



HAL
open science

Dynamique quantique de transferts d'électron dans des systèmes environnés à fort couplage

Etienne Mangaud

► **To cite this version:**

Etienne Mangaud. Dynamique quantique de transferts d'électron dans des systèmes environnés à fort couplage. Chimie théorique et/ou physique. Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2016. Français. NNT: . tel-01401868v1

HAL Id: tel-01401868

<https://hal.science/tel-01401868v1>

Submitted on 23 Nov 2016 (v1), last revised 1 Aug 2017 (v3)

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Etienne MANGAUD

le mardi 12 juillet 2016

Titre :

Dynamique quantique de transferts d'électron dans des systèmes environnés à fort couplage

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Physicochimie théorique - COP 01

Unité de recherche :

Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité

Directeur/trice(s) de Thèse :

Christoph MEIER et Michèle DESOUTER-LECOMTE

Jury :

Fernand SPIEGELMAN - Président du jury

Christoph MEIER - Directeur de thèse

Michèle DESOUTER-LECOMTE - Co-directrice de thèse

Dominique SUGNY - Rapporteur

Jean-Christophe TREMBLAY - Rapporteur

Aurélien DE LA LANDE - Examineur

Daniel PELAEZ-RUIZ - Examineur

THÈSE

PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION DU
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
EN PHYSICO-CHEMIE THÉORIQUE

Dynamique quantique de transferts d'électron dans des systèmes environnés à fort couplage

Etienne MANGAUD

sous la direction de

Christoph MEIER

Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité - Université Toulouse III Paul Sabatier

Michèle DESOUTER-LECOMTE

Laboratoire de Chimie Physique - Université Paris-Sud

24 octobre 2016

*À ma famille,
tout particulièrement,
mes grands-parents,
mes parents,
mon frère et ma sœur,*

Table des matières

Introduction	5
I Approches théoriques et méthodologie	9
Introduction	10
I.1 Modèles d'hamiltonien	10
I.1.1 Hamiltonien spin-boson	12
I.1.2 Transformation des coordonnées du bain	13
I.2 Méthodes de dynamique dissipative	17
I.2.1 Définition de la matrice densité	18
I.2.2 Projecteurs de Nakajima-Zwanzig	18
I.2.3 Théorie de perturbation	21
I.2.4 Approximation markovienne	23
I.2.5 Méthode des matrices auxiliaires	26
I.3 Méthodes de dynamique explicite multidimensionnelle	34
I.3.1 Méthode de propagation standard	34
I.3.2 Méthode multiconfigurationnelle de produits de Hartree dépendant du temps	35
I.3.3 Méthode multiconfigurationnelle multi-couches de produits de Hartree dépendant du temps	37
Conclusion	38
II Etude du transfert de charge intermoléculaire à une hétérojonction oligothiophène-fullerène	41
Introduction	42
II.1 Paramétrisation de l'hamiltonien	43
II.1.1 Structure électronique	44
II.1.2 Densité spectrale	45
II.1.3 Coordonnée collective avec ré-échantillonnage	46
II.2 Dynamique du transfert de charge intermoléculaire - Résultats	50
II.2.1 Résolution exacte	50
II.2.2 Résolution approchée	53
Conclusion	61
III Etude du transfert de charge intramoléculaire dans des composés organiques à valence mixte	63
Introduction	64
III.1 Paramétrisation de l'hamiltonien	64
III.1.1 Structure électronique	65
III.1.2 Résultats : géométries, déplacements et couplage électronique	66
III.2 Dynamique du transfert de charge - Résultats	69
III.2.1 Modèle spin-boson	70
III.2.2 Modèle vibronique : Chemin de réaction	76
Conclusion	88

IV Etude du transfert de charge intermoléculaire dans une chaîne de tryptophanes d'un cryptochrome	89
Introduction	90
IV.1 Paramétrisation de l'hamiltonien	90
IV.1.1 Paramétrisation des hamiltoniens à deux états	92
IV.1.2 Cas à trois états	100
IV.2 Dynamique du transfert de charge - Résultats	103
IV.2.1 Validation du modèle par les hamiltoniens à deux états	103
IV.2.2 Résolution de l'hamiltonien à 3 états	105
Conclusion	107
Résumé et conclusions	111
Perspectives	113
Annexes	115
A Paramètres des lorentziennes pour les modèles vibroniques de l'hétérojonction	116
B Paramètres des lorentziennes utilisées pour le modèle spin-boson des composés organiques à valence mixte DMP_n	117
C Complément pour la transformation continue des modes effectifs dans le cas super-ohmique	118
C.1 Paramètres du mode effectif D_0 et $\bar{\Omega}_1$	118
C.2 Densité spectrale secondaire $J_{1,ME}$	119
C.2.1 Relation de récurrence entre J_0 et $J_{1,ME}$	119
C.2.2 Calcul analytique dans le cas des lorentziennes de type superohmique	121
D Equation intégrro-différentielle de Nakajima-Zwanzig	124
E Détails analytiques pour la théorie de perturbation	126
E.1 Cas de l'ordre 2	128
E.2 Cas de l'ordre 4	129
F Elimination du bain dans le cas du couplage linéaire	133
G Approximation séculaire et équation de Lindblad	136
G.1 Approximation séculaire	136
G.2 Equation de Lindblad	137
H Relation de la densité spectrale à la corrélation de la fluctuation de l'écart énergétique dans le cas à deux états	139
I Méthode stochastique	142
I.1 Projecteurs de Feshbach	143
I.2 Terme de mémoire	145
I.3 Force fluctuante	146
I.4 Fonctions auxiliaires	148
I.4.1 Développement de l'intégrale de mémoire	148
I.4.2 Génération du bruit pour la méthode stochastique non-markovienne	149
Bibliographie	151
Remerciements	159

Introduction

Les transferts d'électron font partie des briques les plus élémentaires de la réactivité chimique. Au cœur des processus d'oxydo-réduction, ils sont de ces phénomènes fondamentaux et impalpables qui fascinent et intriguent le chimiste. N'est-ce pas l'une des choses qu'on lui enseigne dès le plus jeune âge ? La corrosion ou la combustion n'en sont qu'une de ces facettes et de celles où il peine à n'être autre chose qu'un observateur impuissant. Alors, apprend-il à le contrôler, en partie -certes-, par la production et l'utilisation d'un courant électrique. Puis les années passant, il comprend l'intime relation entre la matière et la lumière et effectivement, l'observe à nouveau à travers l'interaction avec un champ électromagnétique. Toutes ces constatations expérimentales permettent de lever ce coin du voile sans en ôter son mystère car elles n'ont permis que de gravir la colline qui cachait la montagne. Or, le transfert d'électron est si courant que ces implications tant en termes d'ingénierie que de biochimie sont colossales : le photovoltaïque, les diodes électroluminescentes, la photosynthèse, la respiration ou la vision pour n'en citer que quelques unes... Comprendre le transfert d'électron permettrait d'améliorer l'efficacité des futurs matériaux pour émettre ou produire de la lumière ou de mieux cerner voire reproduire comment la sélection naturelle a créé cette chaîne complexe de processus.

Si l'on peut expérimenter ses conséquences à l'échelle macroscopique, ce processus fondamental se produit à l'échelle moléculaire où les phénomènes quantiques peuvent se manifester. En vertu de la dualité onde-corpuscule, l'électron présente des propriétés à la fois d'onde et de particule. Ce principe intrinsèque à l'électron peut se manifester sous la forme de cohérences. Une cohérence est l'existence d'une superposition d'états quantiques qui peut évoluer sur l'échelle de temps du transfert d'électron. Plusieurs expériences tendent à montrer l'existence de telles cohérences quantiques dans des molécules de type donneur-accepteur [1] ou dans des processus proches comme les transferts d'énergie d'excitation (ou excitons) que ce soit dans les antennes photosynthétiques [2, 3, 4] ou les polymères conjugués [5].

Les transferts d'électron peuvent donc être photo-induits, issus directement ou indirectement d'une interaction avec un champ électromagnétique, électro-induits de façon forcée (par courant imposé) ou spontanée. Mais malgré leur diversité, ils ont souvent un même point commun. Leurs acteurs sont rarement isolés, bien au contraire, ils sont accompagnés d'un vaste environnement loin d'être anodin. De vastes pans de la chimie présentent des problèmes comparables à ce que l'on peut nommer celui "des molécules environnées". En effet, la chimie des solutions placent les réactifs dans une phase liquide (aqueuse, ammoniacale, organique, mixte...) dont les collisions permettent la solvatation. En chimie des solides, le transfert d'électron associé à une impureté piégée dans un site cristallin requiert une étude précise des modes de vibration du cristal et des éventuels échanges de phonon. En cinétique des gaz ou en phase hétérogène, le même problème peut être soulevé mais en prenant en compte les modes de vibration des molécules. En biochimie, l'étude des mouvements des protéines ainsi que l'influence de et sur l'eau qu'elle contient constitue encore un des grands défis de la chimie du XXI^{ème} siècle [6]. Pour résumer, l'environnement joue un rôle crucial dans la réactivité, notamment l'approche et la séparation des réactifs : tant les éventuelles cavités qu'il est en mesure de former que ses propriétés de thermostat (son énergie cinétique fournit de l'énergie interne aux molécules) : il a donc toute sa place pour décrire cette réactivité.

Le problème est que même pour une molécule simple et isolée, il est difficile de résoudre le problème quantique multidimensionnel, ce qui est encore moins accessible au cas d'une solution. Il existe cependant des méthodes qui utilisent un traitement implicite de ces degrés de liberté,

notamment dans le cadre des systèmes quantiques ouverts. Un système quantique ouvert est un système constitué d'un petit nombre de degrés de liberté en interaction avec un environnement macroscopique (centaines à plusieurs millions de degrés de liberté). Plusieurs phénomènes peuvent alors avoir lieu : l'énergie du système peut être transférée au proche environnement alentour, lui revenir ou être définitivement dissipée dans l'environnement. Le transfert d'énergie du système peut être vu comme un terme classique de friction mais quid de la cohérence ? Le couplage avec l'environnement introduit également des fluctuations des niveaux d'énergie du système qui aboutissent au processus de décohérence. Enfin, comme l'environnement en terme de nombre d'états est bien plus vaste que le système, il est possible d'invoquer les concepts de thermodynamique et de définir par exemple une température. L'environnement est alors souvent pris comme un réservoir à l'équilibre thermique appelé aussi bain. Ainsi, le système et l'environnement s'influencent-ils mutuellement et leur interaction mutuelle sera tout l'objet de ce travail de thèse.

Dans ce travail, le transfert d'électron est étudié dans trois types de systèmes moléculaires illustrés sur la figure 1. Le premier est un transfert intermoléculaire dans une hétérojonction oligothiophène-fullerène modélisant une interface de séparation de charge pour de futures cellules photovoltaïques organiques. Le second est un transfert intramoléculaire dans des composés organiques à valence mixte où l'on étudie l'effet d'un pont avec une chaîne croissante de *n*-paraphénylènes dans des polymères aromatiques avec des sites donneur-accepteur (1,4-diméthoxy-3-méthylphénylènes). Le troisième est le transfert intermoléculaire dans une chaîne de tryptophanes dans une chromoprotéine cryptochrome. Dans tous ces cas, une attention particulière est portée à une modélisation réaliste.

Pour ce faire, nous avons paramétré des hamiltoniens décrivant un système électronique donneur-accepteur couplé à un bain d'oscillateurs harmoniques par des calculs de chimie quantique. La paramétrisation de l'hétérojonction oligothiophène-fullerène a été réalisée dans le cadre d'une collaboration à l'aide de calculs de TD-DFT et d'une stratégie de diabatisation [7] afin de définir le système électronique et le bain. Pour les composés organiques à valence mixte et la chaîne de tryptophane, le choix de la paramétrisation s'est portée sur la nouvelle méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité contrainte (cDFT) [8, 9] où une contrainte sur la différence de charge entre deux sites préalablement identifiés est imposée lors du calcul de la résolution des équations de Kohn-Sham. Une telle approche permet de définir directement des états quasi-diabatiques pour effectuer la propagation dynamique. L'environnement associé aux états de transfert de charge est ensuite déterminé à l'aide d'une analyse des modes normaux à la géométrie d'équilibre pour les composés organiques à valence mixte ou à travers la fluctuation de l'écart énergétique entre les deux états quasi-diabatiques dans le cas de la chaîne de tryptophane. Il s'est avéré que tous ces systèmes moléculaires sont fortement couplés, ce qui nécessite d'utiliser des stratégies de dynamique quantique peu conventionnelles. En effet, les approximations habituelles telles que l'approximation markovienne où l'on néglige les effets de mémoire ou la théorie de perturbation s'avèrent ici insuffisantes. Des méthodes exactes de résolution telles que les matrices hiérarchiques [10] dans le formalisme de la matrice densité permettent de résoudre a priori ces différents problèmes mais elles se révèlent particulièrement gourmandes en mémoire et temps de calcul. Afin de tirer profit des équations-maîtresses approchées standard utilisant la théorie de perturbation, il est également possible d'effectuer une transformation de coordonnées [11, 12] afin de définir une coordonnée collective incluse avec le système électronique qui est lui-même couplé à un bain secondaire. Ces approches de dynamique quantique dissipative peuvent être également comparées à des méthodes de résolution explicite de l'équation de Schrödinger multidimensionnelle telle que la méthode multi-couches multiconfigurationnelle de produits de Hartree dépendant du temps (ML-MCTDH) [13, 14] dans un modèle où l'environnement est formé d'un nombre grand mais fini d'oscillateurs.

D'autres méthodes existent dans la littérature mais ne seront pas explorées dans ce travail. En effet, ce modèle pourrait être résolu exactement dans le formalisme des intégrales de chemin [15, 16]. Des équations stochastiques utilisant la théorie de perturbation à l'ordre 2 ont également été proposées [17, 18] mais une vaste littérature existe sur ce problème : certaines pouvant se

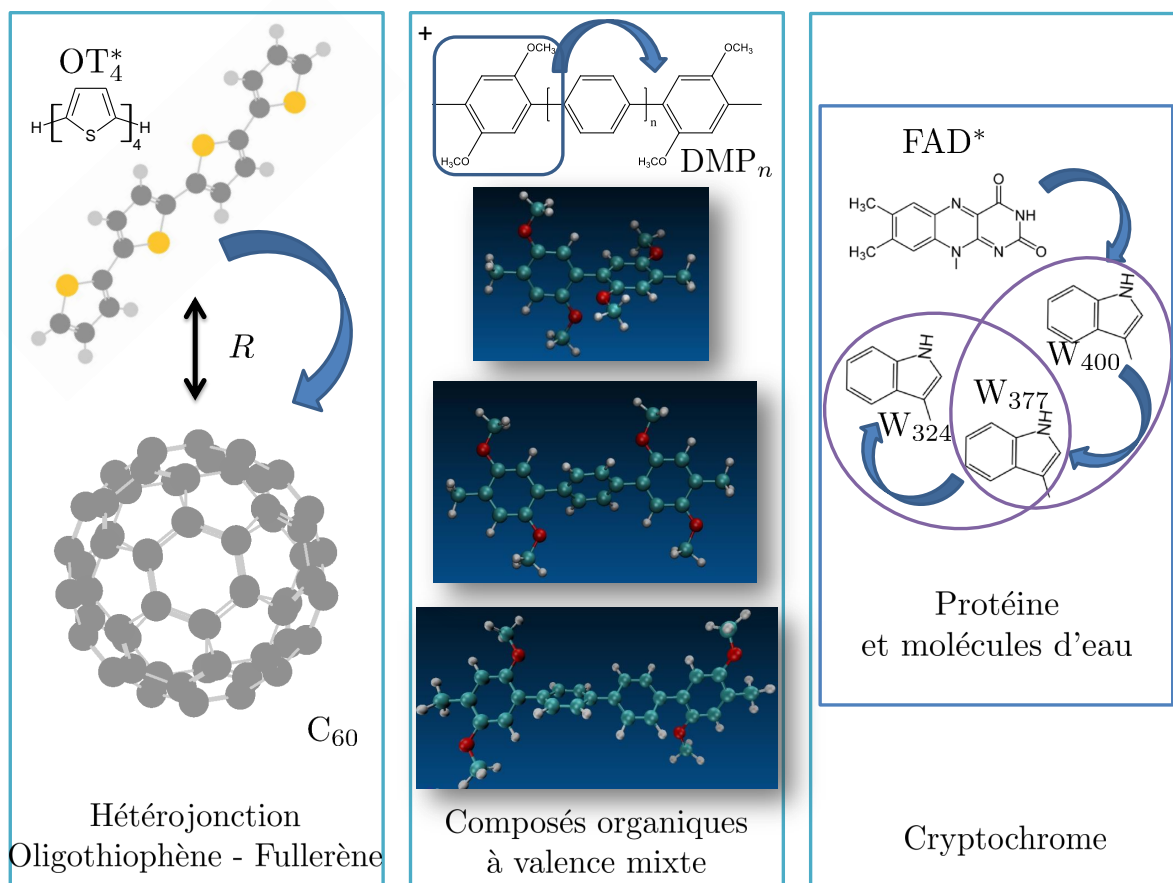


FIGURE 1 – Illustration schématique des trois systèmes moléculaires considérés dans ce travail. A gauche, une hétérojonction oligothiophène (OT₄) -fullerène (C₆₀). Au centre, composés organiques à valence mixte : DMP_n : 1,4-diméthoxy-2-méthylphényles reliées par un pont de *n* para-phénylènes. A droite, représentation schématique d'un cryptochrome : une molécule de flavine adénosine diphosphate (FAD) excitée en interaction avec une chaîne de trois tryptophanes : W₄₀₀, W₃₇₇ et W₃₂₄ le tout dans un environnement protéique et aqueux complexe

ramener à des formes respectant l'équation de Lindblad (sauts quantiques, diffusion d'états...) [19, 20, 21] ou d'autres récemment avec une résolution exacte à l'aide du développement d'une hiérarchie [22]. En s'éloignant cependant des résolutions intégralement quantiques, des méthodes mixtes quantiques classiques pourraient être envisagées telles que des simulations utilisant des paquets d'ondes gaussiens [23], des équivalents classiques des degrés de liberté électroniques [24, 25, 26] ou des trajectoires classiques avec des sauts de surface [27].

Résoudre le problème de la dynamique du transfert d'électron dans des systèmes environnés fortement couplés reste complexe tant par la haute dimensionalité de ce problème fondamental que par la nécessité d'aller au-delà de la théorie de perturbation. A défaut de ne pouvoir résoudre complètement l'intégralité des cas présentés, la principale tâche de ce travail est de comprendre les phénomènes en jeu, de définir les domaines de validité de chacune des méthodes et d'esquisser des pistes pour pouvoir les dépasser.

Les apports spécifiques de ce travail afin de défendre cette thèse sont :

- l'implémentation des matrices hiérarchiques
- l'exploration des modèles vibroniques pour les coordonnées collectives
- la calibration par cDFT du modèle des composés organiques à valence mixte
- l'extension à plusieurs états électroniques pour le modèle du cryptochrome

Chacun de ces éléments sont détaillés tout au long de ce manuscrit qui comporte quatre parties :

- La première présente les outils et les méthodes de dynamique quantique à la fois dans le formalisme dissipatif et pour la résolution explicite multidimensionnelle.

- La seconde rapporte les résultats de dynamique obtenus dans le cadre de la paramétrisation d'un transfert de charge intermoléculaire d'une hétérojonction oligothiophène-fullerène. Ce système constitue le cas de référence où la validité des méthodes proposées a été éprouvée.
- La troisième expose les résultats de la paramétrisation de l'hamiltonien par cDFT ainsi que ceux de dynamique obtenus pour le transfert de charge intramoléculaire de composés organiques à valence mixte pour lesquels on fait varier la chaîne du bain. Des résultats sont présentés pour un modèle spin-boson où le système est constitué des seuls deux états électroniques et un modèle vibronique plus complexe où cette fois, toute la dynamique dans une coordonnée collective représentant l'ensemble des déformations au cours du transfert de charge est prise en compte.
- La quatrième propose une méthode de paramétrisation de l'hamiltonien modèle d'un transfert intermoléculaire d'électron dans une chaîne de trois tryptophanes par l'étude de la fluctuation induite par l'environnement au cours de dynamiques de type QM/MM (Quantum Mechanics (cDFT) / Molecular Mechanics (champ de force)). L'autre originalité de cette partie est de présenter la paramétrisation d'un hamiltonien à trois états pour décrire la chaîne ainsi que le traitement dynamique subséquent. Des résultats préliminaires seront enfin développés.

Cette thèse conclut avec un bref bilan de chaque partie et propose les perspectives qui se dégagent de ce travail. Les annexes détaillent les paramètres utilisés ainsi que des développements théoriques utilisés au cours de ce travail.

Partie I

Approches théoriques et méthodologie

C'est précisément parce que le beau n'est pas seulement une synthèse transcendante à opérer, mais qu'il ne peut se réaliser que dans et par une totalisation de nous-mêmes, c'est précisément pour cela que nous voulons le beau et que nous saisissons l'univers comme manquant de beau, dans la mesure où nous-même nous nous saisissons comme un manque.

J.-P. SARTRE, L'ÊTRE ET LE NÉANT

RÉSUMÉ DE CETTE PARTIE :

Des modèles d'hamiltoniens désignant différentes partitions système-bain (systèmes électronique (spin-boson) ou vibronique (avec une coordonnée collective telle que le mode effectif ou le chemin de réaction)) sont tout d'abord présentés, détaillés et comparés.

Ces hamiltoniens sont ensuite employés pour des propagations par des méthodes de dynamique quantique dissipative. Le bain pouvant être considéré comme un thermostat stationnaire, son influence sur le système peut être implicitement prise en compte. Des approches utilisant la théorie de perturbation ont été proposées associées ou non à l'approximation markovienne. En effectuant une paramétrisation judicieuse de la densité spectrale, la méthode des matrices hiérarchiques, à travers le calcul des ordres élevés, permet à convergence d'obtenir la dynamique numériquement exacte.

Enfin, ces mêmes hamiltoniens peuvent être utilisés pour des propagations avec des méthodes explicites multidimensionnelles telles que MCTDH et ML-MCTDH.

Sommaire

Introduction	10
I.1 Modèles d'hamiltonien	10
I.1.1 Hamiltonien spin-boson	12
I.1.2 Transformation des coordonnées du bain	13
I.2 Méthodes de dynamique dissipative	17
I.2.1 Définition de la matrice densité	18
I.2.2 Projecteurs de Nakajima-Zwanzig	18
I.2.3 Théorie de perturbation	21
I.2.4 Approximation markovienne	23
I.2.5 Méthode des matrices auxiliaires	26
I.3 Méthodes de dynamique explicite multidimensionnelle	34
I.3.1 Méthode de propagation standard	34
I.3.2 Méthode multiconfigurationnelle de produits de Hartree dépendant du temps	35
I.3.3 Méthode multiconfigurationnelle multi-couches de produits de Hartree dépendant du temps	37
Conclusion	38

Introduction

L'objectif de ce travail est de rendre compte de l'interaction mutuelle entre le transfert de charge et les mouvements nucléaires. En effet, au cours de ce transfert, les noyaux se trouvent dans un potentiel modifié qui induit un mouvement nucléaire. Si l'on suppose que la modification de la géométrie des noyaux se limite à des mouvements harmoniques de faible amplitude, chaque coordonnée de la surface d'énergie potentielle peut être décrite sous la forme d'oscillateurs harmoniques déplacés par la présence de la charge. En effet, du fait de la présence de la charge sur l'un des deux états, le premier et le second état ne présentent pas la même géométrie : le second état est déformé par rapport au premier état.

Ce modèle peut couvrir une vaste variété de processus dynamiques. Il suffit en effet de connaître l'énergie ϵ_1 et ϵ_2 des deux états électroniques, le couplage électroniques H_{12} entre ceux-ci et les déplacements mutuels induits d_i pour chaque coordonnée \mathbf{q}_i pour le paramétrer. Ce problème peut donc se formaliser sous la forme d'un hamiltonien en unités atomiques ($\hbar = 1$) et en coordonnées pondérées de masse du type :

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & H_{12} \\ H_{12} & \epsilon_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^M \frac{1}{2} (p_i^2 + \omega_i^2 \mathbf{q}_i^2) & 0 \\ 0 & \sum_{i=1}^M \frac{1}{2} (p_i^2 + \omega_i^2 (\mathbf{q}_i - d_i)^2) \end{pmatrix} \quad (\text{I.1})$$

L'ensemble des M oscillateurs peut représenter différents aspects de l'environnement. Dans le cas de petites molécules isolées, leur signification première sera l'ensemble des modes propres de ce système moléculaire. Dans des systèmes plus complexes, il peut modéliser un solvant ou un environnement moléculaire ou cristallin étendu comme une infinité d'oscillateurs (à travers une limite continue en faisant tendre le très grand nombre de ces oscillateurs vers l'infini).

Malgré sa simplicité, ce modèle reste un problème multidimensionnel complexe. Si établir les paramètres de cet hamiltonien a été abordé au cours de cette thèse, dans cette première partie, nous chercherons avant tout à présenter les outils théoriques qui seront utilisés sur les différents systèmes moléculaires. En effet, l'hamiltonien générique (I.1) peut être réexprimé sous différentes formes qui pourront le rendre potentiellement plus apte à une résolution ultérieure. En particulier, les modes des mouvements nucléaires peuvent être transformés de telle manière à ce que l'ensemble des oscillateurs harmoniques couplés au système électronique forme une coordonnée collective auquel un bain secondaire sera couplé. Il est ensuite nécessaire de résoudre l'équation de propagation dynamique quantique. Une faune abondante de méthodes existe dans le formalisme des systèmes quantiques ouverts ou dans la résolution explicite de l'équation de Schrödinger. Nous tenterons de développer les linéaments de quelques unes des méthodes des plus approchées aux numériquement exactes.

I.1 Modèles d'hamiltonien

L'hamiltonien est l'ingrédient essentiel pour la propagation dynamique. Il contient la surface de potentiel multidimensionnelle qui rend compte des déformations géométriques liées à la présence de la charge. Cependant, la résolution de la dynamique explicite de cet hamiltonien (voire même sa paramétrisation) n'est souvent pas envisageable tant le nombre de degrés de liberté accessible est important. On peut donc chercher à réduire la dimensionalité du problème en effectuant une séparation entre un système qui comporte la dynamique d'intérêt et un environnement qui couvre le reste (voir figure I.1). Ces deux ensembles ne sont pour autant pas isolés, ils interagissent fortement l'un avec l'autre, c'est tout l'objet de ce travail. Mais, une fois cette séparation faite, le problème est exprimé d'une nouvelle manière qui permet d'appliquer plusieurs approximations qui vont grandement faciliter la propagation. Dans toute la suite de l'exposé, il est donc présenté un hamiltonien générique de la forme :

$$H = H_S + H_B + H_{SB} \quad (\text{I.2})$$

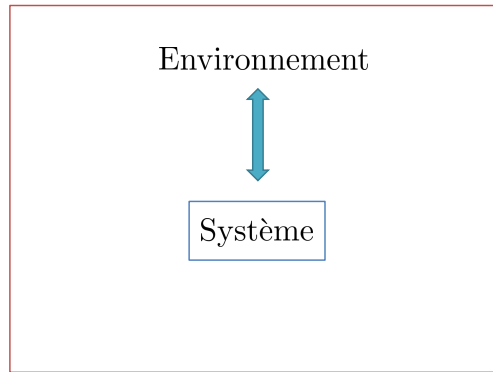


FIGURE I.1 – Schéma représentatif de la séparation du système avec l’environnement. Le système et l’environnement interagissent mutuellement.

où H_S désigne l’hamiltonien du système, H_B l’hamiltonien du bain et H_{SB} le terme de couplage entre le système et le bain.

Chacun de ces termes suivant le modèle choisi peut désigner des réalités différentes que nous développerons ci-après car la séparation système-environnement n’a rien de trivial. Quelle est la nature du système ? Celle de l’environnement ? Quels degrés de liberté faut-il associer au système ? Lesquels sont pour l’environnement ?

Séparer le système-bain amène déjà à faire des approximations dans la modélisation d’un système physique réel. Ce choix est laissé aux desiderata du modélisateur mais il ne doit pas cacher des problématiques réelles et les approximations pour les dépasser. Arrive un premier glissement sémantique pour effacer les frontières de particules et de molécules au profit du terme degrés de liberté. Dans la molécule elle-même, il faut en effet pouvoir séparer les mouvements associés à la réaction et ceux qui sont seulement spectateurs. Là encore, un peu d’arbitraire dans le judicieusement choisi !

Prenons l’exemple d’un transfert d’électron photo-induit pour une molécule en solution. Initialement, elle est dans son état fondamental à l’équilibre thermique. Puis, elle est soumise à un rayonnement électromagnétique d’une fréquence qui mène à un état de transfert de charge. Au cours de la dynamique dans cet état de transfert de charge, quelques degrés de liberté de la molécule pourront être modifiés. Les degrés de liberté du solvant ainsi qu’un certain nombre de degrés de liberté de la molécule elle-même sont probablement peu affectés. Le modélisateur doit veiller a priori à inclure l’ensemble des degrés de liberté d’intérêt dans le système mais il ne peut pas formellement les connaître. Il peut certes les intuiter qualitativement en invoquant le sens chimique ou physique. Cependant, le résultat de la dynamique est ce sur quoi il fonde son postulat et on ne peut obtenir davantage que ce que l’on met dans son modèle. En réponse à ce paradoxe, il est donc nécessaire d’avoir des données quantitatives telles que les surfaces de potentiel électroniques ainsi que des outils pour pouvoir les étudier.

La définition de l’état initial est un deuxième défi. Une transition de type Franck-Condon mènerait par exemple à placer la distribution de l’état initial dans l’état de transfert de charge. Cette distribution n’est pas état propre de l’état de transfert de charge et évolue sur la surface elle-même. Si le transfert de charge est rapide, le système ne peut être considéré comme les seuls degrés de liberté affectés par la dynamique du transfert de charge mais aussi par ceux de la dynamique hors-équilibre dans l’état de transfert de charge. Cependant, l’environnement peut aussi agir plus rapidement que le transfert lui-même et thermaliser ces degrés de liberté. Dans ce cas, tous les modes sont dans leur équilibre thermique et le système peut être réduit comme les seuls modes impliqués par le transfert de charge. Dans tous ces cas, l’environnement est constitué des degrés de liberté par complémentarité par rapport à un système donné. Sa dynamique temporelle est étudiée implicitement et l’hypothèse d’équilibre thermique doit être soigneusement vérifiée.

Du fait de la quantification des niveaux d’énergie, il est aussi bien possible de discuter en

terme de degrés de liberté qu'en terme d'états. On peut ainsi opérer le deuxième et dernier glissement sémantique et avoir une représentation plus adaptée à la mécanique quantique de ce que sont le système et l'environnement. Dans le cadre d'un modèle d'ordre zéro, on peut faire une partition entre les états du système et ceux de l'environnement. Le système est constitué des états issus des degrés de liberté étudiés au cours du temps, l'environnement l'ensemble des autres états issus des degrés de liberté dont on néglige la variation au cours du temps.

Le solvant est en quantité bien supérieure à la molécule et par les nombreuses collisions qu'il lui fait subir constitue un thermostat dont la température peut être imposée par l'opérateur. L'environnement peut donc être ainsi pris à l'équilibre thermique même si ce n'est pas indispensable. Il faut également prendre garde de ne pas négliger des états ou des degrés de liberté importants pour la dynamique.

Cependant, si la température est une notion triviale au sens commun, elle est d'une extrême subtilité en physique. Dans le cas du problème des molécules environnées, il est d'usage de travailler dans l'ensemble canonique. En effet, on considère que le système est en contact d'un réservoir d'énergie, l'environnement. Rien n'empêcherait de choisir d'autres ensembles (comme en électrochimie, où la réaction électrochimique n'a lieu qu'au niveau de l'électrode et que la solution constitue un réservoir de particules et d'énergie et pour lequel l'ensemble grand-canonique semble mieux adapté). En général, l'ensemble { système + bain } constitue globalement un système isolé.

I.1.1 Hamiltonien spin-boson

Le modèle spin-boson constitue le modèle de base de la dynamique quantique dissipative : deux niveaux électroniques (le niveau du donneur et de l'accepteur) sont placés dans un bain dissipatif constitué de M oscillateurs harmoniques indépendants et couplés linéairement au système. Reste à savoir comment définir le couplage entre le système et l'environnement et comment aboutir à un bain.

Pour comprendre à présent ce que sont ces termes de couplages, on peut s'appuyer sur l'hamiltonien tel que nous l'avons introduit par l'équation (I.1). Le système constitué de ces deux états électroniques (1) et (2) et d'un ensemble de M oscillateurs harmoniques indépendants dont on supposera la pulsation identique dans les deux états électroniques. Du fait de la présence de la charge sur l'un des deux états, l'état (1) et l'état (2) ne présentent pas la même géométrie : l'état (2) est déformé par rapport à l'état (1). Cette déformation peut être assimilée à un déplacement des oscillateurs par rapport à la référence de ceux de l'état (1). Pour la suite de la présentation, nous effectuerons le changement de coordonnée suivant qui permet de placer la référence des déplacements des oscillateurs au centre des géométries d'équilibre des deux états électroniques :

$$\mathbf{q}_i = q_i + \frac{d_i}{2} \quad (\text{I.3})$$

Ce changement de coordonnée ne modifie pas la description énergétique de l'hamiltonien. En revanche, elle aura des conséquences par la suite notamment pour la définition de l'état initial des dynamiques. L'hamiltonien total peut alors s'écrire :

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & H_{12} \\ H_{12} & \epsilon_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^M \frac{1}{2} \left(p_i^2 + \omega_i^2 \left(q_i + \frac{d_i}{2} \right)^2 \right) & 0 \\ 0 & \sum_{i=1}^M \frac{1}{2} \left(p_i^2 + \omega_i^2 \left(q_i - \frac{d_i}{2} \right)^2 \right) \end{pmatrix} \quad (\text{I.4})$$

$$= \underbrace{\begin{pmatrix} \epsilon_1 + \frac{1}{8} \sum_{i=1}^M \omega_i^2 d_i^2 & H_{12} \\ H_{12} & \epsilon_2 + \frac{1}{8} \sum_{i=1}^M \omega_i^2 d_i^2 \end{pmatrix}}_{H_S} + \underbrace{\sum_{i=1}^M \frac{1}{2} (p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2)}_{H_B} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \underbrace{\sum_{i=1}^M \omega_i^2 \frac{d_i}{2} q_i}_{H_{SB}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{I.5})$$

De façon notable, il apparaît que le terme de couplage vibronique H_{SB} est proportionnel au déplacement des oscillateurs par rapport à l'état de référence :

$$c_i = \omega_i^2 d_i \quad (\text{I.6})$$

On peut donc associer ces termes de couplage aux déplacements des oscillateurs. Ces derniers peuvent être calculés à partir d'une analyse en modes normaux des structures des deux géométries d'équilibre. On peut également remarquer qu'il apparaît un terme égal à un quart de :

$$\lambda = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \omega_i^2 d_i^2 \quad (\text{I.7})$$

Cette énergie appelée énergie de renormalisation est un équivalent de l'énergie de réorganisation dans la théorie de Marcus [28, 29, 30]. On peut d'ores et déjà noter que le changement de coordonnée permettra par la suite de s'abstraire de l'énergie de réorganisation dans les expressions en modifiant la référence de l'énergie potentielle.

Dans le cadre de ce système afin de caractériser l'évolution du système en l'absence de bain, on peut remarquer que H_S est un simple hamiltonien à deux états caractérisée par une pulsation de Rabi Ω_{Rabi} qui correspond à la différence entre les énergies propres (avec $\hbar = 1$) et A_{Rabi} qui correspond à l'amplitude des oscillations de Rabi en l'absence de couplage à l'environnement [31] :

$$\Omega_{Rabi} = \sqrt{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 + 4H_{12}^2} \quad \text{et} \quad A_{Rabi} = \frac{4H_{12}^2}{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 + 4H_{12}^2} \quad (\text{I.8})$$

Lorsque l'on ne considère plus seulement un bain discret mais que l'on passe à sa limite continue, on définit une quantité appelée densité spectrale qui s'écrit en coordonnées pondérées de masse sous la forme :

$$J(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_{i=1}^M \frac{c_i^2}{\omega_i} \delta(\omega - \omega_i) = \frac{\pi}{2} \sum_{i=1}^M \omega_i^3 d_i^2 \delta(\omega - \omega_i) \quad (\text{I.9})$$

Cette quantité très pratique pour discuter de l'influence du couplage système-bain est la donnée centrale de ce modèle dissipatif.

I.1.2 Transformation des coordonnées du bain

Le but est ici d'extraire l'un des modes les plus couplés au bain et de le traiter explicitement comme une coordonnée du système. Le reste du bain est traité comme des modes secondaires couplés à cette coordonnée de la même façon que dans le modèle spin-boson. Deux approches au cours de cette thèse ont été proposées pour déterminer ce mode : le chemin de réaction et la méthode des modes effectifs. Dans cette première approche, le mode traité dans le système correspond à celui qui permet d'interpoler les géométries finale et initiale d'équilibre et les modes secondaires sont les oscillateurs harmoniques orthogonaux à ce chemin de réaction. Dans la seconde, le mode est pris dans la direction qui prend l'ensemble du couplage vibronique.

Dans le cas du système à deux niveaux, il est possible d'écrire l'hamiltonien (I.4) en coordonnées pondérées de masse sous la forme :

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_1 + T + V_1(\mathbf{q}) & H_{12} \\ H_{12} & \epsilon_2 + T + V_2(\mathbf{q}) \end{pmatrix} \quad (\text{I.10})$$

avec les opérateurs cinétique T et potentiels $V_{1/2}(\mathbf{q})$ définis tels que :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M -\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \quad \text{et} \quad V_{1/2}(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \omega_i^2 (q_i \pm d_i/2)^2 \quad (\text{I.11})$$

où l'on a défini le vecteur \mathbf{q} dans une base standard $\mathbf{e} = (\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_M)$ tel que :

$$\mathbf{q} = \sum_{i=1}^M q_i \mathbf{e}_i \quad (\text{I.12})$$

Dans cette équation, nous avons négligé la variation du couplage électronique en fonction des coordonnées nucléaires.

Chemin de réaction linéaire

On commence par définir un chemin de réaction linéaire :

$$\mathbf{u}_1 = \mathbf{d} / \|\mathbf{d}\| \quad \text{avec} \quad \mathbf{d} = \sum_{i=1}^M (d_i/2) \mathbf{e}_i \quad (\text{I.13})$$

pour arriver à effectuer un changement de coordonnées $\{q_i\} \rightarrow \{x_1, x_i\}$ à travers la transformation vectorielle des $\{\mathbf{e}_i\} \rightarrow \{\mathbf{u}_i\}$. Le chemin de réaction linéaire \mathbf{u}_1 et les modes secondaires $\{\mathbf{u}_i/i \in \llbracket 2, M \rrbracket\}$ sont construits normalisés et orthogonaux.

L'opérateur de l'énergie potentielle peut être écrit dans ce nouveau jeu de coordonnées comme :

$$V_{1/2} = \frac{1}{2} (\mathbf{q} \pm \mathbf{d})^T \Lambda (\mathbf{q} \pm \mathbf{d}) \quad \text{avec} \quad \mathbf{q} = x_1 \mathbf{u}_1 + \sum_{i=2}^M x_i \mathbf{u}_i \quad (\text{I.14})$$

Il est toujours possible de décomposer :

$$\forall i, \quad \mathbf{u}_i = \sum_{j=1}^M u_j^{(i)} \mathbf{e}_j \quad \text{et} \quad \text{notamment} \quad q_i = \sum_{j=1}^M x_j u_j^{(i)} \quad (\text{I.15})$$

Par la suite, on utilise la notation $\Lambda_{ij} = \delta_{ij} \omega_i^2$ afin de développer l'expression de l'énergie potentielle sous la forme :

$$\begin{aligned} V_{1/2} &= \frac{1}{2} \left((x_1 \pm x_1^0) \mathbf{u}_1 + \sum_{i=2}^M x_i \mathbf{u}_i \right)^T \Lambda \left((x_1 \pm x_1^0) \mathbf{u}_1 + \sum_{i=2}^M x_i \mathbf{u}_i \right) \quad (\text{I.16}) \\ &= \frac{1}{2} \left[\mathbf{u}_1^T \Lambda \mathbf{u}_1 (x_1 \pm x_1^0)^2 + \sum_{i=2}^M \sum_{j=2}^M x_i x_j \mathbf{u}_i^T \Lambda \mathbf{u}_j + \sum_{i=2}^M x_i (x_1 \pm x_1^0) (\mathbf{u}_1^T \Lambda \mathbf{u}_i + \mathbf{u}_i^T \Lambda \mathbf{u}_1) \right] \quad (\text{I.17}) \end{aligned}$$

A l'aide de l'expression précédente, on peut d'ores et déjà poser les paramètres du chemin de réaction, le déplacement x_1^0 la pulsation du chemin de réaction définis comme :

$$x_1^0 = \|\mathbf{d}\| = \frac{1}{2} \sqrt{\sum_{i=1}^M d_i^2} \quad \text{et} \quad \tilde{\Omega}^2 = \mathbf{u}_1^T \Lambda \mathbf{u}_1 = \frac{\sum_{i=1}^M d_i^2 \omega_i^2}{\sum_{i=1}^M d_i^2} \quad (\text{I.18})$$

De façon pratique, on définit le projecteur sur le chemin de réaction comme $\mathbf{P} = \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_1^T$ et son projecteur complémentaire $\mathbf{Q} = \mathbf{I} - \mathbf{P}$ pour exprimer les matrices $\mathbf{P} \Lambda \mathbf{P}$, $\mathbf{Q} \Lambda \mathbf{Q}$. Après diagonalisation, $\mathbf{P} \Lambda \mathbf{P}$ mène à une seule valeur propre non nulle $\tilde{\Omega}^2$, celle du chemin de réaction qui a pour vecteur propre \mathbf{u}_1 et $\mathbf{Q} \Lambda \mathbf{Q}$ mène à $M - 1$ valeurs propres non nulles $\tilde{\omega}_i^2$ des modes du bain secondaire de vecteurs propres $\{\mathbf{u}_i/i \in \llbracket 2, M \rrbracket\}$. Les couplages κ_i sont ensuite calculés comme $\mathbf{P} \Lambda \mathbf{Q} + \mathbf{Q} \Lambda \mathbf{P}$ exprimés ensuite dans la base des $\{\mathbf{u}_i\}$.

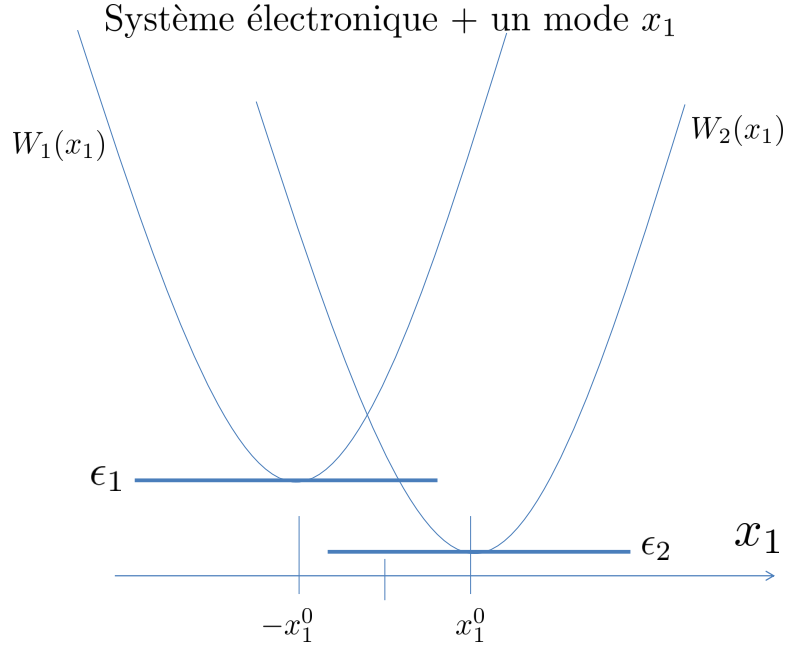


FIGURE I.2 – Schéma représentatif de l’hamiltonien vibronique dans le cas du chemin de réaction. Une coordonnée x_1 est extraite du bain issue du modèle spin-boson et est traitée exactement dans le système. Les fonctions $W_{1/2}$ (éq. (I.23)) sont des paraboles de pulsation $\tilde{\Omega}$ et déplacées de $\pm x_1^0$ de part et d’autre de la référence (voir éq.(I.18)).

L’expression de l’opérateur cinétique modifié par une transformation quelconque quant à lui est donnée par [32] :

$$T = -\frac{1}{2} \sum_{mn} w(\mathbf{x})^{-1} \frac{\partial}{\partial x_m} w(\mathbf{x}) G^{mn}(\mathbf{x}) \frac{\partial}{\partial x_n} \quad (\text{I.19})$$

où $w(\mathbf{x}) = \det[\mathbf{w}]$ où $\mathbf{w} = [\frac{\partial}{\partial x_m} q_i] = [u_m^{(i)}]$ avec $i = 1, \dots, M$ et $m = 1, \dots, M$ et $[G^{mn}] = [g_{mn}]^{-1}$ où g est le tenseur métrique. Ce dernier est défini tel que :

$$g_{mn} = \sum_{i=1}^M \left(\frac{\partial q_i}{\partial x_m} \right) \left(\frac{\partial q_i}{\partial x_n} \right) = \sum_{i=1}^M u_m^{(i)} u_n^{(i)} \quad (\text{I.20})$$

Comme les modes \mathbf{u}_i sont construits tous orthonormaux, on trouve immédiatement que la matrice métrique est l’identité et que le carré du déterminant de la jacobienne est 1. Ainsi,

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M -\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M -\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \tilde{p}_i^2 \quad (\text{I.21})$$

L’hamiltonien vibronique peut alors s’écrire :

$$H = \underbrace{\begin{pmatrix} \epsilon_1 + \frac{1}{2}(\tilde{p}_1^2 + \tilde{\Omega}^2(x_1 + x_1^0)^2) & H_{12} \\ H_{12} & \epsilon_2 + \frac{1}{2}(\tilde{p}_1^2 + \tilde{\Omega}^2(x_1 - x_1^0)^2) \end{pmatrix}}_{H_S} \quad (\text{I.22})$$

$$+ \underbrace{\sum_{i=2}^M \frac{1}{2}(\tilde{p}_i^2 + \tilde{\omega}_i^2 \tilde{x}_i^2) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}}_{H_B} + \underbrace{\sum_{i=2}^M \tilde{\kappa}_i \tilde{x}_i \begin{pmatrix} (x_1 + x_1^0) & 0 \\ 0 & (x_1 - x_1^0) \end{pmatrix}}_{H_{SB}}$$

où $\tilde{\Omega}$, x_1^0 sont définies par l’équation (I.18), x_1 est défini par l’équation (I.14) et l’on pose :

$$W_{1/2} = \epsilon_{1/2} + \frac{\tilde{\Omega}^2}{2}(x_1 \pm x_1^0)^2 \quad (\text{I.23})$$

Le chemin de réaction constitue une première coordonnée collective dont nous avons défini les paramètres. Il existe cependant d'autres modèles dans la littérature. Nous nous intéresserons par la suite à celui du mode effectif.

Mode effectif

En utilisant la définition des couplages vibroniques (éq. (I.6)), le mode effectif [33, 12, 34] est défini comme :

$$\mathbf{g}_1 = \mathbf{c} / \|\mathbf{c}\| \quad \text{avec} \quad \mathbf{c} = \sum_{i=1}^M c_i \mathbf{e}_i \quad (\text{I.24})$$

afin d'effectuer un changement de coordonnées $\{q_i\} \rightarrow \{X_1, \bar{X}_i\}$ à travers la transformation vectorielle des $\{\mathbf{e}_i\} \rightarrow \{\mathbf{g}_i\}$. \mathbf{g}_1 est appelé le mode effectif. Le mode effectif et les modes secondaires $\{\mathbf{g}_i / i \in \llbracket 2, M \rrbracket\}$ sont tout comme pour le chemin de réaction construits normalisés et orthogonaux dans leur espace.

Par le choix de la référence des oscillateurs, l'énergie de réorganisation est identique sur les deux états et peut être négligée. L'opérateur de l'énergie potentielle s'écrit alors :

$$V_{1/2} = \frac{1}{2} (\mathbf{q}^T \Lambda \mathbf{q} \pm \mathbf{c} \mathbf{q}) \quad \text{avec} \quad \mathbf{q} = X_1 \mathbf{g}_1 + \sum_{i=2}^M \bar{X}_i \mathbf{g}_i \quad (\text{I.25})$$

où l'on note $\|\mathbf{c}\| = D_0$ d'où $\mathbf{c} \mathbf{q} = D_0 X_1$ et $\Lambda_{ij} = \delta_{ij} \omega_i^2$. Il est possible de remarquer que :

$$\mathbf{q}^T \Lambda \mathbf{q} = \left(X_1 \mathbf{g}_1 + \sum_{i=2}^M \bar{X}_i \mathbf{g}_i \right)^T \Lambda \left(X_1 \mathbf{g}_1 + \sum_{i=2}^M \bar{X}_i \mathbf{g}_i \right) \quad (\text{I.26})$$

$$= \mathbf{g}_1^T \Lambda \mathbf{g}_1 X_1^2 + \sum_{i=2}^M \sum_{j=2}^M \bar{X}_i \bar{X}_j \mathbf{g}_i^T \Lambda \mathbf{g}_j + \sum_{i=2}^M \bar{X}_i X_1 (\mathbf{g}_1^T \Lambda \mathbf{g}_i + \mathbf{g}_i^T \Lambda \mathbf{g}_1) \quad (\text{I.27})$$

Dans l'expression précédente, il est possible de poser D_0 comme une constante de renormalisation de la coordonnée collective et $\bar{\Omega}_1^2$ la fréquence du mode effectif telle que :

$$D_0 = \|\mathbf{c}\| = \sqrt{\sum_{i=1}^M c_i^2} \quad \text{et} \quad \bar{\Omega}_1^2 = \frac{\sum_{i=1}^M c_i^2 \omega_i^2}{\sum_{i=1}^M c_i^2} \quad (\text{I.28})$$

En employant des opérateurs de projection ($\mathbf{P} = \mathbf{g}_1 \mathbf{g}_1^T$) suivant une démarche exactement identique à celle employée pour le chemin de réaction [34], il est possible de réécrire l'hamiltonien sous la forme :

$$H = \underbrace{\begin{pmatrix} \epsilon_1 + \frac{1}{2}(\bar{P}_1^2 + \bar{\Omega}_1^2 X_1^2) + \frac{D_0}{2} X_1 & H_{12} \\ H_{12} & \epsilon_2 + \frac{1}{2}(\bar{P}_1^2 + \bar{\Omega}_1^2 X_1^2) - \frac{D_0}{2} X_1 \end{pmatrix}}_{H_S} \quad (\text{I.29})$$

$$+ \underbrace{\sum_{i=2}^M \frac{1}{2} (\bar{P}_i^2 + \bar{\omega}_i^2 \bar{X}_i^2)}_{H_B} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \underbrace{\sum_{i=2}^M \bar{\kappa}_i \bar{X}_i X_1}_{H_{SB}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Dans le cas des modes effectifs avec une distribution continue, il est également possible de suivre la procédure exposée dans la référence [35]. En passant à la limite continue et en utilisant

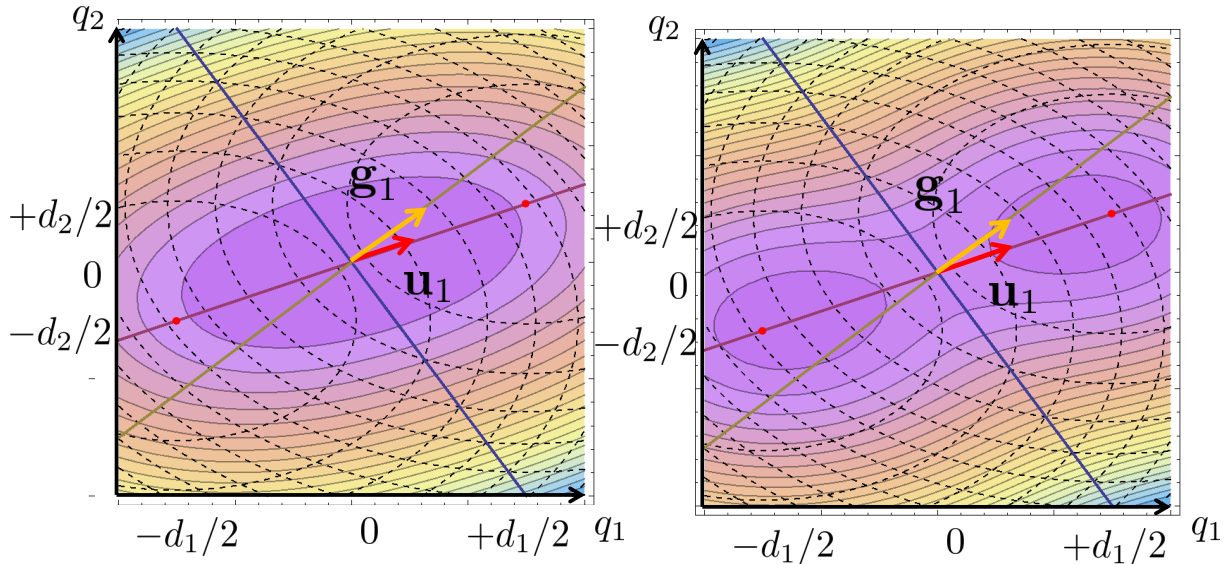


FIGURE I.3 – Représentation à deux dimensions du mode effectif \mathbf{g}_1 et du chemin de réaction \mathbf{u}_1 dans le cas électronique dégénéré. En pointillés, sont dessinés les deux états diabatiques, en isosurfaces colorées les états adiabatiques. A gauche, cas sans barrière. A droite, cas avec barrière.

la définition de la densité spectrale (I.9), il est possible de déterminer $\bar{\Omega}_1$, la pulsation du mode effectif et D_0 , la constante de renormalisation de la coordonnée collective à la limite continue :

$$D_0^2 = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} d\omega J(\omega)\omega \quad \text{et} \quad \bar{\Omega}_1^2 = \frac{2}{\pi D_0^2} \int_0^{+\infty} d\omega J(\omega)\omega^3 \quad (\text{I.30})$$

La construction des modes secondaires couplés au mode effectif sont déterminés directement à travers une densité spectrale secondaire. La procédure utilisée est détaillée dans l'annexe C.

Comparaison du mode effectif avec le chemin de réaction

Malgré les nombreuses similarités de démarche entre le mode effectif et le chemin de réaction, les deux méthodes présentent un certain nombre de différences.

Si le chemin de réaction connecte les minima des deux structures, le mode effectif, lui, englobe l'ensemble du couplage vibronique. La figure I.3 permet d'illustrer dans le cas électronique dégénéré à deux dimensions chacune de ces deux méthodes.

La référence des oscillateurs est prise ici au milieu et coïncide avec le minimum de l'état adiabatique fondamental (dans le cas sans barrière) ou l'état de transition (dans le cas avec barrière). Le chemin de réaction \mathbf{u}_1 est le vecteur connectant les deux minima alors que le mode effectif \mathbf{g}_1 est le gradient de l'énergie diabatique au point de référence des oscillateurs. Il est de fait orthogonal à la couture des surfaces diabatiques. Le mode effectif est donc la seule direction sur laquelle peut varier la différence d'énergie entre les deux états diabatiques.

Chacune de ces directions a donc des avantages et des inconvénients. Un problème peut potentiellement survenir quand on l'utilise pour traiter le bain par des méthodes perturbatives. En effet, la force du couplage du bain secondaire à la coordonnée collective est un paramètre crucial pour la validité de ces approches. Cependant, si le traitement dynamique qui le suivait était exact et comparable notamment de par l'état initial, les résultats devraient être équivalents quel que soit le choix de cette direction ou le modèle (spin-boson, ...).

I.2 Méthodes de dynamique dissipative

Les différents hamiltonien-modèles que nous avons définis dans la précédente section peuvent s'écrire sous la forme :

$$H = H_S + H_B + H_{SB} \quad (\text{I.31})$$

où H_S est l'hamiltonien du système, H_B est l'hamiltonien du bain et H_{SB} l'hamiltonien de couplage du système avec le bain. Il est à présent nécessaire d'effectuer la propagation dynamique de l'équation dynamique associée à cet hamiltonien.

I.2.1 Définition de la matrice densité

L'un des postulats fondamentaux de la mécanique quantique suppose que la mesure d'une grandeur physique représentée à travers un observable \hat{A} ne peut fournir que l'une des valeurs propres de \hat{A} . Les états propres de \hat{A} forment alors une base complète et orthonormée dans l'espace de Hilbert notés $\{|\alpha\rangle\}$. Ainsi, la description complète d'un état est donnée par un vecteur $|\Psi\rangle$ tel que sa décomposition s'écrit :

$$|\Psi\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha} |\alpha\rangle \quad (\text{I.32})$$

Si cette condition est remplie, alors la valeur moyenne $\langle \hat{A} \rangle$ de l'observable \hat{A} est donnée par :

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle \quad (\text{I.33})$$

On dit alors que le vecteur $|\Psi\rangle$ constitue un état pur, c'est à dire ici une superposition des états $\{|\alpha\rangle\}$.

Supposons à présent que l'on ne puisse pas avoir accès à une telle fonction d'onde $|\Psi\rangle$. L'observateur peut certes faire une mesure mais il ne sait pas exactement quel état quantique il manipule. En revanche, il peut avoir accès à des grandeurs relatives à l'ensemble de ces états telles qu'une distribution liée à la température ou un potentiel chimique. La mesure est alors dite incomplète et on est face à un mélange statistique d'états purs $|\Psi_k\rangle$ (que l'on suppose orthonormés à des fins de simplicité) pondérées par leur probabilité p_k d'appartenir à ce mélange [36]. La valeur moyenne $\langle \hat{A} \rangle$ de l'observable \hat{A} est donnée par :

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_k p_k \langle \Psi_k | \hat{A} | \Psi_k \rangle \quad (\text{I.34})$$

On peut alors définir un opérateur densité $\hat{\rho}$ tel que :

$$\hat{\rho} = \sum_k p_k |\Psi_k\rangle \langle \Psi_k| \quad (\text{I.35})$$

La matrice densité ρ dans une base complète d'états orthogonaux $|\alpha\rangle$ s'écrit alors :

$$\hat{\rho} = \sum_{\alpha, \beta} \langle \alpha | \hat{\rho} | \beta \rangle |\alpha\rangle \langle \beta| = \sum_{\alpha, \beta} \rho_{\alpha, \beta} |\alpha\rangle \langle \beta| \quad (\text{I.36})$$

et la valeur moyenne $\langle \hat{A} \rangle$ de l'observable \hat{A} est donné par

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{\alpha, \beta} \sum_k p_k \langle \Psi_k | \beta \rangle \langle \beta | \hat{A} | \alpha \rangle \langle \alpha | \Psi_k \rangle = \sum_{\alpha} \langle \alpha | \hat{\rho} \hat{A} | \alpha \rangle = Tr_{\alpha} [\hat{\rho} \hat{A}] \quad (\text{I.37})$$

où $Tr_{\alpha}[\bullet]$ désigne la trace sur la base complète orthonormale des $|\alpha\rangle$.

I.2.2 Projecteurs de Nakajima-Zwanzig

Il est nécessaire de déterminer les outils qui permettent de prendre en compte implicitement la dynamique du bain sur le système. Pour ce faire, nous présenterons les projecteurs de Nakajima-Zwanzig, outil mathématique qui permet d'effectuer la séparation système-bain. Nous discuterons au-delà de son sens mathématique, son expression et le fait de lui attribuer un sens physique cohérent avec le problème étudié.

Choix du projecteur thermique

Le rôle du projecteur est de partager l'ensemble total de l'espace de Hilbert avec d'une part ce qu'est le système et d'autre part le bain suivant une séparation {système-bain} sélectionnée parmi les degrés de liberté ou les états définis à travers l'hamiltonien. Or, l'hamiltonien de l'ensemble {système + bain} n'est pas séparable du fait du couplage du système avec le bain et la fonction d'onde ne peut s'écrire simplement comme le produit des fonctions propres du système et des fonctions propres du bain.

Comme notre but est de réduire la dimension de la matrice densité totale vers une matrice densité réduite $\rho_S(t)$ ne s'étendant plus que sur les coordonnées du système et représentant l'évolution dynamique de ce dernier et appelée matrice densité du système, on doit pour cela prendre en compte l'influence de l'ensemble des degrés de liberté du bain sur le système réduit. On définit alors :

$$\rho_S(t) = Tr_B[\rho(t)] \quad (I.38)$$

La trace partielle $Tr_B[\]$ permet de rendre compte de l'intégration sur l'ensemble des degrés de liberté du bain. Le système apparaît alors clairement dans ses degrés de liberté propres, séparés de son environnement : les caractéristiques recherchées du projecteur à construire.

L'environnement quant à lui est pris comme un bain d'oscillateurs harmoniques à l'équilibre thermodynamique. La matrice densité s'avère de par ses propriétés statistiques d'une grande utilité pour décrire la distribution boltzmanienne d'équilibre ρ_B^{eq} au sein de ses états propres telle que :

$$\rho_B^{eq} = \frac{e^{-\beta\hat{H}_B}}{Tr_B[e^{-\beta\hat{H}_B}]} \quad (I.39)$$

On définit le projecteur thermique comme :

$$P\rho = \rho_B^{eq}Tr_B[\rho] = \rho_B^{eq}\rho_S \quad (I.40)$$

où l'on pose ρ_S comme la matrice densité du système.

L'opérateur P est bien un projecteur car :

$$P^2\rho = \rho_B^{eq}Tr_B[\rho_B^{eq}Tr_B[\rho]] = \rho_B^{eq}Tr_B[\rho_B^{eq}]Tr_B[\rho] = \rho_B^{eq}Tr_B[\rho] = P\rho \quad (I.41)$$

L'opération de projection permet donc de définir la séparation système-bain. On peut alors chercher l'évolution dynamique de la matrice densité du système ρ_S à partir de la matrice densité totale.

Application à la résolution de l'équation de Liouville

En matrice densité, l'évolution dynamique d'un système est donnée par un équivalent de l'équation de Schrödinger : l'équation de Liouville-Von Neumann :

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = -i[\hat{H}, \rho(t)] = L\rho(t) \quad (I.42)$$

où $L\bullet = -i[\hat{H}, \bullet]$ est un super-opérateur appelé opérateur de Liouville ou liouvillien ($\hbar = 1$ en unités atomiques ici)

En appliquant l'opérateur de projection de Nakajima-Zwanzig P à cette équation ainsi que son opérateur complémentaire $Q = 1 - P$, il est possible d'accéder à un système d'équations différentielles :

$$\frac{d}{dt}P\rho(t) = PLP\rho(t) + PLQ\rho(t) \quad (I.43)$$

$$\frac{d}{dt}Q\rho(t) = QLP\rho(t) + QLQ\rho(t) \quad (I.44)$$

La première équation de ce système d'équations différentielles donne l'évolution de la matrice densité du système à travers l'évolution de $P\rho = \rho_S \rho_B^{eq}$ selon l'équation (I.40). La résolution de ce système d'équation est développée dans l'annexe D. Elle permet d'accéder à l'équation intégrodifférentielle de Nakajima-Zwanzig (D.9) formellement équivalente à l'équation de Liouville (I.42). Elle décrit l'évolution de la matrice du système sous la forme :

$$\rho_B^{eq} \frac{d}{dt} \rho_S(t) = \underbrace{\rho_B^{eq} L_S \rho_S(t)}_{\text{Système}} + \underbrace{I(t)}_{\text{Corrélations initiales}} + \underbrace{\rho_B^{eq} \int_0^t d\tau K(t, \tau) \rho_S(\tau)}_{\text{Terme de mémoire}} \quad (\text{I.45})$$

où il est possible de distinguer trois termes importants¹ :

- le liouvillien du système L_S :

$$L_S \rho_B^{eq} \rho_S(t) = PLP \rho(t) \quad (\text{I.46})$$

Il rend compte de l'évolution du système isolé.

- le terme de corrélations initiales $I(t)$

$$I(t) = PLQT^{(+)} e^{\int_0^t dt' QL} Q \rho(0) \quad (\text{I.47})$$

Il s'annule notamment lorsque l'on suppose que le système et le bain sont initialement factorisables :

$$\rho(0) = \rho_S(0) \otimes \rho_B^{eq} \Rightarrow I(t) = 0 \quad (\text{I.48})$$

On supposera cette hypothèse valable pour tout le reste de l'exposé.

- l'intégrale de mémoire $\int_0^t d\tau K(t, \tau) \rho_S(\tau)$

$$K(t, \tau) \rho_B^{eq} \rho_S(\tau) = PLT^{(+)} e^{\int_\tau^t dt' QL} QL \rho_B^{eq} \rho_S(\tau) \quad (\text{I.49})$$

A chaque temps t , il est nécessaire d'intégrer pour l'ensemble des temps $\tau < t$. Ce terme représente la dynamique implicite du bain et son influence sur le système.

La difficulté de la résolution de l'équation de Liouville est ici ramenée à l'évaluation de l'intégrale de mémoire. Comme elle est sous forme intégrodifférentielle, pouvoir la traiter de façon la plus exacte possible reste une tâche excessivement complexe.

Représentation d'interaction

Dans la suite de cette section et ce afin d'améliorer la compacité et la lisibilité, les équations seront présentées en représentation d'interaction :

$$\rho_I(t) = e^{iH_0 t} \rho(t) e^{-iH_0 t} \quad (\text{I.50})$$

où $H_0 = H_S + H_B$ et en unités de masse atomique $\hbar = 1$.

Dans ce cas, l'équation de Liouville-Von Neumann s'écrit

$$\frac{d}{dt} \rho_I(t) = -i [e^{iH_0 t} H_{SB} e^{-iH_0 t}, \rho_I(t)] \quad (\text{I.51})$$

$$= L(t) \rho_I(t) \quad (\text{I.52})$$

où $L(t) \bullet = -i [e^{iH_0 t} H_{SB} e^{-iH_0 t}, \bullet]$ est l'opérateur liouvillien utilisé en représentation d'interaction.

La matrice densité du système $\rho_{S,I}(t)$ en représentation d'interaction s'écrit alors :

$$\rho_{S,I}(t) = Tr_B[\rho_I(t)] = e^{iH_S t} \rho_S(t) e^{-iH_S t} \quad (\text{I.53})$$

1. La notation $T^{(+)} e^{\bullet}$ désigne l'exponentielle ordonnée dans le temps. Son développement ne peut donner qu'un produit de termes fonction du temps t de telle sorte que t augmente en allant de la droite vers la gauche

Le terme de couplage système-bain H_{SB} est décomposé sous la forme :

$$H_{SB} = S.B \quad (\text{I.54})$$

où S un opérateur du système et B un opérateur du bain.

En représentation d'interaction, le liouvillien s'écrit donc :

$$L(t) = S(t).B(t) \quad (\text{I.55})$$

où ont été définies $S(t)$ et $B(t)$ les représentations en interaction de respectivement S et B :

$$S(t) = e^{iH_S t} S e^{-iH_S t} \quad \text{et} \quad B(t) = e^{iH_B t} B e^{-iH_B t} \quad (\text{I.56})$$

En utilisant la définition du projecteur et en supposant que la valeur moyenne des fluctuations du bain est nulle, on peut remarquer que :

$$P L(t) P \rho_I(t) = \rho_B^{eq} \text{Tr}_B [L(t) \rho_B^{eq}] \rho_{S,I}(t) = \rho_B^{eq} S(t) \text{Tr}_B [B(t) \rho_B^{eq}] \rho_{S,I}(t) = 0 \quad (\text{I.57})$$

Finalement, en considérant également l'approximation de bain initialement factorisable valide, l'équation (I.45) se ramène alors à l'équation suivante :

$$\rho_B^{eq} \frac{d}{dt} \rho_{S,I}(t) = \rho_B^{eq} \int_0^t d\tau \text{Tr}_B \left[L(t) T^{(+)} e^{\int_\tau^t dt' (1-P)L(t')} L(\tau) \rho_{S,I}(\tau) \right] \quad (\text{I.58})$$

$$= \rho_B^{eq} \int_0^t d\tau K_I(t, \tau) \rho_{S,I}(\tau) \quad (\text{I.59})$$

où $K_I(t, \tau)$ est le noyau de mémoire en représentation d'interaction.

L'équation (I.58) plus compacte que l'équation (I.45) est utilisée pour la suite des raisonnements en étant ou non approximée.

I.2.3 Théorie de perturbation

Les opérateurs de Nakajima-Zwanzig ont permis d'écrire l'équation (I.45) puis l'équation (I.58) en représentation d'interaction donnant accès à l'évolution du système en intégrant sur l'ensemble des degrés de liberté du bain. Cependant, le terme de mémoire contient encore toute la complexité du problème. Notamment, on peut constater que c'est toujours un terme intégral-différentiel excessivement coûteux à calculer par méthodes numériques. Ce dernier peut cependant être approximé par théorie de perturbation.

Si l'on suppose que l'influence du bain sur le système est une perturbation, le terme de couplage système-bain est supposé petit et l'hamiltonien peut s'écrire :

$$H = H_S + H_B + H_{SB} = H_0 + \lambda S.B \quad (\text{I.60})$$

avec λ le paramètre perturbatif, S l'opérateur du système et B l'opérateur du bain.

L'équation (I.58) peut être développée par théorie de perturbation. En effet, le développement limité de l'exponentielle ordonnée dans le temps donne :

$$T^{(+)} e^{\lambda \int_\tau^t dt' (1-P)L(t')} = 1 + \lambda \int_\tau^t dt' (1-P)L(t') + \lambda^2 \int_\tau^t dt' \int_\tau^{t'} dt'' (1-P)L(t') (1-P)L(t'') + O(\lambda^2) \quad (\text{I.61})$$

Cette expression peut être réinjectée dans l'équation (I.58). Pour obtenir l'équation d'évolution à l'ordre n , il suffit de ne conserver que les termes ayant la puissance en λ^n . Cette méthodologie peut être poussée à des ordres plus élevés mais devient rapidement excessivement

fastidieuse à écrire. Comme le développement des expressions apporte peu à ce stade de la lecture, le lecteur intéressé pourra trouver davantage de démonstrations et de détails dans l'annexe [D](#), notamment le développement à l'ordre 4. Les résultats obtenus pour l'ordre 2 qui constitue le cas-modèle pour la plupart des développements théoriques de cette thèse sont discutés ci-après. En supposant que l'approximation de théorie de perturbation à l'ordre 2 est valide, le noyau de mémoire peut alors être développé sous la forme :

$$\int_0^t d\tau K_I(t, \tau) \rho_{S,I}(\tau) \approx \int_0^t d\tau K^{(2)}(t, \tau) \rho_{S,I}(\tau) + O(\lambda^2) \quad (\text{I.62})$$

$$\approx \int_0^t d\tau \text{Tr}_B [L(t) L(\tau) \rho_{S,I}(\tau)] + O(\lambda^2) \quad (\text{I.63})$$

où $K^{(2)}(t, \tau)$ est le terme de mémoire à l'ordre 2 que l'on explicitera juste après.

