dynamique ne sont plus de l'ordre de l'impossible pour les futures décennies.

*Conclusion résumée: MCTDH se rapproche d'une approche CASSCF dépendante du temps. La dépendance du temps permet d'optimiser la taille et la nature de l'espace actif de façon variationnelle. Prenons par exemple un problème collisionnel, il est en effet clair que l'espace actif ne peut pas être le même au début, au milieu ou à la fin de la collision: la dépendance en temps est donc très utile pour la plupart des problèmes de dynamique. Au final, MCTDH converge vers le résultat exact si le nombre de configurations est assez grand. De plus, les coordonnées très couplées peuvent être regroupées pour former des particules fictives, ce qui permet de diminuer fortement le nombre de configurations. Dès que le système est lié à un continuum, on ajoute un potentiel absorbant (potentiel complexe). L'analyse du flux à travers ce potentiel absorbant conduit aux sections efficaces, temps de durées de vie d'états métastables, constantes de vitesse... Le couplage vibronique ne pose aucun problème technique si l'on dispose d'états électroniques adiabatiques.*

*Si l'on compare MCTDH avec d'autres approches, MCTDH se révèle souvent plus flexible. Prenons le cas de deux autres méthodes: premièrement, la dynamique reposant sur un développement de la fonction d'onde sur une base d'états propres. Cette approche suppose*

que ces états sont très bien convergés et n'est pas adaptée aux problèmes avec un continuum. Deuxièmement, une approche reposant sur un opérateur d'onde obtenu par le formalisme de Bloch (comme celle développée par Wyatt et Jung) peut se révéler très efficace mais uniquement si une très bonne description d'ordre zéro existe ce qui ne peut être le cas que pour certains types de problèmes. Ces difficultés sont plus ou moins transparentes pour MCTDH. Pour terminer, il faut ajouter que les approches semi-classiques comme celles de W. Miller peuvent parfois se révéler moins coûteuses en temps calcul que MCTDH tout en tenant compte des effets quantiques. Cependant, elles reposent sur des méthodes approchées. On est donc jamais sûr de la qualité des résultats et il faut souvent une extrême habileté pour extraire les effets quantiques essentiels. Il est donc difficile d'imaginer qu'elles puissent être utilisées de façon systématique par un grand public. Une solution envisagée serait de combiner un noyau traité par MCTDH et dont la taille serait optimisée variationnellement couplé à un environnement semi-classique. Mais il est possible que l'approche MCTDH multicouche dont il a été prouvé qu'elle pouvait traiter des systèmes corrélés à 1000 et 5000 degrés de liberté soit nettement plus puissante. MCTDH semble donc avoir beaucoup d'avenir. Nous avons conscience que ces dernières remarques sont hautement subjectives (ce que nous revendiquons) et totalement ouvertes à discussions. Il est clair que seul l'avenir nous dira quelle méthode donnera lieu au plus grand nombre d'applications.

## **Table des matières:**

### **1 Introduction P. 1**

### **2 Résolution de l'équation de Schrödinger P. 4**

#### 2.1 Cadre général P. 4

#### 2.2 L'approche MCTDH P. 7

#### 2.3 Principes P. 8

##### 2.3.1 Convergence et rôle de la corrélation P. 9

##### 2.3.2 Applications P. 9

##### 2.3.3 Approche multi-couche P. 10

#### 2.4 Exemples d'applications P. 11

##### 2.4.1 Calcul de probabilités cumulatives de réactions P. 11

##### 2.4.2 Calcul de sections efficaces de collisions (6 dimensions plus rotation) P. 14

##### 2.4.3 Calcul de spectres correspondants à des états vibrationnelles liés P. 17

### **3 L'opérateur Hamiltonien P. 23**

#### 3.1 L'opérateur énergie cinétique P. 23

##### 3.1.1 Opérateurs en coordonnées polysphériques P. 25

##### 3.1.2 Opérateurs contraints P. 31

#### 3.2 L'opérateur potentiel P. 35

##### 3.2.1 Cadre général P. 35

##### 3.2.2 L'approche potfit et applications P. 36

### **4 Redistribution Intramoléculaire de l'énergie vibrationnelle (IVR) P. 42**

|          |   |              |
|----------|---|--------------|
| 4.1      | Thématique  | P. 42        |
| 4.2      | Applications  | P. 43        |
| 4.2.1    | Etude de l'excitation de la liaison CH dans HCF <sub>3</sub> (9 dimensions) | P. 43        |
| 4.2.2    | Groupement CH <sub>3</sub> dans le toluène (9 dimensions)                   | P. 45        |
| 4.2.3    | Etats métastables dans HFCO et DF <sub>2</sub> CO (6 dimensions)            | P. 46        |
| 4.2.4    | Sélectivité de l'isomérisation Cis-Trans dans HONO (6 dimensions)           | P. 49        |
| 4.2.5    | Ajout du moment dipolaire et du champ laser                                 | P. 53        |
| 4.3      | Perspectives à long terme   | P. 55        |
| <b>5</b> | <b>Conclusion</b>   | <b>P. 56</b> |

## References

- [1] R. Schinke. *Photodissociation Dynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [2] R. E. Wyatt and J. Z. H. Zhang, Eds. *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*. Marcel Dekker, New York, 1996.
- [3] M. Chergui, Ed. *Femtochemistry*. World Scientific, Singapore, 1996.
- [4] A. H. Zewail. *Femtochemistry - Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*. World Scientific, Singapore, 1994.
- [5] H. Ihee, V. Lobastov, U. Gomez, B. Goodson, R. Srinivasan, C.-Y. Ruan, , and A. H. Zewail. *Science* **291** (2001), 385.
- [6] R. J. Saykally and G. A. Blake. *Science* **259** (1993), 1570.
- [7] R. S. Fellers, L. B. Braly, R. J. Saykally, and C. Leforestier. *Science* **284** (1999), 6306.
- [8] O. Boyarkin, M. Kowalszyk, and T. Rizzo. *J. Chem. Phys.* **118** (2003), 93.
- [9] D. Romanini and A. Campargue. *Chem. Phys. Lett.* **254** (1996), 52.
- [10] J. Espinosa-García, J. C. Corchado, and D. G. Truhlar. The importance of quantum effects for c-h bond activation reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997), 9891.
- [11] D. G. Truhlar, J. Gao, C. Alhambra, M. Garcia-Viloca, J. Corchado, M. L. Sánchez, and J. Villà. The incorporation of quantum effects in enzyme kinetics modeling. *Acc. Chem. Res.* **35** (2002), 341.
- [12] D. G. Truhlar, J. Gao, C. Alhambra, M. Garcia-Viloca, C. Alhambra, J. Corchado, M. L. Sánchez, and J. Villà. Ensemble-averaged variational transition state theory with optimized multidimensional tunneling for enzyme kinetics and other condensed-phase reactions. *Int. J. Quant. Chem.* **100** (2004), 1136.
- [13] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople. GAUSSIAN 94, revision C.2, 1995.
- [14] H.-J. Werner and P. J. Knowles. MOLPRO is a package of ab initio programs. Further information can be obtained from <http://www.tc.bham.ac.uk/molpro>.
- [15] W. H. Miller. *J. Chem. Phys.* **62** (1975), 1899.

- [16] E. J. Heller. Time-dependent approach to semiclassical dynamics. *J. Chem. Phys.* **62** (1975), 1544.
- [17] M. Thoss, W. H. Miller, and G. Stock. Semiclassical description of nonadiabatic quantum dynamics: Application to the  $s_1 - s_2$  conical intersection in pyrazine. *J. Chem. Phys.* **112** (2000), 10282–10292.
- [18] W. H. Miller. *J. Phys. Chem.* **105** (2001), 2942.
- [19] G. D. Billing, N. Balakrishnan, and N. Marković. Application of semiclassical dynamics to chemical reactions. In *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions* (New York, 1996), R. E. Wyatt and J. Z. H. Zhang, Eds., Marcel Dekker, pp. 531–560.
- [20] J. C. Tully. Mixed quantum-classical dynamics. *Farad. Discuss.* **110** (1998), 407–419.
- [21] H. Köppel, W. Domcke, and L. S. Cederbaum. Multimode molecular dynamics beyond the Born-Oppenheimer approximation. *Adv. Chem. Phys.* **57** (1984), 59.
- [22] V. Sidis. *Adv. Chem. Phys.* **82** (1992), 73.
- [23] L. S. Cederbaum. Born-oppenheimer approximation and beyond. In *Conical Intersections* (Singapore, 2004), W. Domcke, D. R. Yarkony, and H. Köppel, Eds., World Scientific Co., pp. 3–40.
- [24] H. Köppel. Diabatic representation: methods for the construction of diabatic states. In *Conical Intersections* (Singapore, 2004), W. Domcke, D. R. Yarkony, and H. Köppel, Eds., World Scientific Co., pp. 175–204.
- [25] D. Neuhauser. Bound state eigenfunctions from wave packets: Time  $\rightarrow$  energy resolution. *J. Chem. Phys.* **93** (1990), 2611.
- [26] V. A. Mandelshtam and H. S. Taylor. Multidimensional harmonic inversion by filter-diagonalization. *J. Chem. Phys.* **108** (1998), 9970.
- [27] E. Narevicius, D. Neuhauser, H. J. Korsch, and N. Moiseyev. Resonances from short time complex-scaled cross-correlation probability amplitudes by the filter-diagonalization method. *Chem. Phys. Lett.* **276** (1997), 250.
- [28] M. H. Beck and H.-D. Meyer. Extracting accurate bound-state spectra from approximate wave packet propagation using the filter-diagonalization method. *J. Chem. Phys.* **109** (1998), 3730–3741.
- [29] F. Gatti, M. H. Beck, G. A. Worth, and H.-D. Meyer. A hybrid approach of the multi-configuration time-dependent Hartree and filter-diagonalisation methods for computing bound-state spectra. Application to HO<sub>2</sub>. *PCCP* **3** (2001), 1576–1582.
- [30] A. Chakraborty and D. G. Truhlar. *Proceedings of the National Academy of Sciences, U.S.A.* **102** (2005), 6744.

- [31] A. Routberg, R. B. Gerber, R. Elber, and M. A. Ratner. *Science* **268** (1995), 1319.
- [32] Z. M. Li and R. B. Gerber. *Chem. Phys. Lett.* **243** (1995), 257.
- [33] J. O. Jung and R. B. Gerber. *J. Chem. Phys.* **105** (1996), 10682.
- [34] Z. Bihary, R. B. Gerber, and V. A. Apkarian. Vibrational self-consistent field approach to anharmonic spectroscopy of molecules in solids: Application to iodine in argon matrix. *J. Chem. Phys.* **115** (2001), 2695.
- [35] J. M. Bowman. *Acc. Chem. Res.* **19** (1986), 202.
- [36] S. Carter, S. J. Culik, and J. M. Bowman. Vibrational self-consistent field method for many-mode systems: A new approach and application to the vibrations of co adsorbed on cu(100). *J. Chem. Phys.* **107** (1997), 10458.
- [37] A. Chakraborty, D. G. Truhlar, J. M. Bowman, and S. Carter. *J. Chem. Phys.* **121** (2004), 2071.
- [38] J. M. Bowman. *Science* **290** (2000), 724.
- [39] E. Wilson, J. Decius, and P. Cross. *Molecular Vibrations*. McGraw-Hill, New York, 1955.
- [40] F. Culot and J. Liévin. *J. Theor. Chim. Acta* **89** (1994), 227.
- [41] F. Culot, F. Laruelle, and J. Liévin. *J. Theor. Chim. Acta* **92** (1995), 211.
- [42] Z. Bačić and J. C. Light. Highly excited vibrational levels of “floppy” triatomic molecules: A discrete variable representation – Distributed Gaussian approach. *J. Chem. Phys.* **85** (1986), 4594.
- [43] Y. Qiu and Bačić. *J. Chem. Phys.* **106** (1997), 2158.
- [44] C. Lanczos. An iterative method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **45** (1950), 255.
- [45] H. Köppel, L. S. Cederbaum, and W. Domcke. *J. Chem. Phys.* **77** (1982), 2014.
- [46] A. Nauts and R. E. Wyatt. *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983), 2238.
- [47] S.-W. Huang and T. Carrington Jr. A comparison of filter diagonalisation methods with the Lanczos method for calculating vibrational energy levels. *Chem. Phys. Lett.* **312** (1999), 311.
- [48] E. Davidson. *J. Comp. Phys.* **17** (1975), 87.
- [49] F. Ribeiro, C. Iung, and C. Leforestier. *Chem. Phys. Lett.* **362** (2002), 199.