Noyau de mémoire perturbatif à l'ordre 2

Selon le raisonnement présenté en annexe qui mène à l'équation [\(E.20\)](#), le terme de mémoire à l'ordre 2 peut être écrit sous la forme :

$$\int_0^t d\tau K^{(2)}(t, \tau) \rho_{S,I}(\tau) = \int_0^t d\tau \text{Tr}_B [L(t) L(\tau) \rho_B^{eq} \rho_{S,I}(\tau)] \quad (\text{I.64})$$

$$= -[S(t), \int_0^t d\tau \{S(\tau) C(t - \tau) \rho_{S,I}(\tau)\} - \{h.c.\}] \quad (\text{I.65})$$

où $\{h.c.\}$ désigne le conjugué hermitien de l'expression entre crochets et où l'on pose $C(t - \tau)$ la fonction de corrélation du couplage système-bain sous la forme :

$$C(t - \tau) = \text{Tr}_B [B(t) B(\tau) \rho_B^{eq}] \quad (\text{I.66})$$

Le terme de mémoire obtenu à l'ordre 2 est une équation non-locale dans le temps telle que nous l'avons définie dans l'équation [\(I.65\)](#). Il est possible au même ordre de la théorie de perturbation de réécrire la matrice du système au temps τ afin d'obtenir un terme de mémoire local dans le temps. En effet, le terme de mémoire [\(I.65\)](#) est déjà en λ^2 , on peut donc s'intéresser à son évolution au seul ordre 0 :

$$\rho_{S,I}(t) = e^{iH_s t} \rho_S(t) e^{-iH_s t} \approx e^{iH_s t} e^{-iH_s(t-\tau)} \rho_S(\tau) e^{iH_s(t-\tau)} e^{-iH_s t} \quad (\text{I.67})$$

En représentation d'interaction, cela signifie que $\rho_{S,I}(\tau) \approx \rho_{S,I}(t)$. En effectuant le changement de variable $t' = t - \tau$,

$$\int_0^t d\tau K^{(2)}(t, \tau) \rho_{S,I}(\tau) \approx -\rho_B^{eq} [S(t), \int_0^t dt' \{e^{iH_s(t-t')} S e^{-iH_s(t-t')} C(t') \rho_{S,I}(t)\} - \{h.c.\}] \quad (\text{I.68})$$

$$\approx -\rho_B^{eq} [S(t), \{e^{iH_s t} D_t e^{-iH_s t} \rho_{S,I}(t)\} - \{h.c.\}] \quad (\text{I.69})$$

où l'opérateur de dissipation D_t est défini comme :

$$D_t = \int_0^t dt' e^{-iH_s t'} S e^{iH_s t'} C(t') \quad (\text{I.70})$$

Nous avons pu voir que l'opérateur de dissipation est directement relié à la fonction de corrélation. Cette dernière peut elle-même être reliée aux paramètres du bain et notamment à la densité spectrale (éq. [\(I.9\)](#)).

Lien avec la densité spectrale

En exploitant les propriétés de la linéarité du couplage et de l'approximation harmonique, la fonction de corrélation $C(t-\tau)$ peut se développer comme suit (pour de plus amples informations, se référer à l'annexe F) :

$$C(t-\tau) = \sum_{l=1}^M \frac{c_l^2}{2\omega_l} e^{-i\omega_l(t-\tau)} \frac{1}{1-e^{-\beta\omega_l}} + \sum_{l=1}^M \frac{c_l^2}{2\omega_l} e^{i\omega_l(t-\tau)} \frac{1}{e^{\beta\omega_l}-1} \quad (\text{I.71})$$

La quantité $C(t-\tau)$ donne là dans le cadre des approximations d'un couplage linéaire à un bain harmonique une expression (I.71) absolument remarquable. Il n'apparaît tout d'abord à ce niveau plus aucune trace des coordonnées du bain : la complexité du problème multidimensionnel a été ici éliminée au prix de la validité des approximations qui ont été faites. Le deuxième point concerne le bilan détaillé. En effet, les deux termes laissent entrevoir un équilibre à t infini entre la réaction et sa réaction inverse.

L'expression (I.9) peut être injectée dans l'équation (I.71) pour donner :

$$C(t-\tau) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} d\omega \frac{J(\omega) e^{-i\omega(t-\tau)}}{1-e^{-\beta\omega}} + \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} d\omega \frac{J(\omega) e^{i\omega(t-\tau)}}{e^{\beta\omega}-1} \quad (\text{I.72})$$

A l'aide du changement de variable $\omega \rightarrow -\omega'$ et en imposant l'imparité de la densité spectrale ($J(-\omega) = -J(\omega)$), l'expression peut être réécrite sous la forme :

$$C(t-\tau) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^0 -d\omega' \frac{J(\omega') e^{i\omega'(t-\tau)}}{1-e^{\beta\omega'}} + \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} d\omega \frac{J(\omega) e^{i\omega(t-\tau)}}{e^{\beta\omega}-1} \quad (\text{I.73})$$

La fonction de corrélation peut donc être réexprimée sous la forme :

$$C(t-\tau) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{J(\omega) e^{i\omega(t-\tau)}}{e^{\beta\omega}-1} \quad (\text{I.74})$$

On peut également remarquer que :

$$C(t-\tau) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} d\omega J(\omega) \left(\cos[\omega(t-\tau)] \coth \left[\frac{\beta\omega}{2} \right] - i \sin[\omega(t-\tau)] \right) \quad (\text{I.75})$$

La fonction de corrélation reste le paramètre crucial pour représenter l'environnement dans l'équation dynamique. Dans certains cas que nous allons à présent exposer, elle permet d'utiliser des approximations supplémentaires dont l'approximation markovienne.

I.2.4 Approximation markovienne

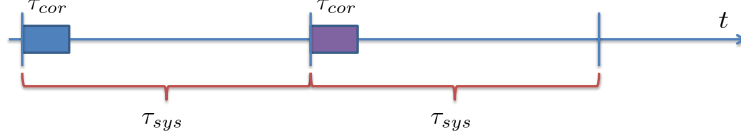
Dans cette section, nous présenterons des méthodes approchées standard en dynamique quantique dissipative. Elles font toutes appel à l'approximation markovienne. Ces méthodes sont bien documentées [30, 36, 37] et fournissent une première approche souvent plus stable et moins lourde numériquement que celles que nous présenterons par la suite.

Domaine de validité

Pour bien comprendre ce que signifie cette approximation, nous allons d'abord définir un temps de corrélation τ_{cor} [38] tel que :

$$\tau_{cor} = \frac{1}{|C(0)|} \int_0^{+\infty} |C(t)| dt \quad (\text{I.76})$$

Régime markovien



Régime non-markovien

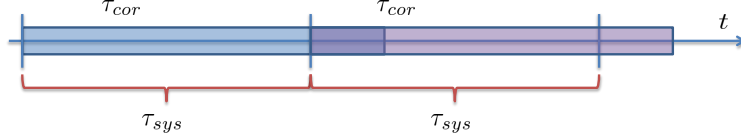


FIGURE I.4 – Représentation schématique des régimes markoviens et non-markoviens. Dans le régime markovien, τ_{cor} la durée caractéristique des effets de mémoire est bien inférieure à la durée caractéristique du système τ_{sys} ($\tau_{sys} \gg \tau_{cor}$), ce qui n'est pas le cas du régime non-markovien.

Ce temps τ_{corr} est une indication de la durée des phénomènes de mémoire. Dans le cas des systèmes étudiés, cela correspond aux temps caractéristiques des mouvements nucléaires. Au cours d'une durée caractéristique du système $[0, \tau_{sys}]$ avec τ_{sys} une période caractéristique du système, on suppose que tous les mouvements du bain entamés à $t = 0$ et déclenchés par le système soient terminés à τ_{sys} ou que leur influence soit alors négligeable. L'approximation markovienne se formalise donc sous la forme :

$$\tau_{sys} \gg \tau_{cor} \Rightarrow \int_0^t d\tau K_I(t, \tau) \rho_{S,I}(\tau) \approx \int_0^{+\infty} d\tau K_I(t, \tau) \rho_{S,I}(\tau) \quad (\text{I.77})$$

où l'on fait tendre la borne supérieure de l'intégrale de mémoire de l'équation de Nakajima-Zwanzig (I.58) vers l'infini (voir figure I.4). La condition de markovianité est au cœur des analyses que l'on peut mener a priori sur les systèmes que nous voulons étudier.

Équation de Redfield

L'équation de Redfield est une des méthodes les plus classiques [39, 40] pour traiter le problème des systèmes quantiques ouverts. C'est une équation-maîtresse markovienne où sont notamment négligés les effets de mémoire. La principale approximation reste qu'elle ne peut être considérée que dans des cas de faible couplage du système avec le bain. En effet, on suppose que la théorie de perturbation à l'ordre 2 est ici valable et que l'on pourra exploiter l'expression (I.69) du noyau perturbatif local dans le temps à l'ordre 2.

L'approximation markovienne suppose à présent que la fonction $C(t - \tau)$ décroît rapidement, c'est à dire que le temps caractéristique d'évolution du système est bien plus grand que celui du bain. La dynamique des temps passés du bain peut donc être moyennée car elle n'évolue pas sur cette échelle de temps. Le terme de mémoire peut donc être intégré de 0 à $+\infty$. Cette approximation est l'approximation markovienne appliquée à l'équation (I.69).

$$\int_0^{+\infty} d\tau K^{(2)}(t, \tau) \rho_{S,I}(\tau) = -[S(t), \{e^{iH_S t} D e^{-iH_S t} \rho_{S,I}(t)\} - \{h.c.\}] \quad (\text{I.78})$$

$$= -K_{red}(t) \quad (\text{I.79})$$

où l'opérateur de dissipation markovien de Redfield D est défini comme :

$$D = \int_0^{+\infty} dt' e^{-iH_S t'} S e^{iH_S t'} C(t') \quad (\text{I.80})$$

En utilisant la relation de la fonction de corrélation avec la densité spectrale de l'équation (I.74), il est possible de réécrire :

$$D = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \int_0^{+\infty} dt' \frac{J(\omega) e^{i\omega t'}}{e^{\beta\omega} - 1} e^{-iH_S t'} S e^{iH_S t'} \quad (\text{I.81})$$

En pratique, l'équation précédente est résolue dans la base propre de H_S dont les énergies propres seront notées E_i pour l'état $|i\rangle$. L'élément D_{ij} de la matrice peut donc s'écrire sous la forme :

$$D_{ij} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \int_0^{+\infty} dt' \frac{J(\omega) e^{i(\omega - \Delta E_{ij})t'}}{e^{\beta\omega} - 1} S_{ij} \quad (\text{I.82})$$

$$= \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \int_0^{+\infty} dt' \frac{J(\omega) e^{i(\omega - \Delta E_{ij} + i\eta)t'}}{e^{\beta\omega} - 1} S_{ij} \quad (\text{I.83})$$

$$= -\frac{1}{i\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{J(\omega)}{(e^{\beta\omega} - 1)(\omega - \Delta E_{ij} + i\eta)} S_{ij} \quad (\text{I.84})$$

$$= \frac{i}{\pi} PP \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{J(\omega)}{(e^{\beta\omega} - 1)(\omega - \Delta E_{ij})} S_{ij} + \frac{J(\Delta E_{ij})}{(e^{\beta\Delta E_{ij}} - 1)} S_{ij} \quad (\text{I.85})$$

L'expression précédente a été déterminée en utilisant la partie principale de Cauchy² notée PP pour la suite.

Dans le cas général, la partie principale de Cauchy est non-négligeable et constitue la partie imaginaire de la matrice de Redfield D . La partie principale est généralement négligée, ce qui améliore grandement la stabilité du calcul. Mais elle constitue une approximation supplémentaire dont la validité doit être éprouvée.

Dans le cadre de ces approximations, il est possible de remarquer que pour que l'approximation de théorie de perturbation soit valide, il faut que tous les éléments issus de la matrice de Redfield soient très petits par rapport à la fréquence de la transition correspondante. En suivant la référence [41], ceci permet d'établir un paramètre perturbatif $\xi(\Delta E_{ij})$ défini tel que :

$$\xi(\Delta E_{ij}) = \frac{2|S_{ij}|^2 J(\Delta E_{ij})}{(e^{\beta\Delta E_{ij}} - 1)\Delta E_{ij}} \quad \text{avec} \quad \xi(\Delta E_{ij}) \ll 1 \quad (\text{I.86})$$

Ce paramètre est par la suite régulièrement exploité pour vérifier le comportement perturbatif du bain utilisé. La non-validité de l'approximation de perturbation au second ordre peut mener à des résultats aberrants avec l'équation-maîtresse de Redfield. En effet, cette dernière ne garantit pas la positivité de la matrice densité [41, 42] et peut mener à des résultats n'ayant pas de sens physique. Des approximations supplémentaires peuvent garantir la positivité de la matrice densité, notamment l'approximation séculaire. Des compléments pour ce dernier cas sont développés en annexe G.

2.

$$\begin{aligned} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int dx \frac{f(x)}{x - x_0 \pm i\eta} &= \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int dx \frac{f(x)(x - x_0 \mp i\eta)}{(x - x_0)^2 + \eta^2} = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int dx \frac{f(x)(x - x_0)}{(x - x_0)^2 + \eta^2} \mp i \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int dx \frac{f(x)\eta}{(x - x_0)^2 + \eta^2} \\ &= PP \int dx \frac{f(x)}{x - x_0} \mp i\pi f(x_0) \end{aligned}$$

I.2.5 Méthode des matrices auxiliaires

Comme nous l'avons vu précédemment, l'équation (I.58) est en général peu commode à résoudre exactement numériquement. L'équation reste sous forme intégro-différentielle qui implique de réaliser une intégration numérique à tous les pas de temps.

Dans le cadre du modèle harmonique avec couplage linéaire, la méthode des matrices auxiliaires est une méthode de paramétrisation de la densité spectrale sous une forme analytique qui permet d'exprimer la fonction de corrélation à deux temps sous la forme d'une somme d'exponentielles complexes.

$$C(t - \tau) = \sum_{k=1}^{n_{cor}} \alpha_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} \quad (\text{I.87})$$

Comme ce sera détaillé dans la suite, il est aussi possible d'écrire le conjugué complexe $C^*(t - \tau)$ comme une somme d'exponentielles avec les mêmes exposants mais des coefficients différents :

$$C^*(t - \tau) = \sum_{k=1}^{n_{cor}} \tilde{\alpha}_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} \quad (\text{I.88})$$

L'obtention des α_k , $\tilde{\alpha}_k$ et γ_k est détaillée dans la suite pour deux modèles de densité spectrale.

Schémas de paramétrisation de la densité spectrale

Plusieurs schémas ont été développés avec des lorentziennes ohmiques [43, 44], des lorentziennes de type Drude-Lorentz [10, 45] ou des lorentziennes superohmiques [46] tandis que la température peut être traitée par différents moyens avec un développement en série avec les fréquences de Matsubara ou par des approximants de Padé [47, 48].

Cas des lorentziennes de type ohmique Ce premier cas est celui proposé dans les articles [43] et [44]. La stratégie développée correspond à celle des équations (46) et (47) de l'article [44].

Supposons que la densité spectrale puisse être approximée sous la forme :

$$J(\omega) = \sum_{l=1}^{n_{lorentz}} \frac{p_l \omega}{[(\omega + \Omega_l)^2 + \Gamma_l^2][(\omega - \Omega_l)^2 + \Gamma_l^2]} \quad (\text{I.89})$$

Dans le cadre d'un couplage linéaire, nous avons pu montrer l'expression (I.74) qui devient dans le cadre de cette paramétrisation :

$$C(t - \tau) = \sum_{l=1}^{n_{lorentz}} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{p_l \omega e^{i\omega(t-\tau)}}{[(\omega + \Omega_l)^2 + \Gamma_l^2][(\omega - \Omega_l)^2 + \Gamma_l^2][e^{\beta\omega} - 1]} \quad (\text{I.90})$$

En utilisant le théorème des résidus et en fermant le contour d'intégration sur le demi-plan supérieur, on constate que ce contour contient $2n_{lorentz}$ pôles en (Ω_l, Γ_l) et $(-\Omega_l, \Gamma_l)$ ainsi qu'une infinité sur l'axe imaginaire $\left\{ \forall j \in \mathbb{N}^*, \left(0, \frac{2\pi j}{\beta}\right) \right\}$ appelées fréquences de Matsubara qui sont définies telles que :

$$\nu_j = \frac{2\pi j}{\beta} \quad (\text{I.91})$$

Les fréquences de Matsubara (éq. (I.91)) proviennent de l'infinité de pôles issus de la fonction de Bose $(e^{\beta\omega} - 1)^{-1}$. Pour des raisons numériques, cette somme infinie est tronquée en s'assurant de sa convergence à n_{matsu} termes.

En prenant comme notation $\text{Res}_{(a,b)}[\dots]$ désigne le résidu en $a + ib$ de la fonction \dots , la fonction de corrélation peut alors être écrite sous la forme :

$$C(t - \tau) = \sum_{l=1}^{n_{lorentz}} \left(G_l^{(+)} + G_l^{(-)} \right) + \sum_{j=1}^{\infty} G_j^{(matsu)} \quad (\text{I.92})$$

avec les termes $G_l^{(+)}$, $G_l^{(-)}$ et $G_j^{(matsu)}$ définis tels que :

$$G_l^{(+)} = 2i \text{Res}_{(\Omega_l, \Gamma_l)} \left[J(\omega) \frac{e^{i\omega(t-\tau)}}{e^{\beta\omega} - 1} \right] \quad (\text{I.93})$$

$$G_l^{(-)} = 2i \text{Res}_{(-\Omega_l, \Gamma_l)} \left[J(\omega) \frac{e^{i\omega(t-\tau)}}{e^{\beta\omega} - 1} \right] \quad (\text{I.94})$$

$$G_j^{(matsu)} = \text{Res}_{(0, \nu_j)} \left[J(\omega) \frac{e^{i\omega(t-\tau)}}{e^{\beta\omega} - 1} \right] \quad (\text{I.95})$$

Il faut noter que l'obtention de cette expression est conditionnée par la nullité du contour de demi-cercle de rayon tendant vers l'infini sur le demi-plan supérieur. Le lemme de Jordan est effectivement bien vérifié car quand $|\omega| \rightarrow \infty$,

$$\left| \frac{p_l \omega e^{i\omega(t-t')}}{[(\omega + \Omega_l)^2 + \Gamma_l^2][(\omega - \Omega_l)^2 + \Gamma_l^2][e^{\beta\omega} - 1]} (\omega - 0) \right| \sim \frac{1}{\omega^2} \quad (\text{I.96})$$

tend bien vers 0 quand ω tend vers l'infini et la fonction associée est bien holomorphe sur le domaine du demi-cercle.

Il est également très important de noter que les pôles de $J(\omega)$ sont simples (d'ordre 1) pour permettre que le résidu d'un produit de fonctions ait la propriété singulière suivante :

$$\text{Res}_{\omega_f} [f_{\omega_f}(\omega) g_{\omega_g}(\omega)] = g_{\omega_g}(\omega_f) \text{Res}_{\omega_f} [f_{\omega_f}(\omega)] \quad (\text{I.97})$$

où ω_f et ω_g sont respectivement des pôles simples de f et g .

Si ces propriétés sont vérifiées, les termes $G_l^{(+)}$, $G_l^{(-)}$ et $G_j^{(matsu)}$ peuvent être développés sous la forme :

$$G_l^{(+)} = 2i \text{Res}_{(\Omega_l, \Gamma_l)} [J(\omega)] \frac{e^{i(\Omega_l + i\Gamma_l)(t-\tau)}}{e^{\beta(\Omega_l + i\Gamma_l)} - 1} = \frac{p_l}{4\Gamma_l \Omega_l} \frac{e^{i(\Omega_l + i\Gamma_l)(t-\tau)}}{e^{\beta(\Omega_l + i\Gamma_l)} - 1} \quad (\text{I.98})$$

$$G_l^{(-)} = 2i \text{Res}_{(-\Omega_l, \Gamma_l)} [J(\omega)] \frac{e^{i(-\Omega_l + i\Gamma_l)(t-\tau)}}{e^{\beta(-\Omega_l + i\Gamma_l)} - 1} = -\frac{p_l}{4\Gamma_l \Omega_l} \frac{e^{i(-\Omega_l + i\Gamma_l)(t-\tau)}}{e^{\beta(-\Omega_l + i\Gamma_l)} - 1} \quad (\text{I.99})$$

$$G_j^{(matsu)} = 2i \text{Res}_{(0, \nu_j)} \left[\frac{1}{e^{\beta\omega} - 1} \right] J(i\nu_j) e^{-\frac{2\pi j}{\beta}(t-\tau)} = \frac{2i}{\beta} J(i\nu_j) e^{-\nu_j(t-\tau)} \quad (\text{I.100})$$

La fonction de corrélation a effectivement été réexprimée sous la forme d'une somme d'exponentielles complexes paramétrisées telles que :

$$C(t - \tau) = \sum_{l=1}^{n_{\text{lorentz}}} \alpha_{l,1} e^{i\gamma_{l,1}(t-\tau)} + \sum_{l=1}^{n_{\text{lorentz}}} \alpha_{l,2} e^{i\gamma_{l,2}(t-\tau)} + \sum_{j=1}^{n_{\text{matsu}}} \alpha_{j,\text{matsu}} e^{i\gamma_{j,\text{matsu}}(t-\tau)} \quad (\text{I.101})$$

$$= \sum_{k=1}^{n_{\text{cor}}} \alpha_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} \quad (\text{I.102})$$

où $n_{\text{cor}} = 2n_{\text{lorentz}} + n_{\text{matsu}}$ avec les paramètres suivants :

$$\gamma_{l,1} = \Omega_l + i\Gamma_l \quad (\text{I.103})$$

$$\gamma_{l,2} = -\Omega_l + i\Gamma_l \quad (\text{I.104})$$

$$\gamma_{j,\text{matsu}} = i\nu_{j,\text{matsu}} \quad (\text{I.105})$$

$$\alpha_{l,1} = \frac{p_l}{8\Omega_l \Gamma_l} \left(\coth \left(\frac{\beta}{2} \gamma_{l,1} \right) - 1 \right) \quad (\text{I.106})$$

$$\alpha_{l,2} = \frac{p_l}{8\Omega_l \Gamma_l} \left(\coth \left(-\frac{\beta}{2} \gamma_{l,2} \right) + 1 \right) \quad (\text{I.107})$$

$$\alpha_{j,\text{matsu}} = \frac{2i}{\beta} J(i\nu_{j,\text{matsu}}) \quad (\text{I.108})$$

Le conjugué complexe est défini ensuite de telle façon que l'on conserve le même coefficient γ_k dans l'exponentielle.

$$C^*(t - \tau) = \sum_{l=1}^{n_{\text{lorentz}}} \tilde{\alpha}_{l,2} e^{i\gamma_{l,2}(t-\tau)} + \sum_{l=1}^{n_{\text{lorentz}}} \tilde{\alpha}_{l,1} e^{i\gamma_{l,1}(t-\tau)} + \sum_{j=1}^{n_{\text{matsu}}} \tilde{\alpha}_{j,\text{matsu}} e^{i\gamma_{j,\text{matsu}}(t-\tau)} \quad (\text{I.109})$$

$$= \sum_{k=1}^{n_{\text{cor}}} \tilde{\alpha}_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} \quad (\text{I.110})$$

où la notation suivante est employée pour les termes correspondants aux fréquences de Matsubara et aux lorentziennes :

$$\tilde{\alpha}_{l,1} = \alpha_{l,2}^* \quad (\text{I.111})$$

$$\tilde{\alpha}_{l,2} = \alpha_{l,1}^* \quad (\text{I.112})$$

$$\tilde{\alpha}_{j,\text{matsu}} = \alpha_{j,\text{matsu}} \quad (\text{I.113})$$

Cas des lorentziennes de type super-ohmique Ce second cas est celui développé dans la thèse d'A. Debnath [46, 49]. La densité spectrale est paramétrisée sous la forme de lorentziennes d'ordre supérieur :

$$J(\omega) = \sum_{l=1}^{n_{\text{lorentz}}} \frac{p_l \omega^3}{\left[(\omega + \Omega_{l,1})^2 + \Gamma_{l,1}^2 \right] \left[(\omega - \Omega_{l,1})^2 + \Gamma_{l,1}^2 \right] \left[(\omega + \Omega_{l,2})^2 + \Gamma_{l,2}^2 \right] \left[(\omega - \Omega_{l,2})^2 + \Gamma_{l,2}^2 \right]} \quad (\text{I.114})$$

Pour calculer cette intégrale par le théorème des résidus, le contour est fermé dans le demi-plan supérieur où il y a $4n_l$ pôles par lorentziennes $(+\Omega_{l,1}, \Gamma_{l,1})$, $(-\Omega_{l,1}, \Gamma_{l,1})$, $(+\Omega_{l,2}, \Gamma_{l,2})$ et $(-\Omega_{l,2}, \Gamma_{l,2})$ et une infinité sur l'axe imaginaire $\left\{ \forall j \in \mathbb{N}^*, \left(0, \frac{2\pi j}{\beta} \right) \right\}$ provenant des fréquences de Matsubara (eq.(I.91)). Les pôles de la fonction $J(\omega)$ sont tous d'ordre 1.

En procédant de la même façon que dans le cas ohmique, l'utilisation des propriétés des lorentziennes utilisées dans la méthode des matrices auxiliaires mène à

$$C(t - \tau) = \sum_{k=1}^{n_{\text{cor}}} \alpha_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} \quad (\text{I.115})$$

avec $k \in \llbracket 1, n_{\text{cor}} \rrbracket$ où $n_{\text{cor}} = 4n_{\text{lorentz}} + n_{\text{matsu}}$ et pour chaque lorentzienne,

$$\gamma_{l,1} = \Omega_{l,1} + i\Gamma_{l,1} \quad (\text{I.116})$$

$$\gamma_{l,2} = -\Omega_{l,1} + i\Gamma_{l,1} \quad (\text{I.117})$$

$$\gamma_{l,3} = \Omega_{l,2} + i\Gamma_{l,2} \quad (\text{I.118})$$

$$\gamma_{l,4} = -\Omega_{l,2} + i\Gamma_{l,2} \quad (\text{I.119})$$

$$\gamma_{j,\text{matsu}} = i\nu_{j,\text{matsu}} \quad (\text{I.120})$$

$$\alpha_{l,1} = \frac{pl\gamma_{l,1}^2}{8\Omega_{l,1}\Gamma_{l,1} \left[\left((\gamma_{l,1} - \Omega_{l,2})^2 + \Gamma_{l,2}^2 \right) \left((\gamma_{l,1} + \Omega_{l,2})^2 + \Gamma_{l,2}^2 \right) \right]} \left(\coth \left[\frac{\beta}{2} \gamma_{l,1} \right] - 1 \right) \quad (\text{I.121})$$

$$\alpha_{l,2} = \frac{pl\gamma_{l,2}^2}{8\Omega_{l,1}\Gamma_{l,1} \left[\left((\gamma_{l,2} - \Omega_{l,2})^2 + \Gamma_{l,2}^2 \right) \left((\gamma_{l,2} + \Omega_{l,2})^2 + \Gamma_{l,2}^2 \right) \right]} \left(\coth \left[-\frac{\beta}{2} \gamma_{l,2} \right] + 1 \right) \quad (\text{I.122})$$

$$\alpha_{l,3} = \frac{pl\gamma_{l,3}^2}{8\Omega_{l,2}\Gamma_{l,2} \left[\left((\gamma_{l,3} - \Omega_{l,1})^2 + \Gamma_{l,1}^2 \right) \left((\gamma_{l,3} + \Omega_{l,1})^2 + \Gamma_{l,1}^2 \right) \right]} \left(\coth \left[\frac{\beta}{2} \gamma_{l,3} \right] - 1 \right) \quad (\text{I.123})$$

$$\alpha_{l,4} = \frac{pl\gamma_{l,4}^2}{8\Omega_{l,2}\Gamma_{l,2} \left[\left((\gamma_{l,4} - \Omega_{l,1})^2 + \Gamma_{l,1}^2 \right) \left((\gamma_{l,4} + \Omega_{l,1})^2 + \Gamma_{l,1}^2 \right) \right]} \left(\coth \left[-\frac{\beta}{2} \gamma_{l,4} \right] + 1 \right) \quad (\text{I.124})$$

$$\alpha_{j,matsu} = \frac{2i}{\beta} J(i\nu_{j,matsu}) \quad (\text{I.125})$$

Comme précédemment, le complexe conjugué $C^*(t - \tau)$ de la fonction de corrélation peut s'écrire :

$$C^*(t - \tau) = \sum_{k=1}^{n_{cor}} \tilde{\alpha}_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} \quad (\text{I.126})$$

où la notation suivante est employée pour les termes correspondants aux fréquences de Matsubara et aux lorentziennes :

$$\tilde{\alpha}_{l,1} = \alpha_{l,2}^* \quad (\text{I.127})$$

$$\tilde{\alpha}_{l,2} = \alpha_{l,1}^* \quad (\text{I.128})$$

$$\tilde{\alpha}_{l,3} = \alpha_{l,4}^* \quad (\text{I.129})$$

$$\tilde{\alpha}_{l,4} = \alpha_{l,3}^* \quad (\text{I.130})$$

$$\tilde{\alpha}_{j,matsu} = \alpha_{j,matsu} \quad (\text{I.131})$$

Au prix d'un ajustement numérique de la densité spectrale par des fonctions judicieusement choisies, il est donc possible de paramétrer la fonction de corrélation sous la forme (I.87). Les lorentziennes ohmiques et super-ohmiques présentent l'avantage d'être bien adaptées pour la description de densités spectrales structurées telles que celles que nous traiterons tout au long de la thèse. Dans le cadre de la validité de cette approximation, les équations-maîtresses subissent également de nombreuses simplifications que nous détaillerons ci-après.

Cas du noyau de mémoire à l'ordre 2

La paramétrisation de la fonction de corrélation (I.87) permet d'éviter d'utiliser l'approximation markovienne et de travailler directement sur l'équation locale dans le temps (I.69) extraite du noyau de perturbation à l'ordre 2. Dans la base propre de l'hamiltonien H_S , l'opérateur de dissipation D_t de l'équation (I.70) peut alors être développé sous la forme :

$$D_{t,ij} = \sum_{k=1}^{n_{cor}} \alpha_k \int_0^t dt' e^{i(\gamma_k - \Delta E_{ij})t'} = \sum_{k=1}^{n_{cor}} \alpha_k \frac{e^{i(\gamma_k - \Delta E_{ij})t} - 1}{i(\gamma_k - \Delta E_{ij})} \quad (\text{I.132})$$

Pour résoudre le problème non-markovien associé à un second ordre de perturbation, il suffit de résoudre avec cette paramétrisation l'équation (I.69). L'avantage de cette paramétrisation vient de sa capacité à éviter une résolution intégral-différentielle où il faudrait à chaque pas réintégrer sur l'ensemble de la dynamique passée. Il suffit ici de calculer la seule matrice D_t dont les éléments sont données par l'expression (I.132). Grâce à cette méthode, il est possible d'avoir accès à la dynamique non-markovienne associée à une théorie de perturbation au second ordre. La méthode originale des méthodes auxiliaires [43, 44] est développée en annexe E, la seule différence d'approche est que l'on utilise l'équation non-locale dans le temps plutôt que celle

locale dans le temps ici. L'approche de ce paragraphe fondée sur l'équation (I.132) s'est révélée numériquement légèrement plus stable que les matrices auxiliaires. Elle permet également de définir une équation non-markovienne sur laquelle on peut évaluer l'analogie non-markovien des parties principales dans la théorie de Redfield (eq. (I.79)). Si l'on compare les équations (I.85) et (I.132), l'équivalent non-markovien de l'équation de Redfield sans partie principale nécessite de prendre $D_t = \text{Re}[D_t]$.

Méthode des matrices hiérarchiques

De manière générale, dans les systèmes à fort couplage tels que ceux que nous étudierons, une théorie de perturbation à l'ordre 2 ou à l'ordre 4 est insuffisante pour effectuer une description correcte. Pourtant, cette dernière associée à la paramétrisation de la fonction de corrélation par une somme d'exponentielles complexe (I.87) et son conjugué complexe par l'équation (I.88) permet de résoudre le problème harmonique à couplage linéaire sous la forme d'un système d'équations différentielles couplées. La démonstration est menée pour l'ordre 2 et l'ordre 4 en annexe E. Cette méthode pourrait probablement être généralisée à l'ordre $2n$ mais une telle démarche s'avère fastidieuse pour des ordres élevés. En réalité, la généralisation existe déjà et a été abondamment étudiée dans le contexte des matrices hiérarchiques. Elle a été démontrée dans la publication originale de Y. Tanimura et R. Kubo [10] à l'aide d'équations stochastiques et d'intégrales de chemin. Dans le présent paragraphe, nous ne suivrons pas la démarche à partir des intégrales de chemin et nous appuierons sur la démonstration à partir du développement en cumulants de la matrice densité du système afin de développer une hiérarchie d'équations auxiliaires. L'évolution de la matrice densité du système en représentation d'interaction est donnée par :

$$\rho_{S,I}(t) = \text{Tr}_B \left[e^{\int_0^t d\tau L(\tau)} \rho_B^{eq} \rho_{S,I}(0) \right] \quad (\text{I.133})$$

avec $L(t)$ le liouvillien en représentation d'interaction donné par l'équation (I.55).

Le problème du couplage linéaire à des oscillateurs harmoniques possède la propriété remarquable que son équation stochastique répond à celle d'un processus gaussien, ce qui induit que le développement en cumulants de cette équation est exact à l'ordre 2 [50]. En utilisant notamment la règle de Wick et les propriétés des cumulants, il est possible de développer l'expression précédente sous la forme [51, 52, 53] :

$$\rho_{S,I}(t) = e^{\int_0^t d\tau \int_0^\tau dt' \text{Tr}_B [L(\tau) L(t') \rho_B^{eq}]} \rho_{S,I}(0) = e^{\int_0^t d\tau \int_0^\tau dt' K^{(2)}(\tau, t')} \rho_{S,I}(0) \quad (\text{I.134})$$

Cette expression est particulièrement intéressante car l'évolution exacte de la matrice densité est donnée directement en fonction du noyau de mémoire à l'ordre 2 (éq. (I.65)). On pourra pour davantage de détails analytiques se référer au développement de l'équation (E.20).

$$\int_0^\tau dt' K^{(2)}(\tau, t') \bullet = -[S(\tau), \int_0^\tau dt' C(\tau - t') S(t') \bullet - C^*(\tau - t') \bullet S(t')] \quad (\text{I.135})$$

En utilisant la paramétrisation de la fonction de corrélation (éq. (I.87)) et de son conjugué complexe (éq. (I.88)), on peut réécrire l'équation (I.65) sous une forme laissant apparaître les paramètres $(\alpha_k, \gamma_k, \tilde{\alpha}_k)$ de la fonction de corrélation $C(\tau - t')$ et son conjugué complexe $C^*(\tau - t')$:

$$\int_0^\tau dt' K^{(2)}(\tau, t') \bullet = - \left[S(\tau), \sum_{k=1}^{n_{cor}} \int_0^\tau dt' S(t') \alpha_k e^{i\gamma_k(\tau-t')} \bullet - \tilde{\alpha}_k e^{i\gamma_k(\tau-t')} S(t') \right] \quad (\text{I.136})$$

Pour davantage de détails analytiques, on pourra s'inspirer du raisonnement donné en annexe E notamment sur l'expression (E.25) donnée par théorie de perturbation à l'ordre 2 des matrice

auxiliaires. Le noyau de mémoire à l'ordre 2 peut se décomposer sous la forme :

$$-\int_0^\tau dt' K^{(2)}(\tau, t') = \mathcal{K}(\tau) = \sum_{k=1}^{n_{cor}} \mathcal{K}_k(\tau) \quad (\text{I.137})$$

où les termes $\mathcal{K}_k(\tau)$ s'expriment sous la forme :

$$\mathcal{K}_k(\tau) = \int_0^\tau dt' e^{i\gamma_k(\tau-t')} [S(\tau), \alpha_k S(t') \cdot -\tilde{\alpha}_k \cdot S(t')] \quad (\text{I.138})$$

$$= \Phi(\tau) W_k(\tau) \quad (\text{I.139})$$

Dans cette expression, on aura posé :

$$\Phi(\tau) \cdot = [S(\tau), \cdot] \quad W_k(\tau) = \int_0^\tau dt' e^{i\gamma_k(\tau-t')} \Theta_k(t') \quad \text{avec} \quad \Theta_k(t') \cdot = \alpha_k S(t') \cdot -\tilde{\alpha}_k \cdot S(t') \quad (\text{I.140})$$

Pour développer les équations des matrices hiérarchiques, nous allons suivre le développement de Tanimura et Kubo [10, 54]. Il est en effet possible, en représentation de Laplace, d'écrire l'équation (I.134) :

$$\rho_S[\omega] = \int_0^{+\infty} dt e^{i\omega t} \rho_{S,I}(t) = \int_0^{+\infty} dt e^{i\omega t - \int_0^t d\tau \mathcal{K}(\tau)} \rho_{S,I}(0) \quad (\text{I.141})$$

Ceci nous amène au cœur de la méthodologie des matrices auxiliaires qui repose sur le fait de poser des équations de la forme [52, 54] :

$$\rho_{n_1, \dots, n_K}^{(n)}[\omega] = \int_0^{+\infty} dt \prod_{k=1}^K W_k^{n_k}(t) e^{i\omega t - \int_0^t d\tau \mathcal{K}(\tau)} \rho_{S,I}(0) \quad (\text{I.142})$$

où l'on remarque notamment que $\rho_{S,I} = \rho_{0, \dots, 0}^{(0)}$ et n_k est un entier désignant une puissance.

Le lecteur prendra ici garde aux notations un peu délicates :

- $K = n_{cor}$ est le nombre de termes dans la fonction de corrélation de l'équation (I.87), cette notation ne sera utilisée que dans cette partie pour alléger un peu les expressions et pour éviter des confusions avec les n_k .
- $\mathbf{n} = \{n_1, \dots, n_K\}$ désigne un vecteur d'indice associé à une matrice dans la hiérarchie.
- Cette matrice est associée à un niveau n dans la hiérarchie tel que $\sum_{k=1}^K n_k = n$.

Il est possible de remarquer que :

$$i\omega \rho_{n_1, \dots, n_K}^{(n)}[\omega] - \Phi(t) \sum_{k=1}^K \rho_{n_1, \dots, n_k+1, \dots, n_K}^{(n+1)}[\omega] = \int_0^{+\infty} dt \prod_{k=1}^K W_k^{n_k}(t) \left(i\omega - \Phi(t) \sum_{k=1}^K W_k(t) \right) e^{i\omega t - \int_0^t d\tau \mathcal{K}(\tau)} \rho_{S,I}(0) \quad (\text{I.143})$$

En intégrant cette dernière expression par parties³, on trouve que :

3. Les formules de dérivation sont données par

$$\frac{d}{dt} \prod_{k=1}^K W_k^{n_k}(t) = \sum_{k=1}^K n_k \left(\frac{d}{dt} W_k(t) \right) W_k^{n_k-1}(t) \prod_{j \neq k}^K W_j^{n_j}(t)$$

$$i\omega\rho_{n_1, \dots, n_K}^{(n)}[\omega] - \Phi(t) \sum_{k=1}^K \rho_{n_1, \dots, n_{k+1}, \dots, n_K}^{(n+1)}[\omega] \quad (\text{I.144})$$

$$= \left[\prod_{k=1}^K W_k^{n_k}(t) e^{i\omega t - \int_0^t d\tau \mathcal{K}(\tau)} \rho_{S,I}(0) \right]_0^{+\infty} \quad (\text{I.145})$$

$$- \int_0^{+\infty} dt \left(\sum_{k=1}^K n_k \Theta_k(t) W_k^{n_k-1}(t) \prod_{j \neq k}^K W_j^{n_j}(t) + i \sum_{k=1}^K n_k \gamma_k \prod_{k=1}^K W_k^{n_k}(t) \right) e^{i\omega t - \int_0^t d\tau \mathcal{K}(\tau)} \rho_{S,I}(0) \quad (\text{I.146})$$

$$= -\delta_{n_0} \rho_{S,I}(0) - \sum_{k=1}^K n_k \Theta_k(t) \rho_{n_1, \dots, n_{k-1}, \dots, n_K}^{(n-1)}[\omega] - i \sum_{k=1}^K n_k \gamma_k \rho_{n_1, \dots, n_K}^{(n)}[\omega] \quad (\text{I.147})$$

où δ est le symbole de Kronecker ⁴.

En repassant en représentation temporelle, on détermine alors un système d'équations différentielles couplées : les matrices hiérarchiques ⁵ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\rho}_{S,I}(t) = -\Phi(t) \sum_{k=1}^K \rho_{1_1, \dots, 1_{k+1}, \dots, 1_K}^{(1)}(t) \\ \dot{\rho}_{n_1, \dots, n_K}^{(n)}(t) = -\Phi(t) \sum_{k=1}^K \rho_{n_1, \dots, n_{k+1}, \dots, n_K}^{(n+1)}(t) + \sum_{k=1}^K n_k \Theta_k(t) \rho_{n_1, \dots, n_{k-1}, \dots, n_K}^{(n-1)}(t) \\ \quad + i \sum_{k=1}^K n_k \gamma_k \rho_{n_1, \dots, n_K}^{(n)}(t) \end{array} \right. \quad (\text{I.148})$$

De la même façon que pour les matrices auxiliaires issues de développements perturbatifs, la méthode des matrices hiérarchiques aboutit à un ensemble couplé d'équations différentielles reliées entre elles par les coefficients α_j et γ_j déterminés lors de la paramétrisation de la fonction de corrélation sous la forme (I.87).

ainsi que :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} W_k(t) &= \frac{d}{dt} \int_0^t dt' e^{i\gamma_k(t-t')} \Theta_k(t') \\ &= \Theta_k(t) + i\gamma_k \int_0^t dt' e^{i\gamma_k(t-t')} \Theta_k(t') = \Theta_k(t) + i\gamma_k W_k(t) \end{aligned}$$

avec pour résultat final :

$$\frac{d}{dt} \prod_{k=1}^K W_k^{n_k}(t) = \sum_{k=1}^K n_k \Theta_k(t) W_k^{n_k-1}(t) \prod_{j \neq k}^K W_j^{n_j}(t) + i \sum_{k=1}^K n_k \gamma_k \prod_{k=1}^K W_k(t)$$

4. Si $n = 0$ alors

$$\left[e^{i\omega t - \int_0^t d\tau \mathcal{K}(\tau)} \rho_{S,I}(0) \right]_0^{+\infty} = \lim_{t \rightarrow +\infty} \left[e^{i\omega t - \int_0^t d\tau \mathcal{K}(\tau)} \rho_{S,I}(0) \right] - \rho_{S,I}(0) = -\rho_{S,I}(0)$$

Si $n \neq 0$ alors

$$\left[\prod_{k=1}^K W_k^{n_k}(t) e^{i\omega t - \int_0^t d\tau \mathcal{K}(\tau)} \rho_S(0) \right]_0^{+\infty} = \lim_{t \rightarrow +\infty} \left[\prod_{k=1}^K W_k^{n_k}(t) e^{i\omega t - \int_0^t d\tau \mathcal{K}(\tau)} \rho_{S,I}(0) \right] - 0 = 0$$

5. $\int_0^{+\infty} dt e^{i\omega t} \frac{d}{dt} f(t) = -i\omega f[\omega] - f(0)$

Pour les matrices auxiliaires, on suppose que $\forall n$ et vecteur $\{n_1, \dots, n_K\}$, $\rho_{n_1, \dots, n_K}^{(n)}(0) = 0$.

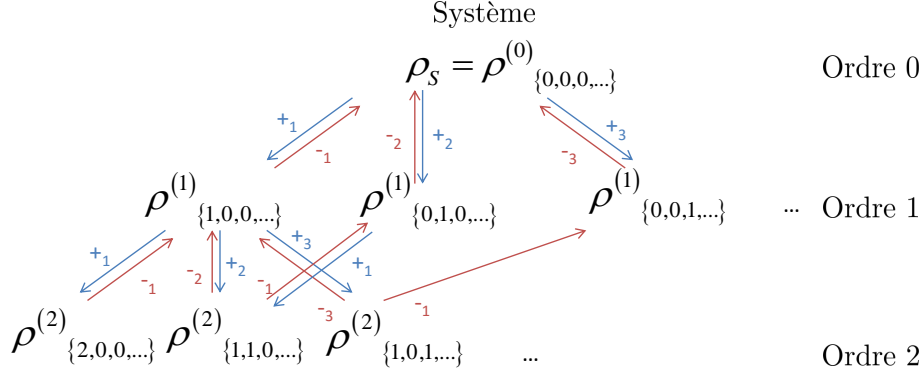


FIGURE I.5 – Schéma symbolique des matrices hiérarchiques. Les matrices $\rho_{\{\dots\}}^{(n)}$ sont ordonnées dans une hiérarchie jusqu'à un ordre N tel que $n \leq N$ et couplées entre elles suivant leur vecteur d'indice j et le nombre de paramètres présents dans la décomposition de la fonction de corrélation en exponentielles complexes. Par exemple, la matrice $\rho_{\{0,1,0\}}^{(1)}$ dans le cas où la fonction de corrélation est décomposée en trois termes est couplée à la matrice $\rho_{\{0,0,0\}}^{(0)}$ en descendant et aux matrices $\rho_{\{1,1,0\}}^{(2)}$, $\rho_{\{0,2,0\}}^{(2)}$ et $\rho_{\{0,1,1\}}^{(2)}$ en montant à travers respectivement les paramètres 1, 2 et 3 de la fonction de corrélation.

$$\dot{\rho}_{\mathbf{n}}(t) = - \left[S(t), \sum_{k=1}^{n_{cor}} \rho_{\mathbf{n}_k^+}(t) \right] + \sum_{k=1}^{n_{cor}} n_k \left(\alpha_k S(t) \rho_{\mathbf{n}_k^-}(t) - \tilde{\alpha}_k \rho_{\mathbf{n}_k^-}(t) S(t) \right) + i \sum_{k=1}^{n_{cor}} n_k \gamma_k \rho_{\mathbf{n}}(t) \quad (\text{I.149})$$

où $\rho_{\mathbf{n}} = \rho_{n_1, \dots, n_K}^{(n)}(t)$, $\rho_{\mathbf{n}_k^+} = \rho_{n_1, \dots, n_k+1, \dots, n_K}^{(n+1)}(t)$ et $\rho_{\mathbf{n}_k^-} = \rho_{n_1, \dots, n_k-1, \dots, n_K}^{(n-1)}(t)$

Le schéma qui relie les matrices entre elles est déterminé à travers une hiérarchie. Pour un ordre n donné, elle pourra être montante, allant vers l'ordre $(n+1)$ ou descendante vers l'ordre $(n-1)$. Pour être numériquement exact, ce calcul doit être mené pour une hiérarchie infinie de matrices. A défaut de ne pouvoir l'atteindre, on adopte un schéma de clôture donné pouvant être une troncature de hiérarchie ou une coupure judicieusement choisie afin d'atteindre la convergence. Le dernier niveau de la hiérarchie, celui où l'on effectue sa troncature correspond à la moitié de l'ordre (noyaux de mémoire d'ordre 2). Il est appelé par la suite n_{heom} tel que :

$$n_{heom} = \max[n] = \max \left[\sum_{k=1}^{n_{cor}} n_k \right] \quad (\text{I.150})$$

Détails de programmation Cet ensemble d'équations différentielles dont le nombre peut être conséquent nécessite d'être propagé de façon efficace. Le code développé au cours de cette thèse adopte le schéma suivant : déterminer la hiérarchie puis résoudre les équations différentielles en lien avec cette hiérarchie. Ce schéma présente l'avantage de pouvoir être aisément parallélisé sur des machines à mémoire partagée par Open MP (avec l'aide de Jean-Marie Teuler du Laboratoire de Chimie Physique (Université Paris-Sud)). La hiérarchie n'est calculée qu'une seule fois. Comme elle est intégralement connue depuis la première itération dans le temps, chaque matrice peut être indépendamment calculée vis-à-vis des autres. Les inconvénients sont des recherches à la lecture dans la mémoire coûteux et une nécessité d'avoir accès à des quantités de mémoire vive importante.

Il existe d'autres méthodes notamment celle développée dans l'équipe du Pr. Q. Shi de l'Académie Chinoise des Sciences [55] qui ne détermine pas une hiérarchie complète dès le départ mais seulement au cours du calcul "au vol". Ceci lui permet d'implémenter un algorithme de filtrage et de négliger ainsi des pans entiers de la hiérarchie dynamiquement ajustable au cours de la propagation. Dans un premier temps, cet algorithme applique un facteur de normalisation sur la matrice densité :

$$\tilde{\rho}_{\mathbf{n}}(t) = \left(\prod_{k=1}^{n_{cor}} n_k! |\alpha_k|^{n_k} \right)^{-\frac{1}{2}} \rho_{\mathbf{n}}(t) \quad (\text{I.151})$$

puis élimine les matrices auxiliaires dont l'élément maximal est inférieur à ϵ un critère de coupure :

$$\max[\tilde{\rho}_{\mathbf{n}}(t)] < \epsilon \quad (\text{I.152})$$

Pour des critères ϵ de l'ordre de $10^{-8} - 10^{-9}$, un tel algorithme est plus performant que le nôtre dans le cadre de certains systèmes considérés. Il apporte cependant quelques difficultés supplémentaires à la parallélisation : la hiérarchie nécessite d'être dynamiquement ajustée entre tous les cœurs de calcul. Une telle procédure n'a pas été à notre connaissance parallélisée. Ce sujet est encore d'actualité puisque le développement d'une parallélisation efficiente des matrices hiérarchiques a été proposé récemment sur des architectures parallèles [56] ainsi que sur GPU [57].

I.3 Méthodes de dynamique explicite multidimensionnelle

Contrairement à ce que nous avons pu voir dans le chapitre précédent, nous n'allons pas ici travailler avec l'outil de la matrice densité mais avec des méthodes résolvant explicitement l'équation de Schrödinger dans le cas multidimensionnel. A des fins de cohérence, nous maintiendrons les modèles d'hamiltoniens avec approximation harmonique et couplage linéaire que nous avons développés jusque là dans le cadre d'une séparation système-bain. Mais, il faut garder à l'esprit que les méthodes explicites multidimensionnelles offrent formellement une plus grande flexibilité quant à la définition de l'hamiltonien. Notamment, il serait possible d'envisager des bains anharmoniques.

En revanche, si l'on veut correctement reproduire les problèmes dissipatifs, il faut non seulement pouvoir traiter implicitement la température mais aussi pouvoir représenter cette limite continue que l'on trouve dans la définition d'un bain. Concernant le premier point, les résultats que nous présenterons ici n'auront été effectués qu'à une température de 0 K même si d'autres voies existent que nous traiterons en perspectives. Pour le second, pour reproduire cette limite continue, on discrétise généralement la densité spectrale avec un grand nombre de modes que l'on peut prendre équidistants et séparés de $\Delta\omega$. Si le système total est conservatif dans un espace des phases fini, le théorème de récurrence de Poincaré indique que le système repassera généralement au cours du temps auprès des conditions initiales qui l'ont amorcé. On évalue généralement un temps de récurrence de Poincaré [58] τ_{Poinc} tel que :

$$\tau_{Poinc} = \frac{2\pi}{\Delta\omega} \quad (\text{I.153})$$

Pour que le système soit effectivement dissipatif, il faut veiller à tout temps t que $t \ll \tau_{Poinc}$. Si l'on prend une dynamique "caractéristique" de l'ordre de 500 fs où le bain comporte des modes allant jusqu'à 4000 cm^{-1} , il faut compter sur une dynamique menée avec au minimum 60 modes donc 60 dimensions, ce qui est déjà beaucoup pour des méthodes standard. Dans la suite de cette partie, nous veillerons à conserver cet ordre de grandeur en tête qui invoque la nécessité d'aller vers des méthodes adaptées au calcul multidimensionnel.

Parmi les méthodes de dynamique explicite multidimensionnelle, la méthode multiconfigurationnelle de produits de Hartree dépendante du temps [13, 59, 60] est une méthode de propagation de l'équation de Schrödinger des plus efficaces permettant d'accéder à une centaine de degrés de liberté et dans son implémentation multi-couche à au moins un millier. Ce seront celles-ci que nous présenterons et utiliserons dans la suite de cet exposé.

I.3.1 Méthode de propagation standard

On considère un problème quantique de m dimensions avec des coordonnées q_k associées. Les méthodes de propagation standard utilisent usuellement un développement de la fonction d'onde

dépendante du temps sur la base de produits de fonctions d'onde orthogonales indépendantes du temps $\chi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa)$ et de coefficients $C_{j_1, \dots, j_m}(t)$ dépendants du temps :

$$\Psi(q_1, \dots, q_m, t) = \sum_{j_1=1}^{N_1} \cdots \sum_{j_m=1}^{N_m} C_{j_1, \dots, j_m}(t) \chi_{j_1}^{(1)}(q_1) \cdots \chi_{j_m}^{(m)}(q_m) \quad (\text{I.154})$$

Dans un tel développement, on notera que la coordonnée du système représentant l'un ou l'autre des deux états sur lesquels évolue dynamiquement la fonction d'onde est représentée par une coordonnée supplémentaire ($q_m = |1\rangle$ ou $q_m = |2\rangle$) :

$$\Psi(q_1, \dots, q_m) = \psi_1(q_1, \dots, q_{m-1})|1\rangle + \psi_2(q_1, \dots, q_{m-1})|2\rangle \quad (\text{I.155})$$

Les M coordonnées du bain (ici des M oscillateurs harmoniques considérés) viennent s'ajouter pour donner une fonction d'onde composée de produits sur les $m = M + 1$ coordonnées du système. N_κ correspond au nombre de fonctions d'onde utilisées pour décrire la fonction d'onde indépendante du temps $\chi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa)$ pour la κ ème coordonnée.

L'équation de Schrödinger exprimée en unités atomiques s'écrit sous la forme :

$$i\dot{\Psi}(q_1, \dots, q_m, t) = \hat{H}\Psi(q_1, \dots, q_m, t) \quad (\text{I.156})$$

Pour la résoudre, on multiplie à droite par $\langle \phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa) |$ et on détermine l'équation d'évolution des coefficients $A_{j_1, \dots, j_m}(t)$ dépendants du temps :

$$i\dot{C}_{j_1, \dots, j_m}(t) = \sum_{l_1=1}^{N_1} \cdots \sum_{l_m=1}^{N_m} H_{j_1, \dots, j_m; l_1, \dots, l_m} C_{l_1, \dots, l_m}(t) \quad (\text{I.157})$$

avec

$$H_{j_1, \dots, j_m; l_1, \dots, l_m} = \langle \chi_{j_1}^{(1)}(q_1) \cdots \chi_{j_m}^{(m)}(q_m) | \hat{H} | \chi_{l_1}^{(1)}(q_1) \cdots \chi_{l_m}^{(m)}(q_m) \rangle \quad (\text{I.158})$$

Dans des systèmes à grande dimensionalité comme ceux que l'on veut être en mesure d'étudier, une telle méthodologie n'est pas efficace. Prenons le cas où $N_1 = N_2 = \dots = N_m = N$. Si l'on suppose que l'on peut écrire l'opérateur énergie potentielle sous forme diagonale, il serait nécessaire d'évaluer N^m termes $H_{j_1, \dots, j_m; l_1, \dots, l_m}$ qui est une intégrale de N opérations pour chaque produit de Hartree de m fonctions de base $\chi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa)$ donc l'ordre du grandeur du nombre d'évaluations du membre de droite de l'équation (I.157) coûterait mN^{m+1} opérations. La croissance exponentielle du nombre total de calculs à effectuer (mN^{m+1}) empêche de dépasser la dizaine de coordonnées. Or, dans le cadre de la description d'un modèle ne serait-ce que spin-boson, nous souhaitons décrire un bain continu constitué de quelques centaines de modes. Une telle méthodologie n'est pas amène à la description de tels systèmes.

I.3.2 Méthode multiconfigurationnelle de produits de Hartree dépendant du temps

Afin d'accroître la taille du système considéré, nous pouvons dans un premier temps exploiter la méthode MCTDH qui consiste à exprimer $\Psi(q_1, \dots, q_m, t)$ par un développement selon :

$$\Psi(q_1, \dots, q_m, t) = \sum_{j_1=1}^{n_1} \cdots \sum_{j_\nu=1}^{n_\nu} A_{j_1, \dots, j_\nu}(t) |\phi_{j_1}^{(1)}(t)\rangle \cdots |\phi_{j_\nu}^{(\nu)}(t)\rangle \quad (\text{I.159})$$

où les $|\phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(t)\rangle$ sont des fonctions qui dépendent d'un ou plusieurs degrés de liberté et sont dépendantes du temps, et $A_{j_1, \dots, j_\nu}(t)$ un ensemble de coefficients qui dépendent du temps. n_κ désigne le nombre de fonctions $|\phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(t)\rangle$ impliquées dans la produit de Hartree parmi ces ν fonctions.

Les expressions des équations (I.154) et (I.159) présentent plusieurs différences :

- Chaque fonction $|\phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(t)\rangle$ devient dépendante du temps contrairement aux fonctions $\chi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa)$.

- Les fonctions $|\phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(t)\rangle$ peuvent dépendre d'une ou plusieurs coordonnées. Dans le cas où $\phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(t)$ dépend d'une seule coordonnée, ces fonctions $\phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa, t)$ sont appelées fonctions à une particule ("single-particle functions") et $\nu = m$. Dans le cas où $|\phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(t)\rangle$ dépend de k coordonnées, $|\phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_{\kappa_1}, \dots, q_{\kappa_k}, t)\rangle$ est appelée fonction multimode à une particule ou fonctions à une particule à modes combinés et $\nu < m$.

Il est important de noter que la fonction d'onde MCTDH issue de l'ansatz de l'équation (I.159) n'est pas définie de façon unique. Il est donc nécessaire d'imposer des contraintes sur les fonctions à une particule :

$$\langle \phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(0) | \phi_{l_\kappa}^{(\kappa)}(0) \rangle = \delta_{j_\kappa l_\kappa} \quad \text{et} \quad \langle \phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(t) | \dot{\phi}_{l_\kappa}^{(\kappa)}(t) \rangle = -i \langle \phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(t) | g^{(\kappa)} | \phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(t) \rangle \quad (\text{I.160})$$

Ici, l'opérateur $g^{(\kappa)}$ est un opérateur de contrainte agissant uniquement sur le κ ème degré de liberté. Son choix est arbitraire mais il doit être hermitien. Afin de simplifier les équations à venir, on posera la condition $g^{(\kappa)} = 0$. Ces contraintes garantissent l'orthonormalité des fonctions d'onde à une particule pendant la propagation dynamique.

On pose également les fonctions $|\zeta_l^{(\kappa)}(t)\rangle$ nommées fonctions à un trou ("single-hole functions") qui correspondent à la combinaison linéaire de $m - 1$ produits de Hartree des fonctions à une particule sauf la κ ème de telle façon que la fonction d'onde totale peut se décomposer sous la forme :

$$\Psi(q_1, \dots, q_m, t) = \sum_{j_\kappa=1}^{n_\kappa} |\zeta_{j_\kappa}^{(\kappa)}(t)\rangle |\phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(t)\rangle \quad (\text{I.161})$$

avec

$$|\zeta_l^{(\kappa)}(t)\rangle = \sum_{j_1=1}^{n_1} \dots \sum_{j_{\kappa-1}=1}^{n_{\kappa-1}} \sum_{j_{\kappa+1}=1}^{n_{\kappa+1}} \dots \sum_{j_\nu=1}^{n_\nu} A_{j_1, \dots, j_{\kappa-1}, l, j_{\kappa+1}, \dots, j_\nu} |\phi_{j_1}^{(1)}(t)\rangle \dots |\phi_{j_{\kappa-1}}^{(\kappa-1)}(t)\rangle |\phi_{j_{\kappa+1}}^{(\kappa+1)}(t)\rangle \dots |\phi_{j_\nu}^{(\nu)}(t)\rangle \quad (\text{I.162})$$

Par le principe variationnel de Dirac-Frenkel, les équations de la méthode multiconfigurationnelle de produits de Hartree dépendante du temps deviennent [13, 59] :

$$i \dot{A}_{l_1, \dots, l_\nu}(t) = \sum_{l_1=1}^{n_1} \dots \sum_{l_\nu=1}^{n_\nu} H_{l_1, \dots, l_\nu; j_1, \dots, j_\nu} A_{j_1, \dots, j_\nu}(t) \quad (\text{I.163})$$

et

$$i \sum_{l_\kappa=1}^{n_\kappa} \rho_{j_\kappa l_\kappa}^{(\kappa)} |\dot{\phi}_{l_\kappa}^{(\kappa)}(t)\rangle = (1 - P^{(\kappa)}) \sum_{l_\kappa=1}^{n_\kappa} \mathcal{H}_{j_\kappa l_\kappa}^{(\kappa)} |\phi_{l_\kappa}^{(\kappa)}(t)\rangle \quad (\text{I.164})$$

avec $H_{l_1, \dots, l_n; j_1, \dots, j_n}$ l'évaluation de l'hamiltonien pour le produit de Hartree désigné par les indices $l_1, \dots, l_n; j_1, \dots, j_n$, $\rho_{ml}^{(\kappa)}$ la matrice de recouvrement des fonctions à un trou, $\mathcal{H}_{ml}^{(\kappa)}$ l'opérateur de champ moyen et $P^{(\kappa)}$ le projecteur donnés par les expressions suivantes :

$$H_{l_1, \dots, l_\nu; j_1, \dots, j_\nu} = \langle \phi_{l_1}^{(1)}(t) \dots \phi_{l_\nu}^{(\nu)}(t) | \hat{H} | \phi_{j_1}^{(1)}(t) \dots \phi_{j_\nu}^{(\nu)}(t) \rangle \quad (\text{I.165})$$

$$\mathcal{H}_{j_\kappa l_\kappa}^{(\kappa)} = \langle \zeta_{j_\kappa}^{(\kappa)}(t) | \hat{H} | \zeta_{l_\kappa}^{(\kappa)}(t) \rangle \quad \text{et} \quad \rho_{j_\kappa l_\kappa}^{(\kappa)} = \langle \zeta_{j_\kappa}^{(\kappa)}(t) | \zeta_{l_\kappa}^{(\kappa)}(t) \rangle \quad \text{et} \quad P^{(\kappa)} = \sum_{j_\kappa=1}^{n_\kappa} |\phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(t)\rangle \langle \phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(t)| \quad (\text{I.166})$$

A partir de $A_{j_1, \dots, j_n}(t)$, et les fonctions d'onde à une particule $\phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(t)$, la fonction d'onde complète peut être reconstruite à chaque pas de temps par l'équation (I.159). Le développement de l'équation de Schrödinger a été réécrit d'une nouvelle façon qui laisse cependant apparaître deux intégrations multidimensionnelles (de l'hamiltonien directement et de l'opérateur de champ moyen) au lieu d'une seule. Au premier abord, cette méthodologie demanderait donc plus d'efforts

numériques. Cependant, si l'on peut réécrire l'hamiltonien sous une forme de somme de produits de termes n'agissant que sur une fonction à une particule appelé produit de Tucker :

$$\hat{H} = \sum_{r=1}^s c_r \prod_{\kappa=1}^{\nu} h_r^{(\kappa)} \quad (\text{I.167})$$

où $h_r^{(\kappa)}$ est un hamiltonien monoparticulaire n'agissant que la κ ème fonction à une particule.

Chaque terme de la matrice hamiltonienne peut se réécrire en fonction de la somme de produits de termes de fonctions à une seule particule :

$$H_{l_1, \dots, l_\nu; j_1, \dots, j_\nu} = \sum_{r=1}^s c_r \prod_{\kappa=1}^{\nu} \langle \phi_{l_\kappa}^{(\kappa)} | h_r^{(\kappa)} | \phi_{j_\kappa}^{(\kappa)} \rangle \quad (\text{I.168})$$

A présent, considérons que $n_1 = n_\kappa = \dots = n$ est le nombre de fonctions à une particule que l'on peut décomposer sur une base de N fonctions de base. Le nombre de calculs issus des hamiltoniens monoparticulaires $h_r^{(\kappa)}$ sur les n fonctions à une particule $|\phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}\rangle$ dont chacune a un coût de N^2 à effectuer est à présent de $s\nu$. Mais, il est cependant également nécessaire d'évaluer l'action des termes de l'opérateur de la matrice de champ moyen $\mathcal{H}_{j_\kappa l_\kappa}^{(\kappa)}$. Les opérateurs $\mathcal{H}_{j_\kappa l_\kappa}^{(\kappa)}$ se comportent de la même façon que \hat{H} pour la méthode standard sur grille ($|\zeta_{l_\kappa}^{(\kappa)}(t)\rangle$ est une somme imbriquée de fonctions à une particule) mais avec un nombre de fonctions à une particule n inférieur au nombre N de fonctions de base : le nombre total de calculs est $\nu n^{\nu+1}$ termes d'intégrales pour $s\nu$ termes dans le produit de Tucker (éq.(I.167)) soit un coût total de $s\nu^2 n^{\nu+1}$ pour les opérateurs de champ moyen.

Le total d'opérations est donc de $p_1 s \nu n N^2 + p_2 s \nu^2 n^{\nu+1}$. Les coefficients p_1 et p_2 correspondent au poids respectif qu'occupent respectivement la détermination des intégrales associées à l'action des hamiltoniens agissant sur une particule $h_r^{(\kappa)}$ sur les fonctions à une particule $|\phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}\rangle$ et des intégrales associées à l'action des hamiltoniens de champ moyen $\mathcal{H}_{j_\kappa l_\kappa}^{(\kappa)}$. Dans les systèmes à haute dimension que nous étudions, le premier terme est particulièrement intéressant puisqu'il connaît une évolution linéaire et non exponentielle en fonction de la dimension. En revanche, le second terme quant à lui évolue toujours exponentiellement avec le nombre de dimensions. Il est néanmoins déjà bien plus petit que dans la méthode standard car le nombre n de fonctions à une particule est un paramètre que l'on peut contrôler et de manière générale, $n \lll N$. Cependant, n est très dépendant de la dynamique étudiée et du caractère plus ou moins couplé des fonctions à une particule. Cette méthodologie permet donc d'accroître le nombre de degrés de libertés de façon importante mais elle ne reste accessible que dans des systèmes relativement peu couplés et pour un total de degrés de liberté proche de la centaine. Notons tout de même qu'ici, le nombre ν est inférieur à m le nombre de dimensions total car certains modes peuvent être combinés dans chaque fonction à une particule. On peut donc réduire l'influence du second terme au profit du premier.

I.3.3 Méthode multiconfigurationnelle multi-couches de produits de Hartree dépendant du temps

Les fonctions d'onde à une particule peuvent dépendre d'une ou plusieurs des m coordonnées du système. Ces fonctions que l'on note $|\phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_{\kappa_1}, \dots, q_{\kappa_k}, t)\rangle$ présentent l'avantage que lors de la propagation pour un système à dimension élevée, elle ne compte que pour un seul terme dans le calcul des intégrales associées aux hamiltoniens de champ moyen. Dans le sous-espace des coordonnées $\{q_{\kappa_1}, \dots, q_{\kappa_k}\}$, l'équation de Schrödinger est alors résolue exactement.

Il est également possible d'effectuer un nouveau calcul de type MCTDH dans ce sous-espace. Cette façon de procéder correspond à un calcul de type ML-MCTDH pour méthode multi-couches multiconfigurationnelle de produits de Hartree dépendant du temps (Multi-Layer Multiconfiguration Time-Dependent Hartree) [14] et la fonction à une particule $|\phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_{\kappa_1}, \dots, q_{\kappa_k}, t)\rangle$ peut être décomposée sous la forme :

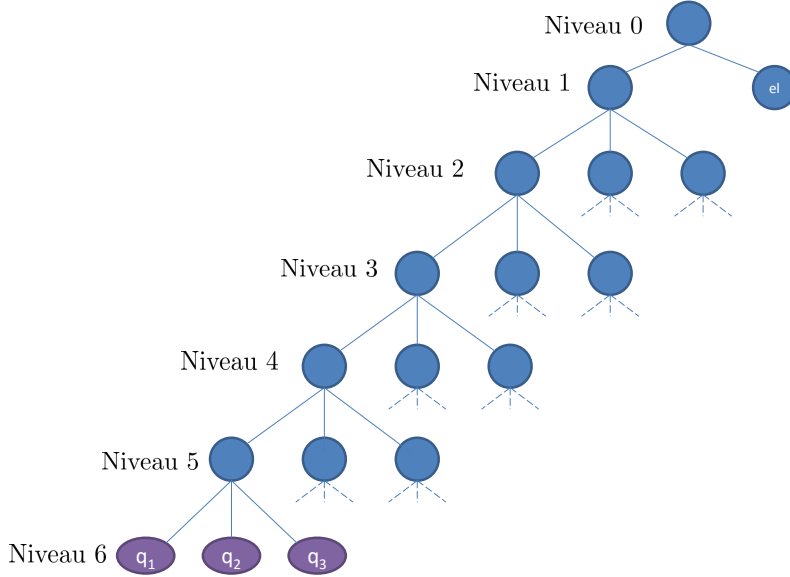


FIGURE I.6 – Schéma de l’arborescence utilisée dans ce travail de thèse (voir partie III) lors des calculs ML-MCTDH. La décomposition des fonctions à une particule (SPF) se fait sur six niveaux. La coordonnée électronique est attachée au niveau 0. Le bain est attaché au même niveau mais chaque fonction à une particule est décomposée en une configuration d’autres fonctions à une particule et ce sur cinq autres couches.

$$|\phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_{\kappa_1}, \dots, q_{\kappa_k}, t)\rangle = \sum_{j_{\kappa_1}=1}^{n_{\kappa_1}} \dots \sum_{j_{\kappa_k}=1}^{n_{\kappa_k}} B_{j_{\kappa_1}, \dots, j_{\kappa_k}}(t) |\xi_{j_{\kappa_1}}^{(\kappa_1)}(t)\rangle \dots |\xi_{j_{\kappa_k}}^{(\kappa_k)}(t)\rangle \quad (\text{I.169})$$

Ce nouvel ansatz (I.169) peut être à nouveau répété pour la fonction $|\xi_{j_{\kappa_k}}^{(\kappa_k)}(t)\rangle$ qui peut aller former une nouvelle couche dans la décomposition de la fonction d’onde totale (I.159) et ainsi de suite. Cette méthodologie est schématisé sur la figure (I.6). En exploitant à nouveau les propriétés de la décomposition sous forme d’un produit de fonctions monodimensionnelles de l’équation (I.167), il est alors possible d’établir des relations récursives entre les différents éléments des matrices nécessaires au calcul. Elles sont bien détaillées dans les références [61, 62]. De la même façon que la méthode multiconfigurationnelle de produits de Hartree dépendant du temps, on tire profit de la forme de l’équation (I.167) pour limiter le calcul des intégrales multidimensionnelles (à croissance exponentielle) et reporter la difficulté du problème sur une décomposition avec des intégrales de taille inférieure. En poussant la décomposition sur un grand nombre de couches, il est possible à l’heure actuelle de traiter au moins un millier de degrés de liberté [14], ce qui est approximativement une limite large pour le nombre que l’on peut souhaiter sans le cas de la résolution du modèle spin-boson que nous avons présentée jusque là. Les calculs multi-couches multiconfigurationnels de produits de Hartree dépendant du temps ont été réalisés avec le package d’Heidelberg version 8.5.2.2 [63].

Conclusion

Cette première partie a été l’occasion de présenter les outils théoriques et méthodologiques. Dans un premier temps, nous avons vu différents modèles d’hamiltonien : un hamiltonien spin-boson ou un hamiltonien vibronique faisant appel à une coordonnée collective telle que le mode effectif ou le chemin de réaction qui peuvent représenter des réalités identiques mais mettent en lumière diverses séparations système-bain. Cet hamiltonien peut ensuite être employé pour

des propagations par des méthodes de dynamique quantique dissipative. A l'aide des outils mathématiques que sont les projecteurs, il est possible de formaliser la séparation système-bain. Le bain pouvant être considéré comme un thermostat stationnaire, son influence sur le système peut être implicitement prise en compte et l'on aboutit à une équation intégro-différentielle pour le système à résoudre en lieu et place de l'équation multidimensionnelle de Liouville. Sa résolution n'a cependant rien de trivial et dans un premier temps, des approches utilisant la théorie de perturbation ont été proposées associées ou non à des approximations supplémentaires. Elles donnent une première équation-maîtresse relativement simple à résoudre. En raffinant ce premier résultat, la méthode des matrices hiérarchiques, à travers le calcul des ordres élevés, permet à convergence d'obtenir la dynamique numériquement exacte. Ces hamiltoniens toujours dans la même séparation système-bain peuvent être utilisés pour des propagations avec des méthodes explicites multidimensionnelles telles que MCTDH et ML-MCTDH, les résultats obtenus sont alors également numériquement exacts mais les techniques qui permettraient de définir une température n'ont pas été utilisées dans ce travail.

Ces outils posent les jalons pour leurs applications aux transferts d'électrons dans différents systèmes moléculaires détaillés au cours de cette thèse : une hétérojonction oligothiophène-fullerène, des composés organiques à valence mixte et une chaîne de tryptophanes. Ces molécules complexes restent des systèmes-modèles : il ne s'agit pas de donner des résultats directement comparables à une expérience mais de dégager les traits principaux de la dynamique. L'intérêt repose plus dans les difficultés rencontrées pour mettre en fonctionnement toute la théorie de cette partie et les stratégies mises en place pour extraire par des méthodes de chimie quantique les paramètres de l'hamiltonien-modèle. Nous pourrions alors tenter de mettre en musique ces équations, d'évaluer la qualité des approximations de modèles théoriques plus approchés mais bien moins coûteux numériquement et d'apporter quelques clés pour le choix du modèle théorique.

Partie II

Etude du transfert de charge intermoléculaire à une hétérojonction oligothiophène-fullerène

*Ibant obscuri sola sub nocte per umbram
perque domos Ditis vacuas et inania regna
quale per incertam lunam sub luce maligna
est iter in silvis, ubi caelum condidit umbra
Iuppiter, et rebus nox abstulit atra colorem.*

VIRGILE, L'ÉNÉIDE, CHANT VI

RÉSUMÉ DE CETTE PARTIE :

Après un bref rappel de la paramétrisation de l'hamiltonien spin-boson associé à une hétérojonction oligothiophène-fullerène, les coordonnées collectives du mode effectif et du chemin de réaction sont extraites après ré-échantillonnage de la densité spectrale du modèle spin-boson. Les hamiltoniens vibroniques ainsi paramétrés se veulent équivalents à ceux du modèle spin-boson.

Des dynamiques exactes sont menées à l'aide de la méthode des matrices hiérarchiques afin de constituer un résultat de référence. Ces résultats sont ensuite comparés à des dynamiques approchées menées avec des coordonnées collectives faisant appel à des équations-maîtresses markoviennes et non-markoviennes utilisant la théorie de perturbation à l'ordre 2. La validité des approximations (théorie de perturbation et non-markovianité) est analysée en détail. Les résultats obtenus pour le mode effectif avec une méthode non-markovienne où l'influence des parties principales n'est pas négligée constituent un excellent rapport qualité-coût de calcul.

Sommaire

Introduction	42
II.1 Paramétrisation de l'hamiltonien	43
II.1.1 Structure électronique	44
II.1.2 Densité spectrale	45
II.1.3 Coordonnée collective avec ré-échantillonnage	46
II.2 Dynamique du transfert de charge intermoléculaire - Résultats . . .	50
II.2.1 Résolution exacte	50
II.2.2 Résolution approchée	53
Conclusion	61

Introduction

Cette étude s'inscrit dans le contexte général des matériaux organiques photovoltaïques [64]. En effet, la flexibilité de ces polymères et leur faible coût pourraient constituer une intéressante alternative aux cellules photovoltaïques inorganiques (en silicium). Il reste cependant à améliorer le rendement total du processus de conversion. Parmi les étapes les plus importantes (voir figure (II.1)), il est possible de distinguer quatre phénomènes : la formation d'un exciton par absorption de photon, la diffusion de cet exciton à l'interface donneur-accepteur (en 1 ps à 1 ns), le transfert de charge ultrarapide (une centaine de fs) par dissociation de l'exciton au niveau de l'interface puis la migration de l'électron ainsi formé pour être collecté par les électrodes (1 ns - 1 μ s).

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressé à l'étape de transfert de charge par dissociation de l'exciton dont la courte échelle de temps (centaine de fs) pourrait laisser apparaître l'existence de cohérences entre les états de l'interface. Par ailleurs, des résultats expérimentaux [65] ont montré l'importance du couplage électron-phonon lors du transfert de charge. La compréhension de ces mécanismes à l'échelle microscopique pourrait permettre d'améliorer la conversion énergétique de ces matériaux.

Plusieurs études théoriques ont déjà été menées par un traitement dynamique explicite en utilisant la méthode multiconfigurationnelle de produits de Hartree dépendants du temps (MCTDH) [7, 58] et une approche dissipative par la méthode des matrices hiérarchiques à travers une décomposition de la densité spectrale en modes effectifs [66]. La paramétrisation de l'hamiltonien de cette interface utilisée pour ce travail est issue de ces publications. Une première étude a été menée par nos soins dans la référence [67] que nous proposons de généraliser pour plusieurs méthodes dissipatives que nous avons développées dans la partie théorique. La dynamique dissipative de ce transfert de charge a été traitée à l'aide d'un traitement numérique exact directement sur l'hamiltonien spin-boson puis après avoir extrait une coordonnée collective (mode effectif ou chemin de réaction) avec un traitement perturbatif. Ce système constitue un hamiltonien-modèle dont les paramètres nous permettront d'évaluer, dans différents régimes, la validité des différentes approches que nous proposons.

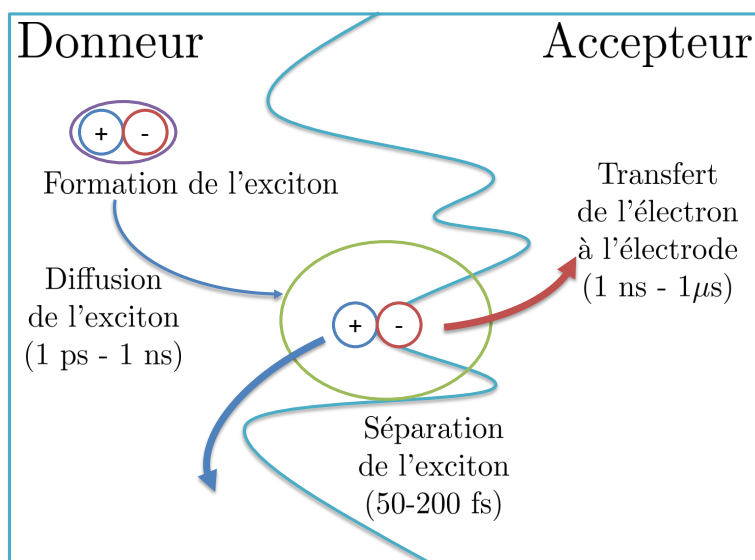


FIGURE II.1 – Représentation schématique d'une interface donneur-accepteur pour le transfert de charge. Après formation d'un exciton par absorption de photons, l'exciton peut diffuser au niveau de l'interface donneur-accepteur. L'exciton peut alors subir une dissociation ultra-rapide (une centaine de femtosecondes) au niveau de l'interface (c'est cette étape qui est étudiée dans cette partie) et la charge peut migrer jusqu'à l'électrode.

II.1 Paramétrisation de l'hamiltonien

L'hétérojonction P3HT (poly-(3-hexylthiophène)) / PCBM ([6,6]-phenyl-C₆₁-butanoate de méthyle) est modélisée par une interface oligothiophène (OT₄) / fullerène (C₆₀) (illustrée sur la figure (II.2)). On suppose ici que les groupements alkyles et ester n'ont pas d'influence pour la dissociation de l'exciton même s'il faut noter que l'orbitale la plus basse vacante de C₆₀ est triplement dégénérée alors que cette dégénérescence par symétrie est perdue pour le PCBM, et que la longueur de délocalisation n'est pas la même suivant la longueur de la chaîne de polythiophène (plus grande est la longueur de délocalisation, plus basse est l'énergie de l'exciton). Plusieurs cas seront étudiés en faisant varier la distance intermoléculaire entre les entités oligothiophène (OT₄) et fullerène (C₆₀).

L'ingrédient principal afin de mener la propagation dynamique de ce système est l'opérateur hamiltonien H représentant les états de l'interface modélisant la dissociation de l'exciton. Pour ce faire, il nous faut paramétriser l'hamiltonien de Caldeira-Legett tel que défini dans l'équation (I.4) et adapté aux notations des paramètres de cette partie s'écrit comme :

$$H = \begin{pmatrix} 0 & V_{XT-CT} \\ V_{XT-CT} & \Delta_{XT-CT} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^M \frac{1}{2} \left(p_i^2 + \omega_i^2 \left(q_i + \frac{d_i}{2} \right)^2 \right) & 0 \\ 0 & \sum_{i=1}^M \frac{1}{2} \left(p_i^2 + \omega_i^2 \left(q_i - \frac{d_i}{2} \right)^2 \right) \end{pmatrix} \quad (\text{II.1})$$

où le sigle XT est utilisé pour désigner l'état porteur de l'exciton (OT₄^{*}-C₆₀) et le sigle CT quant à lui représente l'état à la séparation de charge (OT₄⁺-C₆₀⁻). V_{XT-CT} est le couplage électronique entre les deux états du transfert de charge, Δ_{XT-CT} , la différence d'énergie entre les deux états, d_i les déplacements des modes de l'état CT par rapport à l'état XT . Les constantes d_i correspondent ici au déplacement des modes normaux entre les états XT et CT pour un total de $M = 189$ modes.

Cet hamiltonien n'a pas été calibré par nos soins mais provient d'une collaboration avec I. Burghardt (Université de Francfort). Les données de l'article [7] et la démarche de l'article [58] ont été réexploitées pour le présent travail. Les grandes étapes de la paramétrisation seront brièvement exposées au cours de ce chapitre.

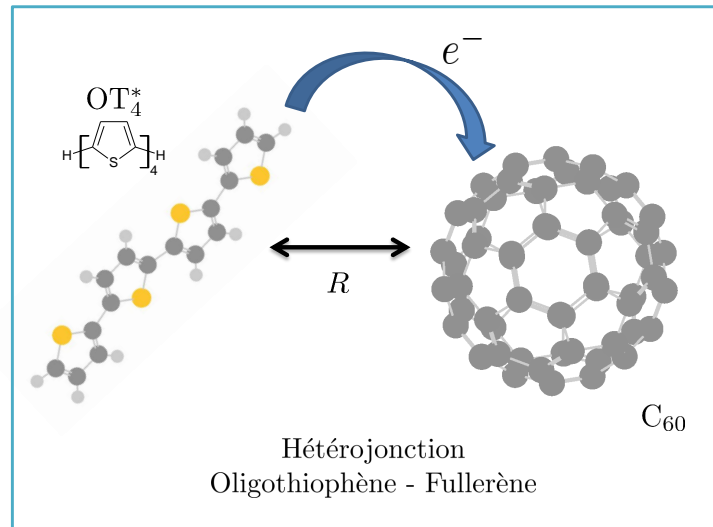


FIGURE II.2 – Représentation schématique de l'hétérojonction P3HT (poly-(3-hexylthiophène)) / PCBM ([6,6]-phenyl-C₆₁-butanoate de méthyle) modélisée respectivement par un oligothiophène OT₄ - fullerène C₆₀.

TABLE II.1 – Différences d'énergie entre les deux états diabatiques Δ_{XT-CT} , couplages électroniques V_{XT-CT} calculés par LC-TDDFT, pulsations Ω_{Rabi} et amplitudes A_{Rabi} des oscillations de Rabi définies selon l'équation (I.8) pour différentes distances intermoléculaires R .

R (Å)	2.5	2.75	3.0	3.25	3.5
Δ_{XT-CT} (eV)	0.517	0.327	0.210	0.130	0.007
V_{XT-CT} (eV)	0.200	0.185	0.130	0.098	0.070
Ω_{Rabi} (cm ⁻¹)	4998	3708	2421	1623	856
A_{Rabi}	0.374	0.561	0.605	0.694	0.998

II.1.1 Structure électronique

Les calculs de structure électronique [7] ont été réalisés à l'aide de théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps avec correction de portée (LC-TDDFT (long-range-corrected time dependant density functional theory)). La fonctionnelle d'échange-corrélation BLYP a été utilisée avec un pseudopotentiel SBKJC et sa base associée (31G split basis). De tels calculs permettent de tirer les surfaces de potentiel adiabatiques mais celles-ci se révèlent d'un usage peu pratique pour les propagations dynamiques car elles impliquent des couplages dans les termes cinétiques. Afin de s'en affranchir, il est d'usage en dynamique quantique de passer dans la base dite diabatique. Or cette dernière n'est pas définie de façon unique, on parle alors de quasi-diabatisation. Les auteurs ont choisi de définir un ensemble de fonctions de référence prises à une grande distance intermoléculaire afin de garantir leur caractère de pur exciton ou d'état de transfert de charge puis projettent leurs fonctions d'onde adiabatiques sur ces états de référence. Ils obtiennent ainsi la différence d'énergie entre les deux états diabatiques Δ_{XT-CT} , le couplage électronique V_{XT-CT} ainsi que les déplacements d_i des modes normaux c'est à dire la distance séparant les minima de chaque mode, et ce pour différentes structures et distances intermoléculaires séparant les deux composés. Le couplage Δ_{XT-CT} est supposé indépendant des vibrations intramoléculaires mais dépend de la distance entre les deux fragments.

La structure d'empilement entre le fullerène C_{60} et l'oligothiophène OT_4 choisie pour la poursuite de l'étude [58] est celle où un cycle aromatique à 6 atomes du fullerène fait face à une double liaison entre deux entités thiophènes. Même si l'étude dynamique d'autres empilements est possible, nous avons choisi de poursuivre avec une telle structure car les résultats étaient d'ores et déjà disponibles pour plusieurs distances intermoléculaires donnant ainsi accès à des hamiltoniens modèles comparables pour cette interface. Les résultats obtenus pour les différences d'énergie entre les deux états diabatiques et le couplage électronique sont donnés pour différentes distances intermoléculaires dans la table II.1, les déplacements d_i sont quant à eux représentés sur la figure II.3. 126 modes correspondent à la contribution du fullerène C_{60} et 63 modes à celle de l'oligothiophène OT_4 .

Sur la table II.1, il est possible d'observer qu'à mesure que la distance R croît entre l'unité thiophène et le fullerène, l'écart énergétique entre les deux niveaux diabatiques Δ_{XT-CT} et le couplage électronique V_{XT-CT} diminue : ce dernier point est en bon accord avec l'intuition chimique. A mesure que les cycles s'éloignent, ils sont moins amènes à interagir, le couplage électronique qui représente cette capacité tend donc à décroître. L'amplitude de Rabi A_{Rabi} correspondant à l'amplitude des oscillations de Rabi entre les deux états électroniques en l'absence d'environnement montre qu'il y a plusieurs régimes de transfert selon la distance intermoléculaire R . Le transfert est complet à cause d'une quasi-dégénérescence des états diabatiques pour $R = 3.5$ Å et partiel (environ au tiers) seulement pour le cas $R = 2.5$ Å où l'écart énergétique entre les deux états est plus important. Les autres distances intermoléculaire R sont intermédiaires. La figure II.3 illustre quant à elle l'influence de l'environnement sur le système dans chacun des deux états XT et CT . Les deux composés (l'oligothiophène (OT_4) et le fullerène C_{60}) participent de façon relativement équivalente dans toutes les régions de la densité spectrale en-dessous de 2000 cm⁻¹. Le domaine [0 - 1000] cm⁻¹ est principalement constitués par des modes de pliage et de torsions du squelette carboné alors que le domaine [1000 - 2000] cm⁻¹ porte principalement des vibrations d'élongation des liaisons carbone-carbone dans les deux composés et carbone-soufre

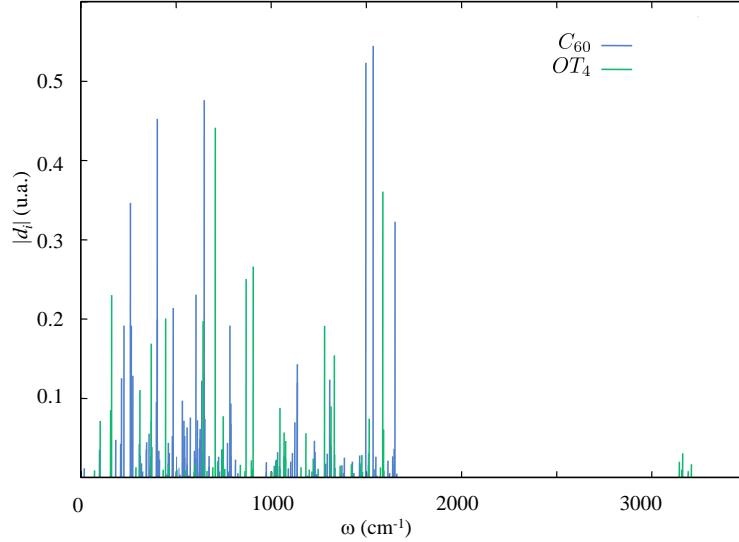


FIGURE II.3 – Déplacements des modes normaux entre l'état XT et l'état CT indépendants de la distance intermoléculaire R (voir l'équation (II.1)).

dans l'oligothiophène. Au-dessus de 3000 cm^{-1} , le fullerène se distingue plus particulièrement mais les modes concernés correspondent à l'ensemble des vibrations d'élongation des liaisons carbone-hydrogène.

II.1.2 Densité spectrale

La structure électronique est faite sur un sous-système discret représentant uniquement les modes normaux des deux molécules principalement impliquées dans le transfert de charge. Cependant, nous n'avons ici qu'une distribution discrète qui ne représente pas encore l'environnement plus large de la matrice moléculaire. Afin de modéliser un système étendu, nous avons élargi cette distribution spectrale sous la forme d'une densité spectrale continue.

La distribution des déplacements d_i des modes normaux dans le modèle de Caldeira-Leggett (éq. (II.1)) mène aux constantes vibroniques $c_i = \omega_i^2 d_i$. Suivant la méthodologie proposée par la référence [58], ces dernières peuvent être exprimées sous la forme d'une densité spectrale continue élargie à l'aide de lorentziennes symétrisées (afin de rendre la densité spectrale nulle en zéro et assurer la symétrie $J(-\omega) = -J(\omega)$) :

$$J(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_{i=1}^M \frac{c_i^2}{\omega_i} \delta(\omega - \omega_i) \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \frac{c_i^2}{\omega_i} \left(\frac{\Delta}{(\omega - \omega_i)^2 + \Delta^2} - \frac{\Delta}{(\omega + \omega_i)^2 + \Delta^2} \right) \quad (\text{II.2})$$

avec Δ l'écart-type de l'ensemble de la distribution en fréquence des modes secondaires $\Delta = \sqrt{\sum_{i=1}^M (\omega_{i+1} - \omega_i)^2 / M}$.

Avec l'aide de l'algorithme d'ajustement numérique non-linéaire (Levenberg-Marquardt) implémenté dans Gnuplot [68], cette fonction peut être décrite par des lorentziennes superohmiques de la forme :

$$J_0(\omega) = \sum_{k=1}^5 \frac{p_k \omega^3}{\left[(\omega - \Omega_{k,1})^2 + \Gamma_{k,1}^2 \right] \left[(\omega + \Omega_{k,1})^2 + \Gamma_{k,1}^2 \right] \left[(\omega - \Omega_{k,2})^2 + \Gamma_{k,2}^2 \right] \left[(\omega + \Omega_{k,2})^2 + \Gamma_{k,2}^2 \right]} \quad (\text{II.3})$$

Les paramètres obtenus sont reportés dans la table (II.2).

Le choix de telles fonctions n'est pas dû au hasard et l'usage de $J_0(\omega)$ en lieu et place de $J(\omega)$ doit être discutée. Malgré sa motivation première pour représenter l'environnement sous

TABLE II.2 – Paramètres de l’ajustement numérique des lorentziennes de type super-ohmique avec la densité spectrale $J(\omega)$.

p_k	$\Omega_{k,1}$ (u.a.)	$\Gamma_{k,1}$ (u.a.)	$\Omega_{k,2}$ (u.a.)	$\Gamma_{k,2}$ (u.a.)
$4.473 \cdot 10^{-13}$	$7.398 \cdot 10^{-3}$	$5.652 \cdot 10^{-4}$	$1.204 \cdot 10^{-2}$	$1.799 \cdot 10^{-2}$
$9.077 \cdot 10^{-15}$	$6.993 \cdot 10^{-3}$	$5.463 \cdot 10^{-4}$	$2.729 \cdot 10^{-3}$	$8.378 \cdot 10^{-4}$
$1.303 \cdot 10^{-15}$	$1.446 \cdot 10^{-2}$	$6.039 \cdot 10^{-4}$	$3.077 \cdot 10^{-3}$	$2.033 \cdot 10^{-4}$
$1.900 \cdot 10^{-17}$	$1.934 \cdot 10^{-3}$	$5.551 \cdot 10^{-4}$	$1.020 \cdot 10^{-4}$	$6.120 \cdot 10^{-4}$

la forme d’un bain, le choix d’un lissage par des lorentziennes sous la forme de l’équation (II.2) présente un comportement asymptotique en $\omega \rightarrow 0$ en $J(\omega) \rightarrow \omega$ (ce point peut être démontré en effectuant le développement de Taylor en 0 de l’expression (II.2)). Néanmoins, le choix de fonctions lorentziennes à travers la densité spectrale ajustée $J_0(\omega)$ est en $J_0(\omega) \rightarrow \omega^3$ en $\omega \rightarrow 0$. Le comportement de ces densités spectrales à la limite de fréquence nulle n’est pas le même et il en est de même pour le traitement des basses fréquences subséquent. Le premier est considéré dans la littérature comme un cas ohmique, le second superohmique [46, 49, 69]. Dans le cas des matériaux tels que nous considérons l’hétérojonction, un modèle super-ohmique peut être privilégié car il est représentatif d’un électron [69] dans un solide couplé à un bain de phonons. Dans le traitement dynamique subséquent, nous pourrons voir que ce choix est crucial pour paramétrer les coordonnées collectives dans le cas continu.

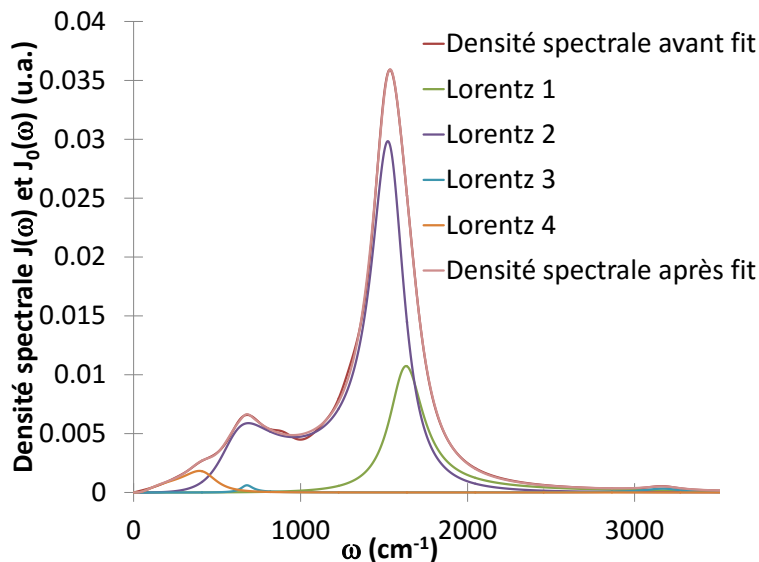


FIGURE II.4 – Densité spectrale associée au modèle spin-boson. Ajustement par 4 lorentziennes de type super-ohmique selon l’équation (II.3).

II.1.3 Coordonnée collective avec ré-échantillonnage

Afin de paramétrer un modèle avec une coordonnée collective à partir de l’hamiltonien spin-boson, il est nécessaire de discrétiser la densité spectrale $J_0(\omega)$ avec M' nouvelles coordonnées avec $M' \gg M$ et ainsi correctement représenter le caractère continu du bain attaché au modèle spin-boson. Pour ce faire, on pose les nouveaux déplacements représentant le bain continu sous la forme :

$$\tilde{d}_i = \sqrt{\frac{2 |J_0(\omega_i)| \Delta\omega}{\pi \omega_i^3}} \quad (\text{II.4})$$

où $\Delta\omega$ est le pas de discrétisation entre deux modes pris équidistants sur l’ensemble de la distribution.

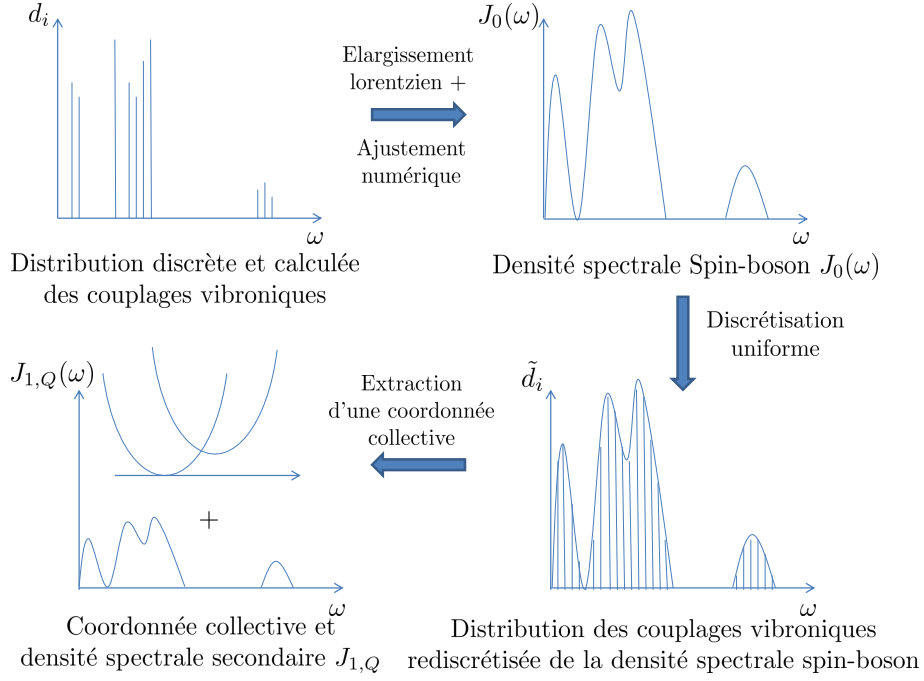


FIGURE II.5 – Représentation de la démarche suivie pour définir une coordonnée collective représentant une densité spectrale continue. La représentation continue est discrétisée par un nombre M' de modes. Ces M' modes permettent de définir une direction de mode collectif qui définissent un opérateur de projection menant au bain secondaire attaché à ce mode.

Chemin de réaction

En nous appuyant sur l'équation (I.22) définissant le chemin de réaction, il est possible d'écrire un hamiltonien représentatif de l'hétérojonction sous la forme :

$$H = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(\tilde{p}_1^2 + \tilde{\Omega}^2(x_1 + x_1^0)^2) & V_{XT-CT} \\ V_{XT-CT} & \Delta_{XT-CT} + \frac{1}{2}(\tilde{p}_1^2 + \tilde{\Omega}^2(x_1 - x_1^0)^2) \end{pmatrix} \quad (\text{II.5})$$

$$+ \sum_{i=2}^{M'} \frac{1}{2} (\tilde{p}_i^2 + \tilde{\omega}_i^2 \tilde{x}_i^2) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \sum_{i=2}^{M'} \tilde{\kappa}_i \tilde{x}_i \begin{pmatrix} x_1 + x_1^0 & 0 \\ 0 & x_1 - x_1^0 \end{pmatrix} \quad (\text{II.6})$$

avec $M' = 3600$ modes utilisés ici sur un domaine s'étendant jusqu'à $5\,000\text{ cm}^{-1}$.

Ces déplacements discrets définissent un vecteur \mathbf{d} , direction que l'on prend comme celle du chemin de réaction :

$$\mathbf{u}_1 = \tilde{\mathbf{d}} / (\|\tilde{\mathbf{d}}\|) \quad \text{avec} \quad \|\tilde{\mathbf{d}}\|^2 = \sum_{i=1}^M \frac{\tilde{d}_i^2}{4} = x_1^0{}^2 \quad (\text{II.7})$$

Il est alors possible de définir un projecteur \mathbf{P} sur ce chemin de réaction défini comme $\mathbf{P} = \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_1^T$ ainsi que la matrice des fréquences au carré des modes discrétisés $\Lambda_{ij} = \omega_i \delta_{ij}$. En s'appuyant sur la partie théorique qui mène à l'équation (I.22), deux matrices doivent être construites pour définir le nouvel espace vectoriel des modes : $\mathbf{P}\Lambda\mathbf{P}$, $\mathbf{Q}\Lambda\mathbf{Q}$. Après diagonalisation de chacune de ces matrices, on extrait le vecteur propre de la matrice $\mathbf{P}\Lambda\mathbf{P}$ associé à la valeur propre $\tilde{\Omega}$, fréquence du chemin de réaction et les $M' - 1$ vecteurs propres de $\mathbf{Q}\Lambda\mathbf{Q}$ la nouvelle base des modes secondaires u_i avec $i \in \llbracket 2, M' \rrbracket$ et pour valeurs propres $\tilde{\omega}_i$ les fréquences des modes secondaires. La matrice $\mathbf{u} = \{\mathbf{u}_i / i \in \llbracket 1, M' \rrbracket\}$ définit la nouvelle base. Pour obtenir les couplages vibroniques secondaires $\tilde{\kappa}_i$, il suffit de calculer $\tilde{\kappa} = \mathbf{u}^T (\mathbf{P}\Lambda\mathbf{Q} + \mathbf{Q}\Lambda\mathbf{P})\mathbf{u}$.

Pour construire la densité spectrale secondaire, on exploite le fait que la densité de modes discrétisée était déjà suffisamment importante pour pouvoir utiliser la même définition que la

TABLE II.3 – Paramètres obtenues pour le chemin de réaction $(\tilde{\Omega}, x_1^0)$ après discrétisation selon l'équation (I.18) et pour le mode effectif $(\bar{\Omega}_1, D_0)$ par les formules continues du mode effectif selon l'équation (I.30) et après discrétisation de la densité spectrale avec différentes coupures selon l'équation (I.28). Ces paramètres sont issus de la densité spectrale continue $J_0(\omega)$

	$\tilde{\Omega}$ (cm ⁻¹)	$2x_1^0$ (u.a.)
	382.1	57.38
	$\bar{\Omega}_1$ (cm ⁻¹)	D_0 (u.a.)
	Formules continues (éq. (I.30))	
	2084	$5.894.10^{-4}$
	Coupure (cm ⁻¹)	Formules discrètes (éq. (I.28))
	5 000	1712 $5.848.10^{-4}$
	$+\infty$	2080 $5.894.10^{-4}$

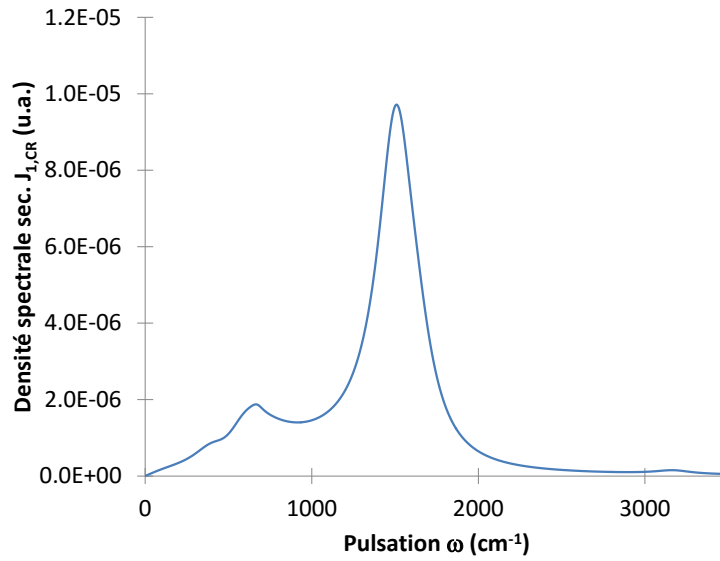


FIGURE II.6 – Densité spectrale secondaire au chemin de réaction selon l'équation (II.8).

densité spectrale primaire :

$$J_{1,CR}(\tilde{\omega}_i) = \frac{\pi \tilde{\kappa}_i^2}{2\tilde{\omega}_i \Delta\omega} \quad (\text{II.8})$$

Les résultats pour cette méthode sont donnés dans la table II.3 et la figure II.6.

Mode effectif

L'utilisation de l'hamiltonien (I.29) des modes effectifs développé précédemment donne :

$$H = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(\bar{P}_1^2 + \bar{\Omega}_1^2 X_1^2) + \frac{D_0}{2} X_1 & V_{XT-CT} \\ V_{XT-CT} & \Delta_{XT-CT} + \frac{1}{2}(\bar{P}_1^2 + \bar{\Omega}_1^2 X_1^2) - \frac{D_0}{2} X_1 \end{pmatrix} + \sum_{i=2}^{M'} \frac{1}{2} (\bar{P}_i^2 + \bar{\omega}_i^2 \bar{X}_i^2) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \sum_{i=2}^{M'} \bar{\kappa}_i \bar{X}_i X_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II.9})$$

Version continue Pour paramétrer cet hamiltonien à partir d'un bain continu, il est nécessaire de calculer les paramètres D_0 et $\bar{\Omega}_1$ selon les formules (I.30) puis de calculer la transformée de Hilbert $W_0(\omega)$ de $J_0(\omega)$ la densité spectrale primaire associée au modèle spin-boson pour avoir accès à $J_{1,ME}(\omega)$ la densité spectrale secondaire selon la relation (C.29).

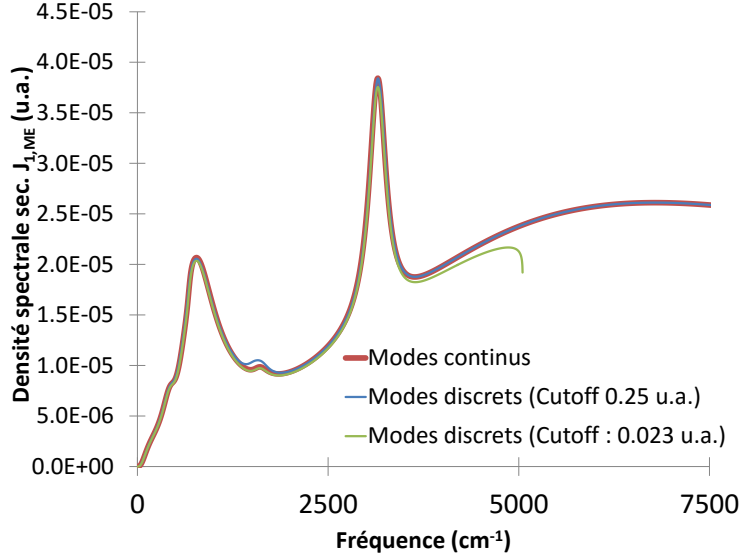


FIGURE II.7 – Densité spectrale secondaire associée au mode effectif. Cas discrets avec coupure en fréquence à 5000 cm^{-1} en vert et à l’infini en bleu selon l’équation (II.10). Cas continu en rouge selon l’équation (C.29).

Il y a ici un important caveat : l’intégrale de $\bar{\Omega}_1$ ne converge pas dans le cas de lorentziennes de type ohmique et il est nécessaire d’ajouter un cutoff qui rajoute un certain arbitraire. Ce problème peut être évité en veillant à utiliser des lorentziennes de type super-ohmique. Toutes ces intégrales sont alors analytiques et peuvent être calculées selon de douces formules qui ont l’art de piquer les yeux (voir annexe C). Le comportement de la transformée de Hilbert $W_0(\omega)$ de $J_0(\omega)$ en 0 tend vers une constante, ce qui signifie que $J_{1,ME}(\omega)$ aura en 0 le même comportement superohmique que $J_0(\omega)$.

Les résultats numériques sont compilés dans la table (II.3) et la figure II.7.

Versión discrète Pour utiliser la méthode de projection, la densité spectrale du modèle spin-boson doit être discrétisée de la même façon que ce qui a été fait pour le chemin de réaction. Les modes sont pris de façon équidistante et la méthodologie développée dans la partie théorique est appliquée.

On pose notamment :

$$J_{1,ME}(\bar{\omega}_i) = \frac{\pi \bar{\kappa}_i^2}{2\bar{\omega}_i \Delta\omega} \quad (\text{II.10})$$

Dans le cas présent, cette méthode présente des inconvénients importants : il est nécessaire de pousser le domaine de pulsation des modes discrétisés vers l’infini afin de faire converger notamment la valeur de $\bar{\Omega}_1$. En prenant le résultat de référence des modes continus, le domaine nécessaire est de 2.5 u.a. (environ $550\,000 \text{ cm}^{-1}$ pour représenter la limite infinie) pour que l’erreur relative entre ces résultats soit inférieure à 3%. Cette plage de fréquence étant particulièrement grande, la discrétisation doit être suffisamment fine pour prendre en compte les structures intéressantes aux basses fréquences. 16 000 modes ont été ici nécessaires. La diagonalisation de la matrice devient alors le facteur limitant. On peut néanmoins avoir grande peine à trouver une signification physique à des modes -même secondaires- à plusieurs centaines de milliers de cm^{-1} . La stratégie souvent abordée dans la littérature des modes effectifs est d’appliquer un cutoff afin de négliger ces modes à haute fréquence mais il s’avère que dans le présent cas (voir table (II.3)), la fréquence $\bar{\Omega}_1$ présente une différence non négligeable de 300 cm^{-1} signant un domaine d’intégration insuffisant (jusqu’à $5\,000 \text{ cm}^{-1}$). De plus, la valeur qui se rapproche le plus du modèle continu reste celle où le domaine d’intégration atteint l’infini. Il est difficile de trancher pour dire si c’est le modèle des lorentziennes qui induit des comportements aux fréquences infinies sans aucun sens physique (la lorentzienne n’est strictement nulle qu’à l’infini) ou une réalité du modèle des modes effectifs.

Dans la suite du travail, nous avons choisi de conserver le modèle des modes effectifs continus ou de façon équivalente les modes effectifs discrets obtenus à convergence de la fréquence. En effet, le modèle spin-boson duquel nous partons est exactement représenté par ces lorentziennes. A défaut de donner un sens au mode collectif, nous cherchons plutôt à reproduire du mieux possible le modèle dynamique de départ.

II.2 Dynamique du transfert de charge intermoléculaire - Résultats

Une fois l'hamiltonien paramétrisé, il faut résoudre l'équation de Liouville-Von Neumann pour avoir accès à l'évolution dynamique du système. De très nombreuses méthodes existent et ont été détaillées dans la partie théorique. Dans un premier temps, seront présentés les résultats exacts dans le cadre de ce modèle réalisé à l'aide de la méthode des matrices hiérarchiques. Dans un second temps, des approches perturbatives seront proposées dans le cadre d'un modèle vibronique (chemin de réaction ou mode effectif) construit de façon équivalente à un modèle spin-boson.

II.2.1 Résolution exacte

Dans cette partie, nous discuterons les résultats obtenus par la méthode des matrices hiérarchiques donnés par la figure II.8.

Méthodes utilisées

Les calculs des matrices hiérarchiques (éq. (I.149)) ont été réalisés avec l'implémentation développée localement. Les calculs sont réalisés avec les 4 lorentziennes de type super-ohmique ainsi que 5 fréquences de Matsubara qui se sont révélées suffisantes pour décrire la fonction de Bose à la température de 298.15 K. Au total, 21 termes sont utilisés pour décrire la fonction de corrélation. Afin de faciliter la convergence du calcul, la référence des oscillateurs décrivant le bain est placée au centre des déplacements d'équilibre : les oscillateurs de XT sont déplacés de $-d_i/2$ et ceux de CT de $+d_i/2$. Afin d'atteindre la convergence sur l'ordre, la hiérarchie des matrices est étendue jusqu'à l'ordre 14 ($n_{heom} = 7$ (voir équation (I.150))) pour un total de 1 184 040 matrices. La convergence du calcul est vérifiée à l'aide d'un calcul à l'ordre 12.

La propagation temporelle est assurée par un intégrateur de type Runge-Kutta à pas adaptatif (avec les paires de Cash-Karp / ordre 4-5 [70]) avec un critère de convergence sur chaque terme de la matrice densité égale à 1.10^{-7} (pour une valeur attendue comprise entre 0 et 1). L'état initial est l'état diabatique XT intégralement peuplé.

Observables

Les premières quantités que nous discuterons sont les populations dans les états diabatiques :

$$P_{XT} = \rho_{S,11} \quad P_{CT} = \rho_{S,22} \quad (\text{II.11})$$

Les populations correspondent aux termes diagonaux de la matrice densité $\rho_S(t)$. Ce sont des nombres compris entre 0 et 1 et la somme des populations ($Tr[\rho_S]$) est toujours égale à 1. Elles représentent la probabilité d'être dans un des états à un instant donné. Dans le cas de la base diabatique, ces probabilités sont directement associées à celles des états XT et CT . Une population de 1 dans l'état XT indique que l'électron est localisé sur l'état XT , une population de 0.5 dans l'état XT (et donc de 0.5 également dans l'état CT) indique que l'électron est parfaitement délocalisé sur chacun des deux sites dans un cas pur.

Cette base est très utile pour évaluer comme évolue le caractère de XT et CT au cours de la dynamique. Cependant, ce n'est pas la base propre de l'hamiltonien. Dans le cas où l'on suppose le couplage relativement faible, il est plus pratique de passer en base adiabatique. Cette dernière est définie par une matrice de passage U qui est la matrice des vecteurs propres qui diagonalise

la matrice hamiltonienne du système H_S (on peut remarquer que H_S est toujours diagonalisable car symétrique). La matrice densité dans le base adiabatique s'écrit alors :

$$\rho_{S,adia} = U^\dagger \rho_S U \quad (\text{II.12})$$

Les populations dans cette base sont représentatives des probabilités dans les états propres et sont définies comme :

$$P_{+,adia} = \rho_{S,adia,11} \quad P_{-,adia} = \rho_{S,adia,22} \quad (\text{II.13})$$

Les cohérences qui nous intéresseront plus particulièrement dans cette base quant à elles sont les termes hors-diagonaux de la matrice densité.

$$C_{XT-CT,adia} = \rho_{S,adia,12} \quad (\text{II.14})$$

Elles représentent l'existence de superposition d'états entre les états. Afin de minimiser des superpositions artificielles liées au choix de la base, il est toujours préférable de les discuter en base propre de H_S (plus proche de la base propre de l'hamiltonien complet H si le couplage au bain est suffisamment faible).

La trace du carré de la matrice densité $Tr[\rho_S^2]$ est un indicateur intéressant de la décohérence. De par la positivité de la matrice densité, $0 \leq Tr[\rho_S^2] \leq 1$ et $Tr[\rho_S^2] = 1$ dans le seul cas d'un état pur. Cette quantité constitue une mesure de la pureté du système. Elle présente un autre avantage puisqu'elle est invariante par rapport au changement de base.

Discussion

La figure II.8 présente pour les cinq distances intermoléculaires les populations de la matrice densité ρ_S dans la base diabatique et la base adiabatique, la trace du carré de la matrice densité $Tr[\rho_S^2]$ ainsi que le module au carré de la cohérence dans la base adiabatique.

Les cinq distances interatomiques R présentent des comportements variés avec quelques caractéristiques communes. Les populations décroissent plus ou moins vite pour peupler le nouvel état. Les cohérences adiabatiques quant à elles décroissent relativement plus rapidement avec une décroissance abrupte en quelques dizaines de fs suivies d'oscillations amorties de l'ordre de la centaine de fs. La pureté de la matrice densité diminue pour atteindre un minimum puis augmente pour atteindre une asymptote. En effet, la matrice densité initialement peuplée correspond à un état pur. A mesure que le transfert de charge a lieu, les deux états sont partiellement peuplés et l'on s'attend à un mélange statistique comme ici. Lorsque le système tend vers l'équilibre, l'état final constitue à nouveau un état pur car le système thermalisé avec l'environnement amène dans le présent cas à ne peupler qu'un seul état.

Dans l'analyse individuelle de ces résultats, trois groupes peuvent se dégager : les cas $R = 2.5/2.75 \text{ \AA}$, les cas $R = 3/3.25 \text{ \AA}$ et le cas à $R = 3.5 \text{ \AA}$. L'analyse de leurs hamiltoniens permet d'expliquer ces caractéristiques communes : le premier groupe présente des écarts énergétiques Δ_{XT-CT} et des couplages électroniques V_{XT-CT} forts, le second des écarts énergétiques et des couplages électroniques intermédiaires tandis que le dernier cas est un cas pratiquement dégénéré (où Δ_{XT-CT} est très faible) avec un couplage électroniques faible. Ces caractéristiques se retrouvent dans l'évolution dynamique exposée sur la figure II.8 et la table II.4. Les cas $R = 2.5/2.75 \text{ \AA}$ présentent un transfert de population relativement lent, pratiquement complet de respectivement 1200 et 500 fs accompagné d'un maintien prolongé d'un mélange statistique

TABLE II.4 – $Tr[\rho_S^2]_{eq}$ valeurs à l'équilibre de la trace de ρ_S^2 obtenues par simulation numérique HEOM (Hierarchical equations of motion) à 298.15 K et $Tr[\rho_S^2]_{eq}$ à 298.15 K : valeurs à l'équilibre attendues dans le cas d'un équilibre des populations de type Maxwell-Boltzmann dans les états du système pour les cinq distances intermoléculaires.

R (Å)	2.5	2.75	3.0	3.25	3.5
$Tr[\rho_S^2]_{eq}$	0.999	0.991	0.981	0.963	0.847
$Tr[\rho_S^2]_{eq}$ Eq. Boltz. Sys.	1.000	1.000	1.000	1.000	0.992

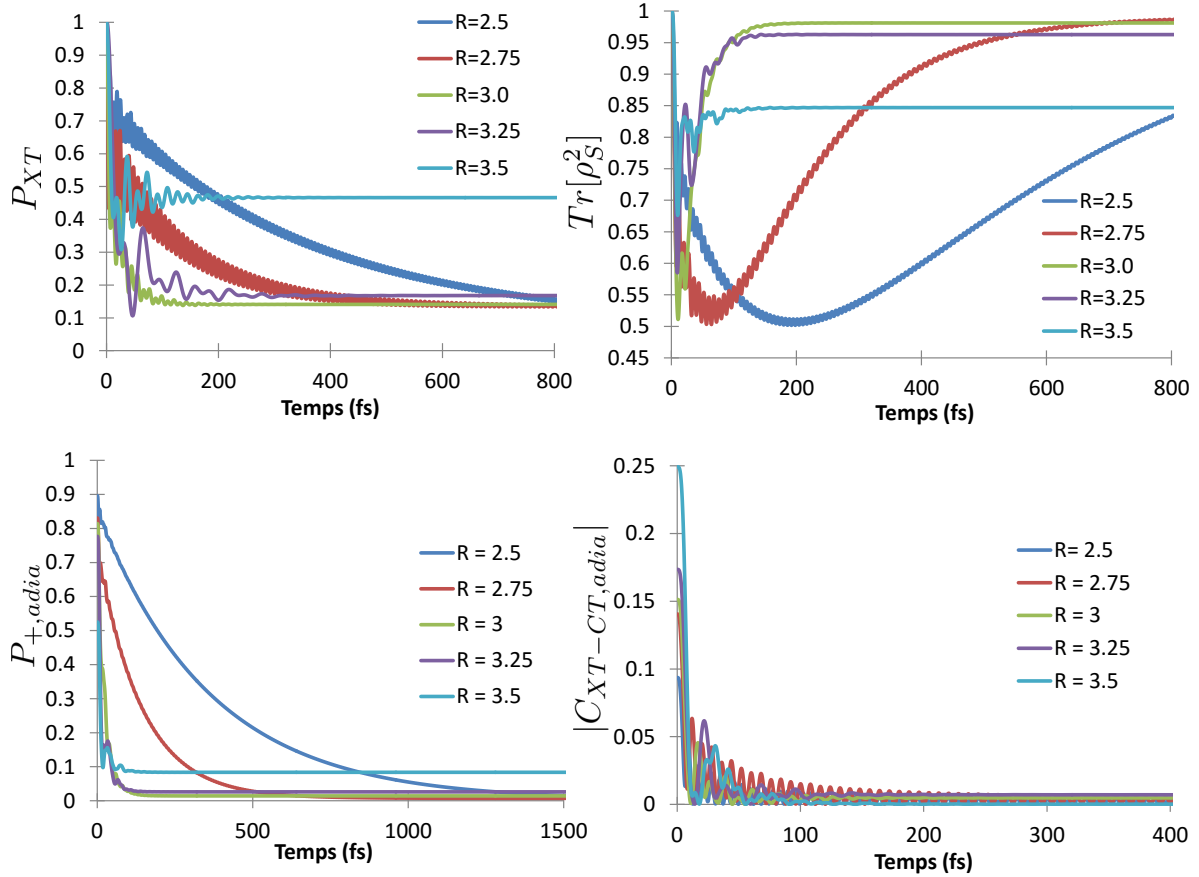


FIGURE II.8 – Dynamique quantique du transfert par matrices hiérarchiques à $T = 298.15$ K pour les distances intermoléculaires $R = 2.5/2.75/3/3.25/3.5$ Å. En haut, à gauche, P_{XT} populations de l'état XT de la matrice densité en base diabatique définies selon l'équation (II.11). En haut, à droite, $Tr[\rho_S^2]$ mesure de la décohérence, pureté de la matrice densité. En bas, à gauche, $P_{+,adia}$ populations de l'état 1 de la matrice densité en base adiabatique définies selon l'équation (II.11). En bas, à droite, module au carré de la cohérence de la matrice densité en base adiabatique (eq. (II.14)).

(respectivement 65 et 200 fs). Les cas $R = 3.0/3.25$ Å sont des cas de transfert relativement plus rapides (respectivement de 100 et 200 fs) mais tout aussi complets que les précédents. Le mélange statistique se maintient de fait de façon très courte (8 fs) avant de tendre vers un état pratiquement pur. Les différences observées entre ces deux groupes de dynamiques peuvent s'expliquer à l'aide de la pulsation de Rabi, la fréquence de résonance du système Ω_{Rabi} (calculée selon l'équation (I.8) et montrée dans la table (II.1) qui devient de plus en plus petite à mesure que la distance internucléaire augmente. Or, la fréquence de résonance du système joue un rôle crucial dans le sens où elle indique quels types de modes du bain vont influencer le système. Pour cela, il suffit de regarder la valeur de la densité spectrale (voir figure II.4) à cette fréquence. Plus cette valeur sera élevée, plus le système a de chance d'interagir fortement avec le bain. Dans les cas $R = 2.5/2.75$ Å, la pulsation est élevée et relativement éloignée des zones de couplage au bain alors que dans les cas $R = 3.0/3.25$ Å, le système a de fortes chances d'interagir avec le bain. Le cas à 3.5 Å est à part : non seulement les deux états diabatiques sont quasiment dégénérés mais le couplage électronique est en plus très faible, ce qui induit notamment une pulsation de Rabi Ω_{Rabi} faible. Les résultats de dynamique obtenus sont en accord avec ces premières observations. Les populations atteignent un palier en 100 fs et perdent leur pureté très rapidement (8 fs). La charge est pratiquement délocalisée sur les deux sites XT et CT (0.46 pour les populations diabatiques). Dans une première approche naïve, on pourrait s'attendre à ce que l'état final tend à correspondre à un des états adiabatiques. Cependant, on peut observer un rémanent de 0.08 sur ces derniers. Ceci peut être expliqué par l'influence du thermostat que représente l'environnement. En effet, du fait de l'existence d'une température, les deux états

électroniques peuvent également se thermaliser. La différence d'énergie entre les deux états adiabatiques étant faible, il est donc attendu que l'état XT reste en partie peuplé. Afin de s'abstraire du choix de la base, on raisonne souvent à l'aide de la trace de la matrice densité au carré qui est invariante par changement de base. La table II.4 recense les valeurs de $Tr[\rho_S^2]_{eq}$ obtenues par la simulation numérique et celles prédites dans le cas d'un équilibre de Boltzmann entre les deux états adiabatiques du système. Un écart systématique peut être noté pour toutes les distances intermoléculaires. L'erreur d'un tel raisonnement se loge dans le fait que l'on n'a pris en compte l'équilibre de Boltzmann uniquement entre les états du système alors qu'il faudrait raisonner avec l'hamiltonien total qui comporte le terme de couplage au bain. Dans le présent cas, le bain peut déjà être considéré comme fortement couplé car il a été nécessaire d'aller jusqu'à l'ordre 14 (c'est à dire $n_{heom} = 7$ (voir équation (I.150))). Cela influe fortement sur cet équilibre. Dans les cas de systèmes couplés fortement tels que celui-ci, ce point renforce la nécessité d'effectuer des calculs numériquement exacts pour traiter leur dynamique.

II.2.2 Résolution approchée

Les calculs précédents restent des calculs au coût numérique élevé nécessitant la résolution d'un grand nombre d'équations. Il est compréhensible que dans les systèmes chimiques dont l'environnement est fortement couplé, la résolution exacte nécessite un effort computationnel plus important que ce que donneraient des méthodes utilisant simplement la théorie de perturbation. On peut cependant tenter de rationaliser la validité de cette dernière. Pour ce faire, nous devons nous intéresser à deux paramètres : l'un est le temps caractéristique τ_{SB} de l'évolution du système sous l'action de H_S , le second est le paramètre ξ_{SB} validant l'approximation perturbative obtenu à l'aide de l'équation (I.86). En ce qui concerne le temps caractéristique dans le cas d'un système à deux états électroniques, nous le choisissons à l'aide de la pulsation de Rabi Ω_{Rabi} (éq.(I.8)) tel que :

$$\tau_{SB} = \frac{2\pi}{\Omega_{Rabi}} \quad (\text{II.15})$$

Lorsque $\tau_{SB} \gg \tau_{corr}$ où τ_{corr} est le temps typique de la fonction de corrélation donné par l'équation (I.76), le système évolue suffisamment lentement pour que l'on puisse négliger les effets de mémoire, l'approximation markovienne est valide.

Dans l'approximation markovienne, en nous appuyant sur l'équation (I.86), la théorie de perturbation au second ordre est valide si le paramètre ξ_{SB} répond au critère suivant :

$$\xi_{SB} = \xi(\Omega_{Rabi}) \quad \text{et} \quad \xi_{SB} \ll 1 \quad (\text{II.16})$$

La table (II.5) donne les périodes typiques du système et les paramètres perturbatifs. On peut constater que les paramètres perturbatifs sont inférieurs à 1 pour les cas $R = 2.5$ à 3.5 Å quoique proche de 1 pour le cas $R = 3.5$ Å. L'approximation de perturbation n'est donc probablement pas valable dans le cas $R = 3.5$ Å mais est valable pour les deux autres cas. En revanche, si l'on compare la période typique du système électronique τ_{SB} avec la durée de la fonction de corrélation telle qu'exposée sur la figure (II.9), on peut constater que le temps typique du système dans les trois cas est inférieur à la durée de la fonction de corrélation. L'approximation markovienne n'est donc probablement pas valable dans les trois cas. Nous verrons par la suite comment la validité de ces approximations se manifeste dans les résultats dynamiques.

Comme nous pourrions le constater dans la suite de l'exposé, les méthodes perturbatives à l'ordre 2 en matrice densité donnent des résultats relativement décevants. Nous pouvons cependant ici choisir d'extraire une coordonnée collective représentant le bain primaire (celui du modèle spin-boson) et de traiter par théorie de perturbation les modes restants couplés à cette coordonnée collective. En étendant l'espace de Hilbert représentant le système, il est possible de traiter exactement une partie du bain. On peut alors espérer avoir capturé une partie suffisante de la dynamique du bain pour que le reste soit perturbatif. Les équations dynamiques sont résolues dans la base propre de la coordonnée collective (i.e. de l'hamiltonien H_S) en diagonalisant l'hamiltonien à deux composantes sur grille de Fourier [71] en N états vibroniques. Les fonctions

TABLE II.5 – Temps caractéristiques représentatifs τ_{SB} (éq. (II.15)), τ_{ME} , τ_{CR} (éq. (II.18)) et ξ_{SB} (éq. (II.16)), $\xi_{max,ME}$, $\xi_{max,CR}$, $\xi_{moy,ME}$, $\xi_{moy,CR}$ (éq. (II.19)) paramètres perturbatifs dans les états du système pour respectivement le modèle spin-boson, le modèle du mode effectif et le modèle du chemin de réaction et pour les trois distances intermoléculaires $R = 2.5, 3.0, 3.5$ Å.

R (Å)	2.5	3.0	3.5
τ_{SB} (fs)	6.3	12.3	29.4
ξ_{SB}	0.0007	0.006	0.507
$\tau_{cor,SB}$ (fs)	32.1		
τ_{ME} (fs)	18.4	18.2	20.2
$\xi_{max,ME}$	$3.18 \cdot 10^{-1}$	$1.94 \cdot 10^{-1}$	$1.45 \cdot 10^{-1}$
$\xi_{moy,ME}$	$2.79 \cdot 10^{-3}$	$1.01 \cdot 10^{-3}$	$2.03 \cdot 10^{-2}$
$\tau_{cor,ME}$ (fs)	0.850		
τ_{CR} (fs)	25.3	33.1	47.3
$\xi_{max,CR}$	4.50	2.28	1.42
$\xi_{moy,CR}$	$1.30 \cdot 10^{-2}$	$2.11 \cdot 10^{-2}$	$5.07 \cdot 10^{-2}$
$\tau_{cor,CR}$ (fs)	30.2		

propres de la base vibronique $|\psi_\nu\rangle$ pour chacun des états électroniques XT, CT ainsi que les valeurs propres associées E_ν sont ainsi obtenues. Cette fonction d'onde peut se décomposer sous la forme :

$$|\psi_\nu\rangle = |\chi_\nu^{(CT)}\rangle|CT\rangle + |\chi_\nu^{(XT)}\rangle|XT\rangle \quad (\text{II.17})$$

où $|\chi_\nu^{(CT),(XT)}\rangle$ sont des fonctions de la base diabatique avec $\nu = 1, \dots, N$.

On peut s'assurer de la validité de cette méthode en calculant des paramètres perturbatifs de la même façon que précédemment. La particularité est qu'à présent, il est nécessaire d'exprimer un paramètre perturbatif ainsi qu'une période caractéristique dans le cas d'une coordonnée collective puis de la comparer à la fonction de corrélation du bain secondaire (celui qui est traité par théorie de perturbation). A des fins de clarté des figures, seules trois distances intermoléculaires seront ici exposées : $R = 2.5/3/3.5$ Å. Dans le cas d'une coordonnée collective ($Q = CR$ ou ME) (CR correspond ici au chemin de réaction et ME au mode effectif), de nombreux états ne seront pas sondés au cours de la dynamique ou seront faiblement couplés par la coordonnée de réaction : leur transition aura une influence plus faible. Afin d'avoir un paramètre d'ordre de grandeur, nous choisissons de prendre la pulsation caractéristique du système comme la moyenne de toutes les transitions pondérées par les éléments de la matrice de la coordonnée $Q_{ij} = \langle \psi_i | Q | \psi_j \rangle$ couplant les états vibroniques telle que :

$$\tau_Q = \frac{2\pi}{\Omega_Q} \quad \text{avec} \quad \Omega_Q = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \Delta E_{ij} Q_{ij}}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N Q_{ij}} \quad (\text{II.18})$$

où ΔE_{ij} est la différence entre deux états $|i\rangle$ et $|j\rangle$ dans la partie de la base vibronique qui couvre 99% de $\sum_{i=1}^N \rho_{S,ii}(0)$ et Q_{ij} la valeur de la coordonnée collective dans la base vibronique.

Pour les paramètres perturbatifs, nous choisissons de prendre un critère fort $\xi_{max,Q}$ correspondant au maximum de l'ensemble des paramètres perturbatifs définis par l'équation (I.86) entre chacun des états vibroniques dans la partie de la base vibronique qui couvre 99% de $Tr_B[\rho(0)]$. Un deuxième critère $\xi_{moy,Q}$ correspond à la validité de la théorie de perturbation aux temps initiaux et est pris comme la moyenne de tous les critères perturbatifs (I.86) pondérée par la

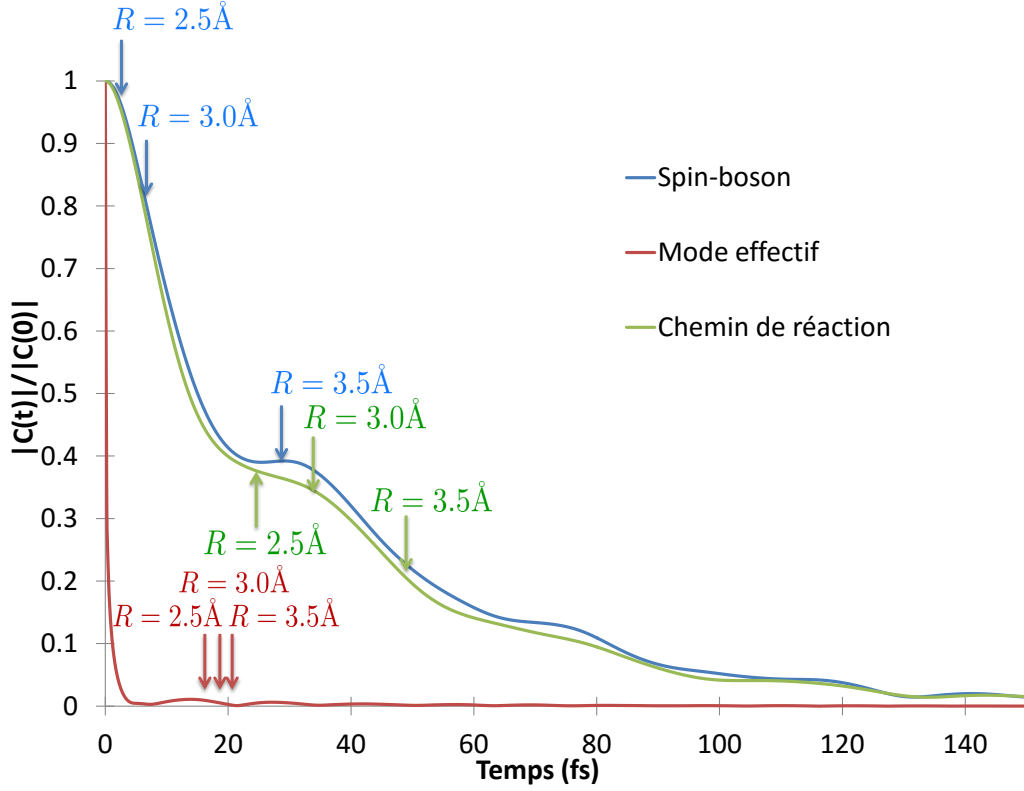


FIGURE II.9 – Module au carré des fonctions de corrélation normalisées par la valeur en $t = 0$. En bleu, fonction de corrélation du bain spin-boson; en rouge, fonction de corrélation du bain secondaire associé au mode effectif; en vert, fonction de corrélation du bain secondaire associé au chemin de réaction. Les petites flèches indiquent le temps caractéristique calculé pour chacun des modèles pour les trois distances intermoléculaires $R = 2.5/3/3.5 \text{ \AA}$

population initiale.

$$\xi_{max,Q} = \max_{ij} [\xi(\Delta E_{ij})] \quad \text{et} \quad \xi_{moy,Q} = \frac{\sum_{i=1}^N \rho_{S,ii}(0) \sum_{j=1}^N \xi(\Delta E_{ij})}{N \sum_{i=1}^N \rho_{S,ii}(0)} \quad (\text{II.19})$$

Les résultats sont présentés dans la table (II.5) et la figure (II.9). On peut tout d'abord s'intéresser au mode effectif. Sur la figure (II.9), on peut constater que la fonction de corrélation subit une décroissance marquée de l'ordre de 10 fs au lieu de 150 fs dans le cas du modèle spin-boson. Il faut tout de même noter que des oscillations de faible amplitude se maintiennent sur 40 fs. Lorsque l'on s'intéresse à τ_{ME} la période caractéristique du système, on peut constater que dans le cas du mode effectif, la dynamique devient plus markovienne. Ce n'est pas le cas pour le chemin de réaction où la fonction de corrélation secondaire suit approximativement celle du chemin de réaction et où les temps caractéristiques τ_{CR} sont approximativement du même ordre de grandeur quoiqu'un peu plus longs. La dynamique reste globalement non-markovienne avec une légère amélioration par rapport au spin-boson. Dans les trois cas pour le mode effectif, les paramètres perturbatifs $\xi_{max,ME}$ et $\xi_{moy,ME}$ pour le mode effectif sont bien inférieurs à 1 laissant penser que le traitement perturbatif subséquent est valide. En revanche, pour le modèle du chemin de réaction, le paramètre perturbatif $\xi_{max,CR}$ dépasse ou est dans les environs de 1 laissant penser que la théorie perturbative rencontre rapidement des limites. Il est cependant important de noter que le paramètre pris ici est un critère assez exigeant et que l'ensemble de la dynamique ne repose pas seulement sur cet état et peut se développer dans des états moins couplés au bain. Pour ces raisons, on peut le contrebalancer par le critère $\xi_{moy,CR}$ qui est bien lui inférieur à 1. Il est donc possible qu'aux temps initiaux au moins, la théorie de perturbation soit valide pour les transitions liées aux états possédant la population initiale la plus importante.

On peut donc s'attendre à être dans un régime suffisamment favorable pour donner des résultats corrects pour le mode effectif pour les trois distances internucléaires. Pour le chemin de réaction, il est nécessaire de rester plus circonspect : le régime n'est pas particulièrement perturbatif et donnera des résultats probablement hétérogènes même si la dynamique reste globalement plus non-markovienne que dans le modèle spin-boson. Il reste à présent à voir ce que ces paramètres donnent dans les calculs réels.

Méthodes utilisées

Les coordonnées collectives sont extraites selon le protocole développé dans la paramétrisation de l'hamiltonien. Les dynamiques sont ensuite menées avec une équation-maître markovienne perturbative à l'ordre 2 (modèle de Redfield).

Dans le cas présent, le choix de l'état initial est un nouveau paramètre-clé. En effet, il s'agit de reproduire du mieux possible le modèle spin-boson à l'aide d'un modèle vibronique. Le problème est que le choix de méthodes de résolution de l'équation de Liouville impose que le bain résiduel soit à l'équilibre thermique. La distribution de la matrice densité, l'expression des états purs qui la composent ainsi que leur position sur la coordonnée collective représentant les deux états sont donc des données à sélectionner avec soin.

Reprenons la définition de la matrice densité dans le cadre des hypothèses (factorisation du bain notamment) et du modèle spin-boson :

$$\rho(0) = \rho_{S,SB}(0) \otimes \rho_B^{eq} \quad (\text{II.20})$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \otimes \frac{e^{-\beta H_B}}{\text{Tr}_B[e^{-\beta H_B}]} \quad \text{avec} \quad H_B = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M (p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2) \quad (\text{II.21})$$

avec $\rho_{S,SB}(0) = \text{Tr}_B[\rho(0)]$

Or, si l'on considère que l'on traite par théorie de perturbation le couplage à la coordonnée secondaire, il est possible d'effectuer un développement limité dans les deux cas sur la contribution du terme de couplage système(coordonnée collective)-bain (coordonnées résiduelles)

$$H_B = H_Q + Q \cdot \tilde{B} + H_{\tilde{B}} \quad \text{où} \quad H_Q = \begin{cases} \frac{1}{2}(\bar{P}_1^2 + \bar{\Omega}_1^2 X_1^2) & (ME) \\ \frac{1}{2}(\tilde{p}_1^2 + \tilde{\Omega}^2 x_1^2) & (CR) \end{cases} \quad \text{est l'hamiltonien représentant l'oscillateur harmonique de la coordonnée collective et } H_{\tilde{B}} = \begin{cases} \sum_{i=2}^M \frac{1}{2} (\bar{P}_i^2 + \bar{\omega}_i^2 \bar{X}_i^2) & (ME) \\ \sum_{i=2}^M \frac{1}{2} (\tilde{p}_i^2 + \tilde{\omega}_i^2 \tilde{x}_i^2) & (CR) \end{cases} \quad \text{est}$$

la somme des oscillateurs secondaires représentant les modes résiduels couplés à la coordonnée.

$$Q = \begin{cases} X_1 & (ME) \\ x_1 & (CR) \end{cases} \quad \tilde{B} = \begin{cases} \sum_{i=2}^{M'} \tilde{\kappa}_i \bar{X}_i & (ME) \\ \sum_{i=2}^{M'} \tilde{\kappa}_i \tilde{x}_i & (CR) \end{cases}$$

Dans le cas de la coordonnée collective, la matrice densité initiale pour le système peut se réécrire en traçant sur les degrés de liberté du bain secondaire sous la forme :

$$\rho_S(0) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \text{Tr}_{\tilde{B}}[e^{-\beta(H_Q + Q \cdot \tilde{B} + H_{\tilde{B}})}] \quad (\text{II.22})$$

avec dans la limite de haute température et de faible couplage,

$$\text{Tr}_{\tilde{B}}[e^{-\beta(H_Q + Q \cdot \tilde{B} + H_{\tilde{B}})}] \approx \text{Tr}_{\tilde{B}}[e^{-\frac{\beta}{2} H_Q} e^{-\frac{\beta}{2} H_{\tilde{B}}} e^{-\beta Q \cdot \tilde{B}} e^{-\frac{\beta}{2} H_{\tilde{B}}} e^{-\frac{\beta}{2} H_Q}] \quad (\text{II.23})$$

$$\approx \text{Tr}_{\tilde{B}}[e^{-\frac{\beta}{2} H_Q} e^{-\frac{\beta}{2} H_{\tilde{B}}} \left(1 - \beta Q \cdot \tilde{B} + \frac{\beta^2}{2} (Q \cdot \tilde{B})^2\right) e^{-\frac{\beta}{2} H_{\tilde{B}}} e^{-\frac{\beta}{2} H_Q}] \quad (\text{II.24})$$

$$\approx e^{-\beta H_Q} + \frac{\beta^2}{2} e^{-\beta \frac{H_Q}{2}} Q^2 e^{-\beta \frac{H_Q}{2}} \text{Tr}_{\tilde{B}}[\tilde{B}^2 e^{-\beta H_{\tilde{B}}}] \quad (\text{II.25})$$

A $t = 0$, $Tr_{\tilde{B}}[\tilde{B}^2 e^{-\beta H_{\tilde{B}}}] = \tilde{C}(0)$ où $\tilde{C}(0)$ est la valeur initiale de la fonction de corrélation associée à la densité spectrale secondaire.

Un modèle d'état initial pour la matrice densité du système approchant le modèle spin-boson est donc une distribution de Boltzmann des états propres de la parabole diabatique du mode collectif associée à une correction liée à la valeur initiale de la fonction de corrélation. Cependant, nous avons pu remarquer que cette dernière n'a qu'une très faible influence.

Il est ensuite nécessaire de réaliser la propagation de la matrice densité. Nous avons proposé plusieurs équations-maîtresses dans la partie théorique. Le choix se porte ici sur des résolutions approchées de ces problèmes qui pourraient apporter un gain computationnel significatif :

- l'équation de Redfield (eq. (I.79)) qui constitue une approximation markovienne où l'on a négligé les parties principales
- une approche non-markovienne selon l'équation (I.70) en prenant en compte une matrice $D_t(t)$ selon l'équation (I.132) où l'équivalent markovien des parties principales n'est pas négligé et qui nécessite un ajustement numérique adéquat
- une approche non-markovienne selon l'équation (I.70) en prenant en compte une matrice $Re[D_t(t)]$ selon l'équation (I.132) où l'équivalent markovien des parties principales est négligé et qui nécessite un ajustement numérique adéquat

La propagation est assurée par un propagateur à récurrence courte d'Arnoldi [37] avec un pas de 0.723 fs. La coordonnée est représentée sur une base propre de 35 états pour le mode effectif et de 120 états dans le cas du chemin de réaction. La grille utilisée pour définir cette coordonnée s'étend de $[-200, +200]$ u.a. pour le mode effectif et $[-500, +500]$ u.a. pour le chemin de réaction. Pour les méthodes non-markoviennes où un ajustement numérique est nécessaire, nous avons utilisé les paramètres présentés en annexe dans les tables A.1 pour le mode effectif et A.2 pour le chemin de réaction. Cet ajustement numérique peut potentiellement créer des erreurs supplémentaires. Les résultats obtenus sont montrés sur la figure (II.10).