- [50] D. O. Harris, G. G. Engerholm, and G. W. Gwinn. Calculation of matrix elements for one-dimensional quantum-mechanical problems and the application to anharmonic oscillators. *J. Chem. Phys.* **43** (1965), 1515.
- [51] H. Wei and T. Carrington. *J. Chem. Phys.* **97** (1992), 3029.
- [52] J. Echave and D. C. Clary. Quantum theory of planar four-atom reactions. *J. Chem. Phys.* **100** (1994), 402.
- [53] F. Gatti, C. Iung, C. Leforestier, and X. Chapuisat. Fully coupled 6d calculations of the ammonia vibration-inversion-tunneling states with a split hamiltonian pseudospectral approach. *J. Chem. Phys.* **111** (1999), 7236–7243.
- [54] C. Leforestier, A. Viel, F. Gatti, C. Munoz, and C. Iung. The Jacobi-Wilson method : A new approach to the description of polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.* **114** (2001), 2099.
- [55] H.-G. Yu. *J. Chem. Phys.* **117** (2002), 2030.
- [56] X. Wang and T. Carrington. *J. Chem. Phys.* **118** (2003), 6946.
- [57] H.-G. Yu. *J. Chem. Phys.* **120** (2004), 2270.
- [58] A. B. McCoy and E. L. Sibert. Canonical van vleck perturbation theory and its application to studies of highly vibrationally excited states of polyatomic molecules. In *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions* (New York, 1996), R. E. Wyatt and J. Z. H. Zhang, Eds., Marcel Dekker, pp. 151–184.
- [59] S. G. Ramesh and E. L. Sibert. *J. Chem. Phys.* **120** (2004), 11011.
- [60] J. Castillo-Chará and E. L. Sibert. *J. Chem. Phys.* **119** (2003), 11671.
- [61] C. Bloch. *Nucl. Phys.* **6** (1958), 329.
- [62] P. Durand and J. P. Malrieu. *Ab initio Methods in Quantum Chemistry* (K. P. Lawley, ed.). Wiley, New York, 1987.
- [63] R. E. Wyatt and C. Iung. Quantum mechanical studies of molecular spectra and dynamics. In *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions* (New York, 1996), R. E. Wyatt and J. Z. H. Zhang, Eds., Marcel Dekker, pp. 59–122.
- [64] R. E. Wyatt, C. Iung, and C. Leforestier. Quantum dynamics of overtone relaxation in benzene. I. 5 and 9 modes models for relaxation from CH( $\nu = 3$ ). *J. Chem. Phys.* **97** (1992), 3458.
- [65] R. E. Wyatt, C. Iung, and C. Leforestier. Quantum dynamics of overtone relaxation in benzene. II. 16 mode models for relaxation from CH( $\nu = 3$ ). *J. Chem. Phys.* **97** (1992), 3477.



- [66] C. Iung, C. Leforestier, and R. E. Wyatt. *J. Chem. Phys.* **98** (1993), 6722.
- [67] R. E. Wyatt and C. Iung. Quantum dynamics of overtone relaxation in benzene. V. CH( $\nu = 3$ ) dynamics computed with a new ab initio force field. *J. Chem. Phys.* **98** (1993), 6758.
- [68] R. E. Wyatt and C. Iung. *J. Chem. Phys.* **101** (1994), 3671.
- [69] C. Iung and R. E. Wyatt. Time-dependent quantum mechanical study of intramolecular vibrational energy redistribution in benzene. *J. Chem. Phys.* **99** (1993), 2261–2264.
- [70] R. E. Wyatt, C. Iung, and C. Leforestier. *Acc. Chem. Res.* **28** (1995), 423.
- [71] A. Maynard, R. E. Wyatt, and C. Iung. A quantum dynamical study of CH overtones in fluoroform. II. Eigenstate analysis of the  $\nu(\text{CH}) = 1$  and  $\nu(\text{CH}) = 2$  regions. *J. Chem. Phys.* **106** (1997), 9483.
- [72] T. J. Minehardt and R. E. Wyatt. Quasiclassical dynamics of benzene overtone relaxation on an ab initio force field. I. Energy flow and survival probabilities in planar benzene for CH( $\nu = 2,3$ ). *J. Chem. Phys.* **109** (1998), 8330.
- [73] C. Iung and C. Leforestier. *J. Chem. Phys.* **102** (1995), 8453.
- [74] C. Leforestier, R. H. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldenberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.-D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero, and R. Kosloff. A comparison of different propagation schemes for the time dependent Schrödinger equation. *J. Comp. Phys.* **94** (1991), 59.
- [75] G. A. Worth, M. H. Beck, A. Jäckle, and H.-D. Meyer. The MCTDH Package, Version 8.2, (2000). H.-D. Meyer, Version 8.3 (2002). See <http://www.pci.uni-heidelberg.de/tc/usr/mctdh/>.
- [76] H.-D. Meyer, U. Manthe, and L. S. Cederbaum. The multi-configurational time-dependent Hartree approach. *Chem. Phys. Lett.* **165** (1990), 73–78.
- [77] U. Manthe, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Wave-packet dynamics within the multiconfiguration Hartree framework: General aspects and application to NOCl. *J. Chem. Phys.* **97** (1992), 3199–3213.
- [78] M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth, and H.-D. Meyer. The multiconfiguration time-dependent Hartree method: A highly efficient algorithm for propagating wavepackets. *Phys. Rep.* **324** (2000), 1–105.
- [79] H.-D. Meyer and G. A. Worth. Quantum molecular dynamics: Propagating wavepackets and density operators using the multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) method. *Theor. Chem. Acc.* **109** (2003), 251–267.

- [80] N. Makri and W. H. Miller. Time-dependent self-consistent (TDSCF) approximation for a reaction coordinate coupled to a harmonic bath: Single and multiconfiguration treatments. *J. Chem. Phys.* **87** (1987), 5781.
- [81] Z. Kotler, A. Nitzan, and R. Kosloff. Multiconfiguration time-dependent self-consistent field approximation for curve crossing in presence of a bath. A Fast Fourier Transform study. *Chem. Phys. Lett.* **153** (1988), 483.
- [82] N. Moiseyev, R. Schatzberger, P. Froelich, and O. Goscinski. *J. Chem. Phys.* **83** (1985), 3924.
- [83] N. Moiseyev, R. C. Brown, and R. E. Wyatt. *Chem. Phys. Lett.* **127** (1986), 37.
- [84] G. A. Worth, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. The effect of a model environment on the S<sub>2</sub> absorption spectrum of pyrazine: A wavepacket study treating all 24 vibrational modes. *J. Chem. Phys.* **105** (1996), 4412.
- [85] G. A. Worth, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Relaxation of a system with a conical intersection coupled to a bath: A benchmark 24-dimensional wavepacket study treating the environment explicitly. *J. Chem. Phys.* **109** (1998), 3518–3529.
- [86] A. Raab, G. Worth, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Molecular dynamics of pyrazine after excitation to the S<sub>2</sub> electronic state using a realistic 24-mode model Hamiltonian. *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 936–946.
- [87] G. A. Worth. Accurate wave packet propagation for large molecular systems: The multi-configuration time-dependent Hartree (MCTDH) method with selected configurations. *J. Chem. Phys.* **112** (2000), 8322–8329.
- [88] M. Nest and H.-D. Meyer. Benchmark calculations on high-dimensional Henon-Heiles potentials with the Multi-Configuration Time-Dependent Hartree (MCTDH) Method. *J. Chem. Phys.* **117** (2002), 10499–10505.
- [89] A. D. Hammerich, U. Manthe, R. Kosloff, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Time-dependent photodissociation of methyl iodide with five active modes. *J. Chem. Phys.* **101** (1994), 5623.
- [90] L. Liu, J.-Y. Fang, and H. Guo. How many configurations are needed in a time-dependent Hartree treatment of the photodissociation of ICN? *J. Chem. Phys.* **102** (1995), 2404.
- [91] J. Trin, M. Monerville, B. Pouilly, and H.-D. Meyer. Photodissociation of the ArHBr complex investigated with the Multi-Configuration Time-Dependent Hartree (MCTDH) approach. *J. Chem. Phys.* **118** (2003), 600–609.
- [92] B. Pouilly, M. Monnerville, F. Gatti, and H.-D. Meyer. Wave packet study of the UV photodissociation of the Ar<sub>2</sub>HBr complex. *J. Chem. Phys.* **122** (2005), 184313.