Observables

Dans le cas des modèles spin-boson, il était facile d'analyser rapidement le degré de liberté électronique XT et CT car ils constituaient les deux états qui formaient la matrice densité. Dans le cas d'une coordonnée collective, il est nécessaire de fournir un équivalent. Pour cela, nous procédons en intégrant sur la coordonnée collective afin de déterminer la matrice densité du système électronique :

$$\rho_{S,el} = Tr_Q[\rho_S] \quad (\text{II.26})$$

où Q est la coordonnée collective générique représentant le mode effectif ou le chemin de réaction. En pratique, la trace sur la coordonnée Q est effectuée à l'aide de projecteurs directement dans la base propre vibronique :

$$\rho_{S,el,ij} = Tr_{\nu} \left[\sum_{\nu, \nu'} |\chi_{\nu}^{(i)}\rangle \langle \chi_{\nu'}^{(j)}| \rho_S \right] \quad (\text{II.27})$$

où $\{i, j\} = \{XT, CT\}$.

Lorsque l'on utilisera des méthodes appelant des hamiltoniens spin-boson, nous conserverons la notation $\rho_{S,el} = \rho_S$.

De cette matrice sur les degrés de liberté électroniques $\rho_{S,el}$, nous pouvons tirer deux grandeurs que nous avons déjà utilisées au cours de la résolution exacte. D'une part, la population diabatique dans l'état XT est toujours définie telle que :

$$P_{XT} = \rho_{S,el,11} \quad (\text{II.28})$$

D'autre part, on effectuera l'analyse de la pureté de la matrice densité électronique définie par $Tr[\rho_{S,el}^2]$.

Discussion

La figure II.10 présente les résultats obtenus dans le cas de trois distances intermoléculaires $R = 2.5/3/3.5$ Å avec quatre méthodes : parmi elles, deux ont été réalisés à partir de l'hamiltonien spin-boson avec respectivement une méthode perturbative markovienne (méthode de Redfield) et une méthode numériquement exacte (Matrices hiérarchiques présentées précédemment) ; les deux autres ont été calculés à partir d'un hamiltonien vibronique : le modèle du chemin de réaction et le modèle du mode effectif où un mode collectif est traité exactement dans le système et un bain secondaire traité par une méthode perturbative markovienne (méthode de Redfield). Pour chaque méthode, on montre la population diabatique de l'état XT et la trace électronique $Tr[\rho_{S,el}^2]$ représentant la pureté de la matrice densité des deux états électroniques.

La première remarque est qu'un simple modèle de Redfield utilisé directement sur l'hamiltonien spin-boson mène à des résultats erronés par rapport aux numériquement exacts. La non-validité de l'approximation de perturbation au second ordre mène à des résultats quantitativement faux tant du point de vue des durées des dynamiques qui sont surestimées dans les cas $R = 2.5/3$ Å et sous-estimées dans le cas $R = 3.5$ Å que de la forme générale des décroissances des populations. Dans le cas des trois distances intermoléculaires, le modèle de Redfield mène $Tr[\rho_{S,el}^2]$ vers l'asymptote donné par l'équilibre boltzmanien des deux états du système (voir table (II.4)). Ce résultat est quantitativement faux comme nous avons pu le voir dans les paragraphes précédents. Ces résultats ne sont en eux-mêmes pas surprenants et l'on peut espérer que l'extraction d'une coordonnée collective peut potentiellement les améliorer.

Le mode effectif donne des résultats qualitativement satisfaisants dans les cas $R = 2.5/3$ Å. Les durées de décroissance de la dynamique sont bien reproduites ainsi que la dynamique aux temps courts. Cependant, pour le cas à $R = 3.5$ Å, la décroissance des populations vers l'équilibre est plus longue et la $Tr[\rho_{S,el}^2]$ ne tend pas vers l'asymptote donné par la méthode numériquement exacte même si les résultats sont globalement meilleurs que ceux donnés par une simple équation-maîtresse de Redfield.

Le chemin de réaction donne des résultats contrastés très dépendants des conditions de calcul. Les cas $R = 2.5/3.5$ Å sont quantitativement différents surestimant de façon générale la décroissance du couplage et rajoutant une oscillation supplémentaire qui correspond à celle que l'on peut attendre d'un paquet d'ondes dans le puits formé par le chemin de réaction. Le cas $R = 3$ Å est qualitativement meilleur même si la décohérence survient également plus tardivement que les résultats attendus. La dynamique aux temps courts semble partiellement reproduite et les résultats sont meilleurs que ceux donnés par l'équation de Redfield sur le modèle spin-boson. Les asymptotes de $Tr[\rho_{S,el}^2]$ semblent également légèrement meilleures que celles obtenues avec un hamiltonien du mode effectif.

La transformation des coordonnées du modèle spin-boson en celles d'un modèle vibronique (mode effectif / chemin de réaction) est exacte. Cependant, plusieurs paramètres viennent perturber la bonne adéquation de ces résultats avec les dynamiques exactes. D'une part, la méthode de dynamique pour traiter le bain secondaire est source d'erreurs : les approximations de l'équation de Redfield utilisée sur le bain secondaire attaché à cette coordonnée ne sont pas forcément valides. Le bain n'est probablement pas encore perturbatif même après l'extraction d'une première coordonnée. Il est également probable que des phénomènes non-markoviens soient encore présents dans le bain résiduel. Afin de vérifier cette hypothèse, il faudrait extraire une seconde coordonnée et réitérer le présent calcul. Une proposition de méthode sera évoquée en perspective. Le second problème est conceptuel : la définition de l'état initial est ici délicate et pourrait induire des modifications importantes de la dynamique. En effet, le problème est que l'on impose un bain résiduel à l'équilibre thermique et factorisable initialement avec la coordonnée du système. Formellement, ces coordonnées sont déjà mélangées et il n'y a aucune raison pour que les coordonnées du bain résiduel soient uniquement à l'équilibre thermique, ce qui ne nous est pas possible à mettre en œuvre dans nos dynamiques.

Ces résultats en demi-teinte sont une bonne illustration des difficultés obtenues pour la résolution d'un simple modèle spin-boson dans des cas de systèmes à couplage au bain fort. Néanmoins, ces résultats en particulier ceux obtenus pour le mode effectif sont encourageants et laissent pen-

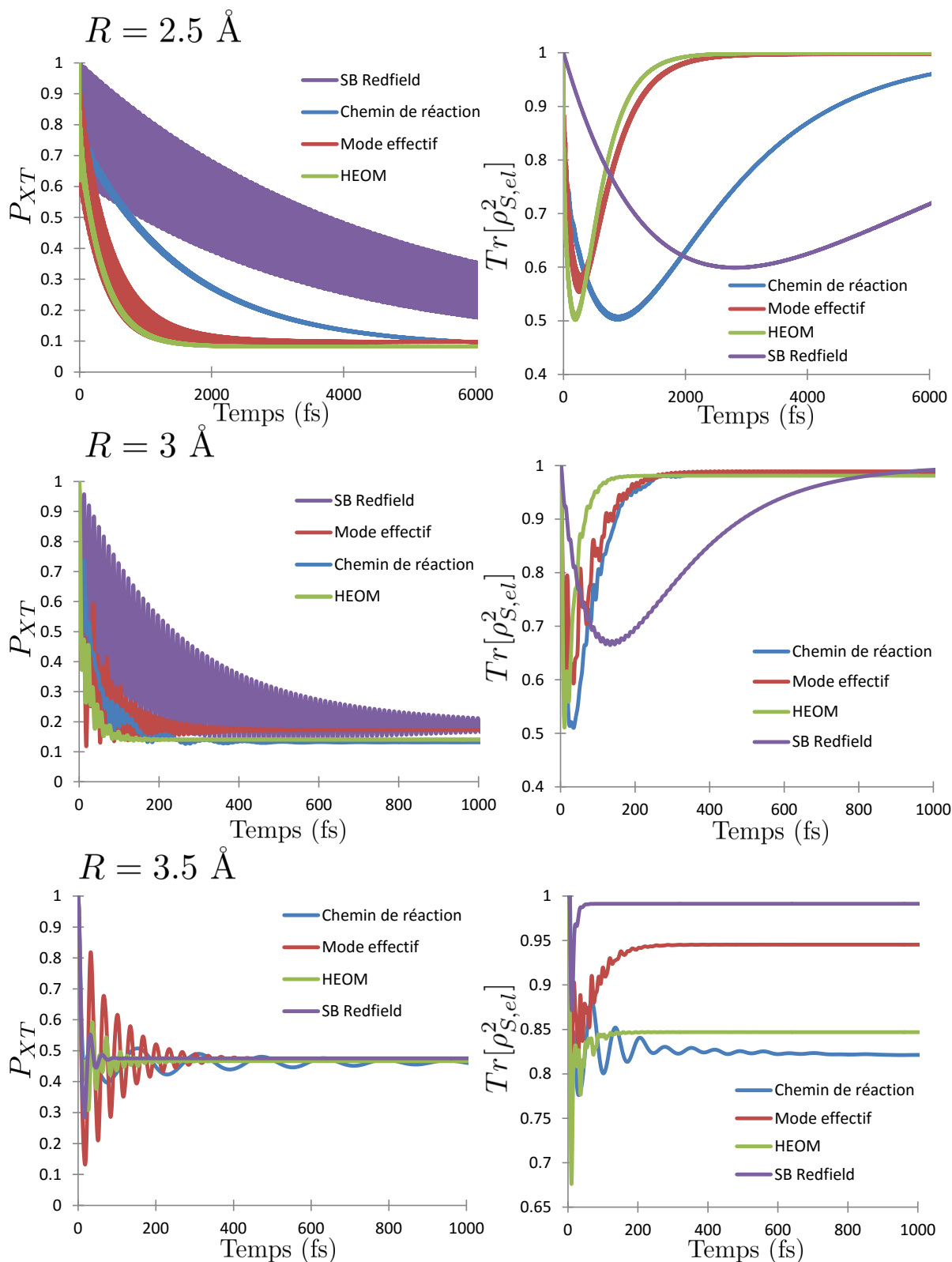


FIGURE II.10 – Dynamique quantique du transfert par différentes méthodes (bain primaire perturbatif (méthode de Redfield) sur modèle spin-boson en violet, chemin de réaction et bain secondaire perturbatif par méthode de Redfield en bleu, mode effectif et bain secondaire perturbatif par méthode de Redfield en rouge, matrices hiérarchiques à $T = 298.15$ K pour les distances intermoléculaires (de haut en bas) $R = 2.5/3/3.5$ Å. A gauche, populations de l'état 1 de la matrice densité en base diabatique. A droite, $Tr[\rho_{S,el}^2]$ mesure de la décohérence électronique, pureté de la matrice densité électronique.

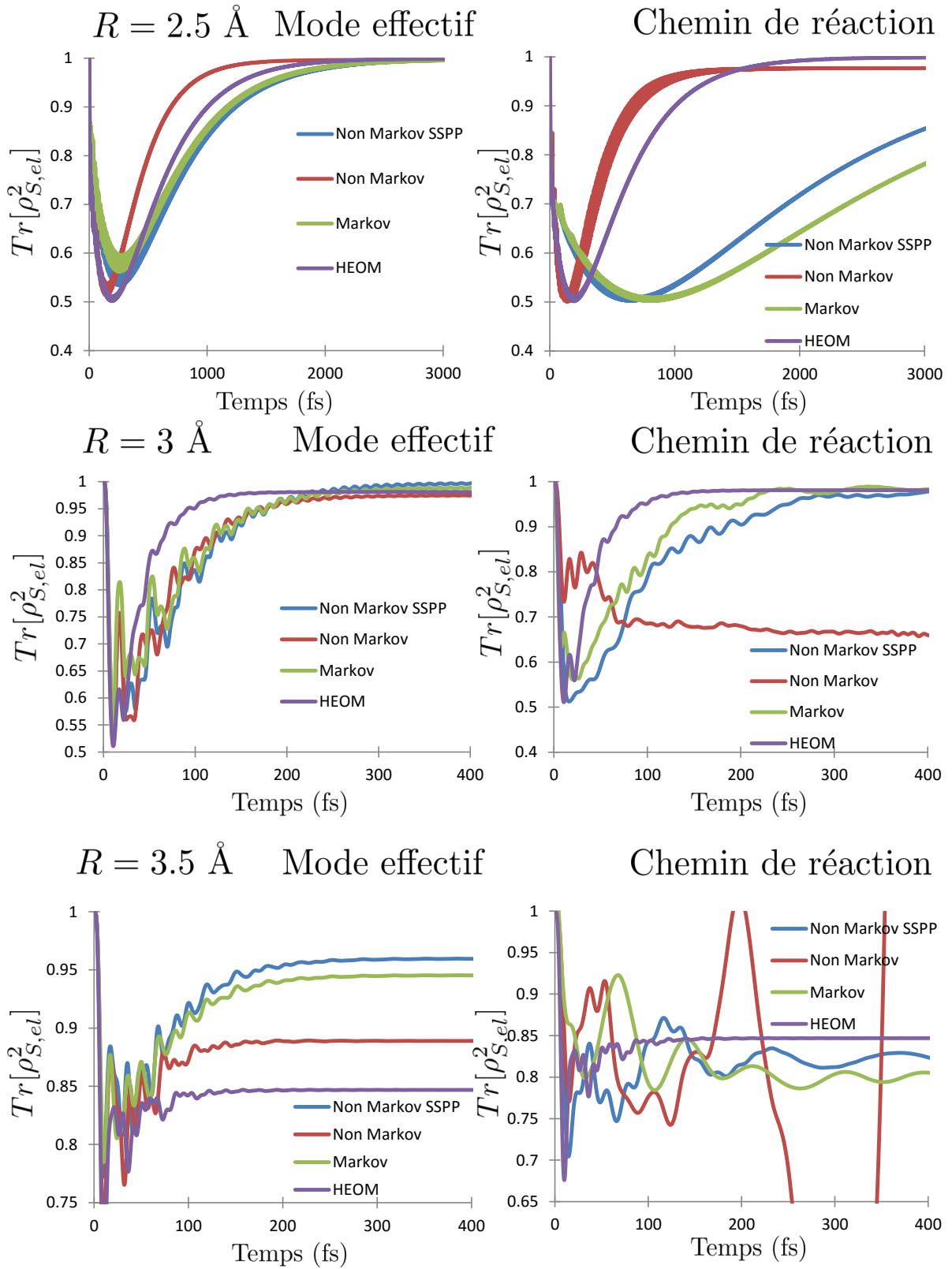


FIGURE II.11 – $Tr[\rho_{S,el}^2]$ obtenues par dynamique quantique du transfert par différentes méthodes : en bleu, méthode non-markovienne perturbative second ordre en retirant les parties principales; en rouge, méthode non-markovienne perturbative seconde en conservant les parties principales; en vert, méthode markovienne perturbative second ordre en retirant les parties principales; en violet matrices hiérarchiques (résultats de référence) à $T = 298.15$ K pour les trois distances intermoléculaires (de haut en bas). A gauche, mode effectif. A droite, chemin de réaction.

ser que l'on peut améliorer à moindre coût des résultats obtenus par des méthodes de Redfield en extrayant une coordonnée.

Nous allons à présent nous intéresser aux résultats obtenus à un niveau perturbatif second ordre en faisant varier divers paramètres. On peut d'une part utiliser une méthode non-markovienne. Celle-ci nécessitera cependant d'effectuer un ajustement numérique adéquat de la densité spectrale afin de pouvoir effectuer la propagation dans des durées raisonnables. La matrice de Redfield $D(t)$ devient alors dépendante du temps. Lors du calcul de cette matrice, il est également possible de négliger la partie imaginaire qui correspond aux parties principales habituellement négligées dans la théorie de Redfield. Les résultats montrant $Tr[\rho_{S,el}^2]$ la pureté de la matrice électronique qui est un bon critère pour évaluer la qualité de toute la matrice densité sont exposés sur la figure (II.11).

Le comportement concernant les corrections non-markoviennes à l'ordre 2 (en l'absence de parties principales afin d'être comparable à la méthode markovienne) est comparable pour le mode effectif et le chemin de réaction. Les corrections sont mineures améliorant légèrement le résultat par rapport à la seule approximation markovienne. A l'ordre 2, elle n'explique l'écart parfois important entre les résultats approchés et exacts mais est en accord avec la valeur des temps caractéristiques donnés dans la table (II.5) et la figure (II.9). En revanche, l'influence des parties principales semble particulièrement importante dans ces systèmes fortement couplés et aboutit à des résultats assez différents entre le mode effectif et le chemin de réaction. On se rend très vite compte que la qualité du mode effectif est pratiquement systématiquement améliorée par la prise en compte des parties principales. Pour $R = 2.5$ et 3.0 \AA , l'amélioration est visible aux temps courts alors que pour le cas $R = 3.5 \text{ \AA}$, l'asymptote semble bien meilleure. Pour le chemin de réaction, si l'on constate qu'effectivement le cas $R = 2.5 \text{ \AA}$ donne de meilleurs résultats qu'en l'absence de parties principales, les cas $R = 3.0$ et 3.5 \AA sont des cas instables numériquement. La présence des parties imaginaires dans des cas où la théorie de perturbation est probablement peu valide (voir table (II.5)) mène à des résultats très aléatoires. En effet, le paramètre $\xi_{max,CR}$ que nous proposons prend la valeur maximale sur l'ensemble de la base vibronique qui est probablement pas ou peu sondée. Il est donc tout à fait possible que dans le cas $R = 2.5 \text{ \AA}$, les transitions sondées sont plus perturbatives que celles pour $R = 3.0$ et $R = 3.5 \text{ \AA}$: c'est bien d'ailleurs le résultat donné par le paramètre $\xi_{moy,CR}$ pour les temps initiaux. Nous pouvons également noter que l'ajustement numérique nécessaire pour mener à bien les méthodes non-markoviennes pour le chemin de réaction produit des écarts allant jusqu'à 0.06 dans les populations diabatiques et la $Tr[\rho_S^2]$ (ce qui n'est pas le cas du mode effectif) entre deux méthodes markoviennes comparées avec et sans ajustement numérique. C'est certes une source d'erreur supplémentaire mais elle est inférieure à celle liée à la méthode de propagation markovienne elle-même. Ce point pourrait être amélioré dans des études ultérieures.

Conclusion

De manière générale, nous pouvons conclure que la transformation de coordonnée associée à une théorie de perturbation à l'ordre 2 réussit avec succès à décrire correctement les différents régimes proposés pour l'hétérojonction. Le mode effectif tire son épingle du jeu et permet une excellente description avec une méthode approchée des résultats donnés par les matrices hiérarchiques. En revanche, le chemin de réaction donne des résultats plus contrastés, meilleurs qu'un spin-boson simple mais trop approximatifs concernant les résultats dynamiques pour pouvoir être considéré comme une coordonnée efficace pour résoudre ce problème. Dans tous ces cas, l'analyse des paramètres perturbatifs et de markovianité a permis de déterminer la méthode de choix et pourrait convenir comme méthode prédictive. D'autres paramètres pour mesurer la markovianité pourraient également être exploités [72].

Pour tenter d'améliorer davantage ces résultats, l'extraction d'une seconde coordonnée collective pourrait représenter une amélioration supplémentaire mais serait excessivement onéreuse dans le formalisme de la matrice densité. Il est cependant toujours possible de travailler en fonction d'onde, avec des méthodes de résolution explicite exactes telle que la méthode ML-MCTDH

ou des méthodes stochastiques exactes ou approchées. Les méthodes de traitement numérique explicite exactes telles que ML-MCTDH peuvent également être utilisées avec des chaînes de coordonnées collectives, elles offrent en plus de l'exactitude du résultat une meilleure flexibilité pour la définition de l'état initial (cependant à un prix computationnel plus élevé et avec la nécessité d'utiliser une méthode adéquate pour traiter la température [73]).

Partie III

Etude du transfert de charge intramoléculaire dans des composés organiques à valence mixte

Ibis.
Oui, j'irai dans l'ombre terreuse.
Ô mort certaine, ainsi soit-il!
Latin mortel, parole affreuse,
Ibis, oiseau des bords du Nil

G. APOLLINAIRE, LE BESTIAIRE OU CORTÈGE D'ORPHÉE

RÉSUMÉ DE CETTE PARTIE :

Dans un premier temps, un hamiltonien spin-boson décrivant un système donneur-accepteur relié par un pont de n -paraphénylènes est paramétrisé par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité contrainte (cDFT) qui permet d'obtenir directement des états quasi-adiabatiques. En faisant varier n , il est possible de s'intéresser à l'influence du pont sur le transfert. En effectuant une analyse en modes normaux aux géométries correspondant à une charge localisée sur un site ou sur l'autre, il est possible de paramétrer un hamiltonien spin-boson. Cet hamiltonien spin-boson peut être ensuite utilisé pour des calculs de dynamiques avec des méthodes de dynamique exactes : dissipatives d'une part avec les matrices hiérarchiques, multidimensionnelles explicites d'autre part permettant d'accéder à différents régimes de températures.

Dans un second temps, un hamiltonien vibronique correspondant au chemin de réaction est paramétré directement à partir des modes discrets. La densité spectrale secondaire est ensuite élargie avec des lorentziennes. Ce second modèle n'est pas équivalent au précédent. Plus difficile à résoudre que le précédent, il a été mené avec une équation-maîtresse markovienne. L'accent est mis ici sur le comportement dans la base vibronique et l'influence de la température.

Sommaire

Introduction	64
III.1 Paramétrisation de l'hamiltonien	64
III.1.1 Structure électronique	65
III.1.2 Résultats : géométries, déplacements et couplage électronique	66
III.2 Dynamique du transfert de charge - Résultats	69
III.2.1 Modèle spin-boson	70
III.2.2 Modèle vibronique : Chemin de réaction	76
Conclusion	88

Introduction

Les systèmes étudiés sont des molécules constituées de groupements 1,4-diméthoxyphényles (notés DMP par la suite) reliés par un pont de n para-phénylènes avec $n = 0, 1, 2$. Elles seront notées par la suite DMP_n . Les groupements terminaux DMP constituent le système donneur-accepteur : le groupement accepteur d'électron porte une charge positive tandis que le donneur d'électron est neutre. Un pont constitué de n paraphénylènes relie ces deux entités. Notre but est ici d'étudier l'effet de ce dernier sur le transfert de charge entre les groupements DMP.

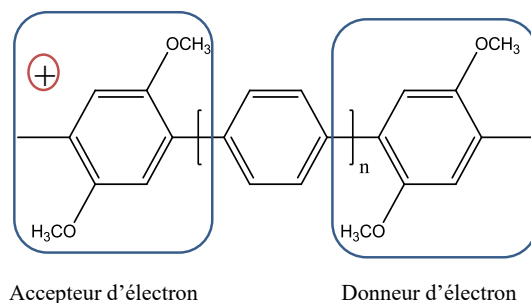


FIGURE III.1 – DMP_n : Groupes 1,4-diméthoxy-3,méthylphénylènes liés par une chaîne de n -paraphénylènes.

Les composés à valence mixte sont des molécules qui possèdent simultanément en leur sein plusieurs états d'oxydation : ici, l'état neutre et le premier état oxydé. Si la charge peut se déplacer d'un site à l'autre, ces molécules peuvent constituer des prototypes de fil moléculaire. Le fait d'inclure des groupements phénylènes supplémentaires et ainsi d'accroître la longueur du pont modifie profondément les caractéristiques électroniques de ces composés et de fait celui du transfert de leur électron. Du fait de la symétrie de la molécule, l'écart énergétique entre le donneur et l'accepteur est nul. En revanche, vont varier le couplage électronique qui représente la capacité qu'a la charge à passer d'un site à l'autre comme les groupements donneur et accepteur et le couplage vibronique qui représente l'influence des modes de vibration de la molécule sur le couple donneur-accepteur. Ces molécules constituent donc des systèmes-modèles possédant des caractéristiques bien distinctes.

Dans la classification de Robin-Day [74], les composés organiques à valence mixte peuvent être séparés en trois différentes classes suivant la force du couplage électronique . La classe I comporte des composés où la charge est complètement localisée et ne peut pas se déplacer, la classe III des composés complètement délocalisés et la classe II des cas intermédiaires où la charge est localisée mais où le transfert d'électron peut avoir lieu.

Des études expérimentales [75, 76] montrent que DMP_0 est un composé de classe III (charge de +0.5 sur chaque cycle), alors que DMP_2 a toutes les caractéristiques d'un composé de classe II (charge +1 localisée sur un cycle et un faible couplage électronique (autour de 400 cm^{-1})). Néanmoins, DMP_1 présente des caractéristiques intermédiaires entre la classe III et la classe II (charge partiellement localisée +0.8 sur le cycle accepteur et +0.2 sur le donneur).

III.1 Paramétrisation de l'hamiltonien

Pour ce transfert d'électron intramoléculaire, nous décrivons le système de transfert électronique comme deux états : l'un où la charge est localisée sur un des sites méthylidiméthoxyphényliques terminaux (celui de gauche) et l'autre où la charge est localisée sur l'autre (celui de droite). Ces deux sites sont couplés par une constante de couplage électronique V_{LR} . Afin de décrire l'influence de l'environnement, nous choisissons toujours une description harmonique et dans le cadre d'une approximation de faibles déplacements d_i , de couplage linéaire. Du fait de la géométrie symétrique de la molécule, la différence d'énergie est nulle entre les deux états électroniques. Comme dans la partie précédente, nous cherchons à paramétriser l'hamiltonien (I.4) :

$$H = \begin{pmatrix} 0 & V_{LR} \\ V_{LR} & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^M \frac{1}{2} \left(p_i^2 + \omega_i^2 \left(q_i + \frac{d_i}{2} \right)^2 \right) & 0 \\ 0 & \sum_{i=1}^M \frac{1}{2} \left(p_i^2 + \omega_i^2 \left(q_i - \frac{d_i}{2} \right)^2 \right) \end{pmatrix} \quad (\text{III.1})$$

Les ingrédients nécessaires pour la paramétrisation de cet hamiltonien sont donc les géométries d'équilibre de la charge localisée sur le site de gauche ou sur celui de droite afin de calculer les déplacements d_i pour passer d'une géométrie à l'autre ainsi que la constante de couplage électronique V_{LR} .

III.1.1 Structure électronique

Afin de caractériser la dynamique du transfert de charge, nous avons mené des calculs de structure électronique à l'aide de méthodes de DFT contrainte (cDFT) et de DFT conventionnelle. Ces paramètres nous donnent accès aux géométries de ces molécules ainsi qu'aux caractéristiques électroniques des différents états portant le transfert de charge.

Protocole suivi en DFT contrainte

Les calculs de cDFT ont été effectués à l'aide de la version locale d'A. de la Lande du LCP [9, 77] du logiciel deMon2k [78]. La résolution des équations de Kohn-Sham a été effectuée à l'aide d'une densité électronique auxiliaire qui permet d'accélérer le calcul des intégrales de Coulomb et d'échange-corrélation (XC) contributions dans le calcul du potentiel électronique [79]. Tous ces calculs ont été réalisés avec une base atomique TZVP (Triple Zeta avec des fonctions de polarisation de valence) [80] et une base auxiliaire GEN-A2* [81]. Des grilles adaptives à mailles fines ont été utilisées pour calculer le potentiel d'échange-corrélation [82]. Les critères de convergence de 10^{-9} Ha et 10^{-6} Ha ont été utilisés respectivement pour les cycles de calculs d'énergie SCF (Self Consistent Field) et l'erreur sur l'ajustement numérique des coefficients de la densité auxiliaire. Les fonctionnelles d'échange-corrélation suivantes ont été testées : OPBE [83, 84], OPTX-LYP[85], revPBE98 [86], B3LYP [87] and PBE0 [84, 88]. Les calculs avec les fonctionnelles hybrides ont été obtenus à l'aide d'un ajustement numérique variationnel du potentiel d'échange de Fock [89]. L'influence des interactions de dispersion sur les géométries optimisées a été trouvée négligeable et celles-ci n'ont pas été incluses dans les résultats ci-dessous.

Des états quasi-adiabatiques ont été définis dans le formalisme de la cDFT [8] en imposant une différence de charge nette égale à 1 entre les deux sites extrêmes. Les charges atomiques utilisées dans les calculs de cDFT ont été définies selon le schéma de Hirshfeld [90]. Les optimisations de géométrie pour chaque état adiabatique ont été effectuées avec un critère d'optimisation de 10^{-5} Ha/bohr. Les modes normaux sont obtenues par diagonalisation de la matrice hessienne des dérivées seconde de l'énergie en fonction des déplacements nucléaires par différences finies. Le couplage électronique entre les états adiabatiques est calculé à l'aide de la procédure d'orthogonalisation proposée par Wu et Van Voorhis[91].

Protocole suivi en DFT conventionnelle

Les résultats de cDFT ont été complétés par des calculs de DFT conventionnelle en utilisant le logiciel Gaussian09 [92]. Ceci nous permet d'utiliser d'autres fonctionnelles d'échange-corrélation que celles implémentées dans la version de deMon2k que nous avons utilisée en cDFT. Parmi ces fonctionnelles, on peut noter des fonctionnelles XC hybrides avec correction à longue portée (ω B97XD [93]) et la fonctionnelle hybride (M06HF[94]). Tous ces calculs ont été effectués avec une base 6-311g** s, des optimisations de géométrie avec des critères de convergence fin et des grilles ultrafines. De la même façon que pour la cDFT, l'utilisation de fonctions diffuses n'a pas d'influence sur les géométries obtenues.

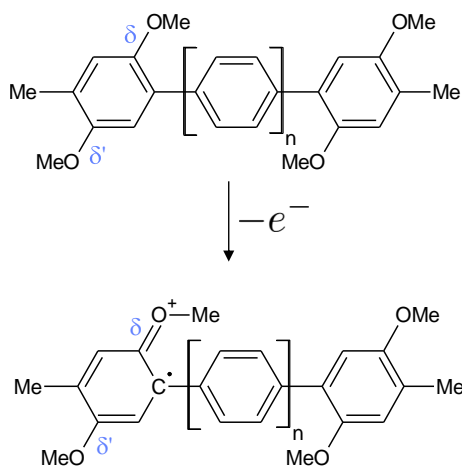


FIGURE III.2 – Structure des molécules DMP_n (après oxydation, le cycle donneur a une structure benzoïdale alors que le groupement accepteur a une structure quinonoïdale). Par souci de clarté, une seule formule mésomère est ici montrée.

III.1.2 Résultats : géométries, déplacements et couplage électronique

Les paramètres essentiels pour mener la dynamique du transfert d'électron sont les couplages électroniques et les déformations géométriques.

Géométries

La qualité des géométries est essentielle car elles constituent le paramètre principal utilisé dans la paramétrisation du bain.

Après oxydation (voir la figure III.2), une déformation benzoïdale-quinonoïdale du cycle accepteur peut être observée sur la représentation de Lewis de la molécule. Il est alors possible d'utiliser ce comportement géométrique de façon plus générale notamment afin de déterminer à quel point la charge est localisée sur chacun des cycles [75, 76]. En particulier, la longueur de liaison C-O δ (voir la table III.1) devient plus courte quand le cycle devient chargé. Pour DMP_0 , la longueur de liaison C-O est identique entre les cycles D et A, alors qu'une différence apparaît pour DMP_1 et est encore plus prononcée pour DMP_2 . Ces données illustrent bien le comportement attendu pour la série des molécules DMP_n dans la classification Robin-Day. Les géométries optimisées par DFT ne reproduisent pas systématiquement ces résultats à cause notamment de l'erreur d'auto-interaction. L'erreur d'auto-interaction provient de la non-compensation de l'intégrale de Coulomb d'un électron avec son intégrale d'échange. En effet, en DFT, cette dernière n'est pas exacte mais calculée par une fonction analytique. L'électron a alors tendance à se sur-délocaliser produisant ainsi des résultats incorrects même qualitativement. Avec une fonctionnelle GGA (Generalized Gradient approximation) OPBE ou la fonctionnelle hybride B3LYP, la longueur de liaison C-O est la même sur les deux sites de la molécule dans les trois cas. Ces fonctionnelles échouent à décrire la nature localisée de type II de la molécule de DMP_1 et DMP_2 . Au contraire, la fonctionnelle M06HF prédit que les trois molécules appartiennent à la classe II. La fonctionnelle à séparation de portée produit quant à elle des résultats corrects en comparant cette longueur de liaison avec les données expérimentales.

Pour définir des géométries dans la base diabatique, nous avons utilisé la méthode de la DFT contrainte. Comme on peut le voir dans la table III.1, la cDFT donne des géométries qui correspondent bien à une charge contrainte sur un des cycles d'où le fait d'avoir des longueurs de liaison similaires pour les trois molécules.

Déplacements

Les déplacements d_i décrivent les déformations des modes normaux de la configuration (L) pour qu'ils correspondent à la configuration (R) et reflètent ainsi les déplacements des minima

TABLE III.1 – Variation de la longueur de la liaison C-O δ en Å des DMP_{*n*} (*n* = 0,1,2) pour les états diabatiques (cDFT) ou adiabatiques (DFT). A : Cycle accepteur / D : Cycle donneur.

Longueur liaison δ	cDFT OPBE		DFT OPBE		DFT B3LYP	
	D	A	D	A	D	A
DMP ₀	1.32	1.37	1.34	1.34	1.34	1.34
DMP ₁	1.32	1.37	1.35	1.35	1.34	1.34
DMP ₂	1.32	1.37	1.35	1.35	1.35	1.35
Longueur liaison δ	DFT M06HF		DFT ω B97XD		Exp.	
	D	A	D	A	D	A
DMP ₀	1.30	1.36	1.33	1.33	1.341	1.344
DMP ₁	1.30	1.36	1.33	1.34	1.331	1.363
DMP ₂	1.32	1.36	1.31	1.36	1.325	1.370

d'énergie potentielle le long d'un mode normal. Le calcul des déplacements d_i est effectué en suivant la procédure suivante : les géométries des configurations (L) et (R) sont placées dans les conditions d'Eckart afin de minimiser les contributions de rotation et translation globales en suivant la référence [95]. Les deux ensembles de modes normaux Q_L et Q_R pour respectivement les géométries de configuration (L) et (R) peuvent être reliés à l'aide de la transformation linéaire de Duschinski : $Q_L = K_R Q_R + K_T$ où K_R représente une matrice de rotation (prise ici comme l'identité) et K_T une matrice de translation. Or, si l'on connaît les modes normaux, il est possible de réexprimer les coordonnées cartésiennes dans leur base $\xi - \xi_i^0 = L_i Q_i$ avec $i = L, R$ où ξ_i^0 représente le vecteur en coordonnées pondérées de masse de la géométrie d'équilibre du i ème état diabatique and L_i la matrice de transformation des coordonnées cartésiennes pondérées de masse vers les modes normaux. $K_T = {}^t L_L (\xi_2^0 - \xi_1^0) = \mathbf{d}$ avec $\mathbf{d} = \sum_{i=1}^M (d_i/2) \mathbf{e}_i$. Le vecteur K_T est alors le vecteur de déplacement des géométries d'équilibre entre les deux états diabatiques dans la représentation des modes normaux de la configuration (L). Un programme maison a été élaboré pour ce travail et reproduit bien les résultats de référence donné par le logiciel molFC [96] de Peluso et Borelli.

Les déplacements d_i reflètent bien comment les différents modes normaux sont affectés par le processus de transfert de charge. Les résultats sont montrés comme une fonction des pulsations des modes normaux correspondants ω_i sur la figure III.3.

Dans le cas des trois molécules, la distribution des $|d_i|$ montrent trois massifs distinguables dans trois différentes plages de fréquence : en-dessous de 900 cm⁻¹, ce sont principalement des mouvements de torsion qui impliquent la molécule tout entière, entre 900 and 2000 cm⁻¹, ce sont principalement des modes de torsion et d'élongation du squelette carboné aromatique (> 1300 cm⁻¹) alors que les fréquences au-dessus de 2000 cm⁻¹ correspondent à des modes d'élongation des liaisons C-H. Il faut ici bien aussi noter que ajouter un nouveau phénylène augmente le nombre de modes de 30, ce qui augmente la densité d'états.

La figure III.3 montre la distribution des déplacements $|d_i|$. Entre 900 et 2000 cm⁻¹, cette distribution conserve la même forme et augmente légèrement de DMP₀ à DMP₂ même si le nombre de modes augmente de 13 dans cette plage de fréquence pour chaque phénylène ajouté. Pour toutes les molécules DMP_{*n*}, la DFT contrainte donne des géométries très proches des cycles donneur et accepteur pour les trois molécules, ce qui signifie que les modes d'élongation du squelette carboné des cycles DMP sont déplacés de façon similaire quelle que soit la longueur de la chaîne. Cependant, les déplacements $|d_i|$ correspondant aux fréquences au-dessus de 2000 cm⁻¹ augmente de façon importante de DMP₀ à DMP₁ et de façon moindre de DMP₁ à DMP₂. Ceci peut être expliqué par le rôle que joue le pont même s'il ne contribue pas au nombre de modes de façon significative (augmentation de seulement 4 modes par phénylène dans cette plage de fréquence). Les modes au-dessus de 2000 cm⁻¹ sont reliés directement aux vibrations d'élongation des liaisons carbone-hydrogène. Mais, si l'on considère à la fois les géométries des configurations (L) et (R) d'une des molécules DMP_{*n*}, on peut voir qu'à cause de la non-planéarité

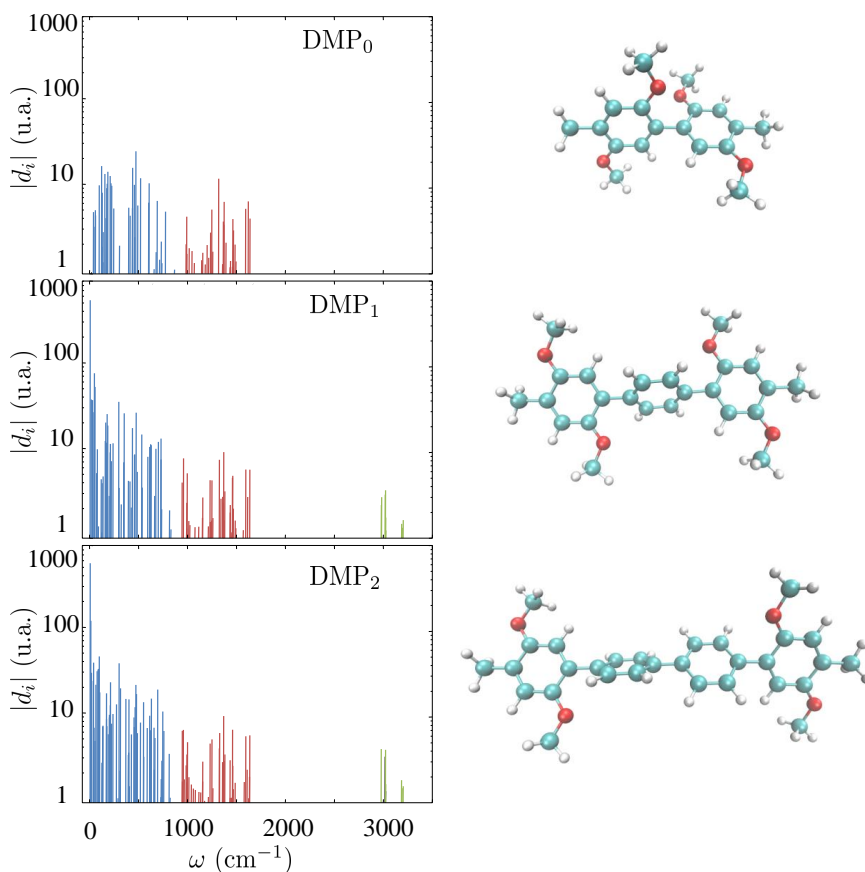


FIGURE III.3 – Valeur absolue des déplacements des modes normaux $|d_i|$ dans les coordonnées pondérées de masse obtenues à l'aide de la fonctionnelle OPBE (voir équation (III.1)).

de la molécule et en particulier du plan contenant les cycles donneur et accepteur, les hydrogènes des groupes méthoxy des cycles terminaux ne peuvent pas se superposer. Ainsi, même dans la représentation des modes normaux, tous les modes impliquant ces hydrogènes (et en particulier, les modes d'élongation) sont fortement déplacés.

Couplage électronique

Le couplage électronique est un paramètre crucial dans les dynamiques. En effet, il traduit la capacité qu'a la charge à passer d'un site à l'autre. Nous allons discuter ici les résultats obtenus en utilisant les géométries optimisées avec la fonctionnelle XC OPBE (Table III.2). La colonne "Exp." correspond à des mesures de transfert d'électron expérimentales interprétées à l'aide d'un modèle de Marcus [75, 76]. Ces données montrent comme attendu que le couplage électronique décroît lorsqu'on augmente la distance entre le cycle donneur et le cycle accepteur. Cette décroissance est relativement faible mais est une conséquence du caractère aromatique du pont qui les relie.

Les résultats de cDFT sont particulièrement dépendants de la quantité d'échange de Fock inclus dans la fonctionnelle d'échange-corrélation. La fonctionnelle GGA OPBE est sans doute incapable de reproduire des résultats fiables pour décrire ces systèmes. En effet, la valeur du couplage de DMP₂ est supérieure à celle de DMP₁. Les fonctionnelles hybrides reproduisent bien la décroissance du couplage avec la distance. Mais aucune fonctionnelle hybride n'est complètement satisfaisante en comparaison avec les données expérimentales. Pour DMP₂, les valeurs les plus basses sont obtenues avec PBE0-50 (366 cm⁻¹), mais les valeurs obtenues pour DMP₀ sont trop basses.

Par conséquent, le couplage électronique pour les calculs de dynamique est défini avec un ajustement numérique linéaire de $\ln(V_{LR,exp}) = -\beta R_{DA} + b$ où R_{DA} est la distance qui sépare

TABLE III.2 – Couplages électroniques calculés par cDFT avec les fonctionnelles d’échange-corrélation : OPBE, B3LYP, PBE0, PBE0-50 (PBE0 avec 50 % d’échange de Fock), données expérimentales ajustées dans le modèle de super-échange et résultats expérimentaux

$V_{LR}(\text{cm}^{-1})$	OPBE	B3LYP	PBE0	PBE0-50	Fit	Exp. [75, 76]
DMP ₀	2364	1598	1400	1083	2021	2330
DMP ₁	1888	1123	933	608	936	760
DMP ₂	2254	940	892	366	434	430

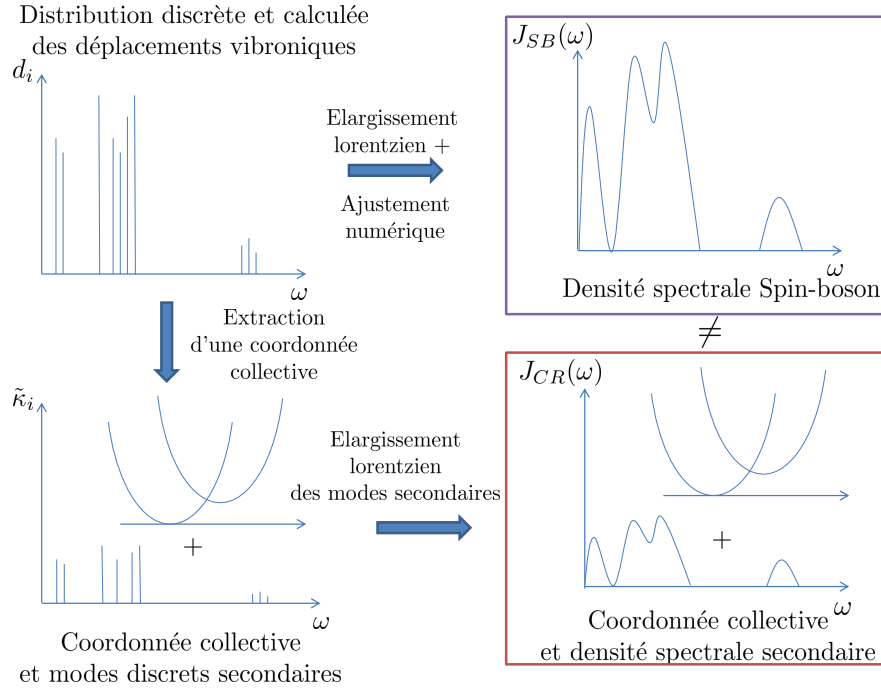


FIGURE III.4 – Représentation schématique des deux démarches pour générer les deux hamiltoniens utilisés dans les calculs de dynamique. Les deux démarches utilisent la distribution discrète des déplacements vibroniques. La première démarche (en haut) utilise un élargissement lorentzien et un ajustement numérique. C’est un équivalent du modèle spin-boson que nous avons étudié dans la partie de l’hétéro-jonction. La seconde démarche (en bas) consiste à extraire une coordonnée collective couplée à des modes discrets secondaires et d’effectuer l’élargissement lorentzien sur ces modes. Ces deux hamiltoniens ne sont pas équivalents.

les cycles accepteur et donneur mesuré à partir du centre géométrique des cycles extrémaux (DMP). Pour DMP₀ jusqu’à DMP₂, les distances expérimentales de R_{DA} sont en bon accord avec les résultats de cDFT. Nous avons trouvé $\beta = -0.179$ u.a. et $b = 8.38$ avec une régression par moindres carrés et un coefficient de corrélation de 0.977. Cette approche peut se justifier dans le cadre du modèle de super-échange [97, 98], dans lequel on peut prouver que dans les approximations de liaisons fortes et de perturbation au second ordre, $V_{LR,exp}$ suit une décroissance exponentielle en fonction d’une seule coordonnée R_{DA} .

III.2 Dynamique du transfert de charge - Résultats

À l’aide des calculs de chimie quantique précédents, l’hamiltonien présenté dans l’équation (III.1) peut donc être paramétrisé pour chacun des états diabatiques de transfert de charge.

Cet hamiltonien laissé tel quel constitue une première approche discrète où les deux niveaux électroniques sont couplés directement à leurs modes normaux de vibration. Une molécule en phase gazeuse où les approximations harmoniques et de couplage linéaire sont respectées serait représentative d’un tel hamiltonien. À cause du grand nombre de degrés de liberté (de 127 (DMP₀) à 187 modes (DMP₂)), un traitement de dynamique quantique complet demeure déjà une tâche complexe. Une simulation avec la méthode ML-MCTDH (Multi Layer-Multi Configuration

Time Dependent Hartree) (voir éq. (I.169)) pourrait donner accès au problème multidimensionnel complet.

Cependant, dans le présent problème, nous souhaitons prendre en compte l'influence d'un solvant sur le transfert intramoléculaire de l'électron. Cela nécessiterait d'une part de faire des calculs de chimie quantique avec solvant (implicite, explicite, ONIOM...) pour connaître précisément la surface de potentiel, d'autre part de traiter un problème multidimensionnel de l'ordre de la mole en terme de dimensionnalité. Un véritable défi ! Le formalisme des systèmes quantiques ouverts peut apporter une réponse certes partielle au problème. En effet, le système peut demeurer comme les deux états électroniques, le bain un ensemble continu d'oscillateurs harmoniques indépendant du temps et auquel on impose une température à travers une distribution de Maxwell-Boltzmann. Ceci constitue le modèle spin-boson tel que présenté dans la partie précédente sur l'hétérojonction et abondamment discuté dans la littérature [99]. Cependant, on néglige totalement dans le cadre de ce modèle la dynamique du bain qui pourtant pourrait avoir une influence. Si l'on souhaite conserver ce formalisme puissant tout en conservant une partie adéquate du bain, il est possible d'extraire une coordonnée d'intérêt que l'on prendra comme le chemin de réaction (éq. (I.22)) à laquelle on couplera par la suite un bain continu d'oscillateurs harmoniques. Nous pouvons directement attirer l'attention du lecteur sur le fait que les deux hamiltoniens obtenus ne sont pas équivalents puisque ce ne sont pas les modes représentant la distribution continue du spin-boson qui sont utilisés comme dans la partie précédente pour définir le chemin de réaction. La démarche entreprise pour les calculs de dynamique est résumée sur la figure III.4.

III.2.1 Modèle spin-boson

Densité spectrale

Comme détaillé en section III.1.2, des calculs de structure électronique permettent d'accéder à la distribution des déplacements d_i des modes normaux de la molécule. Nous n'avons ici qu'une description discrète de l'environnement de la molécule et non pas un bain continu représentatif d'un environnement dissipatif. Afin de prendre en compte un solvant -certes virtuel mais existant- et non pas seulement une molécule isolée, il est possible d'écrire la densité spectrale (éq. (I.9)) pour chacun des composés comme élargie à l'aide de lorentziennes symétrisées (la démarche est similaire à celle utilisée pour l'hétérojonction [58]) :

$$J(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_{i=1}^M \omega_i^3 d_i^2 \delta(\omega - \omega_i) \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \omega_i^3 d_i^2 \left(\frac{\Delta}{(\omega - \omega_i)^2 + \Delta^2} - \frac{\Delta}{(\omega + \omega_i)^2 + \Delta^2} \right) \quad (\text{III.2})$$

avec Δ l'écart-type de l'ensemble de la distribution en fréquence des modes déplacés $\Delta = \sqrt{\sum_{i=1}^M (\omega_{i+1} - \omega_i)^2 / M}$.

Afin de pouvoir faire un développement de la fonction de corrélation du couplage système-bain sous la forme d'une somme d'exponentielles complexes (éq. (I.87)) , la densité spectrale peut être approximée sous la forme d'une somme de lorentziennes ohmiques :

$$J_{SB}(\omega) = \sum_{l=1}^{n_{\text{lorentz}}} \frac{p_l \omega}{[(\omega + \Omega_l)^2 + \Gamma_l^2] [(\omega - \Omega_l)^2 + \Gamma_l^2]} \quad (\text{III.3})$$

Dans le cas présent, le choix de lorentziennes ohmiques paraît plus adapté. Contrairement au cas de l'hétérojonction où nous souhaitions décrire une matrice moléculaire, ici, c'est un solvant -certes virtuel- qui constitue l'environnement. Dans un modèle de solvation d'Onsager, la molécule solvatée est traitée comme un dipôle dans une cavité vide formée par le solvant. Ils peuvent alors interagir et se polariser mutuellement pour gagner en stabilité. Dans ce modèle de solvant , il a été montré que la densité spectrale s'écrit sous forme ohmique [100]. Les paramètres obtenus par ajustement numérique sont donnés en annexe dans les tables B.1, B.2 et B.3. Les densités spectrales obtenues sont exposées sur la figure III.5. Il y a peu de nouvelles caractéristiques qui

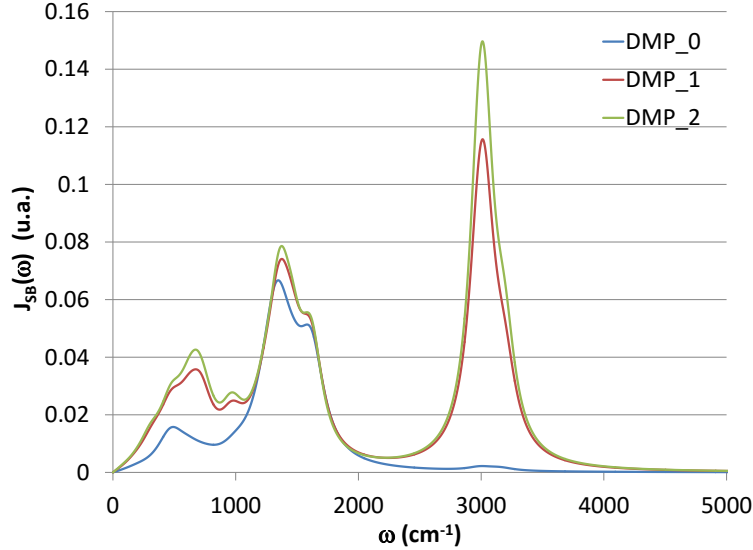


FIGURE III.5 – Densités spectrales J_{SB} associées au modèle spin-boson pour les trois composés moléculaires DMP_0 , DMP_1 et DMP_2 selon l'équation (III.3).

n'ont été déjà discutées avec la distribution des déplacements des modes normaux d_i de la figure III.3. Lorsque l'on compare les résultats de DMP_0 avec ceux de $DMP_{1,2}$ (panneau inférieur), la caractéristique la plus frappante est la bande de mode additionnelle autour de 3000 cm^{-1} qui est due aux modes d'élongation carbone-hydrogène. Cette caractéristique est en accord avec la distribution des déplacements des modes normaux d_i car les constantes de couplages vibroniques associées sont multipliées par la pulsation au carré (ω_i^2) qui est ici élevée.

Résultats et discussion

Dans un premier temps, il nous est possible de nous intéresser à la période caractéristique du système électronique τ_{SB} et le paramètre perturbatif ξ_{SB} pour chacun des composés organiques à valence mixte. Ces paramètres sont donnés dans la table III.3 et peuvent être comparés aux résultats données par les fonctions de corrélation idoines de la figure III.6. Les périodes caractéristiques pour chacune des molécules DMP_n sont respectivement de 7.0, 17.8 et 38.3 fs, ce qui reste très inférieur aux temps caractéristiques de la fonction de corrélation. La dynamique est également attendue comme non-markovienne. Le critère perturbatif $\xi_{SB} \ll 1$ semble respecté pour DMP_0 et DMP_1 mais pas pour DMP_2 . Cependant, comme nous l'avons fait pour l'hétérojonction, il est nécessaire de remettre en cause la validité de ce paramètre car la dynamique est très non-markovienne et n'est en toute probabilité pas valable à l'ordre 2. Dans le présent cas, nous nous attendons à des dynamiques similaires à celles menées pour l'hétérojonction à un détail près... Si l'on compare attentivement les densités spectrales du modèle spin-boson de l'hétérojonction (fig. II.4) et celles des DMP_n (fig. III.5), l'amplitude de la densité spectrale $J_{SB}(\omega)$ du spin-boson est dramatiquement plus élevée dans les modes à 3000 cm^{-1} où l'on atteint des valeurs six à huit fois supérieures au maximum de l'hétérojonction, deux fois plus importantes pour les modes compris entre $[1000-2000]\text{ cm}^{-1}$ et également pour les modes de basse fréquence entre $[0-1000]\text{ cm}^{-1}$, 2 fois plus pour DMP_0 et 4 à 5 fois plus pour DMP_1 et DMP_2 . Ce système est donc en complexité supérieure au précédent et nécessite de pousser davantage la méthodologie que nous avons jusque là adoptée.

Dans la partie précédente, nous avons pu montrer que la méthode des matrices hiérarchiques permettait d'accéder avec succès au comportement dynamique du transfert de charge. Il avait d'ailleurs constitué le résultat de référence pour d'autres méthodes. Nous allons donc appliquer à nouveau cette méthodologie au présent problème. Cependant, il reste que le bain est davantage couplé et que l'on peut alors rapidement atteindre les limites techniques de l'implémentation locale des HEOM. Comme complément, nous souhaitons également ici présenter des résultats

TABLE III.3 – Pulsations de Rabi Ω_{Rabi} (éq. (I.8)), périodes typiques représentatives τ_{SB} (éq. (II.15)) et ξ_{SB} (éq. (II.16)) paramètre perturbatif dans les états du système pour le modèle spin-boson pour les trois composés moléculaires DMP₀, DMP₁ et DMP₂.

	DMP ₀	DMP ₁	DMP ₂
Ω_{Rabi} (cm ⁻¹)	4041	1872	868
τ_{SB} (fs)	8.22	17.8	38.3
ξ_{SB}	$3.22 \cdot 10^{-2}$	0.725	3.26
$\tau_{cor,SB}$ (fs)	25.7	22.0	24.1

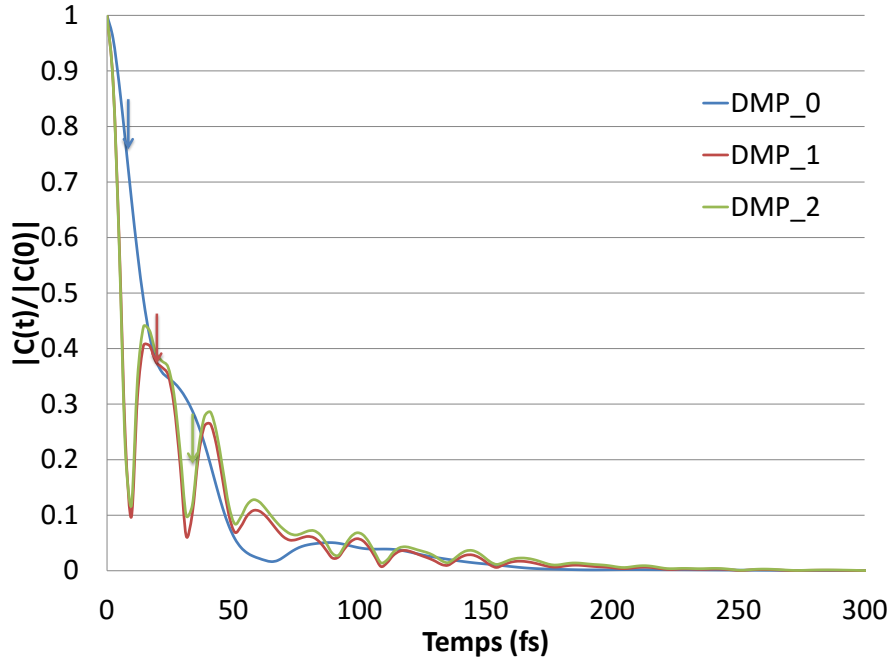


FIGURE III.6 – Module des fonctions de corrélation normalisées obtenues pour le modèle spin-boson pour les trois composés organiques à valence mixte étudiés. En bleu, DMP₀ ; en rouge, DMP₁ et en vert DMP₂.

effectués avec la méthode multi-couches multiconfigurationnelle de produits de Hartree dépendant du temps. Cette méthode de résolution l'équation de Schrödinger est également exacte et a déjà fait ses preuves pour la résolution de modèles spin-boson [14, 101]. Nous essayerons de montrer les avantages et les limites de chacune de ces méthodes.

Dans un second temps, nous pourrions nous intéresser à ce que donnent des méthodes de résolution approchée à travers une coordonnée collective dans le cas des modèles spin-boson. La définition des coordonnées dans le cas des lorentziennes ohmiques utilisées ici pour décrire un solvant induit de nouveaux problèmes. Il s'est avéré qu'il n'était pas possible de formellement décrire la forme ohmique à travers chacune des deux coordonnées collectives (chemin de réaction et mode effectif) que nous avons jusque là présentées. En effet, la pulsation du mode effectif dans le modèle continu est donnée par l'équation (I.30) :

$$\bar{\Omega}_1^2 \propto \int_0^{+\infty} d\omega J(\omega) \omega^3 \quad (\text{III.4})$$

Or, pour des densités spectrales ohmiques telles que celles de l'équation (III.3), l'étude de cette intégrale impropre à l'infini montre que dans ce cas, elle diverge :

$$\lim_{a \rightarrow +\infty} \int_0^a d\omega J(\omega) \omega^3 = +\infty \quad (\text{III.5})$$

Nous ne sommes guère plus aidé par le chemin de réaction où cette fois, le déplacement

collectif du mode est donné par l'équation (I.18) :

$$\tilde{\Omega}^2 \propto \sum_i d_i^2 \omega_i^2 \propto \int_0^{+\infty} d\omega \frac{J(\omega)}{\omega^2} \quad (\text{III.6})$$

et où cette fois, comme $\int_a^{+\infty} d\omega \frac{J(\omega)}{\omega^2} \underset{a \rightarrow 0}{\sim} \alpha \log[a] + \beta + o[a^2]$ dans le cas ohmique,

$$\lim_{a \rightarrow 0} \int_a^{+\infty} d\omega \frac{J(\omega)}{\omega^2} = +\infty \quad (\text{III.7})$$

La divergence de chacune de ces intégrales invalide l'approche que nous avons précédemment utilisée pour l'hétérojonction et limitera notre approche aux seules méthodes exactes qui nous étaient accessibles pour résoudre le modèle spin-boson, c'est à dire les matrices hiérarchiques et la méthode multi-couche multiconfigurationnelle de produits de Hartree dépendant du temps. Nous essayerons par la suite de voir comment tenter d'extraire une coordonnée.

Observables Afin d'analyser la dynamique du transfert de charge, on calcule la population sur l'un des états diabatiques, c'est-à-dire la localisation de la charge sur l'un des sites définie telle que :

$$P_L = \rho_{S,11} \quad \text{et} \quad P_R = \rho_{S,22} \quad (\text{III.8})$$

P_L désigne la population dans l'état diabatique de gauche et P_R la population dans l'état diabatique de droite.

Afin d'avoir une idée de l'influence des cohérences tout en restant indépendant de la base choisie pour exprimer la trace de la matrice densité au carré en $Tr[\rho_S^2]$. C'est un indicateur de la pureté de la matrice densité (mais aussi de façon pratique de la convergence) qui a été utilisé et sera utilisé tout au long de cet exposé.

Méthodes Le calcul dynamique a été réalisé avec deux méthodes exactes, l'une dissipative les matrices hiérarchiques et l'autre utilisant une méthode explicite multidimensionnelle.

Les calculs de dynamique par matrices hiérarchiques (éq. (I.149)) ne sont pas complètement accessibles à l'implémentation locale de notre code : en réalité, seul DMP₀ a pu être effectué avec succès. En revanche, à la suite d'une collaboration avec l'équipe du Pr. Q. Shi de l'Académie chinoise des sciences à Pékin, nous avons pu utiliser leur implémentation comportant un algorithme de filtrage des matrices densité auxiliaires [55] suivant l'équation (I.152). Ce sont les résultats avec ce code qui sont ici montrés et exploités. Le cas de DMP₀ a été par ailleurs utilisé pour valider l'adéquation entre les deux codes et donne effectivement des résultats identiques entre les deux algorithmes.

Les calculs de dynamique dissipative de DMP₀ ont été effectués pour 2 températures (300 K et 150 K) à l'ordre 18 (c'est à dire $n_{heom} = 9$ (voir équation (I.150))) avec cinq fréquences de Matsubara à 300 K et sept fréquences à 150 K et un critère de coupure des matrices (cf éq. (I.152) $\epsilon = 1.10^{-8}$). Pour DMP₁ et DMP₂, un ordre 30 (c'est à dire $n_{heom} = 15$ (voir équation (I.150))) et cinq fréquences de Matsubara (à 300 K) et sept fréquences de Matsubara (à 150 K) ont été requis avec un critère de convergence à 1.10^{-9} . La convergence sur l'ordre est vérifiée à l'ordre 16 pour DMP₀ et 28 pour DMP_{1,2} et sur les fréquences de Matsubara à 150 K avec un calcul avec cinq fréquences de Matsubara. Comme précédemment, seul l'état diabatique de gauche L est initialement peuplé $P_L(0) = 1$. Le bain quant à lui est centré à $t = 0$ au centre des oscillateurs représentant respectivement l'état de gauche et l'état de droite. Cet état initial imite les caractéristiques typiques d'un transfert photo-induit : le rayonnement peuple le premier état de transfert de charge tandis que la géométrie du système demeure celle d'un système neutre (sans localisation de charge).

Les calculs multi-couches multiconfigurationnels de produits de Hartree dépendant du temps [102, 61, 103] ont été réalisés avec le package d'Heidelberg version 8.5.2.2 [63, 59, 62]. La densité

spectrale spin-boson $J_{SB}(\omega)$ (eq. (III.3)) est discrétisée avec 200 modes pris avec un pas uniforme de telle façon à extraire des déplacements des modes \tilde{d}_i (selon la procédure détaillée dans la référence [58]) afin de représenter le modèle spin-boson

$$\tilde{d}_i = \sqrt{\frac{2 |J_{SB}(\omega_i)| \Delta\omega}{\pi\omega_i^3}} \quad (\text{III.9})$$

où $\Delta\omega = 25\text{cm}^{-1}$ est le pas de discrétisation entre deux modes pris équidistants sur l'ensemble de la distribution. Le pas de discrétisation permet de remonter dans cette dynamique explicite à la période de récurrence de Poincaré de $\tau_{rec} = \frac{2\pi}{\Delta\omega}$ estimée ici à ≈ 1.3 ps.

Les premières arborescences ML-MCTDH utilisées avec ce package m'ont été fournies par Dr. Ulf Lorenz (Universität Potsdam), elles ont été ensuite adaptées aux problèmes traités. La dynamique est réalisée avec six couches. La coordonnée électronique est attachée au premier niveau. Pour les coordonnées du bain, les fonctions à une particule (SPF) de la couche la plus profonde sont calculées sur une grille de 10 points en DVR (dont la représentation FBR sont des fonctions propres d'oscillateurs harmoniques centrées en 0). Le détail de l'arborescence est relativement complexe et d'un intérêt limité car elle a été ajustée empiriquement à partir des résultats obtenus sur les hamiltoniens propres à ce calcul afin d'avoir une convergence. Nous en donnerons seulement les grandes lignes et une représentation schématique en est donnée dans la figure I.6. Le niveau 0 possède deux branches : l'une vers le degré de liberté électronique et l'autre vers le bain. A partir du niveau 1, les degrés de liberté du bain sont séparés sur cinq autres niveaux en se séparant en trois branches pour chaque nouvelle fonction à une particule (SPF). Au dernier niveau, les fonctions à une particule sont décomposées comme un MCTDH classique sur une grille DVR. Pour clôturer cette hiérarchie avec les 200 modes, on ajoute une nouvelle branche au dernier deuxième, dernier troisième niveau et dernier quatrième niveau. le dernier cinquième niveau comporte seulement deux branches. Le nombre de fonctions à une particule pour chaque niveau est donné dans la table III.4. Les modes sont ordonnés par couplage décroissant. Les calculs sont vérifiés en s'assurant que le poids du dernier coefficient dans une configuration et ce pour toutes les configurations dans toutes les couches est inférieur à 7.10^{-3} . Afin de rester cohérent avec le modèle de système pris pour les matrices hiérarchiques, l'état de gauche L est le seul initialement peuplé et le paquet initial est placé au milieu des oscillateurs.

Résultats Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont donnés sur la figure III.7. L'utilisation conjointe de la méthode des matrices hiérarchiques (HEOM) et la méthode multicouches multiconfigurationnelle de produits de Hartree dépendant du temps (ML-MCTDH) présente l'avantage de traiter ce problème avec deux méthodes complémentaires. En effet, l'efficacité de chacune de ces méthodes est dépendante du régime de température. La méthode des matrices hiérarchiques est bien adaptée aux hautes températures : il n'est alors pas nécessaire d'introduire un grand nombre de fréquences de Matsubara pour traiter correctement la fonction de Bose dans la décomposition de la fonction de corrélation. Or, c'est justement dans le régime de basse température (ici, à 0 K) que la méthode ML-MCTDH est la plus adaptée : il suffit alors de ne réaliser qu'un seul calcul avec l'état initial dans le fondamental alors qu'introduire une température nécessiterait de réaliser les calculs avec plusieurs distributions initiales. Bien sûr, cette remarque

TABLE III.4 – Nombre de particules à une fonction (SPF) pour décomposer une autre fonction à une particule suivant l'équation (I.169) pour les trois composés à valence mixte DMP_{0,1,2} pour les différents niveaux de l'arborescence. Les tirets séparent la valeur minimale et la valeur maximale.

Niveau	DMP ₀	DMP ₁	DMP ₂
1	10	10	7
2	5-10	5-10	5-8
3	4-8	4-7	4-6
4	3-6	3-6	3-6
5	2-6	2-4	2-5

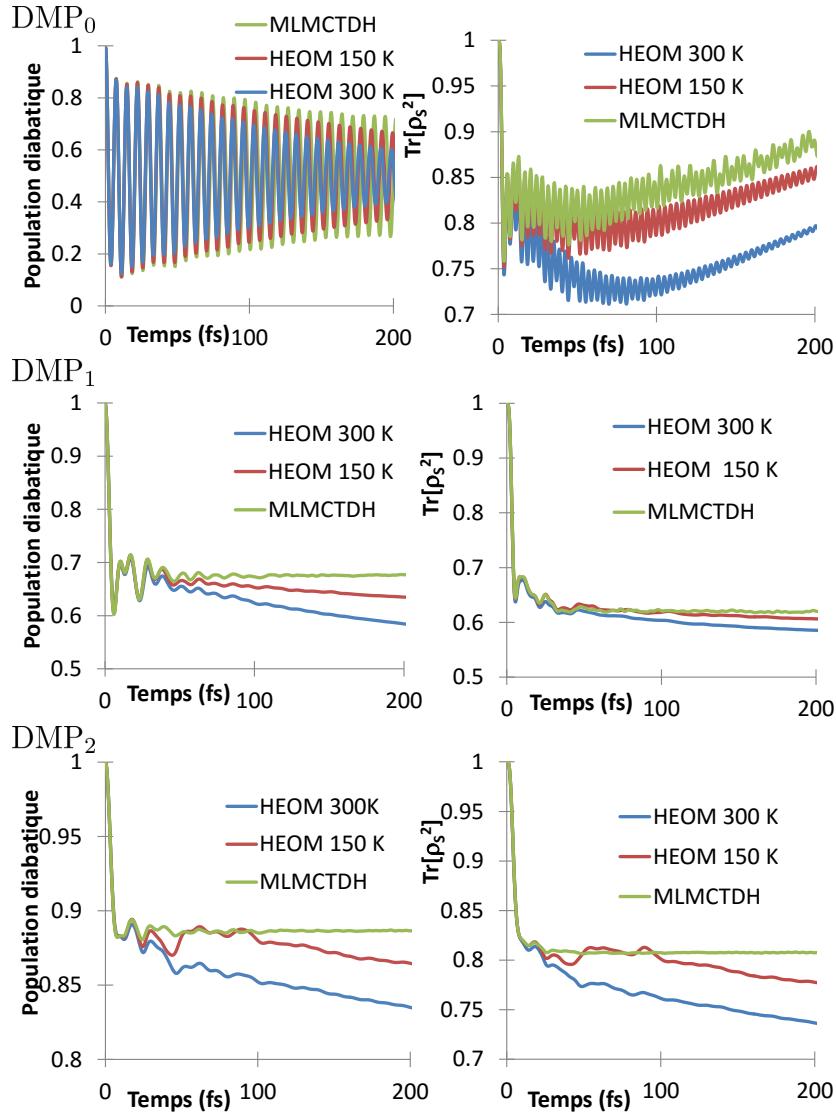


FIGURE III.7 – Résultats obtenus pour le modèle spin-boson à l’aide de deux types de méthodes exactes : les matrices hiérarchiques à deux température 150 K (en vert) et 300 K (en bleu) et par la méthode multicouches multi-configurationnelle de produits de Hartree dépendant du temps à 0 K (en vert). A gauche, P_L population diabatique dans l’état diabatique de gauche. A droite, $Tr[\rho_S^2]$ la pureté de la matrice densité. De haut en bas, composé DMP₀, DMP₁ et DMP₂.

doit être nuancée puisqu’il existe des méthodes pour traiter les basses températures en HEOM (avec notamment une décomposition en approximants de Padé, au lieu d’un développement en série de la fonction cotangente [48]) et la température en MCTDH [73].

Chacun des systèmes moléculaires présente des comportements dynamiques assez différents et dépendants de la température. On peut notamment se rendre compte que la population diabatique P_L de DMP₀ présente des oscillations amorties tendant vers la limite 0.5 de l’ordre des centaines de fs. Ce résultat est en accord avec les données expérimentales où nous avons pu déjà voir que ce composé a été trouvé comme un composé où la charge est parfaitement délocalisée. Celles de DMP₁ et DMP₂ présentent des oscillations courtes de l’ordre 50 fs avant que la charge reste plus ou moins partiellement bloquée suivant la température en marquant une limite) 0.67 pour le DMP₁ et 0.89 pour le DMP₂. Caractéristique absolument remarquable de ces deux derniers systèmes : passées les premières oscillations, la décroissance des populations (qui mène au transfert) devient alors extrêmement dépendante de la température. A 0 K, la charge reste complètement bloquée alors qu’elle subit une lente mais effective décroissance en présence de température (entre 300 K et 150 K). Il est à noter que plus la température est grande, plus la décroissance est importante. La forte dépendance de la localisation à la température laisse à penser

que l'environnement sur lequel est appliqué la température mais également les modes qui sont les plus influencés par la température, i.e. les modes de basse fréquence. Pour DMP_1 et DMP_2 , les fréquences de Rabi données dans la table III.3 de ces systèmes sont de l'ordre respectivement de 1900 cm^{-1} et 900 cm^{-1} qui sont des fréquences résonnantes avec le bain (voir figure de la densité spectrale III.5) qui constitue la principale source de transfert dans l'approximation markovienne et de fait, devraient favoriser le transfert. La localisation ne peut donc pas être expliquée par ce simple raisonnement. En revanche, on peut constater sur la figure III.5 de la densité spectrale que les modes de basses fréquences sont plus développées dans les cas $\text{DMP}_{1,2}$ que dans le cas DMP_0 . Les modes les plus mous inférieurs à la centaine de cm^{-1} peuvent être différemment peuplés à température ambiante où l'énergie thermique $k_B T$ vaut approximativement 200 cm^{-1} . Ce sont eux qui aux temps les plus longs gouvernent alors le transfert. La pureté de la matrice densité $\text{Tr}[\rho_S^2]$ donne d'autres indications concernant notamment les cohérences dans le système. Il est possible de constater que dans le cas DMP_0 que pour les trois températures, $\text{Tr}[\rho_S^2]$ diminue pour atteindre un minimum avant de réaugmenter. Ce résultat illustre la même comportement que ce qui a déjà été vu dans le cas de l'hétérojonction. Du fait de l'écart important entre les deux états adiabatiques, les poids de Boltzmann dans le système électronique font que le système redevient pur en se localisant dans l'état adiabatique qui est ici une charge délocalisée sur les deux sites. Pour les cas $\text{DMP}_{1,2}$, la pureté diminue pour atteindre un minimum et se stabiliser sans croître à nouveau (les résultats HEOM à plus long temps donnent le même résultat que les résultats ML-MCTDH qui sont ici montrés). La charge reste localisée sur un site mais dans un mélange statistique. Cette idée va bien avec l'image d'un transfert qui n'a lieu que de façon très partielle.

Ces résultats sont intéressants sous plusieurs aspects. Tout d'abord, ils montrent la complémentarité des calculs HEOM et ML-MCTDH pour différents régimes de température tout en donnant des résultats exacts et cohérents. Par ailleurs, le rôle des modes de basse fréquence est de nouveau mis en exergue ainsi que l'influence de la température sur le transfert de charge d'un site à l'autre. Ces dynamiques reproduisent également bien les comportement dynamiques attendus selon la classification de Robin-Day. DMP_0 est un composé où la charge est délocalisée (classe III) alors que DMP_1 est un composé où la charge est partiellement délocalisée. Effectivement, un minimum de 30 % de la population peut être transférée sur l'autre site. Alors que pour DMP_2 où la charge est attendue comme localisée sur un des sites extrême se révèle à ne laisser transférer que 10 % de sa population totale. Nous reproduisons si ce n'est le détail des résultats expérimentaux (le solvant est ici un modèle) tout au moins les grandes tendances et les caractéristiques propres à chacune des classes de Robin et Day.

III.2.2 Modèle vibronique : Chemin de réaction

Nous avons vu précédemment comment résoudre le modèle spin-boson dans le cadre de deux méthodes exactes. Par ailleurs, nous nous sommes également rendu compte que les méthodes approchées dans le cadre d'une densité spectrale continue ohmique ne permettent pas de tirer exactement une coordonnée collective pour traiter un bain secondaire de façon perturbative comme nous l'avions fait dans la partie sur le transfert intermoléculaire dans une hétérojonction. En revanche, il est toujours possible d'extraire une coordonnée collective directement sur les modes discrets puis d'élargir les modes secondaires obtenus en une densité spectrale secondaire (cf schéma III.4). C'est cette démarche que nous développerons au cours de cette partie. Nous avons pour cela choisi la coordonnée du chemin de réaction. Il peut paraître surprenant d'avoir ici choisi cette coordonnée compte tenu des résultats plus que modestes obtenus pour l'hétérojonction. Cependant, il est nécessaire d'insister à nouveau que l'hamiltonien dans la méthode dissipative ainsi obtenu est différent de celui du modèle spin-boson et que la réalité décrite est différente. Nous souhaitons ici représenter un autre type de transfert : ce ne sera pas un transfert photo-induit où la géométrie de l'environnement peut être encore considérée comme celle du neutre mais un transfert où la charge est initialement localisée dans la géométrie d'une des structures contraintes. Initialement, la charge est localisée sur l'un des deux sites et par un mécanisme suffisamment rapide, cette contrainte est soudainement libérée et la charge peut se délocaliser. Pour DMP_0 , ce modèle est probablement poussé à l'extrême car il doit être expérimentalement

TABLE III.5 – Fréquence du chemin de réaction $\tilde{\Omega}$ et déplacement du mode $2x_1^0$

	DMP ₀	DMP ₁	DMP ₂
$\tilde{\Omega}$ (cm ⁻¹)	598	85	85
$2x_1^0$ (a.u.)	63	617	650

difficile de localiser la charge sur l'un des deux sites. Pour DMP_{1,2}, l'image que l'on peut garder est que la charge est initialement localisée et maintenue comme telle dans le cristal dans lequel il est formé [75, 76]. La structure cristalline est détruite de façon ponctuelle par la solvation : la charge est alors en mesure de se délocaliser sur le chaîne. Bien sûr, nous ne discutons bien ici que de dynamiques-modèles pour systèmes-modèles et il s'agit non pas d'apporter une résolution exacte de la dynamique du transfert mais comprendre à travers ces processus schématiques le comportement du transfert de charge en présence du mouvement nucléaire. Le chemin de réaction choisi ici se place dans cette optique : il est en meilleur accord avec l'intuition chimique dans le cadre de ce modèle puis que la coordonnée de réaction reproduit bien les minima où est justement localisée le paquet d'ondes initial. Ce problème ouvre aussi la voie à des problèmes plus complexes où les coordonnées d'intérêt du système sont traitées exactement (et peuvent aussi n'être pas forcément harmoniques) alors que le bain implicite n'est appliqué qu'à des coordonnées sur lesquelles on peut appliquer sans crainte les approximations que nous avons effectuées jusque là.

Soit l'équation (I.22) définissant l'hamiltonien du chemin de réaction qui s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned}
 H = & \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(\tilde{p}_1^2 + \tilde{\Omega}^2(x_1 + x_1^0)^2) & V_{LR} \\ V_{LR} & \frac{1}{2}(\tilde{p}_1^2 + \tilde{\Omega}^2(x_1 - x_1^0)^2) \end{pmatrix} \\
 & + \sum_{i=2}^M \frac{1}{2} (\tilde{p}_i^2 + \tilde{\omega}_i^2 \tilde{x}_i^2) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \sum_{i=2}^M \tilde{\kappa}_i \tilde{x}_i \begin{pmatrix} x_1 + x_1^0 & 0 \\ 0 & x_1 - x_1^0 \end{pmatrix}
 \end{aligned} \quad (\text{III.10})$$

Il est possible de poser l'équation représentant les courbes de potentiel diabatiques $V_{L/R}$ représentant le chemin de chemin de réaction sous la forme :

$$V_{L/R} = \frac{1}{2} (\tilde{p}_1^2 + \tilde{\Omega}^2(x_1 \pm x_1^0)^2) \quad (\text{III.11})$$

Cet hamiltonien est tout d'abord paramétrisé avant de proposer une méthode de résolution de son équation dynamique associée.

Résultats pour le modèle du chemin de réaction

Tout d'abord, nous pouvons remarquer que pour chaque molécule de DMP_n, la fréquence $\tilde{\Omega}$ de l'oscillateur du chemin de réaction (Table III.5) est très proche de la fréquences du maximum de la distribution des déplacements $|d_i|$ comme exposé sur la figure III.3. Comme $2x_1^0$ est l'écart-type des déplacements de tous les modes normaux, il constitue une quantité intéressante pour évaluer à quel point les géométries sont modifiées par le transfert de charge. Il augmente d'environ un facteur 10 de DMP₀ à DMP₁ alors qu'il reste approximativement constant de DMP₁ à DMP₂. Ce comportement reproduit bien ce qui avait déjà été discuté sur les déplacements $|d_i|$, c'est à dire que la distorsion entre les deux cycles DMP impliquée par la seule existence du pont est plus importante que l'ajout d'un nouveau cycle phénylène.

Nous montrons sur la figure III.8 les surfaces d'énergies potentielles diabatiques $V_{L/R}(x_1)$ avec les courbes adiabatiques qui y correspondent pour les trois molécules DMP_n obtenues en posant à partir de l'équation (III.11) :

$$V_{\pm}(x_1) = \frac{1}{2} \left(V_L + V_R \pm \sqrt{(V_L - V_R)^2 + 4V_{LR}^2} \right) \quad (\text{III.12})$$

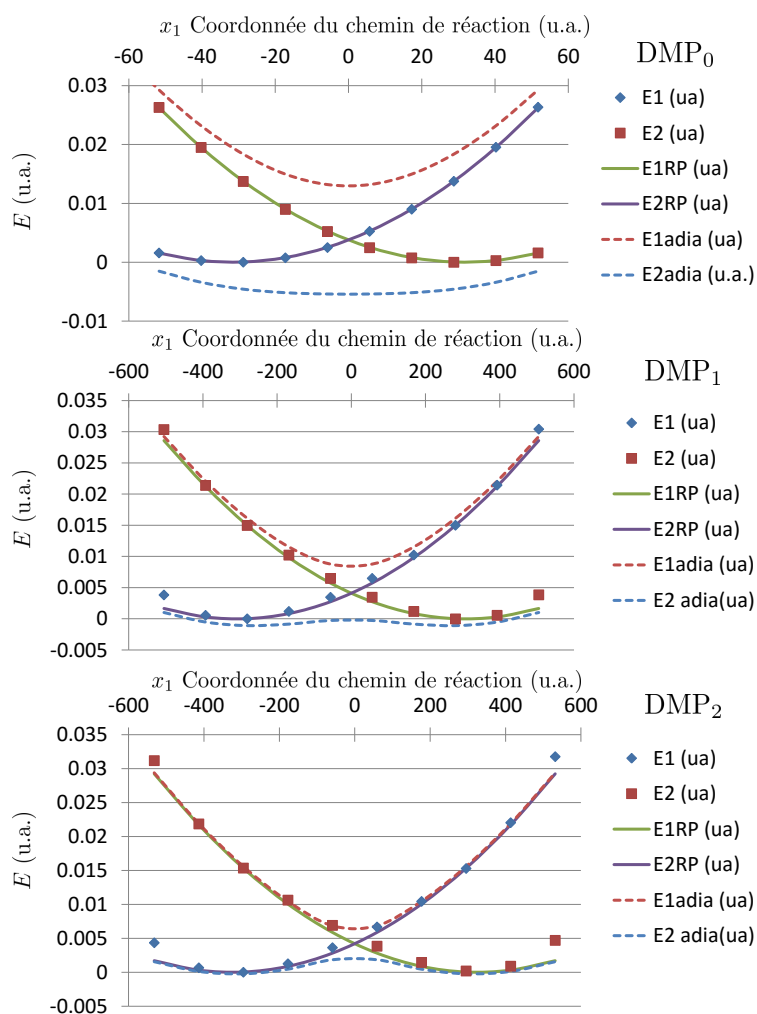


FIGURE III.8 – Courbes d’énergie potentielle diabatiques et adiabatiques du modèle du chemin de réaction pour DMP_{0,1,2} - Energies calculées par DFT contrainte (cDFT OPTX-PBE) pour différentes géométries du chemin de réaction. Ligne violette pleine : V_L Etat diabatique gauche. Ligne verte pleine : V_R Etat excité adiabatique. Ligne pointillée bleue : V_- Etat adiabatique fondamental. Ligne pointillée rouge : V_+ : Etat adiabatique excité. Losanges bleus : Energies diabatiques du premier état obtenues par cDFT. Carrés rouges : Energies diabatiques du second état obtenues par cDFT. Les courbes adiabatiques sont obtenues par diagonalisation .

La coordonnée x_1 , qui décrit le mouvement le long du chemin de réaction linéaire, interpole les deux géométries, plus précisément entre les minima de $V_{L/R}(x_1)$ qui sont placés en $x_1 = \pm x_1^0$ pour $V_L(x_1)$ et $V_R(x_1)$ respectivement.

Pour chacune des molécules, la représentation diabatique $V_{L/R}(x_1)$ consiste en deux paraboles représentatives de l’énergie potentielle dans le modèle harmonique et se croisant le long de la coordonnée du chemin de réaction. Afin de valider l’approche du chemin de réaction, nous avons calculé l’énergie des deux états diabatiques sur un jeu de dix géométries obtenues le long de la coordonnée du chemin de réaction. Il est possible de constater que l’accord est excellent pour DMP₀, très bon pour DMP₁ et pour DMP₂ (sauf pour $|x_1|$ supérieur à -500 u.a.). La réussite ou l’échec de la description par un chemin de réaction dépend en premier lieu de la validité des approximations harmoniques et de couplage linéaire. Pour ce faire, les déformations doivent être suffisamment petites pour pouvoir être dans le cadre de nos approximations. Ces conditions semblent relativement bien vérifiées pour les cas DMP₀, DMP₁ et DMP₂ étant donné que la dynamique aura principalement lieu entre les minima diabatiques et l’état de transition (en $x_1 = 0$). Cependant, les mouvements impliqués dans le véritable chemin de réaction (qui n’est pas forcément linéaire) peuvent être d’amplitude trop importante et associés à des mouvements anharmoniques (telles que des torsions comme le laisse penser la figure III.3 des déplacements d_i)

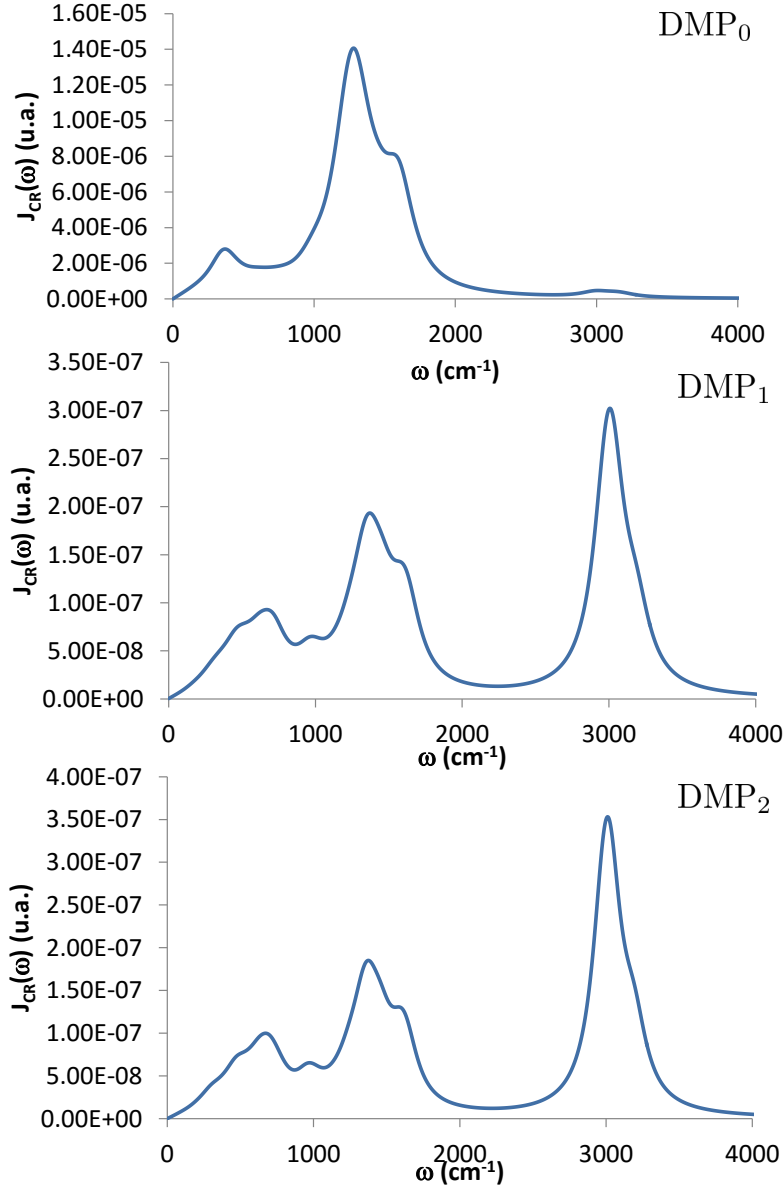


FIGURE III.9 – Densité spectrale des modes secondaires J_{CR} pour le modèle du chemin de réaction des molécules $DMP_{0,1,2}$ obtenue à l'aide de la formule (III.14)

pour pouvoir être décrits correctement dans le cadre de ce modèle. Cependant, la transformation de l'hamiltonien spin-boson au chemin de réaction est exacte et c'est ce premier qui est à remettre en cause. Nous choisissons donc de conserver ce modèle pour les molécules DMP_n afin de pouvoir faire l'étude complète de la chaîne des trois molécules. Par ailleurs, il est intéressant de relier la forme des courbes adiabatiques $V_{\pm}(x_1)$ à la classification de Robin-Day mentionnée ci-dessus. En effet, comme DMP_0 possède un couplage électronique fort, les deux paraboles diabatiques mènent à des courbes de potentiel adiabatique avec un seul minimum. Ceci est en accord avec le fait que DMP_0 est un composé de classe III où la charge peut se délocaliser sur les deux sites. DMP_1 et DMP_2 ont un couplage électronique plus faible : les courbes adiabatiques d'énergies potentielles sont constituées par un double puits. La charge peut alors être partiellement localisée en accord avec la hauteur de la barrière. Ce sont bien les caractéristiques attendues pour un composé de classe II. On voit également que la barrière est plus haute pour DMP_2 que pour DMP_1 qui sont respectivement de 790 cm^{-1} et 1330 cm^{-1} . Ceci explique pourquoi expérimentalement, la charge de DMP_1 se délocalise plus facilement que dans le cas de DMP_2 .

La distribution des constantes vibroniques secondaires $\tilde{\kappa}_i$ du chemin de réaction aux modes

secondaires peut être exprimée comme une densité spectrale :

$$J_{CR}(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_{i=2}^M \frac{\kappa_j^2}{\tilde{\omega}_j} \tilde{\delta}(\omega - \tilde{\omega}_j). \quad (\text{III.13})$$

Afin de prendre en compte des effets de solvants de façon heuristique mais aussi afin construire une théorie dissipative, nous avons suivi toujours la même méthode que celle exposée pour l'hétérojonction [58] en exprimant la densité spectrale comme une fonction approximée élargie par des fonctions lorentziennes III.14.

$$\delta(\omega - \tilde{\omega}_j) \approx \frac{1}{\pi} \left(\frac{\tilde{\Delta}}{(\omega - \tilde{\omega}_j)^2 + \tilde{\Delta}^2} - \frac{\tilde{\Delta}}{(\omega + \tilde{\omega}_j)^2 + \tilde{\Delta}^2} \right) \quad (\text{III.14})$$

avec $\tilde{\Delta}$ l'écart-type de l'ensemble de la distribution en fréquence des modes secondaires $\tilde{\Delta} = \sqrt{\sum_{j=2}^M (\tilde{\omega}_{j+1} - \tilde{\omega}_j)^2 / (M - 1)}$.

Les courbes d'un tel $J_{CR}(\omega)$ sont montrées sur la figure III.9.

Lorsque l'on compare les résultats de DMP₀ avec ceux de DMP_{1,2} (panneau inférieur), la caractéristique la plus frappante est la bande de mode additionnelle autour de 3000 cm⁻¹ qui est due aux modes d'élongation carbone-hydrogène. Cette caractéristique est en accord avec la distribution des déplacements des modes normaux d_i de la figure III.3.

Le choix d'un hamiltonien vibronique dès le départ rend la méthodologie pour la résolution de l'équation de Liouville-Von Neumann plus complexe. En effet, contrairement à la partie précédente, l'objectif ici est de rendre compte de la dynamique non plus seulement sur 2 états mais un ensemble important d'états propres qui représentent la coordonnée collective pour chacun des deux états électroniques. Il n'y a donc plus seulement 2 états mais formellement une infinité d'états propres pour former la base des deux oscillateurs harmoniques. Bien sûr, dans la pratique, on réduit cette base aux seuls états qui seront peuplés initialement et au cours de la dynamique sous l'effet de la température. Une telle méthodologie a l'avantage d'apporter à présent l'ébauche de phénomènes d'un bain hors équilibre. Plusieurs méthodes sont ici proposées. Dans un premier temps, nous allons tenter de traiter le bain secondaire par des équations employant des méthodes perturbatives et bain markovien.

Méthodes

La dynamique quantique du transfert de charge est menée par une méthode markovienne utilisant l'équation de Redfield (eq. (I.79)). La propagation est effectuée avec un algorithme de Runge-Kutta (Ordre 4-5) (avec les paires de Cash-Karp / ordre 4-5 [70]) avec un critère de convergence égal à 1.10^{-7} .

Comme précédemment pour l'hétérojonction, l'équation est résolue dans la base propre de la coordonnée collective en diagonalisant l'hamiltonien H_S sur grille de Fourier [71]. Les fonctions propres de la base vibronique $|\chi_j\rangle$ ainsi que les valeurs propres associées E_j sont ainsi obtenues pour N états vibroniques.

$N = 40$ états (grille de $[-200, +200]$ u.a.) et $N = 240$ états (grille de $[-1500, 1500]$ u.a.) sont nécessaires pour représenter la coordonnée collective pour respectivement le DMP₀ aux DMP_{1,2}. L'état initial est la matrice densité associée à un paquet d'ondes gaussien, état propre fondamental d'un oscillateur harmonique de pulsation $\tilde{\Omega}$ et centré en $-x_1^0$.

Observables

La population dans les différents états vibroniques P_j du système est donnée par :

$$P_j = \langle \chi_j | \rho_S | \chi_j \rangle \quad (\text{III.15})$$

Il est aussi possible d'obtenir depuis la matrice densité sur la base vibronique complète ρ_S la matrice densité électronique en traçant sur le degré de liberté vibrationnel x_1 :

$$\rho_S^{(el)} = \begin{pmatrix} \rho_{LL}^{(el)} & \rho_{LR}^{(el)} \\ \rho_{RL}^{(el)} & \rho_{RR}^{(el)} \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \rho_{\alpha\alpha'}^{(el)} = \int \rho_{\alpha\alpha'}(x_1, x_1) dx_1 \quad \alpha, \alpha' = L, R \quad (\text{III.16})$$

où les populations électroniques correspondant au potentiel diabatique sur le puits de droite ou de gauche sont respectivement $\rho_{LL}^{(el)}$ et $\rho_{RR}^{(el)}$ et les cohérences électroniques diabatiques entre les états L/R sont données par $\rho_{LR}^{(el)}$.

Nous nous sommes également intéressé à la dynamique nucléaire le long du chemin de réaction, c'est à dire la densité de probabilité de la position qui est :

$$P(x_1) = \rho_{RR}(x_1, x_1) + \rho_{LL}(x_1, x_1) \quad (\text{III.17})$$

Par analogie avec la décohérence électronique, il est aussi possible de s'intéresser à la décohérence vibrationnelle que l'on prendra comme la valeur moyenne de la position $\langle x_1 \rangle$:

$$\langle x_1 \rangle = \int x_1 P(x_1) dx_1 \quad (\text{III.18})$$

qui montre un comportement dynamique aussi longtemps que le mouvement vibrationnel reste cohérent.

Le processus de décohérence peut également être analysé en considérant comme on l'a fait jusque là la pureté de la matrice densité $Tr[\rho_S^2]$.

Résultats et discussion

Comme dans la partie précédente, nous allons discuter de paramètres caractéristiques avant de mener les dynamiques. Nous pouvons notamment discuter a priori la (non-)markovianité et la validité de la théorie de perturbation. Pour cela, on calcule le temps caractéristique τ_{CR} des transitions dans le modèle du chemin de réaction, les paramètres perturbatifs associé $\xi_{max,CR}$ et $\xi_{moy,CR}$ et le temps caractéristique de la fonction de corrélation $\tau_{cor,CR}$ défini dans l'équation (I.76).

En s'appuyant sur une démarche similaire à celle employée pour les équations (II.18) et l'équation (II.19), il est possible de prendre la pulsation caractéristique du système comme la moyenne de toutes les transitions pondérées par les éléments de la matrice de la coordonnée $x_{1,ij} = \langle \chi_i | x_1 | \chi_j \rangle$ couplant les états vibroniques telle que :

$$\tau_{CR} = \frac{2\pi}{\Omega_{CR}} \quad \text{avec} \quad \Omega_{CR} = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \Delta E_{ij} x_{1,ij}}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_{1,ij}} \quad (\text{III.19})$$

où ΔE_{ij} est la différence entre deux états $|i\rangle$ et $|j\rangle$ dans la partie de la base du chemin de réaction qui couvre 99% de $\sum_{i=1}^N \rho_{S,ii}(0)$ et $x_{1,ij}$ la valeur de la coordonnée collective dans la base de la coordonnée du chemin de réaction.

Pour les paramètres perturbatifs, comme précédemment, deux critères sont choisis : le critère fort correspond au maximum de l'ensemble des paramètres perturbatifs définis par l'équation (I.86) entre chacun des états vibroniques dans la partie de la base vibronique qui couvre 99% de $Tr_B[\rho(0)]$, le critère perturbatif de l'état initial correspond à la moyenne de tous les critères perturbatifs (I.86) pondérée par la population initiale.

$$\xi_{max,CR} = \max_{ij} [\xi(\Delta E_{ij})] \quad \text{et} \quad \xi_{moy,CR} = \frac{\sum_{i=1}^N \rho_{S,ii}(0) \sum_{j=1}^N \xi(\Delta E_{ij})}{N \sum_{i=1}^N \rho_{S,ii}(0)} \quad (\text{III.20})$$

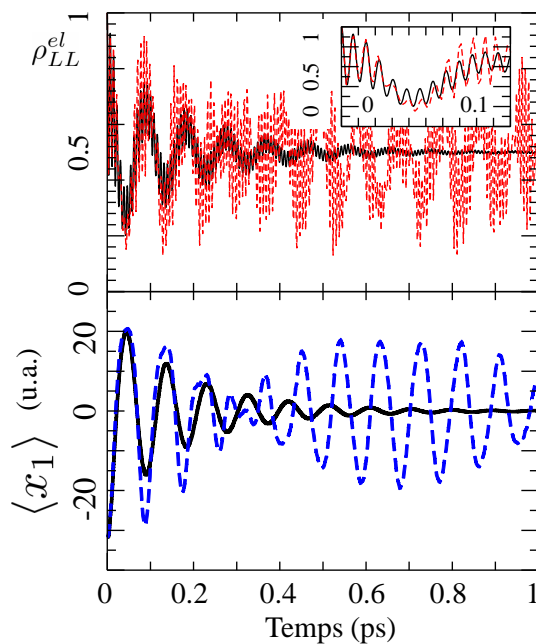


FIGURE III.10 – Population diabatique (éq. (III.16)) et cohérence estimée par la valeur moyenne de la position $\langle x_1 \rangle$ (éq. (III.18)) de DMP_0 comme une fonction du temps ($T = 300K$). Haut : Populations diabatiques. Lignes pleines : avec dissipation, en pointillés : sans dissipation. Encart : Population diabatique (éq. (III.16)) à des temps plus courts. bas : ligne pleine $\langle x_1 \rangle$ avec dissipation, en pointillés $\langle x_1 \rangle$ sans dissipation.

La dynamique est considérée comme markovienne si $\tau_{sys} \gg \tau_{cor}$, perturbative si $\xi_{max,CR} \ll 1$ et perturbative à l'état initial si $\xi_{moy,CR} \ll 1$. Les résultats sont donnés dans la table III.3.

Ces résultats montrent que les temps caractéristiques du système τ_{CR} et du bain $\tau_{cor,CR}$ sont comparables pour les trois systèmes. On peut s'attendre à un comportement dynamique intermédiaire entre un comportement markovien et non-markovien. En revanche, le paramètre perturbatif $\xi_{max,CR}$ est supérieur à 1. Comme nous avons pu le voir précédemment, il y a des transition vibronique où la description perturbative n'est pas valide. Cependant, ce paramètre peut être contrebalancé avec le paramètre $\xi_{moy,CR}$ bien inférieur à 1 et qui mesure la validité de la théorie de perturbation pour le temps initial. La grande différence constatée entre les valeurs de $\xi_{max,CR}$ et $\xi_{moy,CR}$ provient du fait qu'initialement, les états impliqués dans les transitions non-perturbatives problématiques sont faiblement peuplées et contribuent peu en tout cas à l'instant initial à l'évolution globale de la population. Une investigation au cours du temps nécessiterait la réalisation de la dynamique. Or, nous choisissons ici de présenter des paramètres prédictifs et a priori.

DMP₀ : Composé de classe III La figure III.10 montre l'évolution de l'élément de la matrice densité ρ_{LL}^{el} . Nous trouvons des oscillations amorties avec deux périodes : une rapide de l'ordre de 7.0 fs et l'ordre plus longue de 88 fs. L'ensemble s'amortit en environ 500 fs. L'oscillation rapide correspond aux oscillations de Rabi entre les deux états électroniques (voir table III.3).

TABLE III.6 – Temps caractéristiques de la transition pour la coordonnée du chemin de réaction τ_{CR} (éq. (III.19)) et ξ_{CR} (éq. (III.20)) paramètre perturbatif et $\tau_{cor,CR}$ (éq. (I.76)) dans les états du système pour le modèle du chemin de réaction et pour les trois composés moléculaires DMP_0 , DMP_1 et DMP_2 .

	DMP ₀	DMP ₁	DMP ₂
τ_{CR} (fs)	22.9	32.6	48.1
$\xi_{max,CR}$	2.58	8.86	8.46
$\xi_{moy,CR}$	$4.61 \cdot 10^{-3}$	$2.71 \cdot 10^{-2}$	$5.31 \cdot 10^{-2}$
$\tau_{cor,CR}$ (fs)	22.98	19.09	20.88

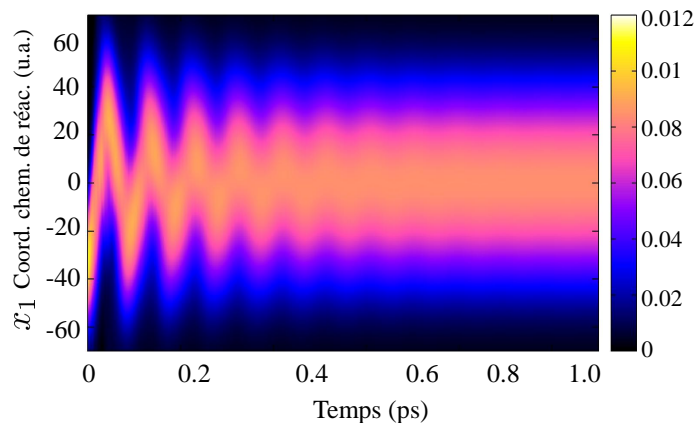


FIGURE III.11 – Racine carrée de la densité de probabilité de la position $P(x_1)$ de DMP_0 comme fonction du temps ($T = 300\text{K}$) (éq. (III.17)).

L'origine de la période plus longue est directement liée au mouvement vibrationnel engendré par le transfert d'électron le long de la coordonnée du chemin de réaction. Cette caractéristique est encore plus claire si l'on s'intéresse à la position moyenne le long du chemin de réaction $\langle x_1 \rangle$.

Les oscillations de $\langle x_1 \rangle$ commencent à -30 u.a., ce qui correspond au minimum de V_L (voir la figure III.8). Comme ρ_{LL}^{el} et $\langle x_1 \rangle$ ont toutes deux des oscillations amorties sur la même échelle de temps (500 fs), nous avons là de claires caractéristiques liées à la décohérence vibrationnelle.

Afin de davantage mettre en exergue le rôle du bain, nous comparons les résultats précédents (population et position moyenne) avec une dynamique effectuée sans dissipation et la seule coordonnée de réaction (ligne pointillée sur les deux panneaux de la figure III.10). Sans bain secondaire, les oscillations ont toujours les caractéristiques liées aux deux périodes mais elles n'atteignent pas le comportement asymptotique précédent. En lieu et place, on observe des battements caractéristiques de la dynamique d'un paquet d'ondes dans un potentiel en forme d'oscillateur harmonique.

De manière générale, ces résultats montrent une oscillation rapide de la charge accompagnée de déformations nucléaires périodiques. Cette dynamique vibronique concertées montre une forte dissipation liée au couplage avec le bain secondaire. Nous pouvons identifier ces caractéristiques comme celle caractéristique d'un composé de classe III dans la classification de Robin-Day.

Après environ 1 ps, le système a atteint son équilibre thermique avec ρ_{LL}^{el} tendant vers 0.5 et $\langle x_1 \rangle$ convergeant vers zéro. C'est une bonne indication de la délocalisation complète de la charge sur la molécule toute entière et une relaxation vers une géométrie symétrique. Le mouvement quantique nucléaire est encore plus visible sur la figure III.11, où la probabilité de la distribution le long de la coordonnée du chemin de réaction $P(x_1)$ (voir l'équation (III.17)) est exposée pour des durées allant jusqu'à 1 ps. Au temps courts, nous trouvons un paquet d'ondes étroit piqué sur sa valeur moyenne, il subit ensuite des oscillations amorties et s'étalent. Ce mouvement vibrationnel est en accord avec les surfaces d'énergie potentielle montrées sur la figure III.8. A l'équilibre, le paquet d'ondes final s'étalent sur environ 20 u.a.

Afin de montrer que cet état, tant en termes de population électronique et de mouvement vibrationnel, est bien la limite de Boltzmann, nous avons tracé sur la figure III.12 la population P_j de l'état vibronique $|\chi_j\rangle$ pour $j = 1, \dots, 4$, états propres de H_S . Nous pouvons effectivement constater que les populations tendent vers des limites données par la distribution de Boltzmann (voir la figure III.12). La distribution de Boltzmann comprend alors plusieurs états et comme on obtient un mélange statistique, la valeur de la $\text{Tr}[\rho_S^2]$ est inférieure à 1.

Les caractéristique principales d'un transfert d'électron de classe III est une relaxation de la géométrie et de la charge en un temps assez rapide d'environ 500 fs. Ceci est dû à l'absence de barrière le long du chemin de réaction et est donc significativement différent de DMP_1 et DMP_2 comme nous allons à présent le voir

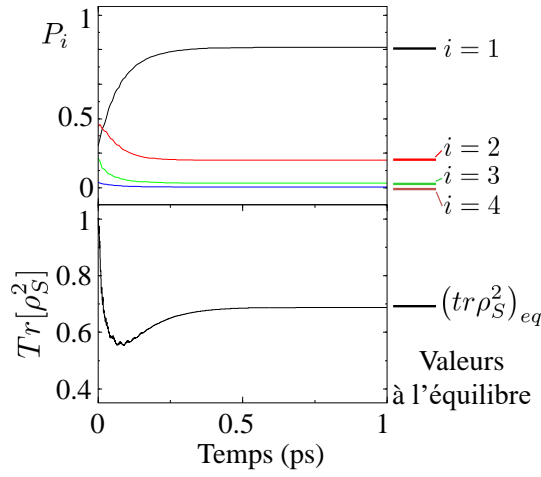


FIGURE III.12 – Populations vibroniques (éq. (III.15)) et pureté de la matrice densité réduite de DMP_0 en fonction du temps à $T = 300K$. Les valeurs correspondantes à l'équilibre de Boltzmann sont données sur le côté droit.

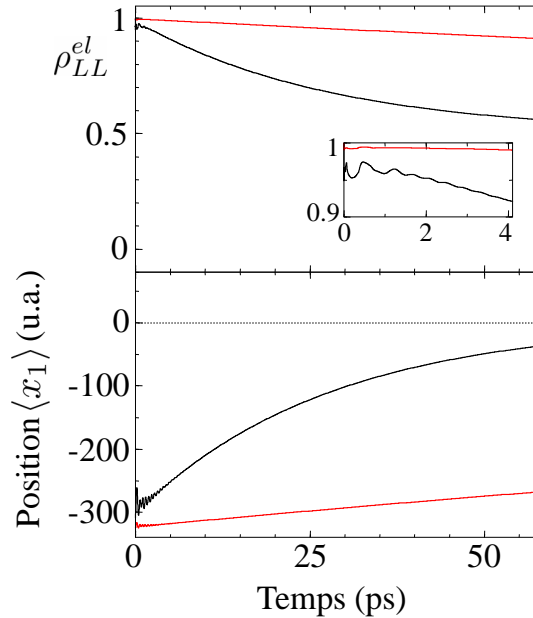


FIGURE III.13 – Population diabatique (éq. (III.16)) (en haut) et position moyenne $\langle x_1 \rangle$ (éq.(III.18)) (en bas) de DMP_1 (en noir) et DMP_2 (en rouge) en fonction du temps à $T = 300K$.

DMP_{1,2} : Composé de classe II Comme on peut le voir sur la figure III.8, rajouter un (DMP_1) ou deux (DMP_2) cycles phényles sur le pont amène à un chemin de réaction adiabatique ressemblant à un double puits avec une barrière. Nous pouvons donc nous attendre à une dynamique du transfert de charge particulièrement différentes de celle que l'on a pu rencontrée pour DMP_0 . Les résultats sont présentés sur la figure III.13 pour DMP_1 (en noir) et DMP_2 (en rouge). Lorsque l'on compare les résultats obtenus pour DMP_0 (figure III.10), nous trouvons des comportements qualitativement différents : dans le cas de $DMP_{1,2}$, il n'y a pas d'oscillations mais une lente relaxation jusqu'à l'équilibre de la charge sur une échelle de temps de l'ordre de 100 ps pour DMP_1 et encore plus longue pour DMP_2 . Pour des temps très courts (comme on peut le voir dans l'encart de la figure III.13), nous trouvons des structures dynamiques faibles avant que la décroissance lente et continue ne prenne sa place. Comme toujours, la dynamique du transfert de charge est accompagnée de réarrangements nucléaires comme on peut le voir sur l'évolution de la position moyenne $\langle x_1 \rangle$. Sur ce graphique, on observe également le même comportement dynamique au temps court suivi d'une lente décroissance de l'ordre 100 ps pour DMP_1 . Dans le cas de DMP_2 , la dynamique du transfert de charge accompagnée de sa dynamique nucléaire sont

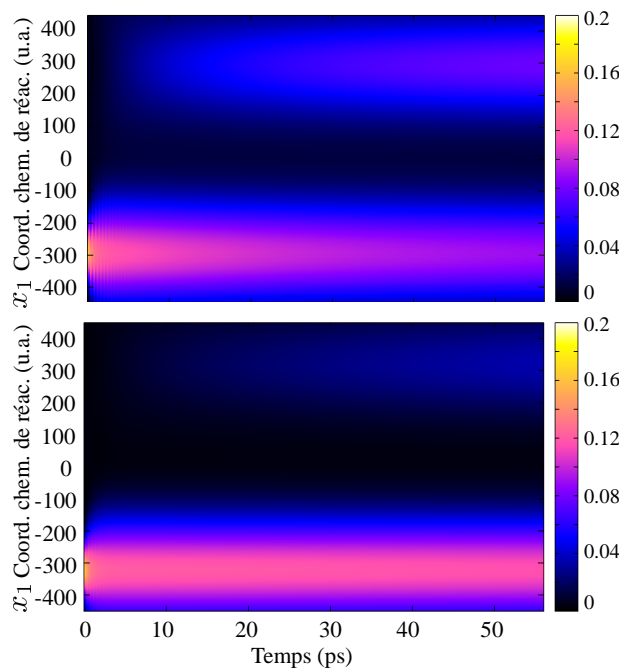


FIGURE III.14 – Racine carrée de la densité de probabilité de la position $P(x_1)$ (éq. (III.17)) de $DMP_{1,2}$ en fonction du temps ($T = 300K$). Haut : DMP_1 . Bas : DMP_2 .

trop lentes pour permettre une estimation fiable des temps de relaxation dans la fenêtre de calcul employée. Dans les deux cas, le fait que $\langle x_1 \rangle$ converge vers zéro ne signifie pas forcément qu'il y a un maximum de la densité de probabilité le long de la coordonnée de réaction en $x_1 = 0$ comme on peut le voir sur la figure III.14 montrant la densité de probabilité $P(x_1)$ (définie dans l'équation (III.17)) en fonction du temps. On peut notamment voir que le paquet d'ondes initialement localisé dans le minimum de $V_L(x_1)$ (voir figure des paraboles diabatiques et adiabatiques III.8, atteint sans présenter des caractéristiques dynamiques remarquables, une densité localisée sur chacun des deux minima de la surface d'énergie potentielle adiabatique $V_-(x_1)$. Les deux états propres les plus bas en énergie sont dégénérés (voir la table III.8) et correspond à un maximum de probabilité de localisation sur le puits de droite pour l'état fondamental et celui de gauche pour le second. Pour analyser cette dynamique plus en détails, nous montrons sur la figure III.15 les populations P_j des états propres vibroniques de H_S pour DMP_1 . En commençant par une distribution qui n'est pas à l'équilibre, nous pouvons voir que durant une durée courte de 500 fs, les états les plus hauts en énergie ont convergés à leurs valeurs à l'équilibre et la dynamique cohérente aux longs temps est entièrement comprise dans le sous-espace formé par les deux états vibroniques les plus bas en énergie.

Pour résumer, la barrière de la surface d'énergie potentielle adiabatique le long de la coordonnée du chemin de réaction x_1 modifie de façon drastique la dynamique nucléaire et celle du transfert, ce qui mène à une forte localisation de la charge. Les dynamiques convergent alors vers des distributions finales à l'équilibre thermique de façon très lente et sans oscillation. Ce sont des caractéristiques d'un système de transfert de charge de classe II. Alors que les états de plus haute énergie relaxent rapidement, le comportement aux longs temps est entièrement dominé par les états en-dessous de la barrière menant à cette thermalisation de la charge de façon excessivement lente.

Effets de la température Les effets liés à la température sont très différents entre la classe III et la classe II. On peut en avoir une illustration à travers la population P_i dans les états vibroniques initiaux et à l'équilibre pour DMP_0 dans la table III.7 et DMP_1 dans la table III.8 et les deux à travers l'évolution de la population diabatique P_L montrée sur la figure III.16.

La température du bain a une influence très faible sur la dynamique de relaxation des systèmes de classe III. En effet, le paquet d'ondes nucléaire initial (état propre de $V_L(x_1)$) est

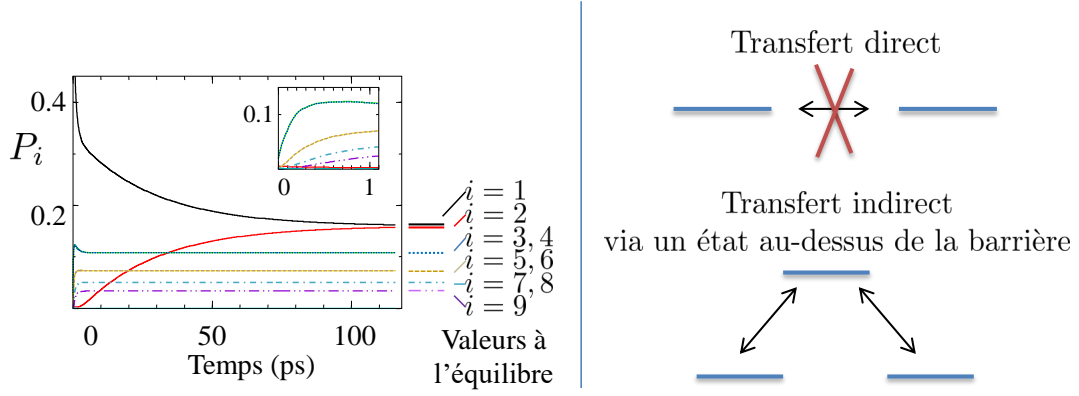


FIGURE III.15 – A gauche, populations vibroniques P_i (éq. (III.15)) de DMP_1 en fonction du temps ($T = 300\text{K}$). Les valeurs à l'équilibre de Boltzmann sont données sur le côté droit. Dans l'encart, la même figure entre 0 et 1 ps. A droite, schémas mécanistiques proposés pour le transfert à 300 K. Un transfert direct est peu possible car l'élément de couplage est très faible. En revanche, un transfert indirect à travers un état au-dessus de la barrière est possible.

TABLE III.7 – Energie E_{vib} et valeurs moyennes de la population P_{vib} des états vibroniques de DMP_0 pour les états initiaux $P_{vib,0}$ et les équilibres boltzmaniens $P_{vib,eq}$ à différentes températures.

i=	1	2	3	4
E_{vib} (cm^{-1})	-1034	-692.0	-301.2	112.3
$P_{vib,0}$	0.242	0.355	0.170	$3.07 \cdot 10^{-2}$
$P_{vib,eq}$ (300 K)	0.814	0.158	0.024	0.003
$P_{vib,eq}$ (50 K)	0.999	$5.29 \cdot 10^{-5}$	$6.91 \cdot 10^{-10}$	$4.70 \cdot 10^{-15}$

principalement une superposition des quatre premiers états propres vibroniques. Comme exposé sur la table III.7, les poids des états vibroniques excités (environ quarante) sont très petits. La relaxation requiert alors seulement quelques transitions et le processus de dissipation joue sur les mêmes échelles de temps quelle que soit la température.

Au contraire, comme on peut le voir sur la figure III.16, la relaxation pour les composés de classe II (DMP_1) dépend fortement de la température. Dans ce cas, le courbe d'énergie potentielle de l'état adiabatique fondamental (voir figure III.8) présente une forme de double puits et les états vibroniques sous la barrière sont bien connus pour former des doublets d'états sur lesquels le transfert peut avoir lieu par effet tunnel (voir la table III.8). Pour DMP_1 , à cause de la taille de la barrière, les fonctions propres vibroniques de l'état fondamental restent localisées seulement dans un seul des puits de potentiel avec une petite contribution sur l'autre côté alors que les états au-dessus de la barrière sont bien plus délocalisés sur les deux sites. Dans ces conditions, la fonction d'onde vibrationnelle initiale a des composantes seulement sur l'état vibronique localisé sur le côté gauche comme on peut l'apercevoir dans la table III.8. L'interaction avec le bain thermique mène à une redistribution de la population sur les états vibroniques. Par exemple, les transferts vers l'état 3 et l'état 4 depuis l'état 1 sont très efficaces car ces transitions possèdent des valeurs élevées dans la matrice de couplage et que l'élément $J(\Delta E_{ij})$ est non nul. Cela mène à une thermalisation rapide entre les deux états. Ce comportement est

TABLE III.8 – Energie E_{vib} et valeur moyenne de la population P_{vib} des états vibroniques de DMP_1 pour l'état initial $P_{vib,0}$ et pour l'équilibre de Boltzmann $P_{vib,eq}$ à différentes températures.

i=	1	2	3	4
E_{vib} (cm^{-1})	-97.25	-97.25	-15.9	-15.9
$P_{vib,0}$	0.935	$4.82 \cdot 10^{-3}$	$1.93 \cdot 10^{-2}$	$1.94 \cdot 10^{-2}$
$P_{vib,eq}$ (300 K)	0.159	0.159	0.108	0.108
$P_{vib,eq}$ (50 K)	0.452	0.452	0.043	0.043

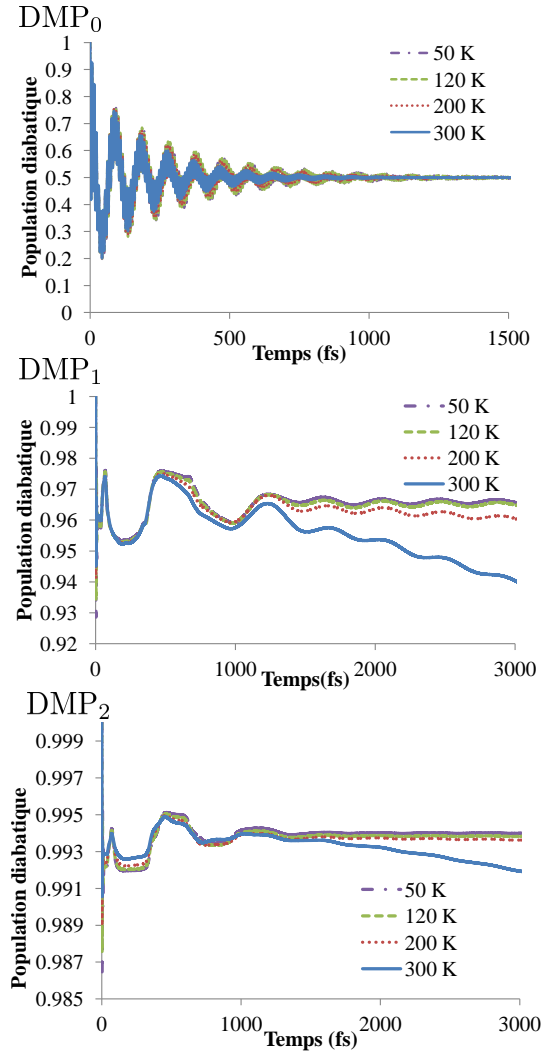


FIGURE III.16 – Populations diabatiques P_L (éq. (III.16)) obtenues pour les trois composés $DMP_{0,1,2}$ obtenues à différentes températures : 50, 120, 200, 300 K.

similaire pour les états d'énergie plus élevés comme on peut le voir sur la figure III.15. A 300 K, les derniers états vibroniques peuplés avec plus de 0.1 % de la population totale sont le vingt-huitième (920 cm^{-1}). Cet état vibronique est au-dessus de la barrière et est pratiquement délocalisé sur l'état électronique gauche et droit. Or, un transfert de population direct $1 \rightarrow 2$ est très défavorable car les états 1 et 2 sont quasiment dégénérés avec un élément de couplage presque nul. Le transfert (illustré sur la figure III.15) entre les deux états les plus bas en énergie se produisent donc via les états vibrationnels excités. Ces états de plus haute énergie au-dessus de la barrière ouvrent une voie indirecte pour un transfert de population qui correspond à un régime quasi-stationnaire entre le premier et le second états vibroniques même si ces deux derniers sont des états vibroniques localisés. Le transfert de charge devient alors fortement dépendant de la distribution de la population dans les états vibroniques P_i avec la température. Cette caractéristique est illustrée sur la figure III.17 qui correspond à la figure III.15 mais à une température de 50 K. A cette température, les états 3 et 4 sont seulement faiblement peuplés et le dernier niveau avec plus de 0.1% de la population totale est seulement le sixième (145 cm^{-1}) qui est en-dessous de la barrière. On comprend alors pourquoi la population reste piégée pour ce composé dans l'un des puits, ce qui est en accord avec l'évolution de la population électronique de la figure III.16. Un tel hamiltonien mériterait d'être résolu avec d'autres méthodes non-markoviennes ou exactement avec les matrices hiérarchiques. Malheureusement, ces calculs se sont révélés instables numériquement pour les premiers et inaccessibles pour les seconds.

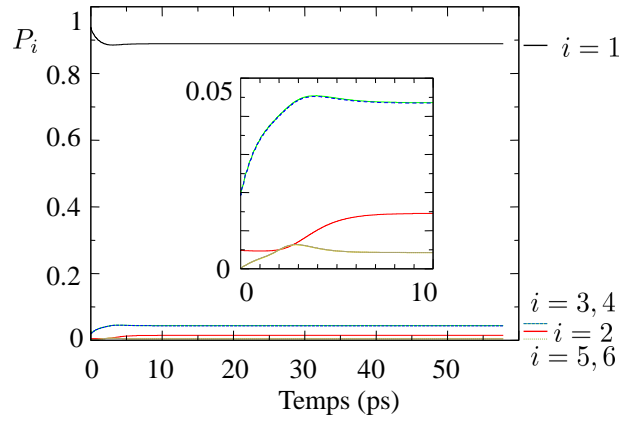


FIGURE III.17 – Populations vibroniques P_i (éq. (III.15)) de DMP_1 en fonction du temps à une température de $T = 50\text{K}$. Dans l’encart, la même figure entre 0 et 10 ps.

Conclusion

Les molécules de DMP_n constituent une classe de systèmes très intéressants car ils ouvrent la voie à une analyse systématique différente de celle proposée pour l’hétérojonction où la densité spectrale restait la même et les paramètres électroniques seuls variaient. Ici, les trois composés sont regardés à travers la variation conjointe de leurs paramètres (certes modèles) de leur environnement et des degrés de liberté électroniques impliqués. Dans un premier temps, nous avons proposé une paramétrisation de l’hamiltonien avec la nouvelle méthode de la DFT contrainte. Nous avons pu tirer l’ensemble des paramètres nécessaires à l’hamiltonien spin-boson excepté le couplage électronique qui a été ajusté sur les données expérimentales. Une analyse future demanderait notamment de reprendre à nouveau et complètement les calculs de chimie quantique à l’aide d’une fonctionnelle hybride. En considérant cet hamiltonien correctement paramétré, la résolution exacte du modèle spin-boson a été proposée avec plusieurs méthodes exactes : la méthode des matrices hiérarchiques et la méthode multi-couches multiconfigurationnelle de produits de Hartree dépendant du temps. Les deux algorithmes se sont révélés complémentaires et permettent de sonder cet hamiltonien à différentes plages de températures où ML-MCTDH est très adapté à 0 K et les matrices hiérarchiques aux plus hautes températures (150 - 300 K). Par la suite, comme il n’est pas possible de tirer d’une densité spectrale continue ohmique les paramètres pour les deux coordonnées collectives que nous avons définies, nous choisissons d’extraire la coordonnée sur les modes discrets et d’effectuer un élargissement sur les modes secondaires. Une telle démarche mène à un hamiltonien d’une autre nature dont la dynamique n’a été menée qu’avec une théorie de perturbation de second ordre avec approximation markovienne. Certes, cette approche paraît un peu légère eu égard à ce que nous avons pu montrer dans la partie de l’hétérojonction. Il faut cependant noter que les approximations markoviennes sont plus valides dans ce cas et que l’on s’intéresse à un transfert où la géométrie du bain est initialement celle où la charge est localisée. Ce travail ne constitue donc qu’une première approche de ces systèmes complexes où une coordonnée collective dont la dynamique interne est traitée exactement et couplée à un bain d’oscillateurs harmoniques. En perspective, nous pourrions donc envisager de commencer par un traitement du problème vibronique dans le formalisme des matrices hiérarchiques. Malheureusement, le nombre d’états nécessaires pour représenter cette coordonnée s’échelonne de 40 à 240 états ce qui est en espace de Liouville passe au carré. Cela rend les calculs excessivement gourmands en mémoire et nous n’avons pas été en mesure d’ainsi les traiter. En revanche, on peut continuer à travailler en fonction d’onde dans l’espace de Schrödinger pour éviter d’avoir à utiliser le formalisme de la matrice densité. Mais, pour traiter la température, il faut utiliser des méthodes stochastiques. Nous en proposons une dans l’annexe I utilisant la théorie de perturbation à l’ordre 2 exploitant la référence [17]. Afin de s’affranchir des problèmes associés à la théorie de perturbation, il serait envisageable de l’étendre à l’aide du développement d’une hiérarchie [22].

Partie IV

Etude du transfert de charge intermoléculaire dans une chaîne de tryptophanes d'un cryptochrome

L'Aufklärung, c'est la sortie de l'homme hors de l'état de minorité dont il est lui-même responsable. L'état de minorité est l'incapacité de se servir de son entendement sans la conduite d'un autre. On est soi-même responsable de cet état de minorité quand la cause tient non pas à une insuffisance de l'entendement mais à une insuffisance de la résolution et du courage de s'en servir sans la conduite d'un autre. Sapere aude! Aie le courage de te servir de ton propre entendement! Voilà la devise de l'Aufklärung.

E. KANT, BEANTWORTUNG DER FRAGE : WAS IST AUFKLÄRUNG?

RÉSUMÉ DE CETTE PARTIE :

Dans une chromoprotéine cryptochrome, nous allons étudier le transfert de la charge sur une chaîne de trois tryptophanes. Dans l'hypothèse de faibles déformations harmoniques, il est possible de relier les paramètres du bain à la fluctuation de l'écart énergétique entre les deux états diabatiques. En effectuant des dynamiques moléculaires de type QM/MM, il est ainsi possible d'accéder directement à la fonction de corrélation classique qui mène à la paramétrisation de deux hamiltoniens spin-boson représentant chacun des deux transferts. De ceux-ci, un hamiltonien à trois états est construit en supposant les bains non-corrélés.

La dynamique quantique est menée par la méthode des matrices hiérarchiques. Les résultats obtenus pour ce transfert de l'ordre de la ps sont discutés à l'aide d'un modèle cinétique qui permet de rationaliser des constantes de vitesse pour ce transfert.

Sommaire

Introduction	90
IV.1 Paramétrisation de l'hamiltonien	90
IV.1.1 Paramétrisation des hamiltoniens à deux états	92
IV.1.2 Cas à trois états	100
IV.2 Dynamique du transfert de charge - Résultats	103
IV.2.1 Validation du modèle par les hamiltoniens à deux états	103
IV.2.2 Résolution de l'hamiltonien à 3 états	105
Conclusion	107

Introduction

Les cryptochromes constituent une vaste famille de protéines aux fonctions et propriétés multiples. Certains sont considérés comme impliqués dans l'horloge biologique et la régulation des cycles circadiens (i.e. l'alternance jour-nuit) des plantes et des animaux, voire même constitueraient un capteur du champ magnétique terrestre pour l'orientation de certains animaux migrateurs [104, 105]. Pour expliquer ces propriétés singulières, l'analyse de leurs structures a mis en évidence le rôle d'un cofacteur (i.e. une molécule non protéique liée à une protéine et influençant ses propriétés biochimiques) FAD (Flavine Adénosine Diphosphate) lié à une chaîne de molécules de tryptophanes notées W.

Dans cette partie, nous nous intéresserons au cryptochrome extrait de l'Arabette des Dames (*Arabidopsis Thaliana*). Dans le cas de cette protéine, le groupement FAD est associé à une chaîne de trois unités tryptophanes notées du plus proche au plus éloigné W_{400} , W_{377} et W_{324} . La flavine FAD peut également absorber des photons dans le domaine de l'UV (Ultraviolet)-Visible. Le groupement résultant FAD^* peut en interaction avec son plus proche voisin évoluer vers la formation d'une paire de radicaux $[FAD^{\bullet-} + W_{400}^{\bullet+}]$. L'équipe de A. de la Lande du laboratoire de chimie physique (Université Paris-Sud) avait déjà mené une étude sur ce système [106] en s'intéressant à l'influence de différents paramètres sur cette première étape. A présent, nous proposons de décrire le processus de transfert de l'électron le long de la chaîne des tryptophanes : $W_{324} \rightarrow W_{377} \rightarrow W_{400}^{\bullet+}$. Le transfert de charge a lieu sur une échelle estimée aux picosecondes par une précédente étude théorique [105]. En effet, sur de telles échelles de temps, certains modes vibrationnels de la protéine n'ont pas le temps d'atteindre la relaxation thermique et donc avoir une influence sur le transfert. Il faut cependant noter que ces modes excessivement mous seront potentiellement mal décrits par la description harmonique qui a prévalu tout au long de cet exposé. Les phénomènes anharmoniques seront cependant toujours ici négligés.

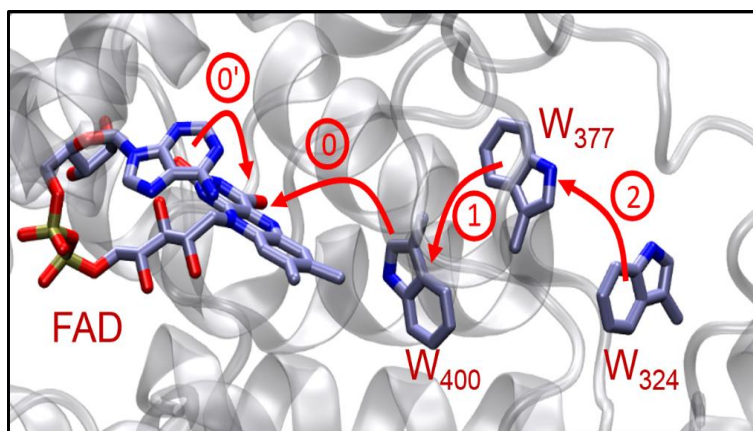


FIGURE IV.1 – Représentation schématique du cryptochrome d'*Arabidopsis Thaliana* modélisé par trois molécules de tryptophanes (notés W) et une molécule flavine (FAD) dans un environnement protéique et aqueux complexe. La molécule de flavine excitée FAD^* peut former avec le tryptophane W_{400} une paire de radicaux $[FAD^{\bullet-} + W_{400}^{\bullet+}]$. Dans ce travail, nous décrivons le transfert de l'électron le long de la chaîne des tryptophanes : $W_{324} \rightarrow W_{377} \rightarrow W_{400}^{\bullet+}$. Cette image a été réalisée avec VMD [107] par Dr A. de la Lande et incluse dans le présent manuscrit avec son aimable autorisation.

IV.1 Paramétrisation de l'hamiltonien

Le cryptochrome d'*Arabidopsis Thaliana* a été modélisé par un total de 110 000 atomes parmi lesquels on compte environ 34 000 molécules d'eau. Autant dire un ensemble considérable qui demande de revisiter la méthodologie que nous avons jusque là employée. Les méthodes discutées de théorie de la fonctionnelle de la densité n'ont pour l'heure pas accès à cette taille de systèmes. Cependant, les calculs de structure électronique peuvent être menés par une approche QM/MM (Quantum Mechanics / Molecular Mechanics) [108] où la partie réactive du système est traitée

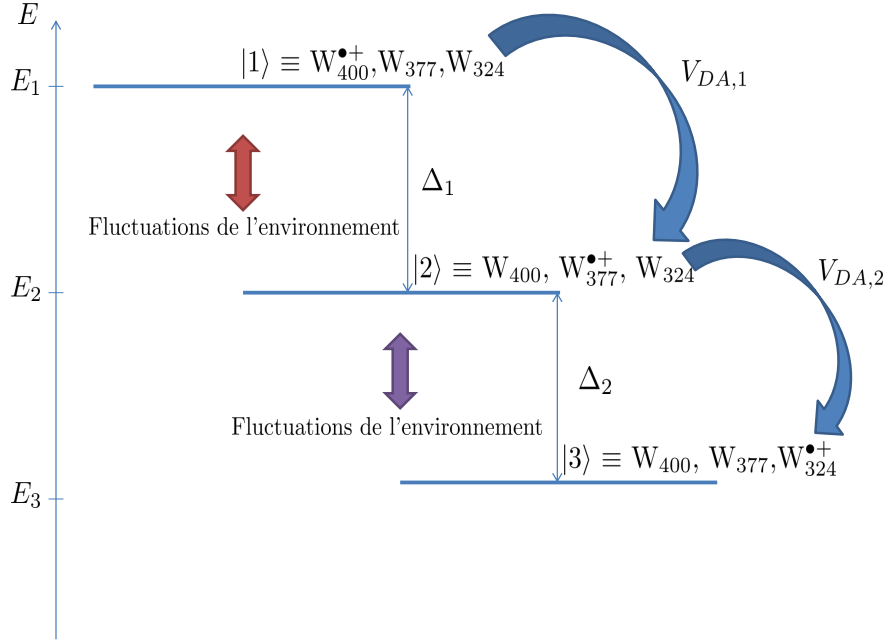


FIGURE IV.2 – Représentation schématique de l'hamiltonien-modèle du cryptochrome. Le système est constitué de trois états $|1\rangle$, $|2\rangle$ et $|3\rangle$ représentant la charge localisée respectivement sur les tryptophanes W_{400} , W_{377} et W_{324} . Les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ sont séparés par une différence en énergie de Δ_1 et couplés par une constante de couplage électronique $V_{DA,1}$. Les états $|2\rangle$ et $|3\rangle$ sont séparés par une différence en énergie de Δ_2 et couplés par une constante de couplage électronique $V_{DA,2}$. L'environnement est décrit à travers deux bains 1 et 2 qui décrivent respectivement la fluctuation des états électronique $|1\rangle$ et $|2\rangle$ d'une part et $|2\rangle$ et $|3\rangle$ d'autre part.

par la mécanique quantique et le reste par la mécanique classique (notamment un champ de force paramétrisé).

La chaîne des trois tryptophanes peut être modélisée par un ensemble de trois sites où chacun voit sa charge localisée sur l'une des entités tryptophanes. La notation $|1\rangle$, $|2\rangle$ et $|3\rangle$ est utilisée pour décrire la charge localisée respectivement sur les tryptophanes W_{400} , W_{377} et W_{324} .

Nous supposons ici que chaque site ne peut interagir qu'avec son plus proche voisin et que l'environnement est décrit par un ensemble d'oscillateurs harmoniques. Il est aussi nécessaire de définir des coordonnées pour décrire le bain. La nouvelle difficulté par rapport à ce qui a été fait dans les parties précédentes est qu'il n'y a plus deux mais trois états et a priori deux bains pour chacun des transferts. Le premier bain fait fluctuer la différence d'énergie entre les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$, le second entre les états $|2\rangle$ et $|3\rangle$. Ces bains ne seront pas identiques. En effet, comme la charge induit des déformations sur des cycles indoles qui ne sont géométriquement pas situés aux mêmes endroits, on considère que ce ne sont pas les mêmes modes qui sont activés lors du transfert de charge sur les deux premiers tryptophanes que sur les suivants. Certains modes par ailleurs peuvent ne pas être du tout activés au cours du transfert. Cependant, la taille de l'environnement est si conséquente que l'on peut choisir de conserver un seul jeu de modes normaux q_i mais déplacés différemment de $d_{i,1}$ pour le premier transfert $W_{377} \rightarrow W_{400}^{\bullet+}$ et $d_{i,2}$ pour le second transfert $W_{324} \rightarrow W_{377}^{\bullet+}$. Les modes associés aux déplacements $d_{i,1}$ et $d_{i,2}$ ne sont pas a priori identiques. Certains mouvements peuvent affecter de façon comparable les deux sites de transfert. On peut penser aux mouvements impliquant non pas les sites localement mais la protéine dans son ensemble. Dans ce travail, on suppose cette contribution négligeable, ce qui peut être formalisé par l'approximation des bains non-corrélés.

Il est possible de définir un hamiltonien à trois états représentatif de ce système moléculaire sous la forme :

$$H = \begin{pmatrix} -\Delta_1 & V_{DA,1} & 0 \\ V_{DA,1} & 0 & V_{DA,2} \\ 0 & V_{DA,2} & \Delta_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \sum_i (p_i^2 + \omega_i^2 (q_i + d_{i,1})^2) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \sum_i (p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \sum_i (p_i^2 + \omega_i^2 (q_i - d_{i,2})^2) \end{pmatrix} \quad (\text{IV.1})$$

avec Δ_1 et Δ_2 , $V_{DA,1}$ et $V_{DA,2}$ sont respectivement l'écart des niveaux électroniques et les constantes de couplage électroniques pour le transfert 1 et le transfert 2.

Les termes $d_{i,j}$ représentent les déplacements des modes induits sur les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ pour $j = 1$ et $|2\rangle$ et $|3\rangle$ pour $j = 2$. Ils feront l'objet d'une attention particulière dans la suite de cet exposé.

Comme on a supposé que les fluctuations étaient indépendantes dans cet hamiltonien, il est possible de s'intéresser dans un premier temps à chacun des deux transferts indépendamment et de paramétrer un hamiltonien pour chacun. En extrayant les paramètres obtenus pour chaque grâce à des calculs de structure électronique, il sera possible de construire l'hamiltonien H complet à trois états.

IV.1.1 Paramétrisation des hamiltoniens à deux états

Comme annoncé précédemment, les états de transfert de charge $W_{377} \rightarrow W_{400}^{\bullet+}$ et $W_{324} \rightarrow W_{377}^{\bullet+}$ sont traités deux à deux séparément. En gelant les contributions de l'autre transfert, il est en effet possible de réécrire en unités atomiques et coordonnées pondérées de masse pour chacun des deux transferts un hamiltonien général spin-boson que l'on notera respectivement H_1 et H_2 .

$$H_j = \begin{pmatrix} 0 & V_{DA,j} \\ V_{DA,j} & \Delta_j \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \sum_i (p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2) & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \sum_i (p_i^2 + \omega_i^2 (q_i - d_{i,j})^2) \end{pmatrix} \quad (\text{IV.2})$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & V_{DA,j} \\ V_{DA,j} & \Delta_j + \lambda_j \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \sum_i (p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \sum_i c_{i,j} q_i \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.3})$$

avec $j = 1, 2$ un entier égal à 1 ou 2 qui désigne respectivement le transfert de charge de $W_{377} \rightarrow W_{400}^{\bullet+}$ et de $W_{324} \rightarrow W_{377}^{\bullet+}$. Dans cette expression, Δ_j est l'écart énergétique, $V_{DA,j}$ les constantes de couplage électronique et $c_{i,j} = \omega_i^2 d_{i,j}$ les constantes de couplage vibronique du i ème mode entre la forme radicalaire chargée et la forme neutre. $\lambda_j = \frac{1}{2} \sum_i \omega_{i,j}^2 d_{i,j}^2$ est l'énergie de réorganisation.

Comme dans les parties précédentes, ce seront ces hamiltoniens (IV.2) qui seront paramétrisés. Mais une nouvelle difficulté vient s'ajouter à ce que l'on a pu voir précédemment. En effet, afin de définir le bain, nous nous étions intéressé aux géométries de la molécule avant et après le transfert. Dans l'approximation d'une faible déformation harmonique, il était possible de lier les paramètres du bain aux déplacements des modes normaux que l'on pouvait calculer à travers les géométries et la matrice hessienne. Dans le cas d'une protéine, le nombre d'atomes est excessivement important et rend le calcul particulièrement lourd. Pour tenter de dépasser ce problème, il est possible d'exploiter les propriétés de l'hamiltonien H_1 et H_2 (eq. IV.2). La différence des termes diagonaux de l'hamiltonien diabatique (c'est à dire l'écart énergétique des deux niveaux électroniques en présence du bain) peut s'écrire :

$$\Delta E_j = \Delta_j + \lambda_j - B_j \quad \text{avec} \quad B_j = \sum_i c_{i,j} q_{i,j} \quad (\text{IV.4})$$

Si l'on a accès à un moyen de connaître la façon avec laquelle varie la différence d'énergie entre les deux états diabatiques ainsi que les paramètres Δ_j et λ_j , il est alors possible de connaître les constantes de couplage vibronique et de construire le bain afférant. C'est le point de départ de

la méthodologie suivie au cours de cette partie. Nous nous intéresserons à la variation de l'écart énergétique ΔE_j au cours du temps à l'aide de plusieurs simulations de dynamique moléculaire. Grâce à ces dernières, on sonde une partie de l'espace des configurations de la protéine qui nous permet de construire le bain à travers l'hypothèse ergodique. Le problème est que le bain est représenté par des oscillateurs classiques alors que nous voulons tirer des paramètres pour des oscillateurs quantiques.