- [93] J.-Y. Fang and H. Guo. Multiconfiguration time-dependent Hartree studies of the CH<sub>3</sub>I/MgO photodissociation dynamics. *J. Chem. Phys.* **101** (1994), 5831.
- [94] A. P. J. Jansen and H. Burghraef. MCTDH study of CH<sub>4</sub> dissociation on Ni (111). *Surf. Sci.* **344** (1995), 149.
- [95] E. V. Gromov, A. B. Trofimov, N. M. Vitkovskaya, H. Köppel, J. Schirmer, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Theoretical study of excitations in furan: Spectra and molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* **121** (2004), 4585.
- [96] J.-Y. Fang and H. Guo. Multiconfiguration time-dependent Hartree studies of the Cl<sub>2</sub>Ne vibrational predissociation dynamics. *J. Chem. Phys.* **102** (1995), 1944.
- [97] C. Cattarius, G. A. Worth, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. All mode dynamics at the conical intersection of an octa-atomic molecule: Multi-configuration time-dependent Hartree (MCTDH) investigation on the butatriene cation. *J. Chem. Phys.* **115** (2001), 2088–2100.
- [98] H. Köppel, M. Döscher, I. Baldea, H.-D. Meyer, and P. G. Szalay. Multistate vibronic interactions in the benzene radical cation. II. Quantum dynamical simulations. *J. Chem. Phys.* **117** (2002), 2657–2671.
- [99] T. Gerdts and U. Manthe. The resonance Raman spectrum of CH<sub>3</sub>I: An application of the MCTDH approach. *J. Chem. Phys.* **107** (1997), 6584.
- [100] A. Jäckle and H.-D. Meyer. Reactive scattering using the multiconfiguration time-dependent Hartree approximation: General aspects and application to the collinear H+H<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>+H reaction. *J. Chem. Phys.* **102** (1995), 5605.
- [101] S. Sukiasyan and H.-D. Meyer. On the effect of initial rotation on reactivity. A multi-configuration time-dependent Hartree (MCTDH) wave-packet propagation study on the H+D<sub>2</sub> and D+H<sub>2</sub> reactive scattering systems. *J. Phys. Chem. A* **105** (2001), 2604–2611.
- [102] S. Sukiasyan and H.-D. Meyer. Reaction cross section for the H+D<sub>2</sub>( $\nu_0 = 1$ ) → HD+D and D+H<sub>2</sub>( $\nu_0 = 1$ ) → DH+H systems. A multi-configuration time-dependent Hartree (MCTDH) wave-packet propagation study. *J. Chem. Phys.* **116** (2002), 10641–10647.
- [103] F. Gatti, F. Otto, S. Sukiasyan, and H.-D. Meyer. Rotational excitation cross sections of *para*-H<sub>2</sub> + *para*-H<sub>2</sub> collisions. A full-dimensional wave packet propagation study using an exact form of the kinetic energy. *J. Chem. Phys.* **123** (2005), 174311.
- [104] M. Ehara, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) study on the rotational and diffractive inelastic molecule-surface scattering. *J. Chem. Phys.* **105** (1996), 8865.

- [105] M.-C. Heitz and H.-D. Meyer. Rotational and diffractive inelastic scattering of a diatom on a corrugated surface: A multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) study on  $\text{N}_2/\text{LiF}(001)$ . *J. Chem. Phys.* **114** (2001), 1382–1392.
- [106] R. van Harrevelt and U. Manthe. Degeneracy in discrete variable representations: General considerations and applications to the multiconfigurational time-dependent hartree approach. *J. Chem. Phys.* **121** (2004), 5623.
- [107] R. Milot and A. P. J. Jansen. Energy distribution analysis of the wavepacket simulations of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CD}_4$  scattering. *Surf. Sci.* **452** (2000), 179.
- [108] U. Manthe and F. Matzkies. Iterative diagonalization within the multi-configurational time-dependent Hartree approach: Calculation of vibrationally excited states and reaction rates. *Chem. Phys. Lett.* **252** (1996), 71.
- [109] F. Huarte-Larrañaga and 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. *J. Chem. Phys.* **116** (2002), 2863.
- [110] F. Huarte-Larrañaga and U. Manthe. Accurate quantum dynamics of a combustion reaction: Thermal rate constants of  $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_4(\text{X}^1\text{A}_1) \rightarrow \text{OH}(\text{X}^2\Pi) + \text{CH}_3(\text{X}^2\text{A}_2'')$ . *J. Chem. Phys.* **117** (2002), 4635.
- [111] B. Lasorne, F. Gatti, E. Balotcha, H.-D. Meyer, and M. Desouter-Lecomte. Cumulative isomerization probability studied by various transition state wave packet methods including the mctdh algorithm. benchmark:  $\text{HCN} \rightarrow \text{CNH}$ . *J. Chem. Phys.* **121** (2004), 644–654.
- [112] G. Worth and L. Cederbaum. Electron transfer along a conjugated chain: The allene radical cation. *Chem. Phys. Lett.* **348** (2001), 477–482.
- [113] T. N. Rescigno, W. A. Isaacs, A. E. Orel, H.-D. Meyer, and C. W. McCurdy. Theoretical study of resonant excitation of  $\text{CO}_2$  by electron impact. *Phys. Rev. A* **65** (2002), 32716.
- [114] H. Nauendorf, G. Worth, H.-D. Meyer, and O. Kühn. Multi-configuration time-dependent Hartree dynamics on an ab initio reaction surface: Ultrafast laser -driven proton motion in Phthalic Acid Monomethylester. *J. Phys. Chem.* **106** (2002), 719–724.
- [115] M. H. Beck and H.-D. Meyer. Efficiently computing bound-state spectra: A hybrid approach of the multi-configuration time-dependent Hartree and filter-diagonalization methods. *J. Chem. Phys.* **114** (2001), 2036–2046.
- [116] F. Richter, M. Hochlaf, P. Rosmus, F. Gatti, and H.-D. Meyer. A study of mode-selective trans-cis isomerisation in HONO using ab initio methodology. *J. Chem. Phys.* **120** (2004), 1306–1317.