Relation avec la fonction de corrélation classique

Dans l'approche quantique, en nous appuyant sur l'équation (I.66), les paramètres vibroniques $c_{i,j}$ peuvent être reliés à une fonction de corrélation $C_j(t-t')$ définie telle que :

$$C_j(t-t') = \text{Tr}_B[B_j(t)B_j(t')\rho_B^{eq}] \quad (\text{IV.5})$$

avec $B_j(t) = e^{iH_{B,j}t}B_je^{-iH_{B,j}t}$, $H_{B,j} = \frac{1}{2} \sum_i (p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2)$ et $B_j = \sum_i c_{i,j}q_{i,j}$.

La fonction de corrélation du bain de l'équation étant (IV.5) une fonction complexe hermitienne ($C_j(t'-t) = C_j^*(t-t')$), elle peut être développée sous une forme permettant de faire apparaître une partie réelle symétrique $C_S(t-t')$ et une partie imaginaire pure antisymétrique $C_A(t-t')$:

$$C_j(t-t') = \frac{1}{2} \underbrace{(\text{Tr}_B[B_j(t)B_j(t')\rho_B^{eq}] + \text{Tr}_B[B_j(t')B_j(t)\rho_B^{eq}])}_{C_S(t-t')} \quad (\text{IV.6})$$

$$+ \frac{1}{2} \underbrace{(\text{Tr}_B[B_j(t)B_j(t')\rho_B^{eq}] - \text{Tr}_B[B_j(t')B_j(t)\rho_B^{eq}])}_{C_A(t-t')} \quad (\text{IV.7})$$

On note que $C_A(t-t')$ n'a pas d'équivalent classique si les opérateurs du bain sont considérées comme des fonctions classiques $B_j^{(cl)}$ qui commutent et pour lesquels, on trouve que $C_A(t-t') = 0$. En revanche, on peut bien identifier un équivalent classique à $C_S(t-t') = \text{Re}[C_j(t-t')]$, nommée $G_j(t-t')$, et définie telle que :

$$C_S(t-t') \equiv G_j(t-t') = \iint d\mathbf{p}_0 d\mathbf{q}_0 B_{j,\mathbf{p}_0,\mathbf{q}_0}^{(cl)}(t) B_{j,\mathbf{p}_0,\mathbf{q}_0}^{(cl)}(t') W_{B,j}(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0) \quad (\text{IV.8})$$

où $W_{B,j}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ est une fonction de distribution normalisée représentant le bain à l'équilibre ρ_B^{eq} exprimée par un ensemble de trajectoires dans l'espace des phases des oscillateurs. La trace sur ρ_B^{eq} dans l'expression quantique se traduit par une moyenne sur les conditions initiales $(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0)$ des oscillateurs harmoniques.

Le bain est pris classique, constitué d'oscillateurs harmoniques non couplés mais dont on doit définir la distribution sur les conditions initiales de sa résolution. Dans le cas harmonique, on considère que les oscillateurs de l'équation (IV.8) suivent un cas classique d'une distribution boltzmanienne :

$$W_{B,j}(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0) = \frac{e^{-\beta H_{B,j}(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0)}}{\iint d\mathbf{p}_0 d\mathbf{q}_0 e^{-\beta H_{B,j}(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0)}} \quad (\text{IV.9})$$

De façon pratique, l'espace des phases est exploré à travers des trajectoires que l'on suppose ergodiques. Au prix de ces approximations, le terme de couplage au bain B_j est donc assimilé à son équivalent classique $B_j^{(cl)}$. L'expression (IV.4) peut se réécrire :

$$\Delta E_j(t) = \Delta_j + \lambda_j - B_{j,\mathbf{p}_0,\mathbf{q}_0}^{(cl)}(t) \quad \text{avec} \quad B_{j,\mathbf{p}_0,\mathbf{q}_0}^{(cl)}(t) = \sum_i c_{i,j} q_{i,j}^{(cl)}(t) \quad (\text{IV.10})$$

où $\Delta E_j(t)$ est la fluctuation de la différence énergétique entre les deux états obtenue au cours du temps par la dynamique moléculaire pour le j ème transfert et où $q_{i,j}^{(cl)}(t)$ sont à présent les coordonnées classiques dépendantes du temps modifiées au cours de la dynamique.

On verra plus loin que c'est cette différence entre états diabatiques qui est accessible par une approche QM/MM utilisant le cDFT et la dynamique moléculaire. A l'aide de l'équation (IV.10) et en supposant que la valeur moyenne des fluctuations du bain classique $B_j^{(cl)}$ est nulle, on peut déduire que :

$$\overline{\Delta E_j} = \langle \Delta E_j(t) \rangle_t = \Delta_j + \lambda_j \quad \text{et} \quad \langle (\Delta E_j(t) - \overline{\Delta E_j}) (\Delta E_j(t') - \overline{\Delta E_j}) \rangle_t = G_j(t - t') \quad (\text{IV.11})$$

Il est donc possible à partir des calculs QM/MM qui donnent la variation de l'écart énergétique entre les deux états diabatiques en fonction du temps de construire la partie réelle de la fonction de corrélation.

Il reste à présent à construire la partie imaginaire de $C_j(t)$. S'appuyant sur l'équation (IV.5) dans le modèle harmonique linéaire, on relève une relation entre $C_S(t)$ et $C_A(t)$. Le théorème de fluctuation dissipation quantique tel que démontré dans la partie théorique et méthodologique donne une relation entre la fonction de corrélation $C_j(t)$ et $J_j(\omega)$ la densité spectrale représentant les oscillateurs du bain ($J_j(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_i \frac{c_{i,j}^2}{\omega_i}$). L'équation (IV.5) devient alors (voir l'équation (I.74) et l'annexe F) :

$$C_j(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} d\omega J_j(\omega) \left(\cos[\omega t] \coth \left[\frac{\beta\omega}{2} \right] - i \sin[\omega t] \right) \quad (\text{IV.12})$$

Cette expression montre le lien entre C_S et C_A . Dans l'approximation des hautes températures, la relation entre C_S et C_A peut être davantage explicitée :

$$\frac{\beta\omega}{2} \rightarrow 0 \quad , \quad \coth \left[\frac{\beta\omega}{2} \right] = \frac{2}{\beta\omega} + o_2(\beta\omega) \quad (\text{IV.13})$$

et on en déduit que :

$$C_j(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} d\omega J_j(\omega) \left(\frac{2}{\beta\omega} \cos[\omega t] - i \sin[\omega t] \right) \Rightarrow \text{Re}[C_j(t)] = \frac{2}{\beta} \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} d\omega J_j(\omega) \frac{\cos[\omega t]}{\omega} \quad (\text{IV.14})$$

On a donc accès dans ces quelques lignes au théorème de fluctuation-dissipation classique :

$$\frac{d}{dt} \text{Re}[C_j(t)] = -\frac{2}{\beta} \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} d\omega J_j(\omega) \sin[\omega t] = \frac{2}{\beta} \text{Im}[C_j(t)] \quad (\text{IV.15})$$

Or, comme $C_S(t)$ et $C_A(t)$ sont des fonctions respectivement partie réelle et imaginaire de $C_j(t)$, on remarque qu'il est possible d'écrire :

$$C_A(t) = \frac{\beta}{2} \frac{d}{dt} C_S(t) \quad (\text{IV.16})$$

En utilisant les équations (IV.8) et (IV.9), la densité spectrale peut être alors exprimée sous la forme :

$$J_j(\omega) = \beta\omega \text{Re} \left[\int_0^{+\infty} dt e^{-i\omega t} G_j(t) \right] \quad (\text{IV.17})$$

Le développement de cette expression est donné en annexe H. Il existe d'autres schémas de paramétrisation [109, 110], notamment le cas standard, qui diffèrent par le traitement de la distribution des conditions initiales $W_{B,j}(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0)$ (éq. (IV.9)). Dans l'hypothèse de haute température que nous avons faite plus haut, le cas harmonique et le cas standard donne les mêmes résultats¹.

A partir des fluctuations de la différence d'énergie entre les états diabatiques $\Delta E_j(t)$ au cours du temps et quelques approximations, il est possible de modéliser intégralement $C_j(t)$ et par là même la densité spectrale $J_j(\omega)$. La paramétrisation par des exponentielles permet d'exploiter la méthodologie des matrices hiérarchiques (HEOM) pour propager les équations de dynamique. Il ne reste plus qu'à extraire les paramètres à partir des dynamiques QM/MM.

1. Dans le cas standard, on considère que les oscillateurs suivent un cas semi-classique d'une distribution de

Structure électronique et dynamiques moléculaires

Les calculs de structure électronique QM/MM et les dynamiques moléculaires n'ont pas été effectués par mes soins mais par T. Firmino, F. Cailliez et A. de la Lande du Laboratoire de Chimie-Physique d'Orsay. Une description succincte en sera seulement ici faite.

Afin de travailler directement avec des états diabatiques et de façon comparable à ce qui a été présenté avec les composés organiques à valence mixte de la partie précédente, les simulations QM/MM sont menées pour la partie mécanique quantique avec la méthode de la DFT contrainte (cDFT) et la partie mécanique classique avec un champ de force. Pour effectuer les calculs de cDFT [8], l'implémentation locale du logiciel deMon2k [9, 78] a été utilisée avec la fonctionnelle PBE [84], une base atomique DZVP (Double Zêta avec des fonctions de polarisation de valence) [80] et une base auxiliaire GEN-A2 [81]. Une différence de charge calculée par le schéma de Hirshfeld [90] de ± 1 est imposée entre les cycles indoles des tryptophanes considérés. Les critères de convergence pour l'énergie des cycles SCF, les coefficients de la densité de charge et les contraintes sur la charge sont respectivement de 10^{-7} Ha, 10^{-5} Ha and 10^{-5} e⁻. Pour les calculs de mécanique moléculaire, le champ de force utilisé est CHARMM27 [113]. L'énergie potentielle E_i de chaque état $|i\rangle$ est donnée par :

$$E_i = E_{MM,i}^{P+W_2} - E_{MM,i}^{W_2} - E_{MM,i}^{P/W_2} + E_{cDFT,i}^{W_2} \quad (\text{IV.18})$$

où $E_{MM,i}^{P+W_2}$ est l'énergie de l'ensemble des atomes considérés P et de la paire de tryptophane étudiée au niveau mécanique moléculaire, $E_{MM,i}^{W_2}$ l'énergie de la paire de tryptophane au niveau mécanique moléculaire, $E_{MM,i}^{P/W_2}$ est le potentiel d'interaction de Coulomb de la paire de tryptophane avec les atomes de l'environnement au niveau mécanique moléculaire et $E_{cDFT,i}^{W_2}$ est l'énergie de la paire de tryptophane calculée au niveau cDFT en présence des charges partielles obtenues par le champ de force. Les termes retranchés permettent d'éviter les doubles comptages entre ce qui est calculé en mécanique moléculaire et en cDFT.

Afin d'avoir accès à tous les paramètres, deux types de calculs à la géométrie initiale (avant le transfert) et à la géométrie finale (après le transfert) sont effectués pour chacun des deux transferts. En s'appuyant sur la figure IV.3, la variation de l'écart énergétique entre les deux états diabatiques pour chacun des deux transferts j est notée $\Delta E_{\alpha,j}$ dans la géométrie initiale et $\Delta E_{\beta,j}$ dans la géométrie finale :

$$\Delta E_{\alpha,1} = E_2(Q=0) - E_1(Q=0) \quad \Delta E_{\beta,1} = E_2(Q=d_{eq,1}) - E_1(Q=d_{eq,1}) \quad (\text{IV.19})$$

$$\Delta E_{\alpha,2} = E_3(Q=0) - E_2(Q=0) \quad \Delta E_{\beta,2} = E_3(Q=d_{eq,2}) - E_2(Q=d_{eq,2}) \quad (\text{IV.20})$$

Passés ces prolégomènes, il est nécessaire d'effectuer les dynamiques moléculaires. Cinq géométries de l'ensemble protéique sont extraites de la précédente étude du laboratoire [106] pour fournir les conditions initiales du premier transfert après optimisation au niveau cDFT/MM. Pour le second transfert, après quelques picosecondes, des géométries avec une valeur d'écart énergétique du bain proche de 0 sont sélectionnées et les dynamiques moléculaires traitées avec ces états initiaux. Les dynamiques moléculaires sont menées avec un pas de 1 fs et afin de conserver une température de 300 K, un thermostat de Nosé-Hoover [114, 115] associé à un paramètre de 0.3 ps^{-1} .

En considérant que le bain fluctue avec une valeur moyenne nulle, on peut considérer que l'écart énergétique entre les deux états électroniques en l'absence de bain est :

$$\Delta_j = \frac{1}{2} (\langle \Delta E_{\alpha,j}(t) \rangle_t - \langle \Delta E_{\beta,j}(t) \rangle_t) \quad \text{et} \quad \lambda_j = \frac{1}{2} (\langle \Delta E_{\alpha,j}(t) \rangle_t + \langle \Delta E_{\beta,j}(t) \rangle_t) \quad (\text{IV.21})$$

Wigner et la densité spectrale s'écrit :

$$J_{j,stand}(\omega) = 2 \text{Re} \left[\int_0^{+\infty} dt e^{-i\omega t} G_j(t) \right] \tanh\left(\frac{\beta\omega}{2}\right)$$

Dans l'hypothèse de haute température que nous avons faite plus haut, on retrouve bien l'expression (IV.17) du cas harmonique : $\tanh\left(\frac{\beta\omega}{2}\right) \approx \frac{\beta\omega}{2}$. Ce cas est discuté dans la référence [109] en s'aidant des articles [111, 112].

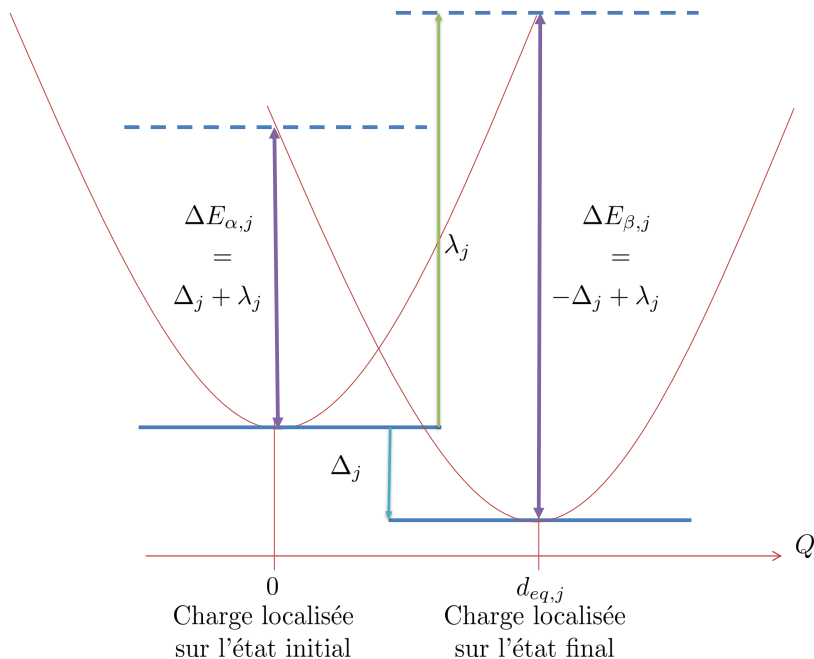


FIGURE IV.3 – Représentation schématique des modes normaux de la protéine pour un hamiltonien à 2 états. Q_j désigne une coordonnée collective représentant tous les modes normaux $q_{i,j}$ pour le j ème transfert. $d_{eq,j}$ est un déplacement collectif représentatif des $d_{i,j}$. Δ_j et λ_j sont respectivement l'écart entre les niveaux électroniques et l'énergie de réorganisation pour le j ème transfert. $\Delta E_{\alpha,j}$ et $\Delta E_{\beta,j}$ représentent la différence d'énergie entre les deux états diabatiques respectivement à la géométrie initiale (avant transfert) et à la géométrie finale (après transfert).

où $\langle f(t) \rangle_t = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N f(t_k)$ est la moyenne sur l'ensemble des points de la trajectoire, t_k désigne un temps donné et N le nombre total de points de la trajectoire.

Le couplage électronique $V_{DA}(t)$ est calculé de la même façon que pour les composés organiques à valence mixte [91] avec la fonctionnelle PBE. Cependant, le couplage électronique est connu pour être surestimé à cause de l'erreur d'auto-interaction [116], ce que nous avons déjà remarqué dans la partie précédente. Le couplage est corrigé a posteriori en calculant un facteur linéaire d'échelle à partir d'un échantillon de géométries calculées au niveau GGA (Gradient Generalized Approximation) (PBE) et au niveau hybride en ajoutant 50% d'échange de Fock (PBE0 [88] avec l'implémentation des fonctionnelles hybrides dans deMon2k [89]). En effet, des simulations effectuées totalement au niveau PBE0 seraient bien trop coûteuses sur l'échelle de toutes les dynamiques. Le couplage électronique utilisé dans les hamiltoniens (IV.2) est pris comme la moyenne quadratique des couplages ainsi corrigés au cours du temps :

$$V_{DA} = \sqrt{\langle V_{DA}(t)^2 \rangle_t} \quad (\text{IV.22})$$

Prendre un couplage constant est déjà une approximation importante mais est inhérente au modèle choisi. Prendre la moyenne quadratique permet d'éviter de moyennner des couplages pouvant devenir négatifs au cours de la dynamique et abaisser la valeur globale du couplage électronique.

Paramétrisation du bain

L'écart énergétique des deux états diabatiques $\Delta E_{\alpha,j}$ (eq. (IV.19)) est calculée en présence du bain au cours du temps (le temps est discrétisé avec un pas de temps $\Delta t = 1$ fs.). En utilisant les relations données par ses valeurs moyennes (eq. (IV.21)), la fonction de corrélation $G_j(t)$ (eq. (IV.8)) de la variation temporelle de l'écart énergétique (eq. (IV.10)) est donnée par :

$$G_j(t) = \left\langle \left(\Delta E_{\alpha,j}(t) - \overline{\Delta E_{\alpha,j}(t)} \right) \left(\Delta E_{\alpha,j}(0) - \overline{\Delta E_{\alpha,j}(0)} \right) \right\rangle_t \quad (\text{IV.23})$$

Pour cette section, nous avons suivi la méthodologie de la référence [117]. L'équivalent numérique de l'expression de la fonction de corrélation classique (IV.23) pour le j ème transfert pour N_{traj} trajectoires est :

$$G_j(k) = \frac{1}{N-k} \sum_{l=k+1}^N (\Delta E_{\alpha,j,i}(l) - \overline{\Delta E_{\alpha,j,i}}) (\Delta E_{\alpha,j,i}(l-k) - \overline{\Delta E_{\alpha,j,i}}) \quad (\text{IV.24})$$

La fonction de corrélation $G_j(t)$ est directement liée à la fonction de corrélation du terme de couplage système-bain et peut être reliée à son équivalent quantique par la relation (IV.16).

Densité spectrale Comme on l'a vu dans les deux parties précédentes, la construction d'une densité spectrale $J(\omega)$ est d'une grande utilité à la fois pour analyser les modes en jeu au cours du transfert de charge mais aussi comme support pour effectuer les dynamiques dissipatives. De façon pratique, il n'est conservé que 8 ps de chaque fonction de corrélation $G_{j,i}(t)$ (c'est à dire $N = 8000$) et cette dernière est convoluée par une gaussienne de largeur $\tau_1 = 1460$ fs et $\tau_2 = 1230$ fs telle que $G_{C,j,i}(t) = G_{j,i}(t)e^{-\left(\frac{t}{\tau_j}\right)^2}$. Cette largeur a été déterminée sur la moyenne des fonctions de corrélation des cinq structures pour le premier transfert ($G_1(t)$) et de trois trajectoires (2,4,5) pour le second transfert ($G_2(t)$). La constante τ_j représente un temps typique de la fonction de corrélation obtenu par un ajustement numérique d'une fonction exponentielle sur $G_j(t)$. Cette opération de multiplication de $G_j(t)$ par une fonction de fenêtrage revient à un lissage de la densité spectrale par convolution. Il est à noter que la gaussienne n'est pas normalisée, ce qui diminuerait l'intensité de façon générale : on suppose que les valeurs initiales de la fonction de corrélation sont correctement paramétrées par le calcul cDFT. La fonction de corrélation obtenue est ensuite interpolée avec 2^{21} points par un algorithme de spline cubique [70]. Comme précédemment, il est ici nécessaire de construire la partie imaginaire de la fonction de corrélation $G_j(t)$ avant d'avoir à la densité spectrale. Dans la démarche qui a été suivie pour obtenir la densité spectrale, il suffit d'effectuer une transformée de Fourier puis d'appliquer l'expression (IV.17).

Afin de pouvoir exploiter le potentiel de la méthodologie des matrices auxiliaires (voir équation (I.87)), la fonction de corrélation doit être écrite sous la forme d'un total de $n_{corr,j}$ termes :

$$C_j(t) = \sum_{k=1}^{n_{corr,j}} \alpha_{k,j} e^{i\gamma_{k,j}t} \quad (\text{IV.25})$$

Dans le but d'accéder à cette paramétrisation, la densité spectrale peut être approximée sous la forme d'une décomposition en $n_{lorenz,j}$ termes :

$$J_j(\omega) = \sum_{l=1}^{n_{lorenz,j}} \frac{p_{l,j}\omega}{\left[(\omega + \Omega_{l,j})^2 + \Gamma_{l,j}^2\right] \left[(\omega - \Omega_{l,j})^2 + \Gamma_{l,j}^2\right]} \quad (\text{IV.26})$$

Dans l'approximation du théorème de fluctuation-dissipation classique (eq. IV.16), les paramètres $\alpha_{k,l}$ et $\gamma_{k,l}$ utilisés dans la fonction de corrélation peuvent être écrits :

$$\alpha_{l,j} = \begin{cases} \frac{p_{l,j}}{8\Omega_{l,j}\Gamma_{l,j}} \left(\frac{2}{\beta(\Omega_{l,j} + i\Gamma_{l,j})} - 1 \right) & \text{pour } l \text{ pair} \\ \frac{p_{l,j}}{8\Omega_{l,j}\Gamma_{l,j}} \left(\frac{2}{\beta(\Omega_{l,j} - i\Gamma_{l,j})} + 1 \right) & \text{pour } l \text{ impair} \end{cases} \quad (\text{IV.27})$$

$$\gamma_{l,j} = \begin{cases} \Omega_{l,j} + i\Gamma_{l,j} & \text{pour } l \text{ pair} \\ -\Omega_{l,j} + i\Gamma_{l,j} & \text{pour } l \text{ impair} \end{cases} \quad (\text{IV.28})$$

Cette expression n'est valable que dans le domaine de validité de l'approximation de comportement classique, c'est à dire haute température et basses fréquences.

TABLE IV.1 – Ecarts énergétiques Δ_j , énergies de réorganisation λ_j et couplages électroniques $V_{DA,j}$ calculés par cDFT/MM selon respectivement les formules (IV.21) et (IV.22) pour les cinq trajectoires, moyenne et écart-type.

Trajectoires	1	2	3	4	5	Moy.	Ec.-type
Δ_1 (eV)	-0.48	-0.44	-0.59	-0.66	-0.39	-0.51	0.11
λ_1 (eV)	1.14	1.17	1.14	1.17	1.21	1.17	0.03
$V_{DA,1}$ (meV)	9.72	27.87	19.63	8.85	24.46	19.66	8.57
Δ_2 (eV)	-0.29	-0.51	-0.11	-0.82	-0.47	-0.44	0.27
λ_2 (eV)	1.89	1.80	1.74	1.49	1.50	1.68	0.18
$V_{DA,2}$ (meV)	28.23	22.81	28.31	44.83	48.88	36.10	11.49

Résultats et discussion

Nous discuterons les résultats obtenus pour les différentes trajectoires à travers la méthodologie exposée ci-dessus. Les résultats sont présentés dans la table IV.1 et la figure IV.4.

Paramètres électroniques Dans un premier temps, nous allons discuter les paramètres électroniques obtenues par cDFT/MM, notamment l'écart énergétique Δ_j et l'énergie de réorganisation λ_j obtenu selon l'expression (IV.21) et le couplage électronique $V_{DA,j}$ selon l'équation (IV.22) de la table IV.1.

Le premier point qui peut être soulevé est la grande variabilité des paramètres obtenus pour les paramètres Δ_j et $V_{DA,j}$. L'écart-type trouvé sur cet échantillon de trajectoires est de l'ordre grandeur des valeurs calculées. Ceci s'explique par la taille importante de l'espace des configurations qui peut être sondé au cours de chaque trajectoire et pose le problème de l'accroissement de l'échantillonnage statistique sur les trajectoires. Cinq trajectoires même longues (≈ 25 ps) paraissent en effet peu pour sonder toutes les géométries d'intérêt à 300 K pour le système électronique. Ces calculs restent excessivement coûteux en ressources et en temps. En revanche, la paramétrisation du bain est moins sujette aux problèmes de convergence. L'énergie de réorganisation λ_j possède un faible écart-type qui laisse à supposer que l'on peut correctement sonder les modes vibrationnels responsables de la dynamique du transfert. Les temps typiques de vibration pouvant aller de la femtoseconde à la centaine de femtosecondes, il est probable que la méthodologie ici développée permette dans l'échelle de temps choisie de décrire correctement un bain.

Concernant les résultats en eux-mêmes, on peut constater que le couplage électronique $V_{DA,j}$ croît approximativement d'un facteur 2 entre le premier et le second transfert. En revanche, l'écart entre les niveaux électroniques décroît et l'énergie de réorganisation augmente. Les variations sont pour chacun relativement faibles. On peut également noter que l'énergie de réorganisation est ici massive : 1 à 2 eV, soit environ 8000 à 16 000 cm^{-1} et elle va de plus du double à quatre fois l'écart énergétique entre les niveaux électroniques. Le bain est donc fortement couplé et nécessitera des techniques de propagation adaptées. Le couplage électronique $V_{DA,j}$ est faible, de l'ordre de la dizaine de meV. Les états diabatiques et adiabatiques sont donc relativement proches. Pour la suite de cet exposé, nous utiliserons la valeur moyenne comme la donnée représentative des couplages électroniques $V_{DA,j}$ et des écarts des niveaux électroniques Δ_j .

Fonction de corrélation / Densité spectrale Nous nous intéresserons ici à la description des résultats obtenus pour les fonctions de corrélation selon l'équation (IV.23) et les densités spectrales selon l'équation (IV.17) dans les différents cas étudiés. Les résultats sont présentés sur la figure IV.4. Dans le cas des deux transferts, les fonctions de corrélations décroissent généralement rapidement dans les 500 premières femtosecondes avant de subir la lente relaxation sur plusieurs picosecondes. Pour les trajectoires 1 et 3 du second transfert, les fonctions de corrélation obtenues ne sont pas convergées : elles présentent un comportement asymptotique non nul au-delà de 4 ps. La durée de la trajectoire s'y afférant a été insuffisante pour décrire des mouvements amorcés et très mous qui empêchent de sonder correctement l'espace des phases.

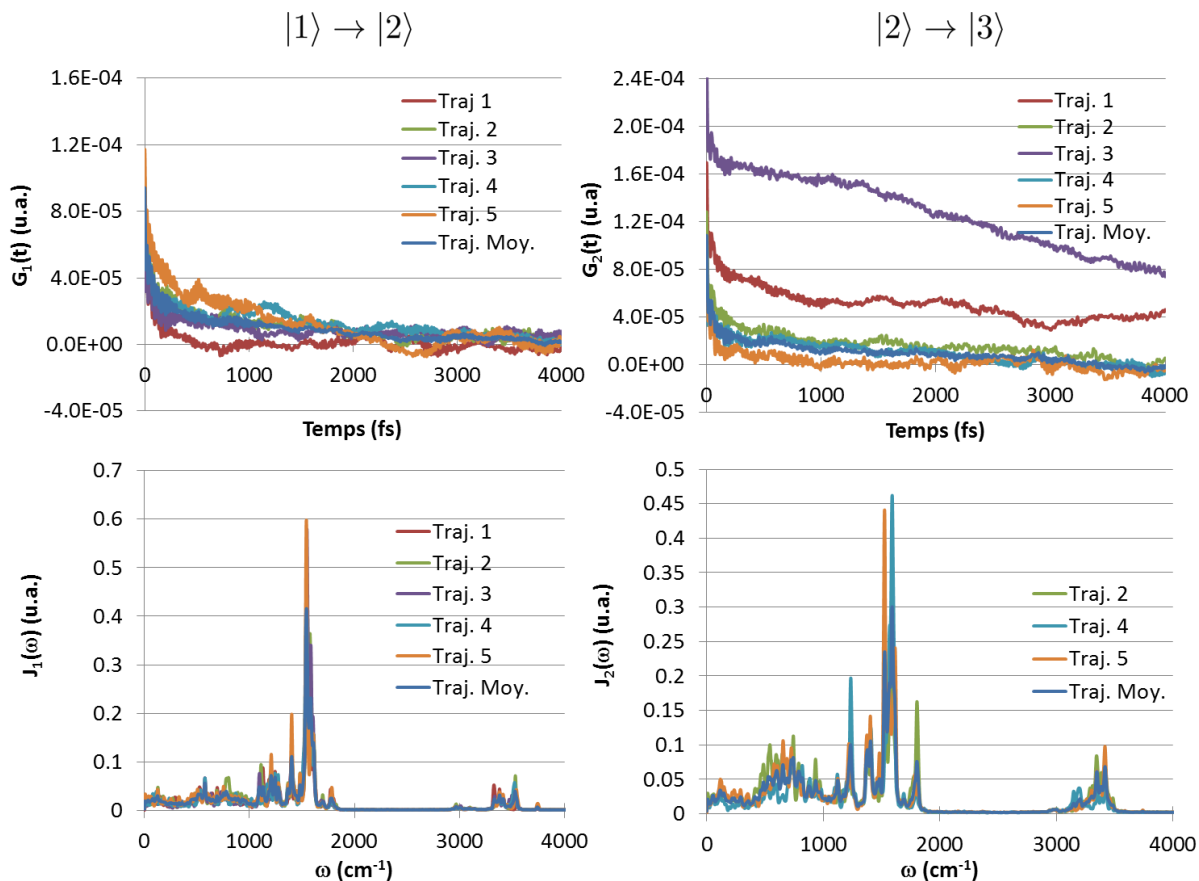


FIGURE IV.4 – Fonctions de corrélation réelles (eq. IV.23) et densités spectrales harmoniques (eq. IV.17) associées. En haut à gauche : fonctions de corrélation $G_{1,i}(t)$ de chacune des i trajectoires pour le transfert $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$. En haut à droite : fonctions de corrélation $G_{2,i}(t)$ de chacune des i trajectoires pour le transfert $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$. En bas à gauche : $J_{1,i}$ densité spectrale harmonique pour chacune des i trajectoires. En bas à droite : $J_{2,i}$ densité spectrale harmonique pour chacune des i trajectoires (*Remarque* : les densités spectrales issues des trajectoires 1 et 3 ne sont volontairement pas montrées car leurs fonctions de corrélation associées ne sont pas convergées.)

Elles ne seront pas prises en compte pour la suite des calculs.

Dans le cas de chaque transfert, les densités spectrales obtenues sont similaires pour les différentes trajectoires. On peut repérer différentes structures importantes : l'une inférieure à 1000 cm^{-1} , une autre entre 1000 et 2000 cm^{-1} et une dernière entre 3000 et 4000 cm^{-1} . L'attribution de ces bandes à des mouvements atomiques ne peut être analysée aussi aisément qu'auparavant car nous n'avons pas accès à la matrice hessienne et aux modes normaux. Néanmoins, on peut interpréter l'apparition de ces bandes sur la base des fréquences typiques associées au mouvement nucléaire. En-dessous de 1000 cm^{-1} , ce sont des mouvements mous liés à la protéine et aux molécules d'eau qui composent l'environnement. Entre 1000 et 2000 cm^{-1} , on attend des mouvements d'élongation des liaisons carbone-carbone des molécules de tryptophane contraintes. Entre 3000 et 4000 cm^{-1} , les vibrations d'élongation carbone-hydrogène des tryptophanes sont attendues ainsi que les vibrations d'élongation oxygène-hydrogène de l'eau.

Les densités spectrales des deux transferts sont similaires même si la diminution des modes entre 1000 et 2000 cm^{-1} est notable entre le premier et le second transfert. On peut supposer que les paires de tryptophanes ne sont pas disposées de la même manière, ce qui influence les modes d'élongation du squelette carboné.

Dans la suite de l'exposé, on garde uniquement la moyenne obtenue pour les fonctions de corrélation et les densités spectrales de chacun des deux transferts.

Les densités spectrales sont par la suite ajustées numériquement par des lorentziennes ohmiques de la forme (IV.26). Les résultats sont données sur la figure IV.6 et la table IV.2.

TABLE IV.2 – Paramètres de l’ajustement numérique (éq. (IV.26)) pour les densités spectrales $J_1(\omega)$ et $J_2(\omega)$ utilisées (voir fig. IV.6).

$p_{l,1}$	$1.377.10^{-11}$	$6.117.10^{-10}$	$1.233.10^{-10}$	$1.490.10^{-10}$	$4.414.10^{-10}$
$\Omega_{l,1}$	$4.041.10^{-4}$	$2.897.10^{-3}$	$5.598.10^{-3}$	$7.068.10^{-3}$	$1.561.10^{-2}$
$\Gamma_{l,1}$	$5.776.10^{-4}$	$1.368.10^{-3}$	$3.441.10^{-4}$	$1.277.10^{-4}$	$6.207.10^{-4}$
$p_{l,2}$	$1.458.10^{-11}$	$8.177.10^{-10}$	$8.175.10^{-10}$	$1.234.10^{-10}$	$3.932.10^{-10}$
$\Omega_{l,2}$	$3.195.10^{-4}$	$3.106.10^{-3}$	$6.465.10^{-3}$	$7.225.10^{-3}$	$1.537.10^{-2}$
$\Gamma_{l,2}$	$5.399.10^{-4}$	$1.079.10^{-3}$	$8.436.10^{-4}$	$1.355.10^{-4}$	$3.779.10^{-4}$

IV.1.2 Cas à trois états

Nous avons vu comment paramétrer les hamiltoniens à deux états (IV.2) qui sortent naturellement des simulations cDFT/MM. Cependant, afin de décrire la dynamique sur l’ensemble de la chaîne des tryptophanes, il est nécessaire de construire l’hamiltonien à trois états. Ce seront les paramètres obtenus dans le modèle spin-boson qui seront réinjectés dans un hamiltonien à trois états tel que celui présenté sur l’équation (IV.1). Une représentation schématique de cet hamiltonien est donnée sur la figure IV.5.

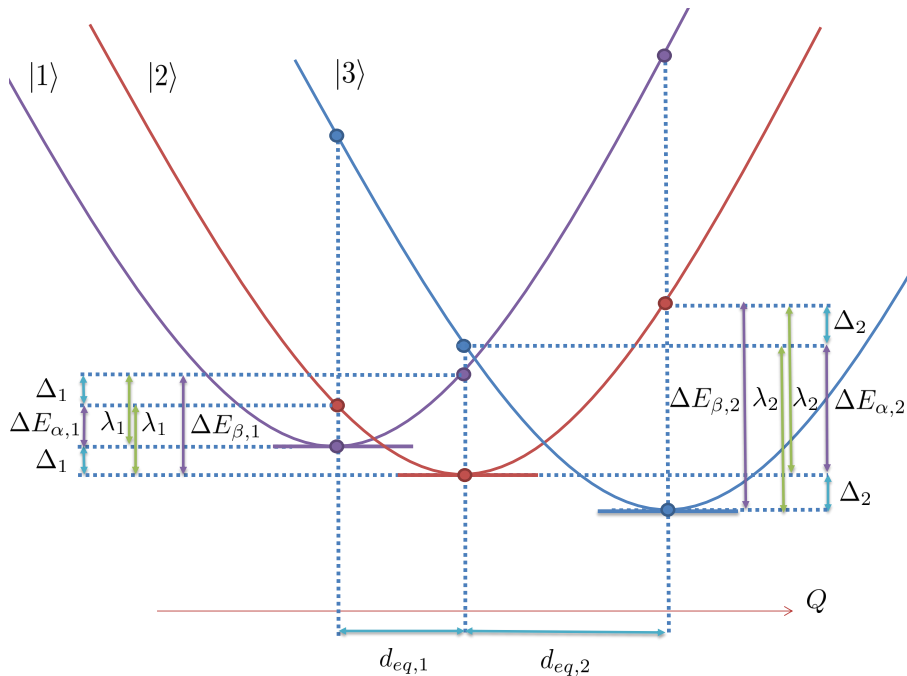


FIGURE IV.5 – Représentation schématique des modes normaux de la protéine pour les coordonnées q_i des modes impliqués dans les deux transferts $W_{377} \rightarrow W_{400}^+$ et $W_{324} \rightarrow W_{377}^+$. Chacun de ces deux transferts peut être représenté le long d’une coordonnée collective Q . Les écarts électroniques (Δ_1 et Δ_2) et les énergies de réorganisation (λ_1 et λ_2) sont représentées ainsi que les grandeurs mesurées $\Delta E_{\alpha,1}$, $\Delta E_{\alpha,2}$, $\Delta E_{\beta,1}$, $\Delta E_{\beta,2}$.

Hypothèse des bains non-corrélés

On suppose ici que les bains sont non-corrélés. Formellement, cette approximation s’exprime sous la forme

$$Tr_B [B_1(t) B_2(t') \rho_B^{eq}] = 0 \quad (\text{IV.29})$$

Comme les couplages vibroniques $c_{l,1}$ et $c_{l,2}$ agissent chacun sur le l ème mode normal, il est possible d’effectuer un traitement quantique similaire à celui développé dans l’annexe F pour

obtenir :

$$\begin{aligned} & Tr_B [B_1(t) B_2(t') \rho_B^{eq}] \\ &= \sum_l \frac{c_{l,1}c_{l,2}}{2\omega_l} e^{-i\omega_l(t-t')} \frac{1}{1 - e^{-\beta\omega_l}} + \sum_l \frac{c_{l,1}c_{l,2}}{2\omega_l} e^{i\omega_l(t-t')} \frac{1}{e^{\beta\omega_l} - 1} \end{aligned} \quad (\text{IV.30})$$

$$\approx \sum_l \frac{c_{l,1}c_{l,2}}{2\beta\omega_l^2} \left(e^{-i\omega_l(t-t')} + e^{i\omega_l(t-t')} \right) + \sum_l \frac{c_{l,1}c_{l,2}}{4\omega_l} \left(e^{-i\omega_l(t-t')} - e^{i\omega_l(t-t')} \right) \quad (\text{IV.31})$$

Pour que la condition (IV.29) soit satisfaite pour tout temps t , elle doit être satisfaite au temps $t = 0$ d'où :

$$\sum_l \frac{c_{l,1}c_{l,2}}{\omega_l^2} = \sum_l \omega_l^2 d_{l,1}d_{l,2} \approx 0 \quad (\text{IV.32})$$

Le sens physique d'une telle approximation est que lorsqu'un mode est fortement déplacé par le premier jeu de modes, il ne l'est pratiquement pas par le second. Les déformations lors du premier transfert sont donc supposées ne pas influencer le second. Sur la base des calculs QM/MM réalisés jusqu'à présent (dynamique du transfert de charge avec contrainte appliquée uniquement sur deux cycles indoles), l'approximation des bains non-corrélés ne peut pas être analysée sans procéder à des approximations supplémentaires. Pour cela, il faudrait procéder lors de la propagation des trajectoires classiques au calcul de structures électroniques pour simultanément les états $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ et $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$ (c'est à dire mesurer les quantités $\Delta E_{\beta,1}$ et $\Delta E_{\alpha,2}$ de la figure (IV.2)). Ce point sera détaillé dans les perspectives de la conclusion.

Changement de référence des oscillateurs

De nombreux problèmes doivent être soulevés dans le cadre du système à trois états. La façon avec laquelle l'on définit la distribution initiale du bain sur laquelle sera menée la dynamique en est un premier. En effet, il serait nécessaire d'introduire une matrice densité initiale extraite d'un calcul prenant en compte la séparation de charge entre la flavine et le premier tryptophane de la chaîne. Cette distribution ne nous étant pas accessible par le calcul, nous choisissons ici de procéder en supposant que la chaîne des tryptophanes est dans son état neutre et que la géométrie de cet état neutre est correctement représentée par la géométrie moyenne des positions d'équilibre de chacun des deux états diabatiques calculés par DFT contrainte. Comme nous avons pu le voir au cours des chapitres précédents, on peut changer la référence des oscillateurs du bain. Le changement de coordonnée est alors le suivant :

$$q_i = \tilde{q}_i - \frac{d_{i,1}}{2} + \frac{d_{i,2}}{2} \quad (\text{IV.33})$$

Il est alors possible de réécrire l'énergie potentielle des oscillateurs du bain dans l'équation (IV.1) sous la forme :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_i \left(\omega_i^2 \left(\tilde{q}_i \pm \frac{d_{i,1}}{2} \pm \frac{d_{i,2}}{2} \right)^2 \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_i \omega_i^2 \tilde{q}_i^2 \pm \sum_i \frac{c_{i,1}}{2} \tilde{q}_i \pm \sum_i \frac{c_{i,2}}{2} \tilde{q}_i + \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{4} \pm \frac{1}{2} \sum_i \omega_i^2 d_{i,1}d_{i,2} \end{aligned} \quad (\text{IV.34})$$

Lors de ce changement de coordonnée, on voit apparaître le terme $\sum_i \omega_i^2 d_{i,1}d_{i,2}$ qui représente la corrélation des bains. Dans l'hypothèse de non-corrélation des bains telle que stipulée dans relation (IV.32), ce terme est négligé. On peut alors changer l'origine des énergies en plaçant la référence de l'énergie potentielle à $\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{4}$ (voir notamment la figure IV.2) à l'hamiltonien à trois états suivant :

$$H = \begin{pmatrix} -\Delta_1 & V_{DA,1} & 0 \\ V_{DA,1} & 0 & V_{DA,2} \\ 0 & V_{DA,2} & \Delta_2 \end{pmatrix} + S_1 B_1 + S_2 B_2 + H_B \quad (\text{IV.35})$$

Δ_1 et Δ_2 , $V_{DA,1}$ et $V_{DA,2}$ sont respectivement l'écart des niveaux électroniques et les constantes de couplage électroniques pour le transfert 1 et le transfert 2.

Les termes $B_j = \sum_i c_{i,j} \tilde{q}_i$ représentent les fluctuations induites par le j ème bain sur les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ pour $j = 1$ et $|2\rangle$ et $|3\rangle$ pour $j = 2$. Les constantes de couplage vibronique associées aux modes q_i sont $c_{i,1}$ et $c_{i,2}$.

S_1 et S_2 sont les matrices de couplage du système à l'environnement définies telles que :

$$S_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad S_2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.36})$$

H_B est la matrice représentant le bain :

$$H_B = \frac{1}{2} \sum_i (p_i^2 + \omega_i^2 \tilde{q}_i^2) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.37})$$

C'est cet hamiltonien que nous chercherons à résoudre dans la partie qui suit. Pour ce faire, nous utiliserons la méthode des matrices hiérarchiques dont la robustesse a fait ses preuves dans les parties précédentes. Cependant, de nouvelles difficultés viennent à nouveau s'ajouter dans la propagation de l'équation de Liouville-Von Neumann, elles font l'objet du développement des parties suivantes.

Résolution

La résolution de l'équation de Liouville-Von Neumann pour la propagation dynamique de cet hamiltonien est réalisée par la méthode des matrices hiérarchiques (HEOM) (éq. (I.149)). La résolution est alors exacte dans le cadre des différentes approximations (bain harmonique et couplage linéaire) que nous avons couramment utilisées pour les différents hamiltoniens présentés dans cette thèse. L'hamiltonien à trois états n'échappe pas à cette règle. Cependant, une approximation que nous avons déjà évoquée au cours du chapitre précédent doit être utilisée pour pouvoir correctement discuter cet hamiltonien. En effet, si l'on ne dispose que des deux seules fonctions de corrélation que nous avons précédemment déterminées, il est nécessaire de supposer que les deux bains ne sont pas corrélés. Le traitement des bains corrélés dont l'influence ne peut pas par des considérations a priori être trouvée négligeable doit passer par la détermination des fonctions de corrélation du croisement des deux termes de couplage système-bain. Même s'il faut garder à l'esprit son existence, nous la négligerons pour la suite de ce travail. En appliquant l'approximation de l'équation (IV.29), il est possible de réécrire les équations des matrices hiérarchiques sous la forme :

$$\rho_{S,I}(t) = e^{\int_0^t d\tau \int_0^\tau dt' Tr_B [L(\tau) L(t') \rho_B^{eq}]} \rho_{S,I}(0) \quad (\text{IV.38})$$

avec

$$Tr_B [L(\tau) L(t') \rho_B^{eq} \bullet] = Tr_B [[(S_1(\tau) B_1(\tau) + S_2(\tau) B_2(\tau)), [(S_1(t') B_1(t') + S_2(t') B_2(t')), \rho_B^{eq} \bullet]]] \quad (\text{IV.39})$$

$$\approx -[S_1(\tau), \{S_1(t') \rho_B^{eq} C_1(\tau - t') \bullet\} - \{h.c.\}] - [S_2(\tau), \{S_2(t') \rho_B^{eq} C_2(\tau - t') \bullet\} - \{h.c.\}] \quad (\text{IV.40})$$

Dans le cadre de l'approximation des bains non-corrélés, la deuxième expression vient avec un signe "=". Il apparaît alors qu'il sera possible de développer l'équation sous la forme de deux

hiérarchies d'équations indépendantes, auxiliaires de calcul et l'équation maîtresse sur laquelle s'appliqueront l'une et l'autre des hiérarchies. Le système d'équations différentielles peut alors s'écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_{\dot{S},I}(t) = - \left[S_1(t), \sum_{j=1}^{n_{cor,1}} \rho_{\mathbf{1}_j^+,1}(t) \right] - \left[S_2(t), \sum_{j=1}^{n_{cor,2}} \rho_{\mathbf{1}_j^+,2}(t) \right] \\ \rho_{\dot{\mathbf{n}},1}(t) = - \left[S_1(t), \sum_{j=1}^{n_{cor,1}} \rho_{\mathbf{n}_j^+,1}(t) \right] + \sum_{j=1}^{n_{cor,1}} n_j \left(\alpha_{j,1} S_1(t) \rho_{\mathbf{n}_j^-,1}(t) - \tilde{\alpha}_{j,1} S_1(t) \rho_{\mathbf{n}_j^-,1}(t) \right) \\ \quad + i \sum_{j=1}^{n_{cor,1}} n_j \gamma_{j,1} \rho_{\mathbf{n},1}(t) \\ \rho_{\dot{\mathbf{n}},2}(t) = - \left[S_2(t), \sum_{j=1}^{n_{cor,2}} \rho_{\mathbf{n}_j^+,2}(t) \right] + \sum_{j=1}^{n_{cor,2}} n_j \left(\alpha_{j,2} S_2(t) \rho_{\mathbf{n}_j^-,2}(t) - \tilde{\alpha}_{j,2} S_2(t) \rho_{\mathbf{n}_j^-,2}(t) \right) \\ \quad + i \sum_{j=1}^{n_{cor,2}} n_j \gamma_{j,2} \rho_{\mathbf{n},2}(t) \end{array} \right. \quad (\text{IV.41})$$

La résolution dans le cas des bains non-corrélés ne présente a priori ni modification conceptuelle ni changement important du programme. Ce seront ces résultats que nous allons de discuter dans le chapitre suivant.

IV.2 Dynamique du transfert de charge - Résultats

La résolution des équations de ce nouveau système moléculaire présente un degré de difficulté largement supérieur à ceux qui ont pu être évoqués précédemment. Nous ne sommes pas en mesure de résoudre complètement le problème tel que nous l'avons formulé. Plusieurs raisons peuvent être évoquées pour expliquer nos difficultés. D'une part, le système est fortement couplé à son environnement (l'énergie de réorganisation dépasse l'électron-volt, de l'ordre de grandeur d'une transition électronique). Dans le formalisme des matrices hiérarchiques, cela nécessite de monter à des ordres élevés. La structure de notre code nécessite de stocker cette hiérarchie. Or, cette dernière croît rapidement et rend le calcul numériquement impossible. Il nous faut donc faire de nouvelles approximations pour réduire le nombre de termes dans la fonction de corrélation. D'autre part, l'approximation de fluctuation-dissipation classique n'est plus valable concernant des modes de plus haute fréquence. Ceci se traduit par des instabilités numériques qui nécessitent de rajouter des fréquences de Matsubara dans la décomposition de la fonction de corrélation rendant la résolution encore plus difficile. Dans la prochaine partie, nous chercherons à voir comment dépasser cet ouroboros.

IV.2.1 Validation du modèle par les hamiltoniens à deux états

Dans un premier temps, nous pouvons revenir aux résultats donnés par les hamiltoniens à deux états et essayer de trouver une façon de simplifier le problème en général. Il est toujours possible de calculer les paramètres τ_{SB} et ξ_{SB} qui sont respectivement la période de Rabi et le paramètre validant la théorie de perturbation dans le cas markovien sans partie principale. Ces données se trouvent dans la table IV.3. Pour les deux transferts, la période de Rabi est de l'ordre de 10 fs ce qui est très inférieur au temps typique de la fonction de corrélation de l'ordre de la ps. Il est donc attendu que la dynamique soit fortement non-markovienne et que le paramètre $\xi_{SB} \ll 1$ semblant indiquer la validité d'une théorie de perturbation n'ait alors que très peu de sens. En effet, les phénomènes non-markoviens dépassant un simple ordre 2 ne seront alors pas pris en compte ouvrant de nouvelles voies qui ne seront pas forcément perturbatives.

Une dynamique non-markovienne justifie pleinement l'utilisation des matrices hiérarchiques qui ont montré leurs capacités à résoudre ce problème. Afin d'atteindre la convergence des résultats obtenus pour les hamiltoniens à deux états, il a été nécessaire de monter (en l'absence de fréquences de Matsubara) à des ordres 40 pour le transfert $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ et 80 pour le transfert

TABLE IV.3 – Périodes caractéristiques du système électronique τ_{SB} , pulsations de Rabi et paramètres de perturbation ξ_{SB} pour chacun des transferts $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ et $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$.

	$ 1\rangle \rightarrow 2\rangle$	$ 2\rangle \rightarrow 3\rangle$
τ_{SB} (fs)	8.03	9.24
Ω_{Rabi} cm^{-1}	4140	3600
ξ_{SB}	$2.56 \cdot 10^{-3}$	$6.15 \cdot 10^{-3}$

$|2\rangle \rightarrow |3\rangle$. Les valeurs élevées de ces ordres se manifestent dans le nombre de matrices dans la hiérarchie.

En effet, le nombre de matrices hiérarchiques n_{hiera} nécessaires pour traiter un cas avec une seule hiérarchie est donné par :

$$n_{hiera} = \frac{(n_{corr} + n_{heom})!}{n_{corr}! n_{heom}!} \quad (\text{IV.42})$$

où n_{corr} est le nombre de termes dans la décomposition de la fonction de corrélation et n_{heom} est le nombre de niveaux dans la hiérarchie des matrices hiérarchiques. L'ordre du calcul est donné par $2n_{heom}$. Le nombre de matrices hiérarchiques pour quelques exemples judicieusement choisis sont donnés dans la table IV.4. On peut remarquer que le problème complet optimiste (nécessitant les cinq lorentziennes mais sans les fréquences de Matsubara) nécessiterait une quantité de l'ordre de 10^{10} matrices. Ce qui est pour l'instant inaccessible pour notre code : nous sommes capables de traiter un ordre de grandeur de 10^6 matrices.

Nous sommes cependant capable de traiter sans problème tous les cas faisant appel à deux lorentziennes et les cas faisant appel à trois lorentziennes à l'ordre 40. Comme nous savons traiter plus particulièrement les modes de basse fréquence dans l'approximation de fluctuation-dissipation classique, nous nous appliquerons à regarder en tout premier lieu leur influence. Ce sont ces résultats que nous exposons sur la figure IV.6. Pour le transfert $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$, les calculs ne demandent pas d'attention particulière : ils sont convergés dans le cadre de leur modèle. On se rend compte qu'une lorentzienne n'est pas suffisante mais que les résultats présentés pour deux lorentziennes et trois lorentziennes sont relativement similaires. L'ordre de grandeur de la décroissance semble comparable.

Pour le transfert $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$, les résultats à une et deux lorentziennes sont convergés mais ceux avec trois lorentziennes ne le sont pas (uniquement à l'ordre 40) et le nombre de matrices qui serait nécessaire ($\sim 10^8$) va (largement) au-delà des capacités du code. Cette absence de convergence se manifeste par des explosions numériques.

On peut cependant se rendre compte que sur les débuts de la dynamique (autour de 100 fs) les résultats présentent des résultats comparables à ce que l'on peut voir sur dans le transfert

TABLE IV.4 – Nombre de matrices hiérarchiques calculées pour différents cas à différents ordres. $n_{lorentz}$ est le nombre de lorentziennes (eq. (IV.26)). n_{matsu} est le nombre de fréquences de Matsubara utilisé pour représenter la fonction de Bose (voir développement de l'éq.(I.87)). n_{corr} est le nombre de termes utilisés dans la décomposition de la fonction de corrélation (eq. (IV.25)). $2n_{heom}$ est l'ordre des matrices hiérarchiques défini par l'équation (I.150). n_{hiera} est le nombre de matrices à intégrer. Un calcul d'environ 1000000 de matrices est le maximum qui a pu être atteint.

$n_{lorentz}$	n_{matsu}	n_{corr}	n_{heom}	n_{hiera}
2	0	4	20	10626
2	0	4	40	135751
3	0	6	20	230230
3	0	6	40	9366819
3	1	7	20	888030
3	1	7	40	62891499
5	0	10	20	30045015
5	0	10	40	$1.0272 \cdot 10^{10}$

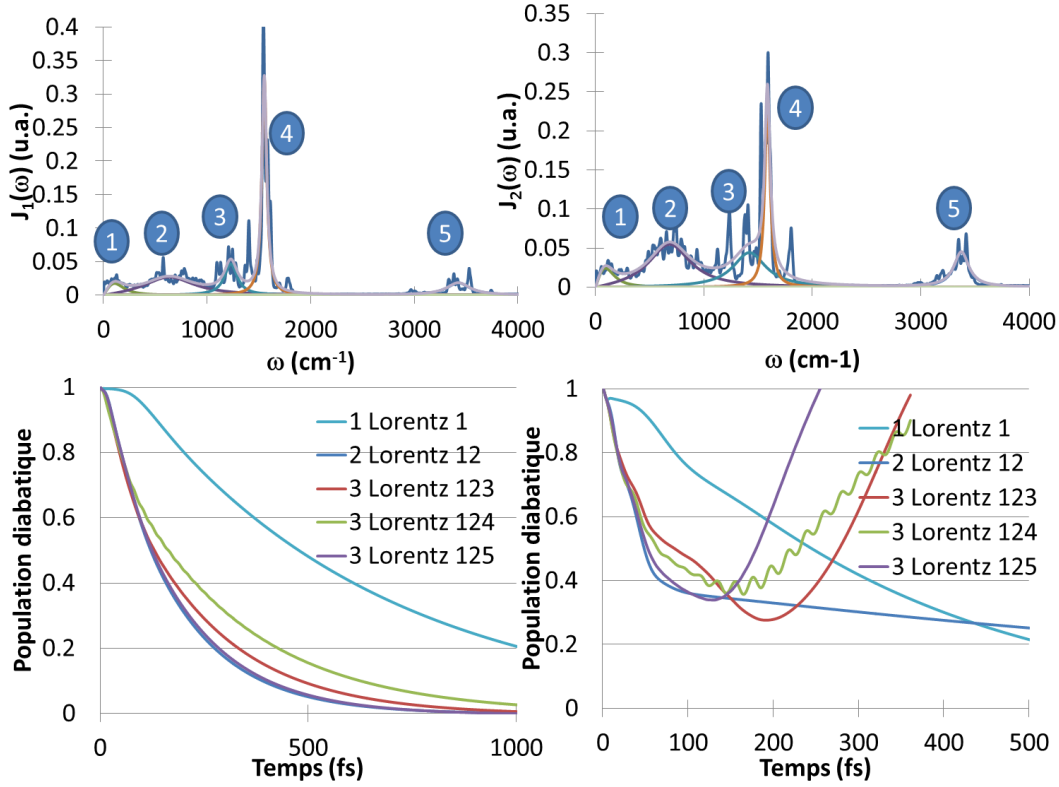


FIGURE IV.6 – Résultats de dynamique quantique dissipative obtenus sur les hamiltoniens à deux états (eq. (IV.2)) obtenus en prenant une à trois lorentziennes et l’ajustement numérique de la densité spectrale par cinq lorentziennes numérotées de type ohmique. A gauche, résultats obtenus pour le transfert $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$, en haut la densité spectrale $J_1(\omega)$ avec l’ajustement numérique de cinq lorentziennes ; en bas, population diabatique obtenue pour cinq cas avec les matrices hiérarchiques à l’ordre 40. A droite, résultats obtenus pour le transfert $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$, en haut la densité spectrale $J_2(\omega)$ avec l’ajustement numérique de cinq lorentziennes ; en bas, population diabatique obtenue avec les matrices hiérarchiques à l’ordre 80 pour les cas à 1 et 2 lorentziennes et à l’ordre 40 pour les cas à 3 lorentziennes. Le code couleur pour les populations diabatiques est le suivant : en bleu clair, avec la seule lorentzienne 1, en bleu foncé avec les deux lorentziennes 1 et 2, en rouge avec trois lorentziennes 1,2 et 3, en vert avec trois lorentziennes 1,2 et 4, en violet avec trois lorentziennes 1,2 et 5. Tous les cas à 3 lorentziennes sont réalisés avec une fréquence de Matsubara.

$|1\rangle \rightarrow |2\rangle$: les dynamiques avec les seules deux lorentziennes les plus basses en fréquence donnent des résultats proches des calculs avec trois.

Dans la suite, nous ne considérerons que les deux lorentziennes 1 et 2, celles de plus basses fréquences. Il est possible de supposer que les modes de plus hautes fréquences se manifestent principalement au début de la dynamique et que les basses fréquences contrôlent les longs temps qui sont davantage déterminants dans ce problème. Il est également possible que l’influence d’une quatrième ou d’une cinquième lorentzienne modifie par les interactions mutuelles la dynamique sans que nous puissions nous en rendre compte avec les résultats actuels. Néanmoins, cet aspect ne peut être que définitivement résolu qu’avec des calculs qui sont hors de portée numériquement. Nous ne pouvons pas espérer résoudre le problème complètement mais plutôt tirer ici au moins un ordre de grandeur de la durée des dynamiques. Le problème du coût computationnel est bien connu : l’implémentation utilisée ici reste naïve et pourrait être considérablement améliorée. Plusieurs ont déjà été proposées : avec des algorithmes de filtrage [55], avec des implémentations adaptées aux architectures massivement parallèles [56] ou au calcul promoteur sur GPU [57].

IV.2.2 Résolution de l’hamiltonien à 3 états

En supposant le modèle avec deux lorentziennes de basses fréquences valide, il est possible de résoudre le système d’équations (IV.41). Les résultats de cette dynamique sont donnés sur la

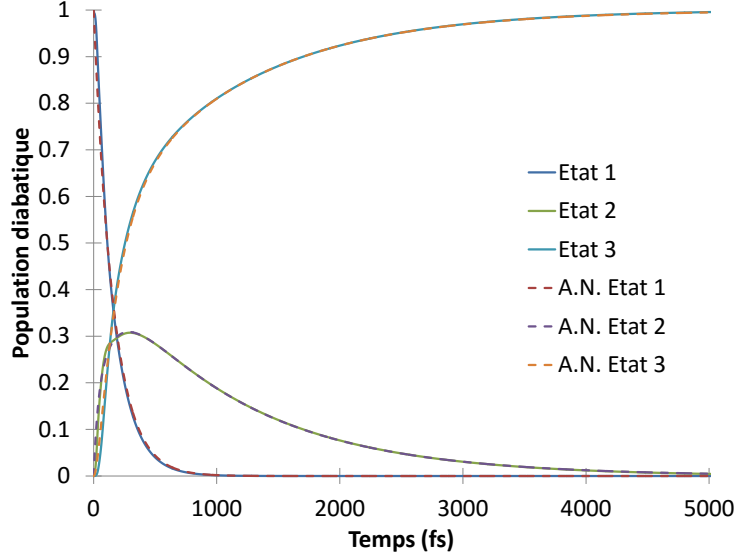


FIGURE IV.7 – En lignes pleines, évolution des populations diabatiques P_1 , P_2 , P_3 (selon l'équation (IV.43) obtenues à l'aide des lorentziennes 1 et 2 de $J_1(\omega)$ et $J_2(\omega)$ (fig. IV.6) pour chacun des 3 états. En pointillés, résultats de l'ajustement numérique obtenus pour le modèle (IV.46) avec les paramètres de la table IV.5.

figure (IV.7) et la figure (IV.8).

Observables

Nous allons au cours de cette partie discuter de plusieurs grandeurs que nous avons déjà vues dans les parties précédentes mais qui sont ici adaptées à l'hamiltonien à trois états. Tout d'abord, la matrice densité $\rho_S(t)$ est contrairement aux parties précédentes une matrice 3 par 3 représentant les trois états diabatiques du système. Les populations diabatiques pour chacun des trois états diabatiques sont données par la diagonale de la matrice densité :

$$P_1 = \rho_{S,11} \quad P_2 = \rho_{S,22} \quad P_3 = \rho_{S,33} \quad (\text{IV.43})$$

La matrice densité étant hermitienne, les cohérences diabatiques peuvent se déterminer comme :

$$C_{12} = \rho_{S,12} \quad C_{23} = \rho_{S,23} \quad (\text{IV.44})$$

Enfin, nous discuterons une troisième grandeur prise indépendante de la base, la pureté de la matrice densité définie comme la trace de la matrice densité au carré : $Tr[\rho_S^2(t)]$.

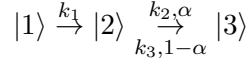
Résultats et discussion

Tout d'abord, nous pouvons nous intéresser aux populations diabatiques P_1 , P_2 , P_3 données sur la figure (IV.7). Il est possible de constater que l'état $|1\rangle$ se dépeuple comme dans le cas à deux états en environ 1 ps. L'état $|2\rangle$ se peuple pour atteindre un maximum à 300 fs avant de se dépeupler jusqu'à 4 ps et un transfert complet dans l'état $|3\rangle$. Nous avons donc un transfert successif et complet de l'état $|1\rangle$ à l'état $|3\rangle$ en passant par l'état $|2\rangle$.

Afin d'analyser plus en détail ce transfert à trois états, nous allons utiliser un modèle cinétique qui rationalise les dynamiques que nous avons menées. Sur la figure IV.6 des résultats de dynamique quantique obtenus avec seulement deux états, on peut remarquer que si le transfert $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ présente une décroissance exponentielle, le cas $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$ a un comportement biexponentiel (qu'un simple ajustement numérique comme celui que nous allons faire par la suite permet de confirmer). Nous considérerons donc un modèle de transfert de charge à travers un seul processus d'ordre 1 pour $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ et un double processus d'ordre 1 pour chaque pour $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$:

TABLE IV.5 – Constantes de vitesse obtenues par ajustement numérique du modèle cinétique (IV.46) (en fs⁻¹) (entre parenthèses la poids de la contribution).

$ 1\rangle \rightarrow 2\rangle$	$ 2\rangle \rightarrow 3\rangle$
$k_1 = 6.25 \cdot 10^{-3}$	$k_2 = 2.99 \cdot 10^{-2}$ ($\alpha = 0.60$)
	$k_3 = 9.07 \cdot 10^{-4}$ ($1 - \alpha = 0.40$)



Les équations cinétiques correspondantes à ce modèle peuvent s'écrire :

$$\begin{cases} \dot{P}_1 = -k_1 P_1 \\ P_2 = \alpha P_{2,\alpha} + (1 - \alpha) P_{2,1-\alpha} \\ \dot{P}_{2,\alpha} = k_1 P_1 - k_2 P_{2,\alpha} \\ \dot{P}_{2,1-\alpha} = k_1 P_1 - k_3 P_{2,1-\alpha} \\ \dot{P}_3 = \alpha k_2 P_{2,\alpha} + (1 - \alpha) k_3 P_{2,1-\alpha} \end{cases} \quad (\text{IV.45})$$

Les solutions de ce modèle peuvent rapidement se déterminer sous la forme suivante :

$$P_1 = e^{-k_1 t} \quad P_2 = \alpha \frac{k_1 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})}{k_2 - k_1} + (1 - \alpha) \frac{k_1 (e^{-k_1 t} - e^{-k_3 t})}{k_3 - k_1} \quad P_3 = 1 - P_1 - P_2 \quad (\text{IV.46})$$

Ces expressions permettent de réaliser un ajustement numérique sur ces données avec l'algorithme de fit non-linéaire de gnuplot [68]. Les résultats trouvés sont répertoriés sur la table IV.5 et montrés sur la figure IV.7.

Il est possible de constater que l'évolution dynamique des populations diabatiques donnée par le modèle de l'équation (IV.46) se superpose parfaitement à celle obtenue par les matrices hiérarchiques (cf la figure IV.7). Cela laisse à penser que ce transfert n'est ni réversible ni renversible pour chacune des deux étapes, ce qui est en bon accord avec l'ordre de grandeur des écarts énergétiques entre les états diabatiques donnés dans la table IV.1. Le fait que l'on observe deux processus parallèle pour le second transfert avec des poids relativement comparables laisse à penser que la population dans le second état se divise dans un premier temps avant de franchir la barrière relative aux processus de k_2 et k_3 . Le temps de transfert total du premier au troisième site de l'ordre de 4 ps est dans l'ordre de grandeur des données expérimentales [104].

Les cohérences diabatiques donnent quant à elles des indications supplémentaires. En particulier, les parties imaginaires constituent une bonne mesure de la décohérence tandis que les parties réelles donnent des valeurs non nulles à l'infini ce qui provient du fait que le couplage entre le système et le bain est fort. Cependant, le couplage électronique entre les deux états est ici faible et la base diabatique peut être considérée proche d'une représentation adiabatique. A l'asymptote infinie, les cohérences deviennent nulles dans le cas du transfert $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ mais pas dans le cas $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$ où la partie réelle demeure à une valeur de -0.03. La valeur est faible mais ne s'annule pas. Elle provient du fait que le système est fortement couplé avec son environnement et que l'on n'aboutit pas dans les états propres du seul système mais du système et de l'environnement. Ce comportement s'observe également dans la pureté de la matrice densité $Tr[\rho_S^2]$ qui présente un minimum pour retendre à l'infini vers 1. La matrice densité redevient pure à la limite infinie car seul l'état 3 reste peuplé : l'écart énergétique entre les deux niveaux électroniques $|2\rangle$ et $|3\rangle$ est à un ordre de grandeur supérieur à celui de l'énergie thermique (3000 cm^{-1} contre 200 cm^{-1}).

Conclusion

Malgré les difficultés que nous avons rencontrées et les limites du modèle que nous avons essayées de souligner au cours de l'exposé, ces résultats sont encourageants. Ils montrent l'importance de traiter les phénomènes non-markoviens en étroite relation avec les ordres de perturbation

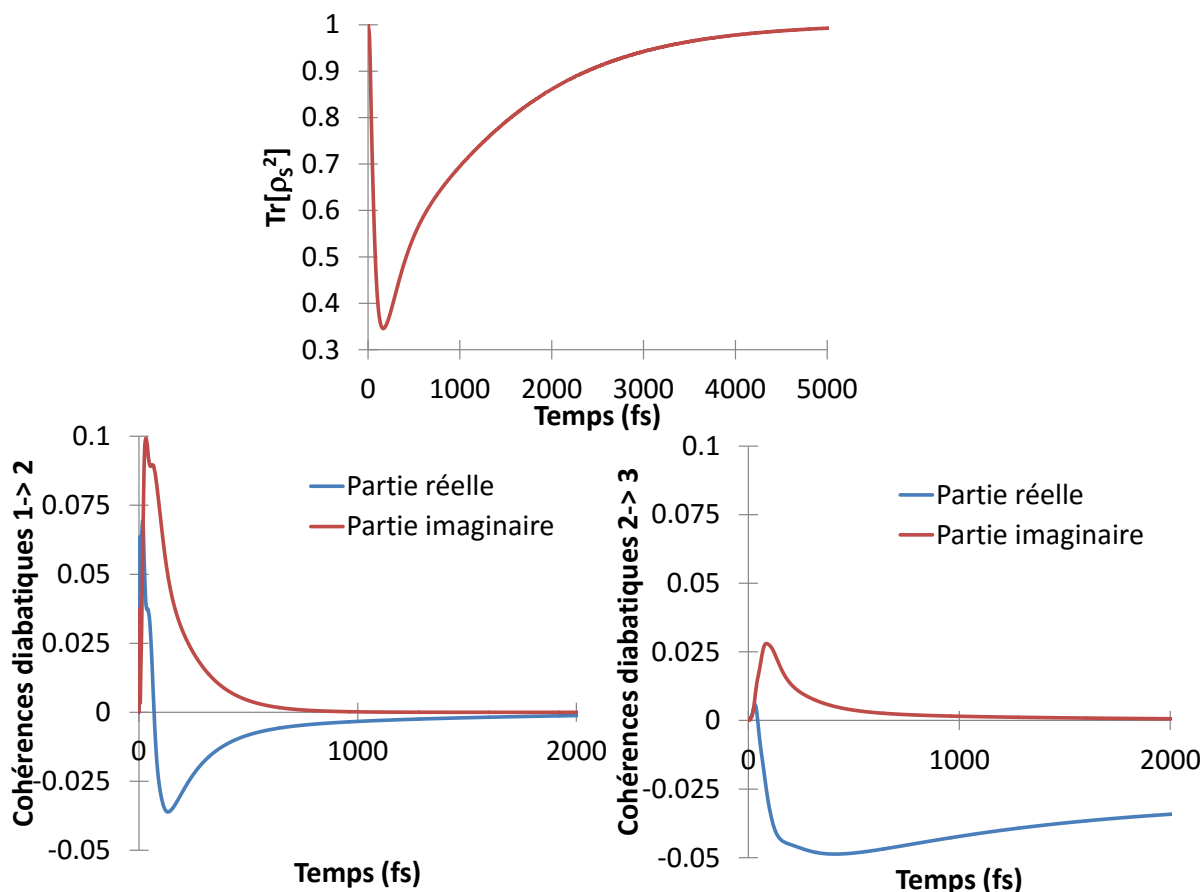


FIGURE IV.8 – Evolution des cohérences diabatiques C_{12} , C_{23} selon l'équation (IV.44) et pureté de la matrice densité $Tr[\rho_S^2]$ obtenues à l'aide des lorentziennes 1 et 2 de $J_1(\omega)$ et $J_2(\omega)$ (fig. (IV.6) : en haut, $Tr[\rho_S^2]$ la pureté de la matrice densité des trois états ; en bas, à gauche cohérences diabatiques du transfert $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$; en bas à droite $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$)

qui aboutissent à des ordres particulièrement élevés et qui invalident généralement la théorie de perturbation à l'ordre 2. Le problème reste en lui-même excessivement complexe et malgré les différentes approximations, les simulations ont montré un relatif bon accord avec les ordres de grandeur expérimentaux. La paramétrisation par une approche dynamique cDFT/QM-MM permet d'extraire l'écart énergétique diabatique au cours du temps. A travers un comportement classique et haute température du bain ainsi que l'hypothèse ergodique, il est alors possible de paramétrer un hamiltonien harmonique à couplage linéaire pour chacun des deux transferts. A travers cette vision de transferts successifs à deux états, nous construisons un hamiltonien à trois états pour représenter le système complet à trois tryptophanes. La dynamique est ensuite menée jusqu'aux limites techniques de nos machines à l'aide de la méthodologie des matrices hiérarchiques (HEOM) en ne conservant que les deux lorentziennes de plus basse fréquence qui gouvernaient majoritairement le transfert dans des propagations à seulement deux états. Cependant, même cette approche menée sur le calcul complet avec les cinq lorentziennes peut soulever des questions légitimes auxquelles nous tenterons d'apporter plusieurs ouvertures. Tout d'abord, l'hypothèse de non-corrélation des bains est déjà une approximation forte qui mérite qu'on apporte une plus grande attention à sa validité. Pour ce faire, en s'appuyant sur l'état $|2\rangle$, il est possible de calculer successivement l'écart énergétique avec l'état $|1\rangle$ et $|3\rangle$ à une même géométrie et de tirer la fluctuation de la corrélation des bains. Cette contribution peut s'avérer importante si des modes impliquant des mouvements de l'ensemble de la protéine se manifestent simultanément sur l'un et l'autre site du transfert. La deuxième point qui serait nécessaire d'approfondir concerne la fluctuations des termes de couplage électronique. En effet, nous avons laissé cette valeur constante (prise comme la moyenne temporelle) mais c'est une première approximation

puisque l'on sait d'ores et déjà que cette grandeur fluctue. Il nous faudrait donc de la même façon que la démarche suivie pour les bains non-corrélés construire une nouvelle fonction de corrélation. Que ce soit pour la prise en compte des bains non-corrélés ou des corrélations des couplages, il faudrait ajouter pour chaque une nouvelle hiérarchie d'équations dans la résolution de l'équation dynamique. Quelques améliorations techniques significatives seraient alors requises. Plusieurs implémentations avec des algorithmes de filtrage [55], une parallélisation efficace [56] ou du calcul sur GPU [57] ont déjà été proposées, ce qui rendrait possible cette étude dans un futur proche.

Résumé et conclusions

L'objet de ce travail de thèse a été d'établir une méthodologie adaptée pour décrire la dynamique du transfert d'électron dans le cas d'un couplage système-environnement fort puis de l'appliquer à trois systèmes moléculaires paramétrés de façon réaliste. Les hamiltoniens utilisés sont fondés sur des couples donneur-accepteur représentant les degrés de liberté électroniques et un ensemble d'oscillateurs harmoniques pour décrire son environnement. Malgré leurs similarités, chacune de ces molécules a ses spécificités que nous résumons brièvement ci-dessous.

Dans une première partie, nous proposons différentes approches théoriques et méthodologiques. Partant d'un modèle d'hamiltonien où les degrés de liberté électroniques sont couplés à un bain d'oscillateurs harmoniques (spin-boson), il est possible de construire une coordonnée collective (chemin de réaction ou mode effectif) à laquelle sera couplée un bain secondaire. Deux voies s'ouvrent alors pour résoudre l'équation dynamique associée à cet hamiltonien. Si l'on considère un bain comme un ensemble continu d'oscillateurs harmoniques que l'on peut analyser sous la forme d'une densité spectrale, la dynamique peut être traitée par l'équation de Liouville Von-Neumann dans le formalisme dissipatif où l'on formalise la séparation système-bain. L'équation peut alors être développée par théorie de perturbation et tronquée à l'ordre désiré. Des approximations supplémentaires comme l'approximation markovienne ou l'approximation séculaire sont également présentées. En décrivant la densité spectrale sous la forme de fonctions judicieusement choisies, il est possible de résoudre le problème dissipatif à l'ordre 2 en l'absence d'approximation markovienne mais surtout de façon exacte dans le formalisme des matrices hiérarchiques. L'équation de Liouville-Von Neumann peut alors s'écrire sous la forme d'un système d'équations différentielles couplées sous la forme d'une hiérarchie. Comme alternative, si l'on considère le bain comme un ensemble fini et discret d'oscillateurs harmoniques, la résolution de l'équation de Schrödinger associée à cet hamiltonien peut être menée par des méthodes de dynamique explicite multidimensionnelles, de façon notable, la méthode multiconfigurationnelle de produits de Hartree dépendant du temps (MCTDH) et son implémentation multi-couche (ML-MCTDH).

Dans une seconde partie, sur la base d'un hamiltonien paramétrant une interface de transfert de charge d'une hétérojonction, notamment son environnement à l'aide d'une densité spectrale superohmique, la dynamique quantique a été menée avec la méthode exacte des matrices hiérarchiques. Après une transformation des coordonnées permettant d'extraire une coordonnée collective telle que le mode effectif et le chemin de réaction, la dynamique a été menée avec des équations approchées utilisant la théorie de perturbation au second ordre. Plusieurs équations-maîtresses utilisant la théorie de perturbation au second ordre ont été testées avec et sans l'approximation markovienne et en négligeant ou non les parties principales. Dans la description du modèle spin-boson, le mode effectif dans sa formulation approchée non-markovienne et avec les parties principales s'avère être le meilleur rapport qualité-temps de calcul. Ces résultats sont encore en accord avec les prédictions données a priori par le calcul de paramètres caractéristiques du système et de l'environnement telles que le temps de corrélation et la fréquence de Rabi.

Dans une troisième partie, trois composés organiques à valence mixte illustrant l'influence d'un pont aromatique sur un couple donneur-accepteur ont été étudiés dans un premier temps par la méthode de DFT contrainte. L'environnement a pu être intégralement paramétré par cette méthode à travers une densité spectrale et les couplages électroniques ont été modélisés par un modèle super-échange où le couplage électronique dépend de la distance entre les sites donneur et accepteur. Deux modèles de propagation dynamique ont ensuite été résolus : l'un où les couples donneur-accepteur sont couplés directement à un bain continu d'oscillateurs harmoniques (mo-

dèle spin-boson), l'autre où une transformation de coordonnée (chemin de réaction) est menée en amont directement sur les modes discrets afin d'extraire une coordonnée collective qui est couplée cette fois à un bain continu d'oscillateurs harmoniques secondaires. Dans le premier cas, deux méthodes complémentaires ont été utilisées : les matrices hiérarchiques pour les températures élevées et les méthodes explicites multidimensionnelles pour décrire un régime de basse température difficilement accessible aux matrices hiérarchiques. Dans le cas d'un modèle vibronique, une seule approche markovienne a été proposée, elle apporte le début d'une discussion autour du traitement complet d'une coordonnée collective où le bain n'est pas forcément à l'équilibre. Dans le cas de ces deux systèmes, les caractéristiques essentielles de ces composés que l'on peut retrouver dans la classification de Robin-Day ont pu être reproduites.

Dans une quatrième partie, le transfert d'électron dans une chaîne de tryptophanes d'un cryptochrome est regardé à travers l'analyse successive du transfert des sites deux par deux. La calibration est effectuée pour chacun de ces transferts en s'intéressant à la fluctuation des niveaux d'énergie électroniques obtenus par dynamique QM/MM. Les paramètres ainsi obtenus permettent de construire l'hamiltonien à trois états représentant l'ensemble de ces sites et de résoudre la dynamique idoine à l'aide d'un premier modèle utilisant uniquement les modes de basse fréquence. Un transfert du premier au troisième site est attendu dans des temps de transfert de l'ordre de 4 ps en accord avec les attentes expérimentales.

De manière générale, nous montrons que la méthodologie proposée, appliquée à des systèmes-modèles dans ce travail, est bien adaptée pour l'analyse de l'influence mutuelle entre le transfert de charge et les déformations nucléaires. Le problème très fondamental d'un couple donneur-accepteur couplé linéairement à un ensemble d'oscillateurs harmoniques paraît a priori simple. Cependant, les systèmes moléculaires présentés sont d'une part structurés, ce qui nécessite d'utiliser des ajustements numériques avec un grand nombre de paramètres, et d'autre part fortement couplés ce qui amène à aller vers des ordres élevés dans le cadre du formalisme des matrices hiérarchiques. Dans ce cas, le choix de méthodes plus approchées en extrayant une coordonnée collective décrivant un bain continu peuvent s'avérer intéressantes. Cependant, le bain continu doit posséder les bonnes propriétés mathématiques (dans ce travail, le cas superohmique) afin de faire converger les paramètres de la coordonnée. Il n'y a donc pas qu'une seule méthode et elle doit être correctement adaptée au problème en jeu. Un certain nombre de problématiques restent encore à dépasser et peuvent être développées au-delà de ce travail, ce qui sera détaillé par la suite.

Perspectives

Dans un premier temps, plusieurs perspectives se dégagent pour améliorer la description des systèmes étudiés au cours de ce travail. L'analyse systématique entreprise en extrayant une coordonnée collective pour l'hétérojonction pourrait être poursuivie en extrayant une deuxième coordonnée (voire une chaîne de modes) sur laquelle on pourrait traiter le bain secondaire par une des méthodes proposées dans ce travail. Les méthodes en matrice densité étant particulièrement coûteuses, une approche en fonction d'onde paraît dans ce cas mieux adaptée. Une mesure de la non-markovianité [72] pourrait être aussi étudiée suivant les ordres des matrices hiérarchiques afin d'étudier l'influence du fort couplage système-bain sur ces résultats.

Dans le cas des composés organiques à valence mixte, il est envisageable de traiter plus de degrés de liberté dans le système. Il serait possible alors d'introduire notamment les angles de torsion entre les cycles phényliques, d'étudier ces degrés de liberté hors du seul équilibre et même de paramétrer le couplage électronique le long de ces coordonnées. Le transfert d'électron dans ces molécules est aussi envisageable sous la forme d'un transfert par saut où la charge pourrait se localiser sur les cycles phényliques du pont. En appliquant différentes contraintes à l'aide de la cDFT, il serait possible de discuter ce mécanisme par rapport à celui que nous avons envisagé. Accroître la taille de la chaîne et modifier le pont par d'autres groupements (alkyles par exemple) permettrait d'effectuer une analyse systématique et potentiellement prédictive pour le transfert d'électron dans ces systèmes.

Dans le cas de la chromoprotéine cryptochrome, le modèle pourrait être amélioré en prenant en compte la corrélation des bains pour les deux transferts ainsi que la fluctuation du couplage électronique au cours de la dynamique. Cette amélioration du modèle doit se faire conjointement avec le perfectionnement technique du code des matrices hiérarchiques.

Dans un second temps, nous allons de discuter de perspectives plus générales concernant la dynamique des systèmes complexes à un grand nombre d'atomes avec des transitions électroniques qui reste un défi majeur. Tout d'abord, la qualité de la surface de potentiel sur laquelle effectuer la dynamique reste l'un des paramètres cruciaux pour pouvoir mener à bien tout calcul de dynamique exact ou approché. Compte tenu de la taille des systèmes et des difficultés liées intrinsèquement à la description du transfert d'électron, dans ce travail, nous avons utilisé la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité contrainte qui permet de définir ad hoc des états diabatiques et de s'abstraire d'une partie des problématiques liées à la diabatisation. La définition de la contrainte reste cependant un paramètre qui fait toujours appel à un certain empirisme. Nous avons également utilisé des fonctionnelles à séparation de portée ayant conduit à des résultats en bon accord. Par ailleurs, pour des systèmes de très grande taille, comme la protéine que nous avons étudié, il serait envisageable de mener un travail similaire la théorie de la fonctionnelle de la densité avec un modèle de liaison forte DFTB (Density Functional Tight Binding) [118, 119]. La méthodologie décrite au cours de ce travail (par DFT et cDFT) pour le calcul ab initio constitue un bon rapport qualité-coût de calcul pour les petits systèmes organiques jusqu'aux protéines par méthode QM/MM. En paramétrisant à l'aide de calculs de DFT un modèle DFTB, le coût de calcul de cette dernière étant moins élevé avec cette dernière méthode, il serait possible de renouveler dans le cas de la protéine par exemple un plus grand nombre de trajectoires pour améliorer la convergence de la fonction de corrélation du couplage système-bain.

Ensuite, la méthode des matrices hiérarchiques a montré une grande robustesse dans la réso-

lution du problème du bain harmonique couplé de façon linéaire. Il reste cependant un algorithme dont la résolution pour des systèmes à basse température, très couplés et structurés, représente encore un véritable défi. La croissance exponentielle du nombre de matrices dans la hiérarchie avec l'ordre et le nombre d'éléments dans la décomposition de la fonction de corrélation grève rapidement les chances de mener le calcul jusqu'à convergence. L'implémentation de l'équipe du Pr. Q. Shi utilisant des algorithmes de filtrage [55] s'est révélé plus efficace que le nôtre, une parallélisation efficace [56] ou du calcul sur GPU [57] pourraient également apporter un gain de performance conséquent.

Par ailleurs, les coordonnées collectives comme le mode effectif ont effectivement permis d'abaisser le couplage au bain : la théorie de perturbation même au second ordre pour le mode effectif ont donné des résultats convaincants. La combinaison des matrices hiérarchiques avec l'extraction d'un mode effectif pourrait permettre de diminuer l'ordre de la hiérarchie nécessaire pour sa résolution et donc de la faciliter. Parallèlement, ces équations peuvent être reformulées sous forme stochastique avec une hiérarchie d'équations [22]. Compte tenu d'une évolution vers une architecture hautement parallélisée des serveurs de calcul, cette dernière représente une des méthodes d'avenir pour ces équations pour plusieurs raisons. La première est technologique : en dépit de la nécessité de mener de très nombreuses trajectoires qui peuvent être aisément parallélisées, il n'est pas nécessaire de travailler et surtout de stocker la matrice densité dans l'espace de Liouville dont la taille croît au carré par rapport à la fonction d'onde dans l'espace de Schrödinger. La seconde est conceptuelle : si l'on souhaite aller au-delà du modèle spin-boson et extraire une coordonnée collective plus adaptée à la description de tel ou tel problème, il est également nécessaire de ne pas avoir à stocker la matrice densité qui sera démultipliée par la taille de la hiérarchie. Cette voie a commencé à être explorée dans l'annexe I en utilisant dans un premier temps la théorie de perturbation à l'ordre 2 selon la référence [17]. Dans ces méthodes stochastiques, la convergence du calcul reste cependant à explorer mais il y a de bons espoirs de pouvoir généraliser ces équations pour l'instant à l'ordre 2 vers le calcul complet à l'aide d'une hiérarchie semblable à celle développée pour les matrices hiérarchiques.

Trouver de nouvelles méthodes dynamiques au-delà du modèle spin-boson ouvre également la voie à dépasser l'approximation harmonique et le couplage linéaire. Il est possible d'envisager de remplacer les paraboles du modèle vibronique dans les premières approches par des coordonnées de réaction paramétrées véritablement par des calculs de chimie quantique. Par ailleurs, le calcul de la variation du couplage électronique sur ces coordonnées pourrait représenter une évolution facile à mettre en œuvre dans les codes développés pour nos modèles. De nouveaux calculs de structure électronique sont envisagés pour améliorer ce point dans des travaux futurs.

Néanmoins, toutes ces méthodes reposent toujours sur des bains harmoniques. Est-il alors envisageable de s'intéresser à des bains qui ne le sont pas ? Il est déjà possible de noter que les méthodes explicites multidimensionnelles telles que ML-MCTDH qui ont également fait leurs preuves dans cet exposé ne supposent pas que le bain est harmonique et offrent un formalisme plus souple dans lequel on peut envisager la résolution de ce nouveau problème. En effet, la surface de potentiel peut être exprimée sous une forme produit à l'aide d'algorithmes d'ajustement numérique multidimensionnel détaillés par exemple dans les références [120, 121] : elle est alors efficacement exploitable par les méthodes multi-couches multiconfigurationnelles dépendantes du temps.

Il n'y a -et nous espérons l'avoir démontré tout au long de ce manuscrit- pas de panacée même pour les systèmes et les modèles proposés qui paraissent a priori relativement simples. Il y a des méthodes plus ou moins adaptées à tels ou tels contextes ou paramètres et qui possèdent les qualités de leurs défauts. Or, arriver à prévoir à l'avance la validité du modèle utilisé est le fondement d'une résolution correcte et efficace pour décrire le processus en jeu : c'est là art consommé ou responsabilité du modélisateur que de pouvoir y apporter une réponse.

Annexes

Annexe A

Paramètres des lorentziennes pour les modèles vibroniques de l'hétérojonction

La densité spectrale $J_{1,ME}$ de la figure (II.7) est ajustée numériquement avec des lorentziennes de type superohmique selon l'équation (I.114). Le choix de lorentziennes superohmiques provient du comportement attendu superohmique en $\omega \rightarrow 0$. Pour des raisons pratiques, il n'est pas possible d'ajuster le domaine avec des fréquences supérieures à 5000 cm^{-1} avec cette forme de lorentziennes. La validité de cet ajustement numérique de $J_{1,ME}$ est donc testée avec un calcul de dynamique au niveau markovien pour vérifier que la dynamique donne un résultat équivalent à celui obtenu avec le $J_{1,ME}$ original sans ajustement numérique, ce qui est bien vérifié. Il est probable que ces zones de fréquences très élevées ne soient pas sondées par les états impliqués dans la dynamique.

TABLE A.1 – Paramètres de l'ajustement numérique des lorentziennes de type super-ohmique avec la densité spectrale $J_{1,ME}(\omega)$ (éq. (I.114)).

p_k	$\Omega_{k,1}$ (u.a.)	$\Gamma_{k,1}$ (u.a.)	$\Omega_{k,2}$ (u.a.)	$\Gamma_{k,2}$ (u.a.)
$1.621 \cdot 10^{-16}$	$2.220 \cdot 10^{-3}$	$4.684 \cdot 10^{-3}$	$2.771 \cdot 10^{-3}$	$2.961 \cdot 10^{-3}$
$1.010 \cdot 10^{-13}$	$2.525 \cdot 10^{-3}$	$1.034 \cdot 10^{-2}$	$2.362 \cdot 10^{-2}$	$8.086 \cdot 10^{-3}$
$9.621 \cdot 10^{-17}$	$1.440 \cdot 10^{-2}$	$6.170 \cdot 10^{-4}$	$3.398 \cdot 10^{-3}$	$5.350 \cdot 10^{-4}$
$6.610 \cdot 10^{-19}$	$3.563 \cdot 10^{-6}$	$1.057 \cdot 10^{-3}$	$1.034 \cdot 10^{-3}$	$2.383 \cdot 10^{-3}$

La densité spectrale $J_{1,RP}$ de la figure (II.6) est ajustée numériquement avec des lorentziennes de type ohmique selon l'équation (I.89). Le choix de lorentziennes ohmique provient du comportement en $\omega \rightarrow 0$ observé linéaire (en ω). La qualité de l'ajustement numérique qui semble honorable à l'oeil nu induit une différence de maximum 0.06 dans les populations diabatiques P_{XT} et dans la pureté de la matrice densité $Tr[\rho_{S,el}^2]$ en effectuant une dynamique markovienne appliquée sur une densité spectrale avec et sans ajustement numérique. En réalité, la décroissance est légèrement plus lente sans ajustement numérique qu'avec. La forme globale de la dynamique n'est pas modifiée, les courts et les longs temps sont reproduits de façon identique. L'ajustement numérique constitue une source d'erreur mais probablement pas la majoritaire.

TABLE A.2 – Paramètres de l'ajustement numérique des lorentziennes de type super-ohmique avec la densité spectrale $J_{1,RP}(\omega)$ (éq. (I.114)).

p_k	Ω_k (u.a.)	Γ_k (u.a.)
$7.447 \cdot 10^{-15}$	$5.316 \cdot 10^{-3}$	$9.174 \cdot 10^{-4}$
$1.128 \cdot 10^{-13}$	$6.893 \cdot 10^{-3}$	$6.497 \cdot 10^{-4}$
$2.590 \cdot 10^{-14}$	$2.979 \cdot 10^{-3}$	$1.176 \cdot 10^{-3}$
$5.139 \cdot 10^{-16}$	$1.447 \cdot 10^{-2}$	$3.132 \cdot 10^{-4}$

Annexe B

Paramètres des lorentziennes utilisées pour le modèle spin-boson des composés organiques à valence mixte DMP_n

L'ajustement numérique est effectuée ici par des lorentziennes de type ohmiques telles que présentées dans l'équation (I.89).

TABLE B.1 – Paramètres de l'ajustement numérique de la densité spectrale J_{SB} de DMP_0 en u.a. (éq. (I.89)).

p_l	$8.304 \cdot 10^{-10}$	$3.061 \cdot 10^{-10}$	$1.287 \cdot 10^{-10}$	$4.521 \cdot 10^{-11}$
Ω_l	$6.123 \cdot 10^{-3}$	$7.334 \cdot 10^{-3}$	$2.294 \cdot 10^{-3}$	$1.398 \cdot 10^{-2}$
Γ_l	$7.460 \cdot 10^{-4}$	$5.516 \cdot 10^{-4}$	$9.790 \cdot 10^{-4}$	$6.913 \cdot 10^{-4}$

TABLE B.2 – Paramètres de l'ajustement numérique de la densité spectrale J_{SB} de DMP_1 en u.a. (éq. (I.89)).

p_l	$4.021 \cdot 10^{-10}$	$6.174 \cdot 10^{-11}$	$1.741 \cdot 10^{-11}$	$9.374 \cdot 10^{-10}$	$1.853 \cdot 10^{-10}$	$1.566 \cdot 10^{-9}$	$3.534 \cdot 10^{-10}$
Ω_l	$2.227 \cdot 10^{-3}$	$3.149 \cdot 10^{-3}$	$4.445 \cdot 10^{-3}$	$6.268 \cdot 10^{-3}$	$7.349 \cdot 10^{-3}$	$1.371 \cdot 10^{-2}$	$1.451 \cdot 10^{-2}$
Γ_l	$1.324 \cdot 10^{-3}$	$5.393 \cdot 10^{-4}$	$3.648 \cdot 10^{-4}$	$7.427 \cdot 10^{-4}$	$4.546 \cdot 10^{-4}$	$5.117 \cdot 10^{-4}$	$5.047 \cdot 10^{-4}$

TABLE B.3 – Paramètres de l'ajustement numérique de la densité spectrale J_{SB} de DMP_2 en u.a. (éq. (I.89)).

p_l	$3.904 \cdot 10^{-10}$	$9.885 \cdot 10^{-11}$	$2.277 \cdot 10^{-11}$	$9.157 \cdot 10^{-10}$	$1.537 \cdot 10^{-10}$	$1.756 \cdot 10^{-9}$	$3.989 \cdot 10^{-10}$
Ω_l	$2.168 \cdot 10^{-3}$	$3.116 \cdot 10^{-3}$	$4.441 \cdot 10^{-3}$	$6.277 \cdot 10^{-3}$	$7.355 \cdot 10^{-3}$	$1.370 \cdot 10^{-2}$	$1.452 \cdot 10^{-2}$
Γ_l	$1.338 \cdot 10^{-3}$	$5.687 \cdot 10^{-4}$	$3.654 \cdot 10^{-4}$	$7.093 \cdot 10^{-4}$	$4.088 \cdot 10^{-4}$	$4.742 \cdot 10^{-4}$	$4.598 \cdot 10^{-4}$

Annexe C

Complément pour la transformation continue des modes effectifs dans le cas super-ohmique

Dans cette annexe, nous nous attacherons à décrire le calcul analytique des formules nécessaires pour la détermination des paramètres du mode effectif continu, c'est à dire, $\bar{\Omega}_1$, la pulsation du mode effectif et D_0 , la constante de renormalisation de la coordonnée collective ainsi que $J_{1,ME}(\omega)$ la densité spectrale secondaire. La procédure décrite dans cette annexe est issue des références [35, 33, 12]. Dans le cas super-ohmique, la densité spectrale associée au modèle spin-boson peut s'écrire sous la forme (voir équation (I.114)) :

$$J_0(\omega) = \sum_k \frac{p_k \omega^3}{\left[(\omega - \Omega_{k,1})^2 + \Gamma_{k,1}^2 \right] \left[(\omega + \Omega_{k,1})^2 + \Gamma_{k,1}^2 \right] \left[(\omega - \Omega_{k,2})^2 + \Gamma_{k,2}^2 \right] \left[(\omega + \Omega_{k,2})^2 + \Gamma_{k,2}^2 \right]} \quad (\text{C.1})$$

C.1 Paramètres du mode effectif D_0 et $\bar{\Omega}_1$

$\bar{\Omega}_1$, la pulsation du mode effectif et D_0 , la constante de renormalisation de la coordonnée collective sont données par l'équation (I.28) :

$$D_0 = \|\mathbf{c}\| = \sqrt{\sum_{i=1}^M c_i^2} \quad \text{et} \quad \bar{\Omega}_1^2 = \frac{\sum_{i=1}^M c_i^2 \omega_i^2}{\sum_{i=1}^M c_i^2} \quad (\text{C.2})$$

En passant à la limite continue et en utilisant la définition de la densité spectrale (I.9),

$$D_0^2 = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} d\omega J_0(\omega) \omega \quad \text{et} \quad \bar{\Omega}_1^2 = \frac{2}{\pi D_0^2} \int_0^{+\infty} d\omega J_0(\omega) \omega^3 \quad (\text{C.3})$$

La fréquence du mode effectif $\bar{\Omega}_1^2$ est donnée par la relation :

$$\begin{aligned} \bar{\Omega}_1^2 = & \sum_k p_k \frac{\Gamma_{k,2} \Omega_{k,1}^4 + \Gamma_{k,1} \Omega_{k,2}^4}{2\Gamma_{k,1} \Gamma_{k,2} \left[(\Omega_{k,1} - \Omega_{k,2})^2 + \Gamma_k^2 \right] \left[(\Omega_{k,1} + \Omega_{k,2})^2 + \Gamma_k^2 \right]} \\ & + \sum_k p_k \frac{\Gamma_k (\Gamma_k^2 + \Gamma_{k,1} \Gamma_{k,2}) + 2(\Gamma_k + \Gamma_{k,2}) \Omega_{k,1}^2 + 2(\Gamma_{k,1} + \Gamma_k) \Omega_{k,2}^2}{2 \left[(\Omega_{k,1} - \Omega_{k,2})^2 + \Gamma_k^2 \right] \left[(\Omega_{k,1} + \Omega_{k,2})^2 + \Gamma_k^2 \right]} \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

avec $\Gamma_k = \Gamma_{k,1} + \Gamma_{k,2}$ tandis que la constante de couplage D_0 au mode suit la développement suivant :

$$D_0^2 = \sum_k \frac{p_k \left(\Gamma_{k,1} \Gamma_{k,2} (\Gamma_{k,1} + \Gamma_{k,2}) + \Gamma_{k,2} \Omega_{k,1}^2 + \Gamma_{k,1} \Omega_{k,2}^2 \right)}{2\Gamma_{k,1} \Gamma_{k,2} \left[(\Omega_{k,1} - \Omega_{k,2})^2 + (\Gamma_{k,1} + \Gamma_{k,2})^2 \right] \left[(\Omega_{k,1} + \Omega_{k,2})^2 + (\Gamma_{k,1} + \Gamma_{k,2})^2 \right]} \quad (\text{C.5})$$

C.2 Densité spectrale secondaire $J_{1,ME}$

Pour avoir accès à la densité spectrale secondaire $J_{1,ME}$, on part dans un premier temps d'une densité spectrale $J_0(\omega)$ quelconque relative aux couplages vibroniques des modes normaux dans le modèle spin-boson afin de déterminer une relation avec une densité spectrale $J_{1,ME}(\omega)$ propre aux oscillateurs secondaires couplés à la coordonnée collective. Cette démarche est notamment développée dans la référence [35]. Dans ce travail, il a également fallu calculer $J_{1,ME}(\omega)$ dans le cas spécifique d'une densité spectrale sous forme de lorentziennes superohmiques telles que présentées dans l'équation (I.114).

C.2.1 Relation de récurrence entre J_0 et $J_{1,ME}$

Supposons que le spin du modèle spin-boson puisse être pris comme une coordonnée et l'ensemble des coordonnées respectent un comportement classique [33, 12]. L'hamiltonien du modèle du mode effectif défini selon l'équation (I.29) peut se réécrire sous la forme :

$$H_Q = U(Q) + \frac{1}{2}(\bar{P}_1^2 + \bar{\Omega}_1^2 X_1^2) + D_0 X_1 Q + \sum_{i=2}^M \frac{1}{2} (\bar{P}_i^2 + \bar{\omega}_i^2 \bar{X}_i^2) + \sum_{i=2}^M \bar{\kappa}_i \bar{X}_i X_1 \quad (\text{C.6})$$

où $U(Q)$ est un potentiel représentatif de la coordonnée relative au spin dans le modèle spin-boson

En mécanique classique, les équations d'Hamilton s'écrivent :

$$\dot{\mathbf{P}} = -\frac{\partial H_Q}{\partial \mathbf{X}} \quad \text{et} \quad \dot{\mathbf{X}} = \frac{\partial H_Q}{\partial \mathbf{P}} \quad (\text{C.7})$$

En coordonnées pondérées de masse, elles mènent au système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{cases} -\ddot{Q} = \frac{dU(Q)}{dt} + D_0 X_1 \\ -\ddot{X}_1 = \bar{\Omega}_1^2 X_1 + D_0 Q + \sum_{i=2}^M \bar{\kappa}_i \bar{X}_i(z) \\ -\ddot{X}_i = \bar{\omega}_i^2 \bar{X}_i + \bar{\kappa}_i X_1 \end{cases} \quad (\text{C.8})$$

On pose la transformée de Laplace : $\widehat{Q}(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} Q(t) e^{-izt} dt$ pour obtenir le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} z^2 \widehat{Q}(z) = -\widehat{K}(z) \widehat{Q}(z) + D_0 \widehat{X}_1(z) \\ z^2 \widehat{X}_1(z) = \bar{\Omega}_1^2 \widehat{X}_1(z) + D_0 \widehat{Q}(z) + \sum_{i=2}^M \bar{\kappa}_i \widehat{X}_i(z) \\ z^2 \widehat{X}_i(z) = \bar{\omega}_i^2 \widehat{X}_i(z) + \bar{\kappa}_i \widehat{X}_1(z) \end{cases} \quad (\text{C.9})$$

où l'on a posé le terme $\widehat{K}(z)$ tel que :

$$K(z)Q(z) = -\frac{dU(Q(z))}{dt} \quad (\text{C.10})$$

On commence par le résoudre en commençant par les oscillateurs secondaires :

$$\widehat{X}_i(z) = \frac{\bar{\kappa}_i}{z^2 - \bar{\omega}_i^2} \widehat{X}_1(z) \quad (\text{C.11})$$

puis la coordonnée collective du mode effectif :

$$z^2 \widehat{X}_1(z) = \bar{\Omega}_1^2 \widehat{X}_1(z) + D_0 \widehat{Q}(z) + \widehat{X}_1(z) \sum_{i=2}^M \frac{\bar{\kappa}_i^2}{z^2 - \bar{\omega}_i^2} \quad (\text{C.12})$$

$$\Leftrightarrow \widehat{X}_1(z) = \frac{D_0}{z^2 - \bar{\Omega}_1^2 - \sum_{i=2}^M \frac{\bar{\kappa}_i^2}{z^2 - \bar{\omega}_i^2}} \widehat{Q}(z) \quad (\text{C.13})$$

pour enfin déterminer une expression pour la coordonnée Q représentant le spin :

$$z^2 \widehat{Q}(z) = -\widehat{K}(z) \widehat{Q}(z) + \frac{D_0^2}{z^2 - \bar{\Omega}_1^2 - \sum_{i=2}^M \frac{\bar{\kappa}_i^2}{z^2 - \bar{\omega}_i^2}} \widehat{Q}(z) \quad (\text{C.14})$$

$$\Leftrightarrow \widehat{K}(z) = -z^2 + \frac{D_0^2}{z^2 - \bar{\Omega}_1^2 - \sum_{i=2}^M \frac{\bar{\kappa}_i^2}{z^2 - \bar{\omega}_i^2}} \quad (\text{C.15})$$

Dans la limite continue, en utilisant la définition de la densité spectrale I.9, il est possible de réécrire

$$\sum_{i=2}^M \frac{\bar{\kappa}_i^2}{z^2 - \bar{\omega}_i^2} \approx \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} d\omega \frac{J_{1,ME}(\omega) \omega}{z^2 - \omega^2} = -\frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} d\omega \frac{J_{1,ME}(\omega)}{\omega - z} + \frac{J_{1,ME}(\omega)}{\omega + z} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{J_{1,ME}(\omega)}{\omega - z} \quad (\text{C.16})$$

On pose alors $W_1(z)$ qui est la transformée de Hilbert de $J_{1,ME}(\omega)$ et s'écrit sous la forme :

$$W_1(z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{J_{1,ME}(\omega)}{\omega - z} \quad \text{ainsi} \quad \widehat{K}(z) = -z^2 - \frac{D_0^2}{\bar{\Omega}_1^2 - z^2 - W_1(z)} \quad (\text{C.17})$$

La transformée de Hilbert d'une fonction présente des propriétés remarquables qui permettent de la relier notamment à sa partie principale¹ et la fonction elle-même selon la relation :

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} W_1(z + i\eta) = \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{J_{1,ME}(\omega)}{\omega - z - i\eta} \quad (\text{C.18})$$

$$= \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{J_{1,ME}(\omega) (\omega - z)}{(\omega - z)^2 + \eta^2} + i \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{J_{1,ME}(\omega) \eta}{(\omega - z)^2 + \eta^2} \quad (\text{C.19})$$

$$= \frac{1}{\pi} PP \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{J_{1,ME}(\omega)}{\omega - z} + i J_{1,ME}(z) \quad (\text{C.20})$$

De l'expression précédente, il est possible de déduire :

$$J_{1,ME}(\omega) = \text{Im} \left[\lim_{\eta \rightarrow 0^+} W_1(\omega + i\eta) \right] \quad (\text{C.21})$$

Or la densité spectrale associée à la coordonnée (ici, Q représentant le spin) peut être relié au terme $\widehat{K}(z)$ avec une démarche très similaire à celle qui vient d'être exposée d'après les travaux de A. Leggett [122, 123]. En effet, dans le cadre du modèle spin-boson (éq. (I.4)), l'hamiltonien correspond au mode effectif est :

$$H_Q = U(Q) + \sum_{i=1}^M \frac{1}{2} (p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2) + Q \sum_{i=1}^M c_i q_i \quad (\text{C.22})$$

où c_i représente la constante de couplage vibronique du mode q_i directement à la coordonnée du spin Q .

1. La fonction présente une singularité sur l'axe réel. On utilise alors la partie principale de Cauchy *PP*. Elle permet de s'affranchir de l'indétermination au niveau de la singularité. On s'approche de part et d'autre de la singularité.

$$PP \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x)}{x-a} dx = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left(\int_{-\infty}^{a-\varepsilon} \frac{f(x)}{x-a} dx + \int_{a+\varepsilon}^{+\infty} \frac{f(x)}{x-a} dx \right)$$

En employant une démarche strictement similaire à celle employée pour le mode effectif, on peut écrire $\widehat{K}(z)$ sous la forme :

$$\widehat{K}(z) = -z^2 + \sum_{i=1}^M \frac{c_i^2}{z^2 - \omega^2} = -z^2 - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{J_0(\omega)}{\omega - z} = -z^2 - W_0(z) \quad (\text{C.23})$$

où $W_0(z)$ est la transformée de Hilbert de la densité spectrale primaire $J_0(\omega)$.

En combinant les équations (C.17) et (C.23) et la relation entre J_0 et sa transformée de Hilbert W_0 , on peut établir une relation entre W_0 et W_1 :

$$J_0(\omega) = \text{Im} \left[\lim_{\eta \rightarrow 0^+} W_0(\omega + i\eta) \right] \quad (\text{C.24})$$

$$= -\text{Im} \left[\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \widehat{K}(\omega + i\eta) \right] = \text{Im} \left[\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{D_0^2}{\bar{\Omega}_1^2 - (\omega + i\eta)^2 - W_1(\omega + i\eta)} \right] \quad (\text{C.25})$$

que l'on peut formaliser sous la forme :

$$W_0(z) = \frac{D_0^2}{\bar{\Omega}_1^2 - z^2 - W_1(z)} \quad (\text{C.26})$$

Grâce à cette dernière équation, il est possible de remarquer que :

$$-\text{Im} \left[\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \bar{\Omega}_1^2 - (\omega + i\eta)^2 - W_1(\omega + i\eta) \right] = \frac{-D_0^2 \text{Im} \left[\lim_{\eta \rightarrow 0^+} W_0^*(\omega + i\eta) \right]}{\lim_{\eta \rightarrow 0^+} |W_0(\omega + i\eta)|^2} \quad (\text{C.27})$$

$$\Leftrightarrow J_{1,ME}(\omega) = \frac{D_0^2 J_0(\omega)}{\lim_{\eta \rightarrow 0^+} |W_0(\omega + i\eta)|^2} \quad (\text{C.28})$$

Il est donc possible de prouver² que la densité spectrale secondaire $J_{1,ME}$ couplée à ce mode est donnée par :

$$J_{1,ME}(\omega) = \frac{D_0^2 J_0(\omega)}{W_{0,PP}^2(\omega) + J_0^2(\omega)} \quad (\text{C.29})$$

où $W_{0,PP}(\omega)$ est la partie principale de la transformée de Hilbert de $J_0(\omega)$:

$$W_{0,PP}(\omega) = \frac{1}{\pi} PP \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{J_0(\omega')}{\omega' - \omega} \quad (\text{C.30})$$

C.2.2 Calcul analytique dans le cas des lorentziennes de type superohmique

Afin de déterminer la densité spectrale secondaire $J_{1,ME}(\omega)$, il est nécessaire de calculer la transformée de Hilbert $W_{0,PP}(\omega)$ (éq. (C.30)) de la densité spectrale primaire $J_0(\omega)$. Pour ce faire, il est possible d'utiliser des raisonnements d'analyse complexe. Dans le plan complexe, il est possible d'envisager dans le calcul de cette intégrale deux types de contour illustrés sur la figure C.1 :

En utilisant le théorème des résidus sur les contours fermés C_1 et C_2 , il est possible d'écrire pour chacun de ces deux cas :

$$\oint_{C_1} \frac{J_0(z)}{z - \omega} dz = 2\pi i \sum_{k=1}^4 \text{Res}_{z_k} \left[\frac{J_0(z)}{z - \omega} \right] \quad (\text{C.31})$$

2.

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} |W_0(\omega + i\eta)|^2 = \left(\frac{1}{\pi} PP \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_0(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \right)^2 + J_0^2(\omega) = W_{0,PP}^2(\omega) + J_0^2(\omega)$$

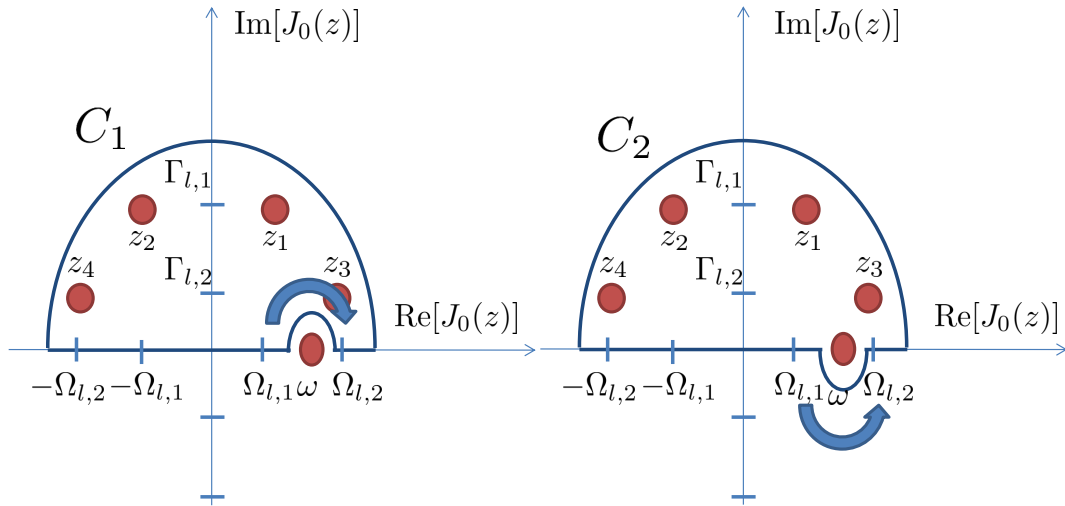


FIGURE C.1 – Schéma des deux contours choisis pour calculer la transformée de Hilbert de $J_0(\omega)$ dans le plan complexe. A gauche, le contour C_1 dans lequel le pôle en ω n'est pas inclus. A droite, le contour C_2 dans lequel le pôle en ω est inclus.

$$\oint_{C_2} \frac{J_0(z)}{z-\omega} dz = 2\pi i \sum_{k=1}^4 \text{Res}_{z_k} \left[\frac{J_0(z)}{z-\omega} \right] + 2\pi i \text{Res}_{\omega} \left[\frac{J_0(z)}{z-\omega} \right] \quad (\text{C.32})$$

avec $z_1 = \Omega_{l,1} + i\Gamma_{l,1}$, $z_2 = -\Omega_{l,1} + i\Gamma_{l,1}$, $z_3 = \Omega_{l,2} + i\Gamma_{l,2}$ et $z_4 = -\Omega_{l,2} + i\Gamma_{l,2}$

On peut remarquer chacun des deux points suivants :

- La singularité en ω est approchée de chaque côté sur l'axe réel. On cherche donc bien la partie principale de J_0 .
- Il faut surveiller le sens de parcours sur les demi-cercles autour de la singularité ω (sens anti-trigonométrique sur C_1 et sens trigonométrique sur C_2).

Ces deux intégrales fermées sur C_1 et C_2 peuvent être sommées et décomposées en leurs différentes composantes : les arcs de cercle qui s'étendent sur tout l'axe réel noté respectivement $C_{1\infty}$, $C_{2\infty}$ pour chacun des deux contours fermés, les arcs de cercle orientés qui approchent la singularité $\curvearrowright, \varepsilon$ et $\curvearrowleft, \varepsilon$ et la partie principale PP de l'intégrale que l'on souhaite calculer :

$$\oint_{C_1} \frac{J_0(z)}{z-\omega} dz + \oint_{C_2} \frac{J_0(z)}{z-\omega} dz = \int_{C_{1\infty}} \frac{J_0(z)}{z-\omega} dz + \int_{C_{2\infty}} \frac{J_0(z)}{z-\omega} dz + \int_{\curvearrowright, \varepsilon} \frac{J_0(z)}{z-\omega} dz + \int_{\curvearrowleft, \varepsilon} \frac{J_0(z)}{z-\omega} dz + 2PP \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{J_0(z)}{z-\omega} dz \quad (\text{C.33})$$

Utilisation du lemme de Jordan Pour les contours en forme d'arcs de cercle qui s'étendent sur tout l'axe réel noté respectivement $C_{1\infty}$, $C_{2\infty}$, le lemme de Jordan³ est vérifié car quand $|z| \rightarrow \infty$:

$$\left| \frac{p_k z^3 (z-0)}{\left[(z-\Omega_{k,1})^2 + \Gamma_{k,1}^2 \right] \left[(z+\Omega_{k,1})^2 + \Gamma_{k,1}^2 \right] \left[(z-\Omega_{k,2})^2 + \Gamma_{k,2}^2 \right] \left[(z+\Omega_{k,2})^2 + \Gamma_{k,2}^2 \right] [z-\omega]} \right| \sim \frac{1}{z^5} \quad (\text{C.34})$$

et la fonction intégrée est holomorphe sur le domaine formé par le demi-cercle. Ainsi, d'après le lemme de Jordan, on peut déterminer que :

$$\int_{C_{1\infty}} \frac{J_0(z)}{z-\omega} dz = \int_{C_{2\infty}} \frac{J_0(z)}{z-\omega} dz = 0 \quad (\text{C.35})$$

3. Si $f(z)$ est holomorphe sur un cercle de centre O en a et de rayon R et si $|(z-a)f(z)|$ tend vers 0 lorsque R tend vers l'infini alors $\int_C f(z) dz$ étendue à un arc de cercle C au centre O donné tend vers zéro avec R .

Calcul des contours autour de la singularité ω Autour du pôle sur C_1 , demi-cercle de centre ω et de rayon ε , il est possible de définir la coordonnée polaire φ , l'angle formé par l'axe réel avec une droite passant par le centre en ω , il est alors possible d'effectuer le changement de variable suivant :

$$z = \omega + \varepsilon e^{i\varphi} \quad \text{avec} \quad dz = i\varepsilon e^{i\varphi} d\varphi \quad (\text{C.36})$$

ce qui permet de réécrire le contour sur C_1 en $\curvearrowright, \varepsilon$ sous la forme :

$$\int_{\curvearrowright, \varepsilon} \frac{J_0(z)}{z - \omega} dz = \int_{\pi}^0 \frac{J_0(\omega + \varepsilon e^{i\varphi})}{\varepsilon e^{i\varphi}} i\varepsilon e^{i\varphi} d\varphi = i \int_{\pi}^0 J_0(\omega + \varepsilon e^{i\varphi}) d\varphi \quad (\text{C.37})$$

d'où

$$i \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\pi}^0 J_0(\omega + \varepsilon e^{i\varphi}) d\varphi = -i\pi J_0(\omega) \quad (\text{C.38})$$

De la même façon, autour du pôle sur C_2 , l'intégrale sur le contour en $\curvearrowleft, \varepsilon$ se trouve s'écrire :

$$\int_{\curvearrowleft, \varepsilon} \frac{J_0(z)}{z - \omega} dz = \int_{\pi}^{2\pi} \frac{J_0(\omega + \varepsilon e^{i\varphi})}{\varepsilon e^{i\varphi}} i\varepsilon e^{i\varphi} d\varphi = i\pi J_0(\omega) \quad (\text{C.39})$$

On trouve ainsi que

$$\int_{\curvearrowleft, \varepsilon} \frac{J_0(z)}{z - \omega} dz + \int_{\curvearrowright, \varepsilon} \frac{J_0(z)}{z - \omega} dz = 0 \quad (\text{C.40})$$

Calcul de l'intégrale En injectant les équations (C.31), (C.32), (C.35) et (C.40) dans l'équation (C.33), il est possible de retrouver que la partie principale de la transformée de Hilbert $W_{0,PP}(\omega)$ de $J_0(\omega)$ s'écrit :

$$W_{0,PP}(\omega) = 2i \sum_{k=1}^4 \text{Res}_{z_k} \left[\frac{J_0(z)}{z - \omega} \right] + i \text{Res}_{\omega} \left[\frac{J_0(z)}{z - \omega} \right] \quad (\text{C.41})$$

Les résidus nécessaires à cette expression analytique sont ensuite calculés et donnés par :

$$\text{Res}_{\omega} \left[\frac{J_0(z)}{z - \omega} \right] = \frac{p_l \omega^3}{\left[(\omega + \Omega_{l,1})^2 + \Gamma_{l,1}^2 \right] \left[(\omega - \Omega_{l,1})^2 + \Gamma_{l,1}^2 \right] \left[(\omega + \Omega_{l,2})^2 + \Gamma_{l,2}^2 \right] \left[(\omega - \Omega_{l,2})^2 + \Gamma_{l,2}^2 \right]} \quad (\text{C.42})$$

$$\text{Res}_{z_1} \left[\frac{J_0(z)}{z - \omega} \right] = \frac{p_l z_1^2}{i 8 \Gamma_{l,1} \Omega_{l,1} \left[(z_1 + \Omega_{l,2})^2 + \Gamma_{l,2}^2 \right] \left[(z_1 - \Omega_{l,2})^2 + \Gamma_{l,2}^2 \right] (z_1 - \omega)} \quad (\text{C.43})$$

$$\text{Res}_{z_2} \left[\frac{J_0(z)}{z - \omega} \right] = \frac{i p_l z_2^2}{8 \Gamma_{l,1} \Omega_{l,1} \left[(z_2 + \Omega_{l,2})^2 + \Gamma_{l,2}^2 \right] \left[(z_2 - \Omega_{l,2})^2 + \Gamma_{l,2}^2 \right] (z_2 - \omega)} \quad (\text{C.44})$$

$$\text{Res}_{z_3} \left[\frac{J_0(z)}{z - \omega} \right] = \frac{p_l z_3^2}{i 8 \Gamma_{l,2} \Omega_{l,2} \left[(z_3 + \Omega_{l,1})^2 + \Gamma_{l,1}^2 \right] \left[(z_3 - \Omega_{l,1})^2 + \Gamma_{l,1}^2 \right] (z_3 - \omega)} \quad (\text{C.45})$$

$$\text{Res}_{z_4} \left[\frac{J_0(z)}{z - \omega} \right] = \frac{i p_l z_4^2}{8 \Gamma_{l,2} \Omega_{l,2} \left[(z_4 + \Omega_{l,1})^2 + \Gamma_{l,1}^2 \right] \left[(z_4 - \Omega_{l,1})^2 + \Gamma_{l,1}^2 \right] (z_4 - \omega)} \quad (\text{C.46})$$

avec $z_1 = \Omega_{l,1} + i\Gamma_{l,1}$, $z_2 = -\Omega_{l,1} + i\Gamma_{l,1}$, $z_3 = \Omega_{l,2} + i\Gamma_{l,2}$ et $z_4 = -\Omega_{l,2} + i\Gamma_{l,2}$

Annexe D

Equation intégrro-différentielle de Nakajima-Zwanzig

L'évolution dynamique d'un système est donnée par l'équation de Liouville-Von Neumann :

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = -i[\hat{H}, \rho(t)] = L\rho(t) \quad (\text{D.1})$$

Dans le cas d'un opérateur de projection quelconque P (comme par exemple, dans l'équation (I.40)) et de son opérateur complémentaire $Q = I - P$, on note que :

$$\frac{d}{dt}P\rho(t) = PLP\rho(t) + PLQ\rho(t) \quad (\text{D.2})$$

$$\frac{d}{dt}Q\rho(t) = QLP\rho(t) + QLQ\rho(t) \quad (\text{D.3})$$

Pour chercher les solutions de l'équation (D.3), il est nécessaire de débiter par les solutions de son équation homogène $[Q\rho]_{hom}$ qui s'écrivent sous la forme

$$[Q\rho]_{hom}(t) = T^{(+)}e^{\int_0^t dt' QL}Q\rho(0) \quad (\text{D.4})$$

où $T^{(+)}$ désigne l'opérateur d'ordonnancement dans le temps (tout produit de fonctions résultant de l'expansion de l'exponentielle doit correspondre à une valeur du temps qui augmente de la droite vers la gauche). Une solution particulière $[Q\rho]_{part} = T^{(+)}e^{\int_0^t dt' QL}\alpha(t)$ peut se déterminer par variation de la constante :

$$\frac{d}{dt}T^{(+)}e^{\int_0^t dt' QL}\alpha(t) = QLP\rho(t) + QLT^{(+)}e^{\int_0^t dt' QL}\alpha(t) \quad (\text{D.5})$$

Après les simplifications suite à la dérivation puis l'intégration de la solution particulière, la fonction sur laquelle a lieu la variation s'écrit :

$$\alpha(t) = \int_0^t d\tau T^{(+)}e^{-\int_0^\tau dt' QL}QLP\rho(\tau) \quad (\text{D.6})$$

Une solution particulière de l'équation différentielle (D.3) s'écrit donc :

$$[Q\rho]_{part}(t) = \int_0^t d\tau T^{(+)}e^{\int_\tau^t dt' QL}QLP\rho(\tau) \quad (\text{D.7})$$

Une solution générale de l'équation différentielle (D.3) est donc :

$$Q\rho(t) = T^{(+)}e^{\int_0^t dt' QL}Q\rho(0) + \int_0^t d\tau T^{(+)}e^{\int_\tau^t dt' QL}QLP\rho(\tau) \quad (\text{D.8})$$

Réintroduire l'équation (D.8) dans l'équation (D.2) aboutit à :

$$\frac{d}{dt}P\rho(t) = PLP\rho(t) + PLQT^{(+)}e^{\int_0^t dt' QL}Q\rho(0) + \int_0^t d\tau PLT^{(+)}e^{\int_\tau^t dt' QL}QLP\rho(\tau) \quad (\text{D.9})$$

L'équation (D.9) est l'équation intégral-différentielle de Nakajima-Zwanzig formellement équivalente à l'équation de Liouville (I.42). Dans le cadre du projecteur thermique, elle permet donc de décrire l'évolution de la matrice du système $\rho_S(t)$ à travers $\rho(t)$ comme $\rho_B^{eq}\rho_S(t) = P\rho(t)$

L'évolution de la matrice densité du système laisse apparaître trois termes. Le premier est le terme associé au système électronique, il rend compte de l'évolution du système isolé :

$$L_S\bullet = PL\bullet = -i\rho_B^{eq}[H_S, \bullet] \quad (\text{D.10})$$

Le second est le terme de corrélations initiales. Il s'annule lorsque la matrice densité peut se factoriser sous la forme : $\rho(0) = \rho_S(0) \otimes \rho_B^{eq}$.

$$I(t) = PLQT^{(+)}e^{\int_0^t dt'QL}Q\rho(0) \quad (\text{D.11})$$

Le troisième terme est le terme rendant compte de l'influence de l'environnement sur le système : il est appelé terme de mémoire car exprimé sous cette forme, à chaque temps t , la mémoire de tous les temps $\tau < t$ y est conservée.

$$\int_0^t d\tau K(t, \tau)\bullet = \int_0^t d\tau PLT^{(+)}e^{\int_\tau^t dt'QL}QL\bullet \quad (\text{D.12})$$

Jusque là, le traitement reste exact mais la difficulté se porte désormais sur la détermination du terme de mémoire. Dans la suite des annexes (notamment l'annexe E), on tentera de l'approximer en utilisant la théorie de perturbation.

Annexe E

Détails analytiques pour la théorie de perturbation

Dans cette annexe, nous détaillerons dans un premier temps quelques détails pour la résolution de l'équation de Liouville-Von Neumann par la théorie de perturbation. Nous nous intéresserons tout particulièrement aux développements analytiques des noyaux de mémoire par théorie de perturbation à l'ordre 2 et 4. Par la suite, nous montrons que les équations développées à l'aide de matrices auxiliaires dans le contexte perturbatif à l'ordre 2 [43, 44] et étendues au cours de cette thèse à l'ordre 4 sont équivalentes à celles obtenues en utilisant la méthode des matrices hiérarchiques (éq. (I.149)).

En représentation d'interaction, il est possible d'écrire le noyau de mémoire $K_I(t, \tau)$ (voir l'équation (I.58)) sous la forme :

$$K_I(t, \tau) \rho_I(\tau) = \lambda^2 PL(t) T^{(+)} e^{\int_{\tau}^t dt' QL(t')} QL(\tau) P \rho_I(\tau) \quad (\text{E.1})$$

où $L(t)$ est le liouvillien en représentation d'interaction $L(t) = e^{i(H_S+H_B)t} L e^{-i(H_S+H_B)t}$ défini selon l'équation (I.55) et λ le paramètre de perturbation .

En utilisant les propriétés des projecteurs complémentaires, on exprime le terme de mémoire en fonction uniquement de P :

$$\int_0^t d\tau K_I(t, \tau) \rho_I(\tau) = \lambda^2 \int_0^t d\tau PL(t) T^{(+)} e^{\int_{\tau}^t dt' QL(t')} QL(\tau) P \rho_I(\tau) \quad (\text{E.2})$$

$$= \lambda^2 \int_0^t d\tau PL(t) T^{(+)} e^{\int_{\tau}^t dt' (1-P)L(t')} (1-P) L(\tau) P \rho_I(\tau) \quad (\text{E.3})$$

$$= \lambda^2 \int_0^t d\tau PL(t) T^{(+)} e^{\int_{\tau}^t dt' (1-P)L(t')} L(\tau) P \rho_I(\tau) \quad (\text{E.4})$$

Le développement limité de l'exponentielle donne :

$$T^{(+)} e^{\int_{\tau}^t dt' (1-P)L(t')} = 1 + \lambda \int_{\tau}^t dt' (1-P)L(t') + \lambda^2 \int_{\tau}^t dt' \int_{\tau}^{t'} dt'' (1-P)L(t') (1-P)L(t'') + O(\lambda^2) \quad (\text{E.5})$$

$$= 1 + \lambda \int_{\tau}^t dt' (1-P)L(t') + \lambda^2 \int_{\tau}^t dt' \int_{\tau}^{t'} dt'' L(t') L(t'') - L(t') PL(t'') - PL(t') L(t'') + O(\lambda^2) \quad (\text{E.6})$$

Il ne suffit plus que d'insérer cette expression dans la précédente, d'utiliser la relation (I.57) et de tronquer aux puissances de λ désirées.

A l'ordre 2, les termes en λ^2 sont :

$$\int_0^t d\tau K^{(2)}(t, \tau) \rho_I(\tau) = \int_0^t d\tau PL(t)L(\tau)P\rho_I(\tau) = \int_0^t d\tau \rho_B^{eq} Tr_B [L(t)L(\tau)\rho_B^{eq}\rho_{S,I}(\tau)] \quad (\text{E.7})$$

A l'ordre 3, les termes en λ^3 sont :

$$\int_0^t d\tau K^{(3)}(t, \tau) \rho_I(\tau) = \int_0^t d\tau \int_{\tau}^t dt' PL(t)(1-P)L(t')L(\tau)P\rho_I(\tau) \quad (\text{E.8})$$

$$= \int_0^t d\tau \int_{\tau}^t dt' \rho_B^{eq} Tr_B [L(t)L(t')L(\tau)\rho_B^{eq}\rho_{S,I}(\tau)] \quad (\text{E.9})$$

Le choix d'un bain à l'équilibre thermique, donc stationnaire, permet souvent de supposer qu'un nombre impair de liouvilliens consécutifs en représentation d'interaction entre deux projecteurs est nul. Dans le cas d'un couplage linéaire au bain, le terme s'annule effectivement [124] :

$$PL(t)L(t')\dots L(t^{2n})L(\tau)P = 0 \quad (\text{E.10})$$

A l'ordre 4, les termes en λ^4 sont :

$$\int_0^t d\tau K^{(4)}(t, \tau) \rho_I(\tau) = \int_0^t d\tau PL(t) \left[\int_{\tau}^t dt' \int_{\tau}^{t'} dt'' L(t')L(t'') - PL(t')L(t'') - L(t')PL(t'') \right] L(\tau)P\rho_I(\tau) \quad (\text{E.11})$$

$$= \int_0^t d\tau \int_{\tau}^t dt' \int_{\tau}^{t'} dt'' [PL(t)L(t')L(t'')L(\tau) - PL(t)L(t')PL(t'')L(\tau)] P\rho_I(\tau) \quad (\text{E.12})$$

$$= \int_0^t d\tau \int_{\tau}^t dt' \int_{\tau}^{t'} dt'' \rho_B^{eq} Tr_B [L(t)L(t')L(t'')L(\tau)\rho_B^{eq}\rho_{S,I}(\tau)] - \int_0^t d\tau \int_{\tau}^t dt' \int_{\tau}^{t'} dt'' \rho_B^{eq} Tr_B [L(t)L(t')\rho_B^{eq} Tr_B [L(t'')L(\tau)\rho_B^{eq}\rho_{S,I}(\tau)]] \quad (\text{E.13})$$

E.1 Cas de l'ordre 2

A l'ordre de perturbation 2, en exploitant les relations de commutation entre S et B et l'invariance cyclique de la trace, le noyau de mémoire (éq. (E.7)) peut s'écrire :

$$\int_0^t d\tau K^{(2)}(t, \tau) \rho_{S,I}(\tau) \quad (\text{E.14})$$

$$= \int_0^t d\tau \text{Tr}_B [L(t) L(\tau) \rho_B^{eq} \rho_{S,I}(\tau)] \quad (\text{E.15})$$

$$= -i \int_0^t d\tau \text{Tr}_B [L(t) [S(\tau) \cdot B(\tau), \rho_B^{eq} \rho_{S,I}(\tau)]] \quad (\text{E.16})$$

$$= - \int_0^t d\tau \text{Tr}_B [S(t) \cdot B(t), [S(\tau) \cdot B(\tau), \rho_B^{eq} \rho_{S,I}(\tau)]] \quad (\text{E.17})$$

$$= - \int_0^t d\tau \text{Tr}_B [S(t) \cdot B(t), [S(\tau) \cdot B(\tau) \rho_B^{eq} \rho_{S,I}(\tau) - \rho_B^{eq} \rho_{S,I}(\tau) S(\tau) \cdot B(\tau)]] \quad (\text{E.18})$$

$$= - \int_0^t d\tau [S(t), S(\tau) \text{Tr}_B [B(t) B(\tau) \rho_B^{eq}] \rho_{S,I}(\tau) - \rho_{S,I}(\tau) \text{Tr}_B [B(\tau) B(t) \rho_B^{eq}] S(\tau)] \quad (\text{E.19})$$

Le terme de mémoire à l'ordre 2 peut être écrit sous la forme :

$$\int_0^t d\tau K^{(2)}(t, \tau) \rho_{S,I}(\tau) = -[S(t), \int_0^t d\tau \{S(\tau) \rho_B^{eq} \text{Tr}_B [B(t) B(\tau) \rho_B^{eq}] \rho_{S,I}(\tau)\} - \{h.c.\}] \quad (\text{E.20})$$

$\{h.c.\}$ désigne le conjugué hermitien de l'expression entre crochets

Relation avec les matrices hiérarchiques

Soit le terme de mémoire (E.20) obtenu à l'ordre 2 en utilisant la définition de la fonction de corrélation (I.66) :

$$\int_0^t d\tau K^{(2)}(t, \tau) \rho_{S,I}(\tau) = -[S(t), \int_0^t d\tau \{S(\tau) C(t - \tau) \rho_{S,I}(\tau)\} - \{h.c.\}] \quad (\text{E.21})$$

En utilisant la paramétrisation de la fonction de corrélation (I.87), ce premier se réécrit :

$$\begin{aligned} \int_0^t d\tau K^{(2)}(t, \tau) \rho_{S,I}(\tau) &= - \int_0^t d\tau [S(t), S(\tau) C(t - \tau) \rho_{S,I}(\tau) - \rho_{S,I}(\tau) C^*(t - \tau) S(\tau)] \quad (\text{E.22}) \\ &= - \left[S(t), \sum_{k=1}^{n_{cor}} \int_0^t d\tau S(\tau) \alpha_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} \rho_{S,I}(\tau) - \rho_{S,I}(\tau) \tilde{\alpha}_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} S(\tau) \right] \quad (\text{E.23}) \end{aligned}$$

On pose alors la quantité $\rho_k(t)$ sous la forme :

$$\rho_k(t) = \int_0^t d\tau S(\tau) \alpha_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} \rho_{S,I}(\tau) - \rho_{S,I}(\tau) \tilde{\alpha}_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} S(\tau) \quad (\text{E.24})$$

afin de réécrire le terme de mémoire à l'ordre 2 sous la forme :

$$\int_0^t d\tau K^{(2)}(t, \tau) \rho_{S,I}(\tau) = -[S(t), \rho_k(t)] \quad (\text{E.25})$$

Les matrices auxiliaires (E.24) peuvent être à leur tour dérivées pour donner :

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_k(t) = & \int_0^t d\tau S(\tau) \alpha_k \frac{d}{dt} e^{i\gamma_k(t-\tau)} \rho_{S,I}(\tau) - \rho_{S,I}(\tau) \tilde{\alpha}_k \frac{d}{dt} e^{i\gamma_k(t-\tau)} S(\tau) \\ & + S(t) \alpha_k e^{i\gamma_k(t-t)} \rho_{S,I}(t) - \rho_{S,I}(t) \tilde{\alpha}_k e^{i\gamma_k(t-t)} S(t) \end{aligned} \quad (\text{E.26})$$

et l'on aboutit à l'équation :

$$\dot{\rho}_k(t) = i\gamma_k \rho_k(t) + \alpha_k S(t) \rho_{S,I}(t) - \tilde{\alpha}_k \rho_{S,I}(t) S(t) \quad (\text{E.27})$$

L'équation intégral-différentielle issue des projecteurs de Nakajima-Zwanzig a été convertie en un système d'équations différentielles. Cette expression (E.27) correspond à celle attendue dans le formalisme des matrices hiérarchiques (éq. (1.149)) pour l'ordre 2.

E.2 Cas de l'ordre 4

En suivant la même stratégie que celle précédemment développée pour l'ordre 2, le développement de la partie du terme de mémoire de l'ordre 4 (E.13) aboutit à l'expression suivante [125] :

$$\int_0^t d\tau K^{(4)}(t, \tau) \rho_{S,I}(\tau) = \int_0^t d\tau \int_{\tau}^t dt' \int_{\tau}^{t'} dt'' \left[S(t), \left[S(t') F(t, t', t'', \tau) - F(t, t', t'', \tau)^\dagger S(t') \right] \right] \quad (\text{E.28})$$

où l'expression de $F(t, t', t'', \tau)$ est donnée par :

$$\begin{aligned} F(t, t', t'', \tau) = & (\langle B(t) B(t') B(t'') B(\tau) \rangle - \langle B(t) B(t') \rangle \langle B(t'') B(\tau) \rangle) S(t'') S(\tau) \rho_{S,I}(\tau) \\ & - (\langle B(\tau) B(t) B(t') B(t'') \rangle - \langle B(t) B(t') \rangle \langle B(\tau) B(t'') \rangle) S(t'') \rho_{S,I}(\tau) S(\tau) \\ & - (\langle B(t'') B(t) B(t') B(\tau) \rangle - \langle B(t) B(t') \rangle \langle B(t'') B(\tau) \rangle) S(\tau) \rho_{S,I}(\tau) S(t'') \\ & + (\langle B(\tau) B(t'') B(t) B(t') \rangle - \langle B(t) B(t') \rangle \langle B(\tau) B(t'') \rangle) \rho_{S,I}(\tau) S(\tau) S(t'') \end{aligned} \quad (\text{E.29})$$

Dans un souci de compacité, la notation $\langle \dots \rangle$ désigne $Tr_B[\dots \rho_B^{eq}]$. Il apparaît dans cette expression des fonctions de corrélation à quatre temps.

Simplification de la fonction de la corrélation à quatre temps par la règle de Wick dans le cadre du couplage linéaire

En reproduisant la démarche qui est développée dans l'annexe F en particulier dans l'équation (F.10), on trouve que la fonction de corrélation à quatre temps peut être décomposée sous la forme d'une somme de produits de fonctions de corrélation à deux temps :

$$\begin{aligned} & \langle B(t) B(t') B(t'') B(\tau) \rangle \\ &= \text{Tr}_B \left[e^{iH_B t} B e^{-iH_B(t-t')} B e^{-iH_B(t'-t'')} B e^{-iH_B(t''-\tau)} B e^{-iH_B \tau} \rho_B^{eq} \right] \end{aligned} \quad (\text{E.30})$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{l=1}^M \sum_{j=1}^M \frac{c_l^2 c_j^2}{4\omega_l \omega_j} \text{Tr}_B \left[e^{-i\omega_l(t-t') - i\omega_j(t''-\tau)} a_l a_l^\dagger a_j a_j^\dagger \rho_B^{eq} \right] + \text{Tr}_B \left[e^{i\omega_l(t-t') + i\omega_j(t''-\tau)} a_l^\dagger a_l a_j^\dagger a_j \rho_B^{eq} \right] \\ &+ \sum_{l=1}^M \sum_{j=1}^M \frac{c_l^2 c_j^2}{4\omega_l \omega_j} \text{Tr}_B \left[e^{i\omega_l(t-t') - i\omega_j(t'-\tau)} a_l^\dagger a_l a_j a_j^\dagger \rho_B^{eq} \right] + \text{Tr}_B \left[e^{-i\omega_l(t-t') + i\omega_j(t'-\tau)} a_l a_l^\dagger a_j^\dagger a_j \rho_B^{eq} \right] \\ &+ \sum_{l=1}^M \sum_{j=1}^M \frac{c_l^2 c_j^2}{4\omega_l \omega_j} \text{Tr}_B \left[e^{-i\omega_l(t-t'') - i\omega_j(t'-\tau)} a_l a_j a_l^\dagger a_j^\dagger \rho_B^{eq} \right] + \text{Tr}_B \left[e^{i\omega_l(t-t'') + i\omega_j(t'-\tau)} a_l^\dagger a_j^\dagger a_l a_j \rho_B^{eq} \right] \\ &+ \sum_{l=1}^M \sum_{j=1}^M \frac{c_l^2 c_j^2}{4\omega_l \omega_j} \text{Tr}_B \left[e^{i\omega_l(t-t'') - i\omega_j(t-\tau)} a_l^\dagger a_j a_l a_j^\dagger \rho_B^{eq} \right] + \text{Tr}_B \left[e^{-i\omega_l(t-t'') + i\omega_j(t-\tau)} a_l a_j^\dagger a_l^\dagger a_j \rho_B^{eq} \right] \\ &+ \sum_{l=1}^M \sum_{j=1}^M \frac{c_l^2 c_j^2}{4\omega_l \omega_j} \text{Tr}_B \left[e^{-i\omega_l(t-\tau) - i\omega_j(t'-t'')} a_l a_j a_j^\dagger a_l^\dagger \rho_B^{eq} \right] + \text{Tr}_B \left[e^{i\omega_l(t-\tau) + i\omega_j(t'-t'')} a_l^\dagger a_j^\dagger a_l a_j \rho_B^{eq} \right] \\ &+ \sum_{l=1}^M \sum_{j=1}^M \frac{c_l^2 c_j^2}{4\omega_l \omega_j} \text{Tr}_B \left[e^{i\omega_l(t-\tau) - i\omega_j(t'-t'')} a_l^\dagger a_j^\dagger a_j a_l \rho_B^{eq} \right] + \text{Tr}_B \left[e^{-i\omega_l(t-\tau) + i\omega_j(t'-t'')} a_l a_j^\dagger a_j a_l^\dagger \rho_B^{eq} \right] \end{aligned} \quad (\text{E.31})$$

$$= \langle B(t) B(t') \rangle \langle B(t'') B(\tau) \rangle + \langle B(t) B(t'') \rangle \langle B(t') B(\tau) \rangle + \langle B(t) B(\tau) \rangle \langle B(t') B(t'') \rangle \quad (\text{E.32})$$

Cette expression est exactement la règle de Wick : Pour $t_i < t_j$,

$$\forall n \in \mathbb{N}, \quad \langle B(t_1) \dots B(t_{2n}) \rangle = \sum_{\text{Ttes paires } i, j \in [1, 2n]} \prod \langle T^{(+)} B(t_i) B(t_j) \rangle \quad (\text{E.33})$$

$$\forall n \in \mathbb{N}, \quad \langle B(t_1) \dots B(t_{2n}) B(t_{2n+1}) \rangle = 0 \quad (\text{E.34})$$

Dans une fonction de corrélation à quatre temps, il y a bien les trois combinaisons de paires qui ont été précédemment déterminées. C'est la règle de Wick qui prouve également que dans le cas du couplage linéaire, les termes de l'intégrale de mémoire à l'ordre 3 s'annulent.