- [117] F. Richter, P. Rosmus, F. Gatti, and H.-D. Meyer. Time-dependent wavepacket study on trans-cis isomerisation of HONO. *J. Chem. Phys.* **120** (2004), 6072–6084.
- [118] F. Gatti and H.-D. Meyer. Intramolecular vibrational energy redistribution in Toluene: A nine dimensional quantum mechanical study using the MCTDH algorithm. *Chem. Phys.* **304** (2004), 3–15.
- [119] C. Iung, F. Gatti, and H.-D. Meyer. Intramolecular vibrational energy redistribution in the highly excited Fluoroform molecule: A quantum mechanical study using the MCTDH algorithm. *J. Chem. Phys.* **120** (2004), 6992–6998.
- [120] H. Wang and M. Thoss. Multilayer formulation of the multiconfiguration time-dependent Hartree theory. *J. Chem. Phys.* **119** (2003), 1289.
- [121] H. Wang and M. Thoss. Quantum-mechanical evaluation of the boltzmann operator in correlation functions for large molecular systems: A multilayer multiconfiguration time-dependent hartree approach. *J. Chem. Phys.* **124** (2006), 034114.
- [122] M. J. Bramley and N. C. Handy. *J. Chem. Phys.* **98** (1993), 1378.
- [123] U. Manthe, T. Seideman, and W. H. Miller. Quantum mechanical calculations of the rate constant for the  $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$  reaction: Full-dimensional results and comparison to reduced dimensionality models. *J. Chem. Phys.* **101** (94), 4759.
- [124] U. Manthe. Calculation of initial state-selected reaction probabilities by a minimal number of wavepackets. *Chem. Phys. Lett.* **241** (1995), 497.
- [125] F. Matzkies and U. Manthe. A multi-configurational time-dependent Hartree approach to the direct calculation of thermal rate constants. *J. Chem. Phys.* **106** (1997), 2646.
- [126] F. Matzkies and U. Manthe. Accurate reaction rate calculations including internal and rotational motion: A statistical MCTDH approach. *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 88.
- [127] F. Matzkies and U. Manthe. Combined iterative diagonalization and statistical sampling in accurate reaction rate calculations: Rotational effects in  $\text{O} + \text{HCl} \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$ . *J. Chem. Phys.* **112** (2000), 130.
- [128] U. Manthe and F. Matzkies. Quantum calculations of thermal rate constants and reaction probabilities:  $\text{H}_2 + \text{CN} \rightarrow \text{H} + \text{HCN}$ . *Chem. Phys. Lett.* **282** (1998), 442.
- [129] U. Manthe, W. Bian, and H.-J. Werner. Quantum-mechanical calculation of the thermal rate constant for the  $\text{H}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{H} + \text{HCl}$  reaction. *Chem. Phys. Lett.* **313** (1999), 647.
- [130] U. Manthe and F. Matzkies. Rotational effects in the  $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$  reaction rate: Full-dimensional close-coupling results. *J. Chem. Phys.* **113** (2000), 5725.

- [131] T. Seideman and W. H. Miller. Quantum mechanical reaction probabilities via a discrete variable representation-absorbing boundary condition Green's function. *J. Chem. Phys.* **97** (1992), 2499.
- [132] D. H. Zhang and J. C. Light. Cumulative reaction probability via transition state wave packets. *J. Chem. Phys.* **104** (1996), 6184.
- [133] D. H. Zhang and J. C. Light. The cumulative reaction probability for the  $\text{H}_2+\text{OH}$  reaction. *J. Chem. Phys.* **106** (1997), 551.
- [134] C. Leforestier and R. E. Wyatt. Optical potential for laser induced dissociation. *J. Chem. Phys.* **78** (1983), 2334.
- [135] R. Kosloff and D. Kosloff. Absorbing boundaries for wave propagation problems. *J. Comp. Phys.* **63** (1986), 363.
- [136] U. V. Riss and H.-D. Meyer. Calculation of resonance energies and widths using the complex absorbing potential method. *J. Phys. B* **26** (1993), 4503.
- [137] U. V. Riss and H.-D. Meyer. Reflection-free complex absorbing potentials. *J. Phys. B* **28** (1995), 1475.
- [138] U. V. Riss and H.-D. Meyer. Investigation on the reflection and transmission properties of complex absorbing potentials. *J. Chem. Phys.* **105** (1996), 1409.
- [139] A. Vibok and G. G. Balint-Kurti. Reflection and transmission of waves by a complex potential — a semiclassical Jeffreys-Wentzel-Kramers-Brillouin treatment. *J. Chem. Phys.* **96** (1992), 7615.
- [140] A. Markmann, G. Worth, S. Mahapatra, H.-D. Meyer, H. Köppel, and L. S. Cederbaum. Simulation of a complex spectrum: Interplay of five electronic states and 21 vibrational degrees of freedom in  $\text{c5h5}^+$ . *J. Chem. Phys.* **123** (2005), 204310.
- [141] I. Bâldea and H. Köppel. Multistate multimode vibronic dynamics: Entanglement of electronic and vibrational degrees of freedom in the benzene radical cation. *J. Chem. Phys.* **124** (2006), 064101.
- [142] M. R. Wall and D. Neuhauser. Extraction, through filter-diagonalization, of general quantum eigenvalues or classical normal mode frequencies from a small number of residues or a short-time segment of a signal. I. Theory and application to a quantum-dynamics model. *J. Chem. Phys.* **102** (1995), 8011.
- [143] V. A. Mandelshtam and H. S. Taylor. Harmonic inversion of time signals and its applications. *J. Chem. Phys.* **107** (1997), 6756.
- [144] V. A. Mandelshtam. Harmonic inversion of time cross-correlation functions. The optimal way to perform quantum or semiclassical dynamics calculations. *J. Chem. Phys.* **108** (1998), 9999.

- [145] V. A. Mandelshtam and H. S. Taylor. A low-storage filter diagonalization method for quantum eigenenergy calculation or for spectral analysis of time signals. *J. Chem. Phys.* **106** (1997), 5085.
- [146] J. K. Cullum and R. A. Willoughby. *Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Computations*, vol. 1. Birkhäuser, Boston, 1985.
- [147] G. Pasin, F. Gatti, C. Iung, and H.-D. Meyer. Theoretical investigation of intramolecular vibrational energy redistribution in highly excited hfco. *J. Chem. Phys.* **xxx** (2006), in press.
- [148] S. Carter and N. C. Handy. *J. Mol. Spec.* **192** (1998), 263.
- [149] Léonard, G. Chambaud, P. Rosmus, S. Carter, and N. C. Handy. *PCCP* **3** (2001), 508.
- [150] H.-D. Meyer, F. Lequéré, C. Léonard, and F. Gatti. Calculation and selective population of vibrational levels with the multi-configuration time dependent hartree (mctdh). *Chem. Phys.* **xxx** (2006), submitted.
- [151] E. L. Sibert. *J. Chem. Phys.* **90** (1989), 2672.
- [152] B. Podolsky. *Phys. Rev.* **32** (1928), 812.
- [153] A. Nauts and X. Chapuisat. *Mol. Phys.* **55** (1985), 1287.
- [154] S. Wolfram. *Mathematica, a system for doing mathematics by computer, 2nd ed.* Addison-Wesley, Reading, Mass., 1991.
- [155] M. Menou and X. Chapuisat. *J. Mol. Spec.* **300** (1993), 300.
- [156] D. Lauvergnat and A. Nauts. *J. Chem. Phys.* **116** (2002), 8560.
- [157] X. Chapuisat and C. Iung. *Phys. Rev. A* **45** (1992), 6217.
- [158] F. Gatti, Y. Justum, M. Menou, A. Nauts, and X. Chapuisat. Quantum-mechanical description of rigidly or adiabatically constrained molecular systems. *J. Mol. Spec.* **373** (1997), 403.
- [159] F. Gatti, C. Iung, M. Menou, Y. Justum, A. Nauts, and X. Chapuisat. Vector parametrization of the n-atom problem in quantum mechanics. I. Jacobi vectors. *J. Chem. Phys.* **108** (1998), 8821.
- [160] F. Gatti, C. Iung, M. Menou, and X. Chapuisat. Vector parametrization of the n-atom problem in quantum mechanics. II. Coupled-angular-momentum spectral representations for four atom systems. *J. Chem. Phys.* **108** (1998), 8821.

- [161] F. Gatti. Vector parametrization of the n-atom problem in quantum mechanics. iii separation into two sub-systems. *J. Chem. Phys.* **111** (1999), 7225.
- [162] C. Iung, F. Gatti, A. Viel, and X. Chapuisat. Vector parametrization of the n-atom problem in quantum mechanics. non-orthogonal coordinates. *PCCP* **1** (1999), 3377.
- [163] M. Mladenović. Rovibrational hamiltonians for general polyatomic molecules in spherical polar parametrization. I. Orthogonal representations. *J. Chem. Phys.* **112** (2000), 1070–1081.
- [164] F. Gatti, C. Munoz, and C. Iung. A general expression of the exact kinetic energy operator in polyspherical coordinates. *J. Chem. Phys.* **114** (2001), 8275.
- [165] F. Gatti and A. Nauts. Vector parametrization, partial angular momenta and unusual commutation relations in molecular physics. *Chem. Phys.* **295** (2003), 167–174.
- [166] F. Gatti and C. Iung. Exact and constrained kinetic energy operators in polyspherical coordinates. *J. Theor. Comp. Chem.* **2** (2003), 507–522.
- [167] C. Iung and F. Gatti. Polyspherical parametrization of a n-atom system : Principles and applications. *Int. J. Quant. Chem.* **106** (2006), 130.
- [168] M. Mladenović. Rovibrational hamiltonians for general polyatomic molecules in spherical polar parametrization. II. Nonorthogonal descriptions of internal molecular geometry. *J. Chem. Phys.* **112** (2000), 1082–1095.
- [169] M. J. Bramley, J. W. Tromp, T. Carrington, and R. C. Corey. *J. Chem. Phys.* **100** (1994), 6175.
- [170] J. W. T. G. C. Corey and D. Lemoine. Fast pseudospectral algorithm in curvilinear coordinates. In *Numerical Grid Methods and Their Application to Schrödinger's Equation* (Netherlands, 1973), C. Cerjan, Ed., Kluwer Academic Publishers, pp. 1–23.
- [171] G. C. Corey and D. Lemoine. Pseudospectral method for solving the time-dependent Schrödinger equation in spherical coordinates. *J. Chem. Phys.* **97** (1992), 4115.
- [172] G. C. Corey and J. W. Tromp. *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 1812.
- [173] D. Lemoine. The finite basis representation as the primary space in multidimensional pseudospectral schemes. *J. Chem. Phys.* **101** (1994), 10526.
- [174] D. Lemoine. Nonreactive atom/molecule-surface scattering within the finite basis wave packet method. *Computer Phys. Comm.* **97** (1996), 331.
- [175] Z. Bačić and J. C. Light. Accurate localized and delocalized vibrational states of HCN/HNC. *J. Chem. Phys.* **86** (1987), 3065.



- [176] J. C. Light, I. P. Hamilton, and J. V. Lill. Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics. *J. Chem. Phys.* **82** (1985), 1400.
- [177] J. C. Light. Discrete variable representations in quantum dynamics. In *Time-Dependent Quantum Molecular Dynamics* (New York, 1992), J. Broeckhove and L. Lathouwers, Eds., Plenum, pp. 185–199.
- [178] U. Weiss. *Quantum dissipative systems*. World Scientific, Singapore, 1992.
- [179] L. S. Costa and D. C. Clary. *J. Chem. Phys.* **117** (2002), 7512.
- [180] H.-G. Yu. *J. Chem. Phys.* **117** (2002), 8190.
- [181] X. Wang and T. Carrington. *J. Chem. Phys.* **121** (2004), 2937.
- [182] E. M. Goldfield and S. K. Gray. A quantum dynamics study of  $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$  employing Wu-Schatz-Lendvay-Fang-Harding potential function and a four-atom implementation of the real wave packet method. *J. Chem. Phys.* **117** (2002), 1604.
- [183] F. Gatti. Flexible monomer formulation for non-rigid systems. *Chem. Phys. Lett.* **373** (2003), 146–152.
- [184] A. Nauts and X. Chapuisat. *Chem. Phys. Lett.* **136** (1987), 164.
- [185] Y. Justum, F. Gatti, D. Lauvergnat, A. Nauts, and X. Chapuisat. One-dimensional quantum description of the bending of hcn/cnh for high values of the total angular momentum. *Spectrochimica Acta* **58** (2002), 649.
- [186] C. Leforestier, L. B. Braly, K. Liu, M. J. Matthew, and R. J. Saykally. Fully coupled six-dimensional calculations of the water dimer vibration-rotation-tunneling states with a split wigner pseudo spectral approach. *J. Chem. Phys.* **106** (1997), 8527.
- [187] N. Goldman, R. S. Fellers, C. Leforestier, and R. J. Saykally. *J. Phys. Chem. A* **105** (2001), 515.
- [188] A. van der Avoird, P. E. S. Wormer, and R. Moszynski. *Chem. Rev.* **94** (1994), 1931.
- [189] C. Leforestier, F. Gatti, R. S. Fellers, and R. J. Saykally. *J. Chem. Phys.* **117** (2002), 8710.
- [190] K. C. Thompson, M. J. T. Jordan, and M. A. Collins. Polyatomic molecular potential energy surfaces by interpolation in local internal coordinates. *J. Chem. Phys.* **108** (1998), 8302–8316.
- [191] C. Crespos, M. A. Collins, E. Pijper, and G. J. Kroes. *Chem. Phys. Lett.* **376** (2003), 566.

- [192] C. Crespos, M. A. Collins, E. Pijper, and G. J. Kroes. *J. Chem. Phys.* **120** (2004), 2392.
- [193] A. J. C. Varandas. Modeling and interpolation of global multi-sheeted potential energy surfaces. In *Conical Intersections* (Singapore, 2004), W. Domcke, D. R. Yarkony, and H. Köppel, Eds., World Scientific Co., p. 205.
- [194] W. H. Miller, N. C. Handy, and J. E. Adams. *J. Chem. Phys.* **72** (1980), 99.
- [195] B. A. Ruf and W. H. Miller. *J. Chem. Soc. Faraday, Trans.* **84** (1988), 1523.
- [196] A. Jäckle and H.-D. Meyer. Product representation of potential energy surfaces. *J. Chem. Phys.* **104** (1996), 7974.
- [197] A. Jäckle and H.-D. Meyer. Product representation of potential energy surfaces II. *J. Chem. Phys.* **109** (1998), 3772.
- [198] M. Garavelli, P. Celani, F. Bernardi, M. R. Robb, and M. Olivucci. *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997), 6891.
- [199] M. Garavelli, F. Negri, and M. Olivucci. *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999), 1023.
- [200] A. Migani, M. A. Robb, and M. Olivucci. *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003), 2804.
- [201] G. Stock and W. Domcke. Femtosecond time-resolved spectroscopy of the dynamics at conical intersections. In *Conical Intersections* (Singapore, 2004), G. Stock and W. Domcke, Eds., World Scientific Co., pp. 739–801.
- [202] G. A. Worth and L. S. Cederbaum. Mediation of ultrafast electron transfer in biological systems by conical intersections. *Chem. Phys. Lett.* **338** (2001), 219–223.
- [203] A. H. Zewail. *Femtochemistry*. Wiley-VCH, Edited by F. C. De Schryver and S. De Feyter and G. Schweitzer, 2001.
- [204] O. Boyarkin, M. Kowalszyk, and T. Rizzo. *J. Chem. Phys.* **118** (2003), 93.
- [205] O. Boyarkin and T. Rizzo. *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 1985.
- [206] O. Boyarkin and T. Rizzo. *J. Chem. Phys.* **105** (1996), 6285.
- [207] O. Boyarkin, R. Settle, and T. Rizzo. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99** (1995), 504.
- [208] M. Coffey, H. Berghout, E. W. III, and F. Crim. *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 10850.
- [209] A. Callegari, J. Rebstein, R. Jost, and T. Rizzo. *J. Chem. Phys.* **111** (1999), 7359.
- [210] O. Boyarkin, T. Rizzo, and D. Perry. *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 11346.
- [211] B. Kuhn and T. Rizzo. *J. Chem. Phys.* **112** (2000), 7461.

- [212] Y. L. R.H. Page, Y.R. Shen. *J. Chem. Phys.* **88** (1988), 4621.
- [213] A. Callegari, H. Srivastava, U. Meker, K. Lehmann, G. Scoles, and M. Davis. *J. Chem. Phys.* **106** (1997), 432.
- [214] A. Callegari, U. Merker, P. Engels, H. Srivastava, K. Lehmann, and G. Scoles. *J. Chem. Phys.* **113** (2000), 10583.
- [215] K. Lehmann and G. Scoles. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **45** (1994), 241.
- [216] J. Camboni, K. Lehmann, T. Mentel, B. Pate, and G. Scoles. *J. Chem. Phys.* **98** (1993), 1112.
- [217] H. J. Bernstein and G. Herzberg. *J. Phys. Chem.* **16** (1948), 4765.
- [218] H. R. Dubal and M. Quack. *J. Chem. Phys.* **81** (1984), 3779.
- [219] J. Segall, R. N. Zare, H. R. Dubal, M. Lewerentz, and M. Quack. *J. Chem. Phys.* **86** (1987), 634.
- [220] A. Campargue and F. Stoeckel. Highly excited vibrational states of CHF<sub>3</sub> and CHD<sub>3</sub> in the range of the  $\nu_s = 5$  CH chromophore. *J. Chem. Phys.* **85** (1986), 1220–1227.
- [221] K. M. Gough and B. R. Henry. *J. Phys. Chem.* **88** (1984), 1298.
- [222] M. G. Sowa and B. R. Henry. *J. Chem. Phys.* **95** (1991), 3040.
- [223] L. Anastasakos and T. A. Wildman. The effect of internal rotation on the methyl ch-stretching overtone spectra of toluene and the xylenes. *J. Chem. Phys.* **99** (1993), 9453.
- [224] H. G. Kjaergaard, D. M. Turnbull, and B. R. Henry. *J. Phys. Chem.* **101** (1997), 2589.
- [225] C. Zhu, H. G. Kjaergaard, and B. R. Henry. *J. Chem. Phys.* **107** (1997), 691.
- [226] H. G. Kjaergaard, D. M. Turnbull, and B. R. Henry. *J. Phys. Chem.* **102** (1998), 6095.
- [227] H. G. Kjaergaard, Z. Zong, A. J. McAlees, D. Horward, and B. R. Henry. *J. Phys. Chem. A* **104** (2000), 6398.
- [228] C. Lapouge and D. Cavagnat. Theoretical and spectroscopic study of gaseous mono-hydrogenated toluene and 4-methylpyridine. *J. Phys. Chem. A* **102** (1998), 8393.
- [229] Y. S. Choi, P. Teal, and C. B. Moore. Stimulated-emission pumping for state-selective initiation of unimolecular reactions. *J. Opt. Soc. Am. B* **7** (1990), 1829.

- [230] Y. S. Choi and C. B. Moore. Quasistable extreme motion vibrational states of HFCO above its dissociation threshold. *J. Chem. Phys.* **94** (1991), 5414–5425.
- [231] Y. S. Choi and C. B. Moore. State-specific unimolecular reaction dynamics of HFCO. I. Dissociation rates. *J. Chem. Phys.* **97** (1992), 1010–1021.
- [232] Y. S. Choi and C. B. Moore. State-specific unimolecular reaction dynamics of HFCO. II. CO rotational distribution and Doppler widths. *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 9981–9988.
- [233] T. Yamamoto and S. Kato. New ab initio potential function and classical trajectory analysis. *J. Chem. Phys.* **107** (1997), 6114–6122.
- [234] T. Yamamoto and S. Kato. Quantum dynamics of unimolecular dissociation reaction  $\text{HFCO} \rightarrow \text{HF} + \text{CO}$ . *J. Chem. Phys.* **109** (1998), 9783–9793.
- [235] T. Yamamoto and S. Kato. Full-dimensional quantum dynamics study on the mode-specific unimolecular dissociation reaction of HFCO. *J. Chem. Phys.* **112** (2000), 8006–8016.
- [236] C. Iung and F. Ribeiro. Calculation of specific, highly excited vibrational states based on a Davidson scheme: Application to HFCO. *J. Chem. Phys.* **121** (2005), 174105.
- [237] P. A. McDonald and J. S. Shirk. The infrared laser photoisomerization of HONO in solid  $\text{N}_2$  and Ar. *J. Chem. Phys.* **77** (1982), 2355.
- [238] A. E. Shirk and J. S. Shirk. Isomerization of HONO in solid nitrogen by selective vibrational excitation. *Chem. Phys. Lett.* **97** (1983), 549–552.
- [239] L. Khriatchev, J. Lundell, E. Isoniemi, and M. Räsänen. HONO in solid Kr: Site-selective trans-cis isomerization with narrow-band infrared radiation. *J. Chem. Phys.* **113** (2000), 4265–4273.
- [240] Y. Guan, G. C. Lynch, and D. L. Thompson. Intramolecular energy transfer and cis-trans isomerization in HONO. *J. Chem. Phys.* **87** (1987), 6957–6966.
- [241] Y. Guan and D. L. Thompson. Mode specificity and the influence of rotation in cis-trans isomerization and dissociation in HONO. *Chem. Phys.* **139** (1989), 147–161.
- [242] Y. Qin and D. L. Thompson. Classical dynamics study of HONO using constrained trajectories. *J. Chem. Phys.* **96** (1992), 1992–1999.
- [243] Y. Qin and D. L. Thompson. Semiclassical treatment of tunneling effects in HONO cis-trans isomerization. *J. Chem. Phys.* **100** (1994), 6445–6457.
- [244] P. M. Agrawal, D. L. Thompson, and L. M. Raff. Theoretical studies of the effects of matrix composition, lattice temperature, and isotopic substitution on isomerization reactions of matrix-isolated HONO/Ar. *J. Chem. Phys.* **102** (1995), 7000–7005.

- [245] Y. Guo and D. L. Thompson. A theoretical study of cistrans isomerization in hono using an empirical valence bond potential. *J. Chem. Phys.* **118** (2003), 1673–1678.
- [246] J. M. Guilmot, M. Godefroid, and M. Herman. The rovibrational spectrum of trans-HNO<sub>2</sub>. *J. Mol. Spec.* **160** (1993), 387–400.
- [247] J. M. Guilmot, F. Mélen, and M. Herman. The rovibrational spectrum of cis-HNO<sub>2</sub>. *J. Mol. Spec.* **160** (1993), 401–410.
- [248] R. Marquardt, M. Quack, I. Thanopoulos, and D. Luckhaus. Tunneling dynamics of the nh chromophore in nhd<sub>2</sub> during and after coherent infrared excitation. *J. Chem. Phys.* **118** (2003), 643–658.
- [249] E. A. Donley, R. Marquardt, M. Quack, J. Stohner, I. Thanopulos, and E.-U. Wal-lenborn. Some simple mechanisms of multiphoton excitation in many-level systems. *Mol. Phys.* **99** (2001), 1275–1287.
- [250] S. Hervé, F. LeQuéré, and R. Marquardt. Rotational and vibrational wave packet motion during the infrared multiphoton excitation of hf. *J. Chem. Phys.* **114** (2001), 826.
- [251] S. Hervé, F. LeQuéré, and R. Marquardt. Effect of rotations on the generation of coherent internal molecular motion. *Int. J. Quant. Chem.* **99** (2004), 439.
- [252] A. Migani and M. Olivucci. Conical intersections and organic reaction mechanisms. In *Conical Intersections* (Singapore, 2004), W. Domcke, D. R. Yarkony, and H. Köppel, Eds., World Scientific Co., p. 271.
- [253] O. Vendrell, R. Galabert, M. Moreno, and J. M. Lluch. *Chem. Phys. Lett.* **396** (2004), 202.
- [254] M. A. Robb, F. Bernardi, and M. Olivucci. *Pure Appl. Chem.* **67** (1985), 783.
- [255] V. Bonacic-Koutecky, K. Schoffel, and J. Michl. *Theor. Chem. Acc.* **72** (1987), 459.
- [256] A. L. Sobolewski, C. Woywod, and W. Domcke. *J. Chem. Phys.* **98** (1993), 5627.
- [257] A. Migani, A. Sinicropi, N. Ferré, A. Cembran, and M. Garavelli. *Faraday Discuss.* **127** (2004), 179.
- [258] L. Seidner, G. Stock, and W. Domcke. *Chem. Phys. Lett.* **228** (1994), 665.
- [259] I. Burghardt, L. Cederbaum, and J. T. Hynes. *Faraday Discuss.* **127** (2004), 395.
- [260] I. Burghardt, L. Cederbaum, and J. T. Hynes. *Computer Phys. Comm.* **169** (2005), 95.

- [261] L. S. Cederbaum, E. Gindensperger, and I. Burghardt. *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005), 113003.
- [262] E. Gindensperger, I. Burghardt, and L. S. Cederbaum. Short-time dynamics through conical intersections in macrosystems: I. theory: Effective mode formulation. *J. Chem. Phys.* **124** (2006), 144103.
- [263] E. Gindensperger, I. Burghardt, and L. S. Cederbaum. Short-time dynamics through conical intersections in macrosystems: II. applications. *J. Chem. Phys.* **124** (2006), 144104.
- [264] A. W. Jasper and D. G. Truhlar. *J. Chem. Phys.* **122** (2005), 044101.
- [265] I. Burghardt, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Approaches to the approximate treatment of complex molecular systems by the multiconfiguration time-dependent Hartree method. *J. Chem. Phys.* **111** (1999), 2927–2939.
- [266] I. Burghardt, M. Nest, and G. A. Worth. *J. Chem. Phys.* **119** (2003), 5364.
- [267] G. Worth and I. Burghardt. Full quantum mechanical molecular dynamics using Gaussian wavepackets. *Chem. Phys. Lett.* **368** (2003), 502–508.
- [268] G. A. Worth. Quantum dynamics using pseudo-particle trajectories: A new approach based on the multi-configuration time-dependent Hartree method. *J. Chem. Phys.* **114** (2001), 1524–1532.
- [269] H. Wang, M. Thoss, and W. Miller. Systematic convergence in the dynamical hybrid approach for complex systems: A numerical exact methodology. *J. Chem. Phys.* **115** (2001), 2979.
- [270] M. Thoss, H. Wang, and W. H. Miller. Self-consistent hybrid approach for complex systems: Application to the spin-boson model with debye spectral density. *J. Chem. Phys.* **115** (2001), 2991.