Les fonctions de corrélation à quatre temps du terme $F(t, t', t'', \tau)$ peuvent donc être réécrites dans le cadre du couplage linéaire sous la forme d'un produit de fonctions de corrélation à deux temps :

$$\begin{aligned} F(t, t', t'', \tau) &= (\langle B(t) B(t'') \rangle \langle B(t') B(\tau) \rangle + \langle B(t) B(\tau) \rangle \langle B(t') B(t'') \rangle) S(t'') S(\tau) \rho_{S,I}(\tau) \\ &- (\langle B(\tau) B(t) \rangle \langle B(t') B(t'') \rangle + \langle B(\tau) B(t') \rangle \langle B(t) B(t'') \rangle) S(t'') \rho_{S,I}(\tau) S(\tau) \\ &- (\langle B(t'') B(t) \rangle \langle B(t') B(\tau) \rangle + \langle B(t'') B(t') \rangle \langle B(t) B(\tau) \rangle) S(\tau) \rho_{S,I}(\tau) S(t'') \\ &+ (\langle B(\tau) B(t) \rangle \langle B(t'') B(t') \rangle + \langle B(\tau) B(t') \rangle \langle B(t'') B(t) \rangle) \rho_{S,I}(\tau) S(\tau) S(t'') \end{aligned} \quad (\text{E.35})$$

Les fonctions de corrélation impliquées dans cette formule possèdent donc les mêmes propriétés que celles de l'équation (I.71). De plus, on peut noter que $F(t, t', t'', \tau) = F^\dagger(t, t', t'', \tau)$ et que le terme de mémoire à l'ordre 4 peut être réécrit sous la forme :

$$\int_0^t d\tau K^{(4)}(t, \tau) \rho_{S,I}(\tau) = \left[S(t), \int_0^t d\tau \int_\tau^t dt' \int_\tau^{t'} dt'' [S(t'), F(t, t', t'', \tau)] \right] \quad (\text{E.36})$$

avec

$$\begin{aligned}
F(t, t', t'', \tau) &= (C(t-t'')C(t'-\tau) + C(t-\tau)C(t'-t'')) S(t'') S(\tau) \rho_{S,I}(\tau) \\
&\quad - (C^*(t-\tau)C(t'-t'') + C(t-t'')C^*(t'-\tau)) S(t'') \rho_{S,I}(\tau) S(\tau) \\
&\quad - (C^*(t-t'')C(t'-\tau) + C(t-\tau)C^*(t'-t'')) S(\tau) \rho_{S,I}(\tau) S(t'') \\
&\quad + (C^*(t-\tau)C^*(t'-t'') + C^*(t-t'')C^*(t'-\tau)) \rho_{S,I}(\tau) S(\tau) S(t'')
\end{aligned} \tag{E.37}$$

Relation avec les matrices hiérarchiques

Soient les termes de mémoire (I.65) et (E.36) avec (E.37) jusqu'à l'ordre 4 :

$$\int_0^t d\tau \left(K^{(2)}(t, \tau) + K^{(4)}(t, \tau) \right) \rho_{S,I}(\tau) = -[S(t), \rho_{aux,2}(t)] \tag{E.38}$$

où

$$\rho_{aux,2}(t) = \sum_{k=1}^{n_{cor}} \rho_{aux,2,k}(t) \tag{E.39}$$

$$= \int_0^t d\tau \left(S(\tau)C(t-\tau)\rho_{S,I}(\tau) - \rho_{S,I}(\tau)C^*(t-\tau)S(\tau) - \int_{\tau}^t dt' \int_{\tau}^{t'} dt'' [S(t'), F(t, t', t'', \tau)] \right) \tag{E.40}$$

où ont été paramétrisées dans un premier temps les fonctions de corrélation en $t - \tau$:

$$\begin{aligned}
\rho_{aux,2,k}(t) &= \int_0^t d\tau S(\tau) \alpha_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} \rho_{S,I}(\tau) - \tilde{\alpha}_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} \rho_{S,I}(\tau) S(\tau) \\
&\quad - \int_0^t d\tau \int_{\tau}^t dt' \int_{\tau}^{t'} dt'' [S(t'), F_k(t, t', t'', \tau)]
\end{aligned} \tag{E.41}$$

et en utilisant la définition (E.37) pour le terme $F_k(t, t', t'', \tau)$:

$$\begin{aligned}
F_k(t, t', t'', \tau) &= \left(\alpha_k e^{i\gamma_k(t-t'')} C(t'-\tau) + \alpha_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} C(t'-t'') \right) S(t'') S(\tau) \rho_{S,I}(\tau) \\
&\quad - \left(\tilde{\alpha}_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} C(t'-t'') + \alpha_k e^{i\gamma_k(t-t'')} C^*(t'-\tau) \right) S(t'') \rho_{S,I}(\tau) S(\tau) \\
&\quad - \left(\tilde{\alpha}_k e^{i\gamma_k(t-t'')} C(t'-\tau) + \alpha_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} C^*(t'-t'') \right) S(\tau) \rho_{S,I}(\tau) S(t'') \\
&\quad + \left(\tilde{\alpha}_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} C^*(t'-t'') + \tilde{\alpha}_k e^{i\gamma_k(t-t'')} C^*(t'-\tau) \right) \rho_{S,I}(\tau) S(\tau) S(t'')
\end{aligned} \tag{E.42}$$

La dérivée de $\rho_{aux,2,k}(t)$ est donnée par :

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{aux,2,k}(t) &= i\gamma_k \int_0^t d\tau S(\tau) \alpha_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} \rho_{S,I}(\tau) - \rho_{S,I}(\tau) \tilde{\alpha}_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} S(\tau) \\
&\quad - \int_0^t d\tau \int_{\tau}^t dt' \int_{\tau}^{t'} dt'' \left[S(t'), \frac{d}{dt} F_k(t, t', t'', \tau) \right] \\
&\quad + S(t) \alpha_k \rho_{S,I}(t) - \rho_{S,I}(t) \tilde{\alpha}_k S(t) \\
&\quad + \left[S(t), \int_0^t d\tau \int_{\tau}^t dt'' F_k(t, t', t'', \tau) \right]
\end{aligned} \tag{E.43}$$

$$= i\gamma_k \rho_{aux,2,k}(t) + S(t) \alpha_k \rho_{S,I}(t) - \rho_{S,I}(t) \tilde{\alpha}_k S(t) - \left[S(t), \sum_{l=1}^{n_k} \rho_{aux,4,k,l}(t) \right] \tag{E.44}$$

avec

$$\rho_{aux,4,k,l}(t) = \int_0^t d\tau \int_\tau^t dt'' F_{k,l}(t, t, t'', \tau) \quad (\text{E.45})$$

et

$$\begin{aligned} F_{k,l}(t, t, t'', \tau) = & \left(\alpha_k e^{i\gamma_k(t-t'')} \alpha_l e^{i\gamma_l(t-\tau)} + \alpha_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} \alpha_l e^{i\gamma_l(t-t'')} \right) S(t'') S(\tau) \rho_{S,I}(\tau) \\ & - \left(\tilde{\alpha}_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} \alpha_l e^{i\gamma_l(t-t'')} + \alpha_k e^{i\gamma_k(t-t'')} \tilde{\alpha}_l e^{i\gamma_l(t-\tau)} \right) S(t'') \rho_{S,I}(\tau) S(\tau) \\ & - \left(\tilde{\alpha}_k e^{i\gamma_k(t-t'')} \alpha_l e^{i\gamma_l(t-\tau)} + \alpha_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} \tilde{\alpha}_l e^{i\gamma_l(t-t'')} \right) S(\tau) \rho_{S,I}(\tau) S(t'') \\ & + \left(\tilde{\alpha}_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} \tilde{\alpha}_l e^{i\gamma_l(t-t'')} + \tilde{\alpha}_k e^{i\gamma_k(t-t'')} \tilde{\alpha}_l e^{i\gamma_l(t-\tau)} \right) \rho_{S,I}(\tau) S(\tau) S(t'') \end{aligned} \quad (\text{E.46})$$

La dérivée de $\rho_{aux,4,k,l}(t)$ est donnée par :

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{aux,4,k,l}(t) = & \int_0^t d\tau \int_\tau^t dt'' \frac{d}{dt} F_{k,l}(t, t, t'', \tau) + \int_0^t d\tau F_{k,l}(t, t, t, \tau) \quad (\text{E.47}) \\ = & i(\gamma_k + \gamma_l) \rho_{aux,4,k,l}(t) \\ & + \int_0^t d\tau \left(\alpha_k \alpha_l e^{i\gamma_l(t-\tau)} + \alpha_l \alpha_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} \right) S(t) S(\tau) \rho_{S,I}(\tau) \\ & - \int_0^t d\tau \left(\alpha_l \tilde{\alpha}_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} + \alpha_k \tilde{\alpha}_l e^{i\gamma_l(t-\tau)} \right) S(t) \rho_{S,I}(\tau) S(\tau) \\ & - \int_0^t d\tau \left(\tilde{\alpha}_k \alpha_l e^{i\gamma_l(t-\tau)} + \tilde{\alpha}_l \alpha_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} \right) S(\tau) \rho_{S,I}(\tau) S(t) \\ & + \int_0^t d\tau \left(\tilde{\alpha}_l \tilde{\alpha}_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} + \tilde{\alpha}_k \tilde{\alpha}_l e^{i\gamma_l(t-\tau)} \right) \rho_{S,I}(\tau) S(\tau) S(t) \end{aligned} \quad (\text{E.48})$$

A l'ordre de perturbation considéré, on peut négliger les contributions de l'ordre 4 de l'ordre 2 :

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{aux,4,k,l}(t) \approx & i(\gamma_k + \gamma_l) \rho_{aux,4,k,l}(t) + \alpha_l S(t) \rho_{aux,2,k}(t) - \tilde{\alpha}_l \rho_{aux,2,k}(t) S(t) \\ & + \alpha_k S(t) \rho_{aux,2,l}(t) - \tilde{\alpha}_k \rho_{aux,2,l}(t) S(t) \end{aligned} \quad (\text{E.49})$$

On obtient ici encore un ensemble d'équations différentielles couplées entre elles. Les équations (E.44) et (E.49) sont bien connues pour l'ordre 4 et correspondent exactement à celles attendues pour l'ordre 4 (éq. (I.149)) dans le contexte des matrices hiérarchiques.

Annexe F

Elimination du bain dans le cas du couplage linéaire

Cette annexe détaille un point remarquable des méthodes dissipatives que nous utilisons. Dans le cas harmonique avec couplage linéaire avec un bain à l'équilibre, la fonction de corrélation $C(t - t')$ (éq. (I.66)) qui entre dans le noyau de mémoire peut être directement reliée aux paramètres de couplage système-bain (les couplages et les pulsations des modes du bain) ainsi que la température.

En coordonnées pondérées de masse, l'hamiltonien du bain composé de m oscillateurs harmoniques s'écrit :

$$H_B = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^M (p_l^2 + \omega_l^2 q_l^2) = \sum_{l=1}^M \omega_l a_l^\dagger a_l + \frac{1}{2} \quad (\text{F.1})$$

et l'hamiltonien du couplage système-bain $H_{SB} = S.B$ où S est la coordonnée du système et B le terme de couplage au bain qui s'écrit sous la forme :

$$B = \sum_{l=1}^M c_l q_l = \sum_{l=1}^M \frac{c_l}{\sqrt{2\omega_l}} (a_l + a_l^\dagger) \quad (\text{F.2})$$

Dans le cadre des coordonnées pondérées de masse, les opérateurs d'échelle sont définis avec :

$$a_l^\dagger = \frac{\omega_l}{\sqrt{2\omega_l}} (q_l + ip_l) \quad \text{et} \quad a_l = \frac{\omega_l}{\sqrt{2\omega_l}} (q_l - ip_l) \quad (\text{F.3})$$

La fonction de corrélation $C(t - t')$ (éq. (I.66)) du couplage système-bain comme :

$$C(t - t') = Tr_B [B(t)B(t')\rho_B^{eq}] \quad (\text{F.4})$$

$$= Tr_B \left[e^{iH_B t} B e^{iH_B(t'-t)} B e^{-iH_B t'} \rho_B^{eq} \right] \quad (\text{F.5})$$

$$= \sum_{l=1}^M \sum_{j=1}^M \frac{c_l c_j}{2\sqrt{\omega_l \omega_j}} Tr_B \left[e^{iH_B t} (a_l + a_l^\dagger) e^{iH_B(t'-t)} (a_j + a_j^\dagger) e^{-iH_B t'} \rho_B^{eq} \right] \quad (\text{F.6})$$

Les opérateurs d'échelle sont également reliés par des relations aux exponentielles [126] :

$$e^{-\lambda a_l^\dagger a_l} a_l^\dagger = e^{-\lambda} a_l^\dagger e^{-\lambda a_l^\dagger a_l} \quad \text{et} \quad e^{-\lambda a_l^\dagger a_l} a_l = e^{\lambda} a_l e^{-\lambda a_l^\dagger a_l} \quad (\text{F.7})$$

Tout en notant que $e^{-iH_B t} = e^{-i \sum_{l=1}^M \omega_l a_l^\dagger a_l t}$ (l'énergie de point zéro peut être négligée dans le traitement dynamique [127]), la fonction de corrélation peut donc s'écrire sous la forme :

$$C(t-t') = \sum_{l=1}^M \sum_{j=1}^M Tr_B \left[e^{i \sum_k \omega_k a_k^\dagger a_k t} (a_l + a_l^\dagger) e^{-i \sum_k \omega_k a_k^\dagger a_k (t-t')} (a_j + a_j^\dagger) e^{-i \sum_k \omega_k a_k^\dagger a_k t'} \rho_B^{eq} \right] \quad (F.8)$$

$$= \sum_{l=1}^M \sum_{j=1}^M \frac{c_l c_j}{2\sqrt{\omega_l \omega_j}} Tr_B \left[\left(e^{-i\omega_l t} a_l + e^{i\omega_l t} a_l^\dagger \right) e^{i\omega_j a_j^\dagger a_j t} \left(e^{i\omega_j (t-t')} a_j + e^{-i\omega_j (t-t')} a_j^\dagger \right) e^{-i\omega_j a_j^\dagger a_j t'} \rho_B^{eq} \right] \quad (F.9)$$

$$= \sum_{l=1}^M \sum_{j=1}^M \frac{c_l c_j}{2\sqrt{\omega_l \omega_j}} Tr_B \left[\left(e^{-i\omega_l t} a_l + e^{i\omega_l t} a_l^\dagger \right) \left(e^{-i\omega_j t'} a_j + e^{i\omega_j t'} a_j^\dagger \right) \rho_B^{eq} \right] \quad (F.10)$$

L'opérateur de trace sur le bain $Tr_B[\]$ impose que la succession de deux opérateurs d'échelle mène à l'état de l'oscillateur harmonique considéré dont il est issu :

$$\forall l, j \rightarrow Tr_B[a_l a_j \rho_B^{eq}] = 0 \quad \text{et} \quad Tr_B[a_l^\dagger a_j^\dagger \rho_B^{eq}] = 0 \quad (F.11)$$

$$\forall l \neq j \rightarrow Tr_B[a_l a_j^\dagger \rho_B^{eq}] = 0 \quad \text{et} \quad Tr_B[a_l^\dagger a_j \rho_B^{eq}] = 0 \quad (F.12)$$

La fonction de corrélation peut donc se réécrire sous la forme :

$$C(t-t') = \sum_{l=1}^M \frac{c_l^2}{2\omega_l} Tr_B \left[\left(e^{-i\omega_l (t-t')} a_l a_l^\dagger + e^{i\omega_l (t-t')} a_l^\dagger a_l \right) \rho_B^{eq} \right] \quad (F.13)$$

La matrice densité à l'équilibre dans l'ensemble canonique pour les oscillateurs harmoniques s'exprime en fonction de sa fonction de partition :

$$\rho_B^{eq} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \sum_{l=1}^M \omega_l a_l^\dagger a_l} \quad \text{avec} \quad Z = Tr_B \left[e^{-\beta \sum_l \omega_l a_l^\dagger a_l} \right] \quad (F.14)$$

où comme l'hamiltonien est séparable, la fonction de partition s'exprime comme un produit de suite géométrique dans la base des états propres de l'oscillateur harmonique j notés $|j\rangle$:

$$Z = \prod_{k=1}^M Z_k \quad \text{avec} \quad Z_k = \sum_{j=0}^{\infty} \langle j | e^{-\beta \omega_k a_k^\dagger a_k} | j \rangle = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\beta \omega_k j} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \omega_k}} = \frac{e^{\beta \omega_k}}{e^{\beta \omega_k} - 1} \quad (F.15)$$

On retrouve également dans la base des états propres de chaque oscillateur harmonique j notés $|j\rangle$ que :

$$Tr_B \left[a_l^\dagger a_l e^{-\beta \sum_{k=1}^M \omega_k a_k^\dagger a_k} \right] = \left(\prod_{k \neq l} Tr_B \left[a_l^\dagger a_l e^{-\beta \omega_k a_k^\dagger a_k} \right] \right) Tr_B \left[a_l^\dagger a_l e^{-\beta \omega_l a_l^\dagger a_l} \right] \quad (F.16)$$

$$= \left(\prod_{k \neq l} Tr_B \left[e^{-\beta \omega_k a_k^\dagger a_k} \right] \right) \sum_{j=0}^{\infty} \langle j | a_l^\dagger a_l e^{-\beta \omega_l a_l^\dagger a_l} | j \rangle \quad (F.17)$$

$$= \prod_{k \neq l} \frac{e^{\beta \omega_k}}{e^{\beta \omega_k} - 1} \sum_{j=0}^{\infty} \sqrt{j} \sqrt{j+1} e^{-\beta \omega_l j} \quad (F.18)$$

$$\approx \prod_{k \neq l} Z_k \sum_{j=0}^{\infty} j e^{-\beta \omega_l j} \quad (F.19)$$

Par dérivation par rapport à $\beta \omega_l$ de la série géométrique (F.15), on trouve que :

$$\sum_{j=0}^{\infty} j e^{-\beta \omega_l j} = \frac{e^{\beta \omega_l}}{(e^{\beta \omega_l} - 1)^2} \quad (F.20)$$

Il est donc possible de réécrire :

$$\frac{1}{Z} \text{Tr}_B \left[a_l^\dagger a_l e^{-\beta \sum_l \omega_l a_l^\dagger a_l} \right] = \frac{e^{\beta \omega_l}}{(e^{\beta \omega_l} - 1)^2} \prod_{k \neq l}^M \frac{e^{\beta \omega_k}}{e^{\beta \omega_k} - 1} \prod_{k=1}^M \frac{e^{\beta \omega_k} - 1}{e^{\beta \omega_k}} = \frac{1}{e^{\beta \omega_l} - 1} \quad (\text{F.21})$$

La relation de commutation des opérateurs d'échelle donne $[a_l, a_l^\dagger] = a_l a_l^\dagger - a_l^\dagger a_l = 1$, ce qui permet d'exprimer la fonction de la corrélation sous la forme :

$$C(t - t') = \sum_{l=1}^M \frac{c_l^2}{2\omega_l} e^{-i\omega_l(t-t')} \frac{1}{1 - e^{-\beta \omega_l}} + \sum_{l=1}^M \frac{c_l^2}{2\omega_l} e^{i\omega_l(t-t')} \frac{1}{e^{\beta \omega_l} - 1} \quad (\text{F.22})$$

Annexe G

Approximation séculaire et équation de Lindblad

Dans un certain nombre de cas où le couplage système-bain s'avère trop fort, entraînant de fait la non-validité de l'approximation de perturbation au second ordre, la méthode de Redfield se révèle inopérante menant à des résultats aberrants. La théorie de Redfield ne permet en effet pas de garantir la positivité de la matrice densité [42, 41]. Il est alors possible qu'un état de l'espace de Hilbert choisi puisse posséder une population négative, ce qui n'a pas de sens physique. En revanche, des approximations supplémentaires peuvent garantir la positivité de la matrice densité et notamment l'approximation séculaire.

Dans cette annexe, nous allons montrer comment l'approximation séculaire appliquée au modèle de Redfield permet d'obtenir une équation sous une forme aux propriétés singulières correspondant à l'équation de Lindblad. Sous une telle forme, la dynamique respecte la positivité de la matrice densité. De par ses caractéristiques, cette classe d'équations est souvent utilisée comme modèle de dissipation [128] dans des cas où la théorie de perturbation est valide.

G.1 Approximation séculaire

En posant $D(t) = e^{iHst} D e^{-iHst}$, la matrice de Redfield (I.79) peut être écrite sous la forme :

$$K_{red} = [S(t), \{D(t)\rho_S(t)\} - \{h.c.\}] \quad (\text{G.1})$$

$$= [\{S(t)D(t)\rho_S(t) - D(t)\rho_S(t)S(t)\} + \{h.c.\}] \quad (\text{G.2})$$

où les matrices $D(t)$ et $S(t)$ peuvent s'écrire :

$$D(t) = \sum_{i,j} e^{i\Delta E_{ij}t} \Gamma_{ij} S_{ij} |i\rangle\langle j| \quad \text{et} \quad S(t) = \sum_{i,j} e^{i\Delta E_{ij}t} S_{ij} |i\rangle\langle j| \quad (\text{G.3})$$

avec :

$$\Gamma_{ij} = \frac{J(\Delta E_{ij})}{(e^{\beta\Delta E_{ij}} - 1)} + i\frac{1}{\pi} PP \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{J(\omega)}{(e^{\beta\omega} - 1)(\omega - \Delta E_{ij})} \quad (\text{G.4})$$

Il est alors possible de réécrire la matrice de Redfield sous la forme :

$$K_{red} = \sum_{i,j,k,l} [\{e^{i(\Delta E_{ij} + \Delta E_{kl})t} \Gamma_{ij} (S_{kl}|k\rangle\langle l| S_{ij}|i\rangle\langle j| \rho_S(t) - S_{ij}|i\rangle\langle j| \rho_S(t) S_{kl}|k\rangle\langle l|)\} + \{h.c.\}] \quad (\text{G.5})$$

L'approximation séculaire est en réalité une version de l'approximation des ondes tournantes : on néglige l'ensemble des termes tels que $|\Delta E_{ij} + \Delta E_{kl}| \neq 0$ puis on exploite que la matrice S est symétrique réelle :

$$K_{sec} = \sum_{i,j} [\{\Gamma_{ij} (S_{ji}|j\rangle\langle i|S_{ij}|i\rangle\langle j|\rho_S(t) - S_{ij}|i\rangle\langle j|\rho_S(t)S_{ji}|j\rangle\langle i|)\} + \{h.c.\}] \quad (\text{G.6})$$

$$= \sum_{i,j} [\{\Gamma_{ij} (S_{ij}^2|j\rangle\langle j|\rho_S(t) - S_{ij}^2\rho_{S,jj}(t)|i\rangle\langle i|)\} + \{h.c.\}] \quad (\text{G.7})$$

Les éléments $K_{sec,ab} = \langle a|K|b\rangle$ de la matrice K peuvent s'écrire sous la forme :

$$K_{sec,aa} = \sum_i (\Gamma_{ia} + \Gamma_{ia}^*) S_{ia}^2 \rho_{S,aa}(t) - (\Gamma_{ai} + \Gamma_{ai}^*) S_{ia}^2 \rho_{S,ii}(t) \quad (\text{G.8})$$

$$K_{sec,ab} = \sum_i (\Gamma_{ia} S_{ia}^2 + \Gamma_{ib}^* S_{ib}^2) \rho_{S,ab}(t) \quad \text{pour } a \neq b \quad (\text{G.9})$$

On se rend alors compte que les éléments diagonaux de la matrice K_{sec} ne dépendent plus que d'autres éléments diagonaux et que les termes diagonaux ne dépendent plus que d'eux-même. On pourrait a priori développer les produits matriciels pour chaque élément de la matrice, de sélectionner les termes diagonaux qui couplent uniquement ceux de la diagonale et les termes hors-diagonaux qui se couplent seulement à eux-mêmes. Cependant, dans ce cas une petite différence apparaît pour les termes hors-diagonaux $K_{sec,ab}$ avec $a \neq b$:

$$K'_{sec,ab} = K_{sec,ab} - (\Gamma_{aa} + \Gamma_{bb}^*) S_{aa} S_{bb} \rho_{S,ab} \quad (\text{G.10})$$

Ces termes sont les termes de déphasage pur. A des fins de cohérence dans les démonstrations et en s'appuyant sur l'expression (G.4) de Γ_{ij} , nous supposons que le comportement de la densité spectrale $J(\omega)$ en $\omega \rightarrow 0$ est superohmique et qu'ainsi, les termes Γ_{aa} et Γ_{bb} sont nuls.

G.2 Equation de Lindblad

L'équation de Lindblad est issue de la théorie des semi-groupes quantiques [129]. Sa principale particularité est qu'elle respecte la positivité de la matrice densité. Sa forme générale s'écrit :

$$\dot{\rho}_S(t) = -i[H_S, \rho_S(t)] + \frac{1}{2} \sum_k l_k [O_k \rho_S(t), O_k^\dagger] + [O_k, \rho_S(t) O_k^\dagger] \quad (\text{G.11})$$

$$= -i[H_S, \rho_S(t)] - \frac{1}{2} \sum_k l_k [O_k^\dagger O_k, \rho_S(t)]_+ - 2O_k \rho_S(t) O_k^\dagger \quad (\text{G.12})$$

où $[\cdot, \cdot]_+$ désigne l'anticommutateur, O_k est un opérateur k du couplage système-bain et l_k des constantes positives.

Cette forme Lindblad peut être paramétrisée [130] ou être développée au prix de certaines approximations depuis les équations de Redfield. Par exemple, en suivant la référence [127], on peut montrer que l'approximation "Markov brute" mène à une forme Lindblad. Cependant, comme celle-ci consiste à supposer que la fonction de corrélation est égale à sa valeur en 0 en tout temps t , l'approximation semble passablement grossière pour pouvoir éviter de l'utiliser sur les systèmes que nous considérons.

Il est possible de montrer à partir de la forme que nous avons développée dans le cadre de l'approximation séculaire (éq. (G.9)) est bien une forme Lindblad. En réalité, il s'avère que c'est d'une trivialité toute relative...

$$\rho \dot{S}_I(t) = -K_{sec} \quad (\text{G.13})$$

avec K_{sec} le noyau de mémoire obtenu à l'ordre 2 par la théorie de Redfield et après approximation des ondes tournantes d'après l'équation (G.9) :

$$K_{sec} = \sum_{i,j} [\{\Gamma_{ij} (S_{ji}|j\rangle\langle i|S_{ij}|i\rangle\langle j|\rho_{S,I}(t) - S_{ij}|i\rangle\langle j|\rho_{S,I}(t)S_{ji}|j\rangle\langle i|)\} + \{h.c.\}] \quad (\text{G.14})$$

En exploitant que la matrice S est réelle symétrique tout en posant $\Gamma_{ij} = \gamma_{ij} + i\zeta_{ij}$ avec $\gamma_{ij} = \frac{1}{2}(\Gamma_{ij} + \Gamma_{ji}^*)$ et $\zeta_{ij} = \frac{-i}{2}(\Gamma_{ij} - \Gamma_{ji}^*)$ de telle sorte que les matrices γ et ζ sont hermitiques,

$$K_{sec} = \sum_{i,j} \Gamma_{ij} (S_{ji}|j\rangle\langle i|S_{ij}|i\rangle\langle j|\rho_{S,I}(t) - S_{ij}|i\rangle\langle j|\rho_{S,I}(t)S_{ji}|j\rangle\langle i|) \\ + \sum_{i,j} \Gamma_{ji}^* (\rho_{S,I}(t)S_{ij}|j\rangle\langle i|S_{ji}|i\rangle\langle j| - S_{ji}|i\rangle\langle j|\rho_{S,I}(t)S_{ij}|j\rangle\langle i|) \quad (\text{G.15})$$

$$= \sum_{i,j} \gamma_{ij} (S_{ji}|j\rangle\langle i|S_{ij}|i\rangle\langle j|\rho_{S,I}(t) + \rho_{S,I}(t)S_{ij}|j\rangle\langle i|S_{ji}|i\rangle\langle j| - 2S_{ij}|i\rangle\langle j|\rho_{S,I}(t)S_{ji}|j\rangle\langle i|) \\ + i \sum_{i,j} \zeta_{ij} (S_{ji}|j\rangle\langle i|S_{ij}|i\rangle\langle j|\rho_{S,I}(t) - \rho_{S,I}(t)S_{ij}|j\rangle\langle i|S_{ji}|i\rangle\langle j|) \quad (\text{G.16})$$

$$= \sum_{i,j} \gamma_{ij} [(S_{ji}|j\rangle\langle i|S_{ij}|i\rangle\langle j|, \rho_{S,I}(t)]_+ - 2S_{ij}|i\rangle\langle j|\rho_{S,I}(t)S_{ji}|j\rangle\langle i|) \\ + i \sum_{i,j} \zeta_{ij} [S_{ji}|j\rangle\langle i|S_{ij}|i\rangle\langle j|, \rho_{S,I}(t)] \quad (\text{G.17})$$

Cette expression laisse apparaître deux termes. Le premier est appelée le dissipateur et peut s'écrire sous la forme :

$$\mathfrak{D} = \sum_{i,j} \gamma_{ij} ([S_{ji}|j\rangle\langle i|S_{ij}|i\rangle\langle j|, \rho_S(t)]_+ - 2S_{ij}|i\rangle\langle j|\rho_S(t)S_{ji}|j\rangle\langle i|) \quad (\text{G.18})$$

Sa structure possède des caractéristiques intrinsèques intéressantes qui seront discutées dans le paragraphe suivant. Le second terme peut s'écrire sous la forme :

$$L_{LS} = -i[H_{LS}, \rho_{S,I}(t)] \quad \text{et} \quad H_{LS} = \sum_{i,j} \zeta_{ij} S_{ij}^2 |j\rangle\langle j| \quad (\text{G.19})$$

Il peut être extrait du terme de mémoire et être considéré comme un terme de renormalisation souvent appelé dans la littérature "Lamb Shift".

Tout d'abord, il s'agit de poser $O_k = S_{ij}|i\rangle\langle j|$. Ceci fait, on constate qu'effectivement, l'équation (G.18) s'écrit bien sous la forme (G.12). Il reste à présent à démontrer que $\forall i, j, \gamma_{ij} \geq 0$. En s'appuyant sur sa définition et en négligeant les parties principales, on réalise que :

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{J(\Delta E_{ij})}{e^{\beta\Delta E_{ij}} - 1} + \frac{J(-\Delta E_{ij})}{e^{-\beta\Delta E_{ij}} - 1} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{J(\Delta E_{ij})}{e^{\beta\Delta E_{ij}} - 1} - \frac{J(\Delta E_{ij})}{e^{-\beta\Delta E_{ij}} - 1} \right) \quad (\text{G.20})$$

$\forall \Delta E_{ij} > 0, J(\Delta E_{ij}) \geq 0, e^{\beta\Delta E_{ij}} \geq 1$ et $e^{-\beta\Delta E_{ij}} \leq 1$ d'où $\gamma_{ij} \geq 0$. $\forall \Delta E_{ij} < 0, J(\Delta E_{ij}) \leq 0, e^{\beta\Delta E_{ij}} \leq 1$ et $e^{-\beta\Delta E_{ij}} \geq 1$ d'où $\gamma_{ij} \geq 0$. $\forall \Delta E_{ij} = 0, \gamma_{ij} = 0$ car on suppose $J(\omega)$ a un comportement super-ohmique ($J(\omega) \sim \omega^3$) quand $\omega \rightarrow 0$.

Une telle approche présente l'avantage de fournir des résultats physiquement acceptables mais ne permet probablement pas de dépasser les problématiques liées à la théorie de perturbation à l'ordre 2.

Annexe H

Relation de la densité spectrale à la corrélation de la fluctuation de l'écart énergétique dans le cas à deux états

Dans cette annexe, nous allons redémontrer la relation de la densité spectrale à la fluctuation de l'écart énergétique dans le cas à deux états présentée dans l'équation (IV.10). A des fins de simplification des expressions, l'indice j qui se référerait au numéro du transfert de $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ et de $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$ est ici omis.

En assimilant le terme de couplage au bain B à son équivalent classique $B^{(cl)}$, il est possible d'écrire (voir l'équation (IV.10)) :

$$B^{(cl)}(t) = \sum_i c_i q_i^{(cl)}(t) \quad (\text{H.1})$$

Le bain est pris classique, constitué d'oscillateurs harmoniques non couplés. Chaque coordonnée répond donc au principe fondamental de la dynamique.

$$\frac{d^2 q_i^{(cl)}}{dt^2} + \omega_i^2 q_i^{(cl)} = 0 \quad (\text{H.2})$$

Les solutions sont $q_i^{(cl)}(t) = Ae^{-i\omega_i t} + Be^{i\omega_i t}$ avec pour conditions initiales $q_i^{(cl)}(0) = q_{i0}$ et $\left. \frac{dq_i}{dt} \right|_{t=0} = p_{i0}$ d'où

$$q_i^{(cl)}(t) = q_{i0} \cos(\omega_i t) + \frac{p_{i0}}{\omega_i} \sin(\omega_i t) \quad (\text{H.3})$$

Dans la vision classique, en s'appuyant que l'équation (IV.8) on peut réécrire la fonction de corrélation $G(t)$ sous la forme :

$$G(t) = \iint d\mathbf{p}_0 d\mathbf{q}_0 B_{j,\mathbf{p}_0,\mathbf{q}_0}^{(cl)}(t) B_{j,\mathbf{p}_0,\mathbf{q}_0}^{(cl)}(0) W_B(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0) \quad (\text{H.4})$$

$$= \sum_{i,j} c_i c_j \iint d\mathbf{p}_0 d\mathbf{q}_0 q_i^{(cl)}(t) q_{j0} W_B(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0) \quad (\text{H.5})$$

où $W_B(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ est une fonction de distribution boltzmanienne normalisée (eq. (IV.9)) représentant la bain à l'équilibre ρ_B^{eq} définie telle que :

$$W_B(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0) = \frac{e^{-\beta H_B(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0)}}{\iint d\mathbf{p}_0 d\mathbf{q}_0 e^{-\beta H_B(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0)}} \quad \text{avec} \quad H_B(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0) = \frac{1}{2} \sum_i (p_{i0}^2 + \omega_i^2 q_{i0}^2) \quad (\text{H.6})$$

Dans le cas classique, comme on a supposé que la fonction de distribution est associée à la distribution boltzmanienne normalisée $W_B(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0)$, il est possible de réécrire¹ :

1. L'intégrale de Gauss est donnée par :

$$\int dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$W_B(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0) = \prod_i W_{B,i}(p_{i0}, q_{i0}) \quad \text{avec} \quad W_{B,i}(p_{i0}, q_{i0}) = \frac{\beta\omega_i}{2\pi} e^{-\frac{\beta}{2}(p_{i0}^2 + \omega_i^2 q_{i0}^2)} \quad (\text{H.7})$$

On peut remarquer que² :

$\forall i = j,$

$$\begin{aligned} & \iint d\mathbf{p}_0 d\mathbf{q}_0 q_i^{(cl)}(t) q_{j0} W_{B,i}(p_{i0}, q_{i0}) \\ &= \frac{\beta\omega_i}{2\pi} \int dp_{i0} e^{-\frac{\beta p_{i0}^2}{2}} \left[\int dq_{i0} e^{-\frac{\beta\omega_i^2 q_{i0}^2}{2}} \left[q_{i0} \cos(\omega_i t) + \frac{p_{i0}}{\omega_i} \sin(\omega_i t) \right] q_{i0} \right] \end{aligned} \quad (\text{H.8})$$

$$= \frac{\beta\omega_i}{2\pi} \int dp_{i0} e^{-\frac{\beta p_{i0}^2}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2\left(\frac{\beta\omega_i^2}{2}\right)^{3/2}} \cos(\omega_i t) \quad (\text{H.9})$$

et $\forall i \neq j,$

$$\begin{aligned} & \iint d\mathbf{p}_0 d\mathbf{q}_0 q_i^{(cl)}(t) q_{j0} W_{B,i}(p_{i0}, q_{i0}) \\ &= \frac{\beta\omega_i}{2\pi} \int dp_{i0} e^{-\frac{\beta p_{i0}^2}{2}} \left[\int dq_{i0} e^{-\frac{\beta\omega_i^2 q_{i0}^2}{2}} \left[q_{i0} \cos(\omega_i t) + \frac{p_{i0}}{\omega_i} \sin(\omega_i t) \right] q_{j0} \right] \end{aligned} \quad (\text{H.10})$$

$$= 0 \quad (\text{H.11})$$

Ainsi, la fonction de corrélation classique (IV.8) peut être réécrite sous la forme :

$$G(t) = \sum_i \frac{\beta\omega_i}{2\pi} \frac{\sqrt{\pi}}{2(\beta\omega_i^2/2)^{3/2}} \cos(\omega_i t) c_i^2 \int dp_{i0} e^{-\frac{\beta p_{i0}^2}{2}} \quad (\text{H.12})$$

$$= \sum_i \frac{\beta\omega_i}{2\pi} \frac{\sqrt{\pi}}{2(\beta\omega_i^2/2)^{3/2}} \cos(\omega_i t) c_i^2 \sqrt{\frac{\pi}{\beta/2}} \quad (\text{H.13})$$

$$= \sum_i \frac{c_i^2}{\beta\omega_i^2} \cos(\omega_i t) \quad (\text{H.14})$$

La transformée de Fourier $G(\omega) = \int dt e^{-i\omega t} G(t)$ de la fonction de corrélation classique peut alors se réécrire :

$$G(\omega) = \int dt e^{-i\omega t} \sum_i \frac{c_i^2}{\beta\omega_i^2} \cos(\omega_i t) \quad (\text{H.15})$$

$$= \sum_i \frac{c_i^2}{2\beta\omega_i^2} \int dt e^{-i(\omega+\omega_i)t} + e^{-i(\omega-\omega_i)t} \quad (\text{H.16})$$

$$= -\sum_i \frac{2\pi c_i^2}{2\beta\omega_i^2} (\delta(\omega + \omega_i) + \delta(\omega - \omega_i)) \quad (\text{H.17})$$

$$= \sum_i \frac{2\pi c_i^2}{2\beta\omega_i \omega} (-\delta(\omega + \omega_i) + \delta(\omega - \omega_i)) \quad (\text{H.18})$$

2. D'autres intégrales gaussiennes sont données par :

$$\int dx e^{-\alpha x^2} x = \left[\frac{e^{-\alpha x^2}}{-2\alpha} \right]_{-\infty}^{+\infty} = 0 \quad \text{et} \quad \int dx e^{-\alpha x^2} x^2 = \left[\frac{e^{-\alpha x^2}}{-2\alpha} x \right]_{-\infty}^{+\infty} - \int dx \frac{e^{-\alpha x^2}}{-2\alpha} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha^{3/2}}$$

Cette dernière formule est valable car

$$\int d\omega \frac{e^{i\omega t} \delta(\omega + \omega_i)}{\omega} = \frac{e^{-i\omega_i t}}{-\omega_i} \quad (\text{H.19})$$

La densité spectrale dans le cadre de nos conventions (éq. (I.9)) est prise comme :

$$J(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_i \frac{c_i^2}{\omega_i} \delta(\omega - \omega_i) \quad (\text{H.20})$$

qui est injectée dans le cadre de l'expression déterminée :

$$G(\omega) = \sum_i \frac{2\pi c_i^2}{2\beta\omega_i\omega} (-\delta(\omega + \omega_i) + \delta(\omega - \omega_i)) \quad (\text{H.21})$$

$$= \sum_i \frac{2\pi c_i^2}{2\omega_i} (-\delta(\omega + \omega_i) + \delta(\omega - \omega_i)) \frac{1}{\beta\omega} \quad (\text{H.22})$$

$$= \frac{2J(\omega)}{\beta\omega} \quad (\text{H.23})$$

En exploitant la parité de la fonction $G(t)$,

$$G(\omega) = 2 \operatorname{Re} \left[\int_0^{+\infty} dt e^{-i\omega t} G(t) \right] \Rightarrow J(\omega) = \beta\omega \operatorname{Re} \left[\int_0^{+\infty} dt e^{-i\omega t} G(t) \right] \quad (\text{H.24})$$

Ainsi, on obtient bien l'expression (IV.17) que l'on souhaite démontrer.

Annexe I

Méthode stochastique

Dans cette annexe, nous allons présenter une équation stochastique développée par P. Gaspard et M. Nagaoka [17]. Elle a été d'ores et déjà appliquée à certains des systèmes moléculaires de cette thèse mais l'analyse de leurs résultats nécessite des investigations supplémentaires qui n'ont pu être encore menées. En particulier, cette équation utilise la théorie de perturbation au second ordre, ce qui ne permet pas dans la plupart des cas que nous traitons d'accéder aux dynamiques du problème fortement couplé. Cependant, nous avons pu appliquer la même paramétrisation de la fonction de corrélation (éq. (I.87)) que celle utilisée pour la méthodologie des matrices auxiliaires. Cela permet de réécrire l'équation stochastique sous la forme d'un système couplé d'équations différentielles. Un travail récent [22] a généralisé ce développement sous la forme d'une hiérarchie d'équations permettant ainsi d'accéder à la résolution exacte de ce problème. Enfin, une méthode de génération du bruit est discutée.

L'hamiltonien H est toujours considéré selon $\hat{H} = H_S + H_B + H_{SB}$ où H_S est l'hamiltonien du système, H_B est l'hamiltonien du bain et $H_{SB} = \lambda S.B$ est l'hamiltonien du couplage système-bain (S sera pris comme l'opérateur décrivant le vecteur \mathbf{X} des coordonnées du système et B comme l'opérateur décrivant correctement les coordonnées \mathbf{q} du bain). La perturbation λ est prise sur le couplage système-bain. Le raisonnement qui est présentement développé dans cette partie suit la référence originale de la méthode stochastique [17] de P. Gaspard et M. Nagaoka. L'équation de Schrödinger dépendante du temps s'écrit :

$$i \frac{\partial \Psi(\mathbf{X}, \mathbf{q}; t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\mathbf{X}, \mathbf{q}; t) \quad (\text{I.1})$$

On définit une base complète et orthonormale de l'espace de Hilbert associé au bain comme $\{|\chi_n(\mathbf{q})\rangle\}$ avec $\langle \chi_m(\mathbf{q}) | \chi_n(\mathbf{q}) \rangle = \delta_{mn}$. On les prend comme les fonctions propres de H_B d'où :

$$H_B |\chi_n(\mathbf{q})\rangle = \varepsilon_n |\chi_n(\mathbf{q})\rangle \quad (\text{I.2})$$

La fonction d'onde totale est décomposée sur cette base :

$$\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{q}; t) = \sum_n \underbrace{\langle \chi_n(\mathbf{q}) | \Psi(\mathbf{X}, \mathbf{q}; t) \rangle}_{\phi_n(\mathbf{X}; t)} |\chi_n(\mathbf{q})\rangle = \sum_n \phi_n(\mathbf{X}; t) |\chi_n(\mathbf{q})\rangle \quad (\text{I.3})$$

L'équation de Schrödinger (I.1) se réécrit sous la forme :

$$i \sum_n \frac{\partial \phi_n(\mathbf{X}; t)}{\partial t} |\chi_n(\mathbf{q})\rangle = \sum_n \phi_n(\mathbf{X}; t) \hat{H} |\chi_n(\mathbf{q})\rangle \quad (\text{I.4})$$

Cette expression est multipliée par le ket $\langle \chi_m(\mathbf{q}) |$:

$$i \sum_n \frac{\partial \phi_n(\mathbf{X}; t)}{\partial t} \langle \chi_m(\mathbf{q}) | \chi_n(\mathbf{q}) \rangle = i \frac{\partial \phi_m(\mathbf{X}; t)}{\partial t} = \sum_n \phi_n(\mathbf{X}; t) \langle \chi_m(\mathbf{q}) | \hat{H} | \chi_n(\mathbf{q}) \rangle \quad (\text{I.5})$$

ce qui permet de réécrire :

$$i \frac{\partial \phi_m(\mathbf{X}; t)}{\partial t} = H_S \phi_m(\mathbf{X}; t) + \varepsilon_m \phi_m(\mathbf{X}; t) + \lambda \sum_n \phi_n(\mathbf{X}; t) \langle \chi_m(\mathbf{q}) | B | \chi_n(\mathbf{q}) \rangle S \quad (\text{I.6})$$

Dans des soucis de compacité d'expression, comme cela a été fait pour le Liouvillien dans le développement de l'équation de Nakajima-Zwanzig (cf éq (I.56)), on peut passer en représentation d'interaction en posant $B(t) = e^{iH_B t} B e^{-iH_B t}$ et $S(t) = e^{iH_S t} S e^{-iH_S t}$. On définit alors la fonction d'onde totale en représentation d'interaction $\Psi_I(t)$ sous la forme :

$$\Psi_I(t) = e^{i(H_S + H_B)t} \Psi(\mathbf{X}, \mathbf{q}; t) \quad (\text{I.7})$$

ainsi que l'hamiltonien H_I en représentation d'interaction :

$$H_I = \lambda S(t) B(t) \quad (\text{I.8})$$

Dans cette même représentation d'interaction, on définit alors :

$$\varphi_m(t) = e^{i(H_S + \varepsilon_m)t} \phi_m(\mathbf{X}; t) \quad \text{et} \quad |\chi_n(\mathbf{q})\rangle = |n\rangle \quad (\text{I.9})$$

ce qui permet de réécrire l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$i \frac{\partial \varphi_m(t)}{\partial t} = \lambda \sum_n \varphi_n(t) \langle m | B(t) | n \rangle S(t) \quad (\text{I.10})$$

I.1 Projecteurs de Feshbach

Les différents coefficients $\varphi_n(t)$ sont tous corrélés entre eux et il est également nécessaire de prendre en compte la grande dimensionnalité du bain (qui implique une grande densité d'état et un spectre en énergie étendu). On sélectionne donc un niveau l « typique » et on regarde l'action des autres sur celui-ci. On utilise pour ce faire les projecteurs de Feshbach. Ces projecteurs sont définis comme

$$P = |l\rangle \langle l| \quad \text{et} \quad Q = \sum_{i \neq l} |i\rangle \langle i| \quad (\text{I.11})$$

Ils obéissent les propriétés des projecteurs, c'est-à-dire que $P^2 = P$, $QP = PQ = 0$ et $P + Q = I$. L'action de ces projecteurs sur la fonction d'onde totale en représentation d'interaction $\Psi_I(t)$ peut alors s'écrire :

$$P\Psi_I(t) = \varphi_l(t) |l\rangle \quad \text{et} \quad Q\Psi_I(t) = \sum_{n \neq l} \varphi_n(t) |n\rangle \quad (\text{I.12})$$

Dans une démarche très proche de celle utilisée pour développer l'équation de Nakajima-Zwanzig, on peut réécrire l'équation de Schrödinger (I.1) sous la forme :

$$\begin{cases} i \frac{\partial P\Psi_I(t)}{\partial t} = PH_I P\Psi_I(t) + PH_I Q\Psi_I(t) \\ i \frac{\partial Q\Psi_I(t)}{\partial t} = QH_I P\Psi_I(t) + QH_I Q\Psi_I(t) \end{cases} \quad (\text{I.13})$$

En multipliant $\langle l |$ sur la première ligne et successivement par $\langle n |$ sur la deuxième expression, il est possible d'écrire :

$$\begin{cases} i \frac{\partial \varphi_l(t)}{\partial t} = \langle l | H_I | l \rangle \varphi_l(t) + \sum_{n \neq l} \langle l | H_I | n \rangle \varphi_n(t) \\ i \frac{\partial \varphi_n(t)}{\partial t} = \sum_{m \neq l} \langle n | H_I | m \rangle \varphi_m(t) + \sum_{m \neq l, n \neq l} \langle m | H_I | n \rangle \varphi_n(t) \\ \vdots \end{cases} \quad (\text{I.14})$$

A présent, on définit toujours en représentation d'interaction les vecteurs :

$$\mathbf{\Phi}(t) = \{\varphi_n(t)\} \quad , \quad \mathbf{B}_l(t) = \{\langle n|B(t)|l\rangle\}_{n \neq l} \quad \text{et} \quad \mathbf{W}(t) = [S(t) \langle m|B(t)|n\rangle]_{(m,n) \neq l} \quad (\text{I.15})$$

Le système d'équations précédent se formalise donc exactement sous la forme :

$$\begin{cases} i \frac{\partial \varphi_l(t)}{\partial t} = \lambda S(t) \langle l|B(t)|l\rangle \varphi_l + \lambda S(t) \mathbf{B}_l(t)^\dagger \mathbf{\Phi}(t) \\ i \frac{\partial \mathbf{\Phi}(t)}{\partial t} = \lambda S(t) \mathbf{B}_l(t) \varphi_l(t) + \lambda \mathbf{W}(t) \mathbf{\Phi}(t) \end{cases} \quad (\text{I.16})$$

Dans la suite, on suppose que la valeur moyenne de l'opérateur de couplage B est nulle :

$$\langle l|B(t)|l\rangle = 0 \quad (\text{I.17})$$

Cette approximation paraît valable si l'on considère que la fluctuation moyenne d'un état du bain est nulle. Il est donc à présent nécessaire de résoudre le système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{cases} \frac{\partial \varphi_l(t)}{\partial t} = -i\lambda S(t) \mathbf{B}_l(t)^\dagger \mathbf{\Phi}(t) \\ \frac{\partial \mathbf{\Phi}(t)}{\partial t} = -i\lambda S(t) \mathbf{B}_l(t) \varphi_l(t) - i\lambda \mathbf{W}(t) \mathbf{\Phi}(t) \end{cases} \quad (\text{I.18})$$

On commence par résoudre l'équation en $\mathbf{\Phi}(t)$.

La solution de l'équation homogène est $\mathbf{\Phi}_0(t) = \mathbf{\Phi}(0) e^{-i \int_0^t d\tau \mathbf{W}(\tau)}$. Une solution particulière peut être trouvée en utilisant la méthode de la variation de la constante en définissant :

$$\tilde{\mathbf{\Phi}}(t) = \tilde{C}(t) e^{-i \int_0^t d\tau \mathbf{W}(\tau)} \Rightarrow \frac{\partial \tilde{\mathbf{\Phi}}(t)}{\partial t} = \frac{\partial \tilde{C}(t)}{\partial t} e^{-i \int_0^t d\tau \mathbf{W}(\tau)} - i \mathbf{W}(t) e^{-i \int_0^t d\tau \mathbf{W}(\tau)} \tilde{C}(t) \quad (\text{I.19})$$

d'où il est possible de se ramener à l'équation :

$$-i\lambda S(t) \mathbf{B}_l(t) \varphi_l(t) = \frac{\partial \tilde{C}(t)}{\partial t} e^{-i \int_0^t d\tau \mathbf{W}(\tau)} \quad (\text{I.20})$$

La fonction $\tilde{C}(t)$ peut donc se réécrire :

$$\tilde{C}(t) - \tilde{C}(0) = -i\lambda \int_0^t dt' e^{i \int_0^{t'} d\tau \mathbf{W}(\tau)} S(t') \mathbf{B}_l(t') \varphi_l(t') \quad (\text{I.21})$$

La solution de l'équation différentielle pour la fonction $\tilde{\mathbf{\Phi}}(t)$ est :

$$\tilde{\mathbf{\Phi}}(t) = \tilde{C}(0) e^{-i \int_0^t d\tau \mathbf{W}(\tau)} - i\lambda e^{-i \int_0^t d\tau \mathbf{W}(\tau)} \int_0^t dt' e^{i \int_0^{t'} d\tau \mathbf{W}(\tau)} S(t') \mathbf{B}_l(t') \varphi_l(t') \quad (\text{I.22})$$

Une solution générale $\mathbf{\Phi}(t)$ est donnée par :

$$\mathbf{\Phi}(t) = \mathbf{\Phi}_0(t) + \tilde{\mathbf{\Phi}}(t) = \left(\mathbf{\Phi}(0) + \tilde{C}(0) \right) e^{-i \int_0^t d\tau \mathbf{W}(\tau)} - i\lambda \int_0^t dt' e^{-i \int_{t'}^t d\tau \mathbf{W}(\tau)} S(t') \mathbf{B}_l(t') \varphi_l(t') \quad (\text{I.23})$$

L'utilisation des conditions initiales aboutit finalement à :

$$\mathbf{\Phi}(t) = \mathbf{\Phi}(0) e^{-i \int_0^t d\tau \mathbf{W}(\tau)} - i\lambda \int_0^t dt' e^{-i \int_{t'}^t d\tau \mathbf{W}(\tau)} S(t') \mathbf{B}_l(t') \varphi_l(t') \quad (\text{I.24})$$

On réinjecte cette solution dans la première équation :

$$\frac{\partial \varphi_l(t)}{\partial t} = -i\lambda S(t) \mathbf{B}_l(t)^\dagger \Phi(0) e^{-i \int_0^t d\tau \mathbf{W}(\tau)} - \lambda^2 \int_0^t dt' S(t) \mathbf{B}_l(t)^\dagger e^{-i \int_{t'}^t d\tau \mathbf{W}(\tau)} S(t') \mathbf{B}_l(t') \varphi_l(t') \quad (\text{I.25})$$

Cette équation (I.25) est jusque là exacte dans le modèle préalablement défini. On retrouve une structure similaire à celle obtenue en matrice densité en faisant une séparation bain-système avec les opérateurs de Nakajima-Zwanzig. Le problème reste encore complexe à résoudre et si l'on a fait une partition système-bain, la difficulté de cette équation intégral-différentielle (I.25) reste comparable à celle de l'équation complète de Schrödinger (I.1). Il est alors possible comme en matrice densité de résoudre cette équation différentielle par théorie de perturbation. Le développement perturbatif de l'opérateur d'évolution au second ordre donne :

$$e^{-i \int_0^t d\tau \mathbf{W}(\tau)} = \mathbf{I} - i\lambda \int_0^t d\tau \mathbf{W}(\tau) - \lambda^2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} d\tau \mathbf{W}(t') \mathbf{W}(\tau) + o(\lambda^3) \quad (\text{I.26})$$

Si on introduit le développement perturbatif et que l'on tronque au second ordre :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi_l(t)}{\partial t} = & \underbrace{-i\lambda S(t) \mathbf{B}_l(t)^\dagger \Phi(0) \left(\mathbf{I} - i\lambda \int_0^t d\tau \mathbf{W}(\tau) \right)}_{f_l(t)} \\ & - \underbrace{\lambda^2 \int_0^t dt' S(t) \mathbf{B}_l(t)^\dagger S(t') \mathbf{B}_l(t') \varphi_l(t')}_{K(t,t')} + o(\lambda^3) \end{aligned} \quad (\text{I.27})$$

Pour obtenir l'équation stochastique, il reste à déterminer de l'équation (I.27) les fonctions $K(t, t')$ appelée terme de mémoire et $f_l(t)$ correspondant à la force fluctuante, ce qui est fait respectivement pour chaque dans les deux sous-parties suivantes.

I.2 Terme de mémoire

En utilisant les termes définis dans les équations (I.27) et (I.15), le terme de mémoire $K(t, t')$ est défini sous la forme :

$$K(t, t') = \lambda^2 \int_0^t dt' S(t) \mathbf{B}_l(t)^\dagger S(t') \mathbf{B}_l(t') \varphi_l(t') \quad (\text{I.28})$$

$$= \lambda^2 \int_0^t dt' \sum_{n \neq l} S(t) \langle l | B(t) | n \rangle S(t') \langle n | B(t') | l \rangle \varphi_l(t') \quad (\text{I.29})$$

On exploite à nouveau l'approximation (I.17) ($\langle l | B(t) | l \rangle = 0$) de telle sorte que

$$\sum_{n \neq l} \langle l | B(t) | n \rangle \langle n | B(\tau) | m \rangle = \sum_n \langle l | B(t) | n \rangle \langle n | B(\tau) | m \rangle = \langle l | B(t) B(\tau) | m \rangle \quad (\text{I.30})$$

Le terme de mémoire $K(t, t')$ se voit réécrit sous la forme :

$$K(t, t') = \lambda^2 \int_0^t dt' \sum_{n \neq l} S(t) S(t') \langle l | B(t) B(t') | l \rangle \varphi_l(t') \quad (\text{I.31})$$

Dans le cadre de l'approximation de la typicalité statistique, bien argumentée dans la référence [17], le coefficient $\varphi_l(t)$ représente statistiquement tous les autres coefficients $\varphi_n(t)$. On considère donc que tous ces derniers se comportent de façon similaire et forme un ensemble statistique. Elle se justifie du fait que les fonctions propres typiques sont très irrégulières à grand nombre quantique. Comme le bain est large, une moyenne sur l'ensemble microcanonique sera prise équivalente à celle sur le canonique. La moyenne sur un opérateur du bain A_B par un état propre typique est alors donnée par :

$$\langle l | A_B | l \rangle \approx \text{Tr}_B \left[\frac{e^{-\beta H_B}}{Z} A_B \right] \equiv \text{Tr}_B [\rho_B^{eq} A_B] \quad (\text{I.32})$$

avec A_B un opérateur agissant sur le bain, ρ_B^{eq} la matrice densité du bain à l'équilibre thermique, $Z = \text{Tr}_B [e^{-\beta H_B}]$ la fonction de partition canonique et $\beta = (k_B T)^{-1}$ de telle sorte que l'on peut se ramener à une fonction de corrélation définie selon l'équation (I.66) :

$$\langle l | B(t) B(t') | l \rangle \approx \text{Tr}_B \left[\frac{e^{-\beta H_B}}{Z_B} B(t) B(t') \right] = C(t - t') \quad (\text{I.33})$$

L'intégrale de mémoire à la structure et la signification comparable à celle obtenue pour l'équation de Bloch-Redfield généralisée est finalement donnée par :

$$K(t, t') = \lambda^2 \int_0^t dt' C(t - t') S(t) S(t') \varphi_l(t') \quad (\text{I.34})$$

I.3 Force fluctuante

La force fluctuante, en utilisant à nouveau les termes définis dans les équations (I.27) et (I.15), peut s'écrire sous la forme :

$$f_l(t) = \lambda S(t) \mathbf{B}_l(t)^\dagger \Phi(0) \left(\mathbf{I} - i\lambda \int_0^t d\tau \mathbf{W}(\tau) \right) \quad (\text{I.35})$$

$$= \lambda \sum_{m \neq l} S(t) \langle l | B(t) | m \rangle \left(\varphi_m(0) - i\lambda \int_0^t d\tau \sum_{n \neq l} S(\tau) \langle m | B(\tau) | n \rangle \varphi_n(0) \right) \quad (\text{I.36})$$

Dans cette équation stochastique, on choisit la fluctuation comme provenant du choix des conditions initiales sur tous les $\varphi_m(0)$. Le terme $f_l(t)$ représente donc la force fluctuante comparable à celle que l'on utilise dans l'équation de Langevin. La fonction d'onde initiale est supposée être un produit direct d'un état pur du système et du bain à l'équilibre thermique (comparable à l'absence de corrélations initiales). En exploitant la décomposition de la fonction de base totale sur une base de fonctions propres du bain, on introduit une fluctuation sur les phases pour chaque fonction d'onde du bain avec un jeu de phases $\{\theta_m\}$ indépendantes et distribuées uniformément sur l'intervalle $[0, 2\pi]$.

$$\Psi_I(0) = \sum_m \varphi_m(0) \sqrt{\frac{e^{-\beta \varepsilon_m}}{Z}} e^{i\theta_m} |m\rangle \quad \text{ainsi} \quad \varphi_m(0) = \varphi_l(0) e^{i(\theta_m - \theta_l)} e^{-\beta(\varepsilon_m - \varepsilon_l)/2} \quad (\text{I.37})$$

Le terme de la force fluctuante se réécrit alors :

$$f_l(t) = \lambda \sum_{m \neq l} S(t) \langle l | B(t) | m \rangle e^{i(\theta_m - \theta_l)} e^{-\beta(\varepsilon_m - \varepsilon_l)/2} \left(\varphi_l(0) - i\lambda \int_0^t d\tau \sum_{n \neq l} S(\tau) \langle l | B(\tau) | n \rangle \varphi_n(0) \right) \quad (\text{I.38})$$

On suppose à présent que le deuxième terme dans le développement perturbatif correspond à l'évolution temporelle du coefficient $\varphi_l(0)$ suivant l'équation différentielle donnée en représentation d'interaction :

$$\frac{\partial \varphi_l(t)}{\partial t} = -i\lambda \sum_n \varphi_n(t) \langle l|B(t)|n\rangle S(t) \quad (\text{I.39})$$

et pour laquelle on a également supposé que $\langle l|B(t)|l\rangle = 0$. L'explication reste toujours délicate car on repasse d'un opérateur tronqué au second ordre vers de nouveau l'opérateur exact. Cela se justifie si l'évolution de $\varphi_m(t)$ en représentation d'interaction est lente et bien sûr toujours dans le cadre de l'approximation de couplage système-bain faible pour permettre d'utiliser les traitements perturbatifs.

Le terme de la force fluctuante se réécrit alors sous la forme :

$$f_l(t) = \lambda \sum_{m \neq l} S(t) \langle l|B(t)|m\rangle e^{i(\theta_m - \theta_l)} e^{-\beta(\varepsilon_m - \varepsilon_l)/2} \varphi_l(t) \quad (\text{I.40})$$

$$= \lambda \eta(t) S(t) \varphi_l(t) \quad (\text{I.41})$$

où l'on a défini le bruit comme :

$$\eta(t) = \sum_{m \neq l} \langle l|B(t)|m\rangle e^{i(\theta_m - \theta_l)} e^{-\beta(\varepsilon_m - \varepsilon_l)/2} \quad (\text{I.42})$$

Le bruit (I.42) doit posséder les caractéristiques suivantes :

$$\overline{\eta(t)} = \frac{1}{M} \sum_{\{\theta_m\}/m \in [0, M]} \eta(t) = \int_0^{2\pi} d\theta_m \eta(t) = 0 \quad \text{car} \quad \overline{e^{i\theta_m}} = 0 \quad (\text{I.43})$$

Or comme $m \neq l$, $\overline{e^{i(\theta_m - \theta_l)}} = 0$, le produit à deux temps t et t' du bruit (I.42) est donné par

$$\eta(t) \eta(t') = \sum_{m \neq l} \sum_{n \neq l} \langle l|B(t)|m\rangle \langle l|B(t')|n\rangle e^{i(\theta_n + \theta_m - 2\theta_l)} e^{-\beta(\varepsilon_n + \varepsilon_m - 2\varepsilon_l)/2} \quad (\text{I.44})$$

ce qui aboutit à :

$$\overline{\eta(t) \eta(t')} = 0 \quad \text{car} \quad \overline{e^{i(\theta_n + \theta_m - 2\theta_l)}} = 0 \quad (\text{I.45})$$

En revanche, le produit du bruit (I.42) et de son conjugué complexe à deux temps t et t' s'écrit :

$$\eta^*(t) \eta(t') = \sum_{m \neq l} \sum_{n \neq l} \langle l|B(t')|m\rangle \langle n|B(t)|l\rangle e^{i(\theta_n - \theta_m)} e^{-\beta(\varepsilon_n + \varepsilon_m - 2\varepsilon_l)/2} \quad (\text{I.46})$$

ce qui aboutit à :

$$\overline{\eta^*(t) \eta(t')} = \sum_{n \neq l} \langle l|B(t')|n\rangle \langle n|B(t)|l\rangle e^{-\beta(\varepsilon_n - \varepsilon_l)} \quad (\text{I.47})$$

En suivant une démarche similaire que celle utilisée pour l'intégrale de mémoire (I.34), on a :

$$\overline{\eta^*(t) \eta(t')} = \sum_{n \neq l} e^{\beta\varepsilon_l} \langle l|B(t')|n\rangle e^{-\beta\varepsilon_n} \langle n|B(t)|l\rangle = e^{\beta\varepsilon_l} Z \langle l|B(t') \rho_B^{eq} B(t)|l\rangle \quad (\text{I.48})$$

Si on fait une moyenne thermique (pondérée par les facteurs de Boltzmann) sur l'ensemble de ces états l et on utilise à nouveau l'approximation de typicalité statistique, on a

$$\sum_l \frac{e^{-\beta\varepsilon_l}}{Z} e^{\beta\varepsilon_l} Z \langle l|B(t') \rho_B^{eq} B(t)|l\rangle = \text{Tr}_B[B(t) B(t') \rho_B^{eq}] = C(t - t') \quad (\text{I.49})$$

On obtient alors la propriété remarquable suivante :

$$\overline{\eta^*(t) \eta(t')} \approx C(t - t') \quad (\text{I.50})$$

Si le bain est assez grand, le bruit est constitué d'une très large somme de termes complexes oscillants. Ces sommes aboutissent à des variables aléatoires à distribution gaussienne d'après le théorème de la limite centrale. Les bruits seront donc pris à distribution gaussienne.

En exploitant les équations (I.34) et (I.41), l'équation (I.27) peut finalement s'écrire sous la forme de l'équation stochastique non-markovienne suivante :

$$\frac{\partial \varphi_l(t)}{\partial t} = -i f_l(t) - K(t, \tau) = -i \eta(t) S(t) \varphi_l(t) - \int_0^t d\tau C(t - \tau) S(t) S(\tau) \varphi_l(\tau) \quad (\text{I.51})$$

Cette équation (I.51) a été développée dans la référence [17]. C'est à partir de celle-ci que nous proposons d'exploiter la méthode des matrices auxiliaires de l'annexe E revisitée en... fonctions auxiliaires.

I.4 Fonctions auxiliaires

L'équation précédente (I.51) présente l'inconvénient qu'il est nécessaire de réintégrer sur l'ensemble des temps passés pour connaître la dynamique au temps t . Par une démarche similaire à celle qui a été effectuée dans le cadre du formalisme des matrices auxiliaires à l'ordre 2 (cf. éq. (E.25) et (E.27)), nous proposons de réécrire la fonction de corrélation sous la forme d'une somme d'exponentielles complexes (éq. (I.87)) :

$$C(t - \tau) = \sum_{k=1}^{n_{cor}} \alpha_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} \quad (\text{I.52})$$

I.4.1 Développement de l'intégrale de mémoire

L'intégrale de mémoire peut alors s'écrire :

$$K(t, t') = \int_0^t d\tau C(t - \tau) S(t) S(\tau) \varphi_l(\tau) \quad (\text{I.53})$$

$$= \int_0^t d\tau \sum_{k=1}^{n_{cor}} \alpha_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} S(t) S(\tau) \varphi_l(\tau) \quad (\text{I.54})$$

$$= \sum_{k=1}^{n_{cor}} S(t) \int_0^t d\tau \alpha_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} S(\tau) \varphi_l(\tau) \quad (\text{I.55})$$

$$= \sum_{k=1}^{n_{cor}} S(t) \varphi_{l, k_{aux}}(t) \quad (\text{I.56})$$

avec

$$\frac{\partial \varphi_{l, k_{aux}}(t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t d\tau \alpha_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} S(\tau) \varphi_l(\tau) \quad (\text{I.57})$$

$$= \int_0^t d\tau \frac{\partial}{\partial t} \alpha_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} S(\tau) \varphi_l(\tau) + \frac{\partial}{\partial t} \alpha_k e^{i\gamma_k(t-t)} S(t) \varphi_l(t) \quad (\text{I.58})$$

$$= i\gamma_k \int_0^t d\tau \alpha_k e^{i\gamma_k(t-\tau)} S(\tau) \varphi_l(\tau) + \alpha_k S(t) \varphi_l(t) \quad (\text{I.59})$$

$$= i\gamma_k \varphi_{l, k_{aux}}(t) + \alpha_k S(t) \varphi_l(t) \quad (\text{I.60})$$

Comme pour l'annexe E, on finit par résoudre le système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} \varphi_l(t) = -i\eta(t) S(t) \varphi_l(t) - \sum_{k=1}^{n_{cor}} S(t) \varphi_{l,k_{aux}}(t) \\ \frac{\partial}{\partial t} \varphi_{l,k_{aux}}(t) = i\gamma_k \varphi_{l,k_{aux}}(t) + \alpha_k S(t) \varphi_l(t) \end{cases} \quad (\text{I.61})$$

I.4.2 Génération du bruit pour la méthode stochastique non-markovienne

Le bruit peut être généré selon la méthode [131] et est développée ci-dessous.

Soit $C(\omega)$ la transformée de Fourier de la fonction de corrélation $C(t)$ définie telle que :

$$C(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt C(t) e^{-i\omega t} = \int_0^{+\infty} dt C(t) e^{-i\omega t} + \int_0^{+\infty} dt C^*(t) e^{i\omega t} \quad (\text{I.62})$$

$$= \sum_k \frac{\alpha_k}{i(\gamma_k - \omega)} + \frac{\alpha_k^*}{i(-\gamma_k^* + \omega)} \quad (\text{I.63})$$

où a été exploitée la propriété que $C^*(t) = C(-t)$

La transformée de Fourier de la fonction de corrélation $C(\omega)$ est ensuite convoluée avec un bruit blanc gaussien $x(\omega)$ de telle sorte que :

$$\eta(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \sqrt{C(\omega)} x(\omega) e^{i\omega t} \quad (\text{I.64})$$

où $x(\omega)$ est un vecteur de bruit blanc gaussien qui possède les propriétés suivantes : $\overline{x(\omega)} = 0$, $\overline{x(\omega)x(\omega')} = 0$, $\overline{x^*(\omega)x(\omega')} = \delta(\omega - \omega')$.

De façon pratique, le vecteur de bruit blanc gaussien est généré en tirant des nombres aléatoires distribués avec une loi uniforme sur l'intervalle $[0, 1]$ (algorithme CMRG) et en appliquant par paire (n_a, n_b) un algorithme de Box-Müller par une méthode d'échantillonnage par rejet [70].

Bibliographie

- [1] Carlo Andrea Rozzi, Sarah Maria Falke, Nicola Spallanzani, Angel Rubio, Elisa Molinari, Daniele Brida, Margherita Maiuri, Giulio Cerullo, Heiko Schramm, Jens Christoffers, and Christoph Lienau. Quantum coherence controls the charge separation in a prototypical artificial light-harvesting system. *Nature Communications*, 4 :1602, March 2013. [5](#)
- [2] Gregory S. Engel, Tessa R. Calhoun, Elizabeth L. Read, Tae-Kyu Ahn, Tomáš Mančal, Yuan-Chung Cheng, Robert E. Blankenship, and Graham R. Fleming. Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems. *Nature*, 446(7137) :782–786, 2007. [5](#)
- [3] Elisabetta Collini, Cathy Y. Wong, Krystyna E. Wilk, Paul M. G. Curmi, Paul Brumer, and Gregory D. Scholes. Coherently wired light-harvesting in photosynthetic marine algae at ambient temperature. *Nature*, 463(7281) :644–647, 2010. [5](#)
- [4] Elisabet Romero, Ramunas Augulis, Vladimir I. Novoderezhkin, Marco Ferretti, Jos Thieme, Donatas Zigmantas, and Rienk van Grondelle. Quantum coherence in photosynthesis for efficient solar-energy conversion. *Nature Physics*, 10(9) :676–682, September 2014. [5](#)
- [5] Elisabetta Collini and Gregory D. Scholes. Coherent Intrachain Energy Migration in a Conjugated Polymer at Room Temperature. *Science*, 323(5912) :369–373, January 2009. [5](#)
- [6] Graham R. Fleming and Mark A. Ratner. Grand challenges in basic energy sciences. *Physics Today*, 61(7) :28–33, July 2008. [5](#)
- [7] Hiroyuki Tamura, Irene Burghardt, and Masaru Tsukada. Exciton Dissociation at Thiophene/Fullerene Interfaces : The Electronic Structures and Quantum Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(20) :10205–10210, 2011. [6](#), [42](#), [43](#), [44](#)
- [8] Qin Wu and Troy Van Voorhis. Direct optimization method to study constrained systems within density-functional theory. *Physical Review A*, 72(2) :024502, August 2005. [6](#), [65](#), [95](#)
- [9] Aurélien de la Lande and Dennis R. Salahub. Derivation of interpretative models for long range electron transfer from constrained density functional theory. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 943(1–3) :115–120, March 2010. [6](#), [65](#), [95](#)
- [10] Yoshitaka Tanimura and Ryogo Kubo. Time Evolution of a Quantum System in Contact with a Nearly Gaussian-Markoffian Noise Bath. *Journal of the Physical Society of Japan*, 58(1) :101–114, January 1989. [6](#), [26](#), [30](#), [31](#)
- [11] E. Mangaud, A. de la Lande, C. Meier, and M. Desouter-Lecomte. Electron transfer within a reaction path model calibrated by constrained DFT calculations : application to mixed-valence organic compounds. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(46) :30889–30903, November 2015. [6](#)
- [12] Keith H. Hughes, Clara D. Christ, and Irene Burghardt. Effective-mode representation of non-Markovian dynamics : A hierarchical approximation of the spectral density. II. Application to environment-induced nonadiabatic dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 131(12) :124108, 2009. [6](#), [16](#), [118](#), [119](#)
- [13] H. D. Meyer, U. Manthe, and L. S. Cederbaum. The multi-configurational time-dependent Hartree approach. *Chemical Physics Letters*, 165(1) :73–78, January 1990. [6](#), [34](#), [36](#)

- [14] Haobin Wang and Michael Thoss. Multilayer formulation of the multiconfiguration time-dependent Hartree theory. *The Journal of Chemical Physics*, 119(3) :1289–1299, July 2003. [6](#), [37](#), [38](#), [72](#)
- [15] C. H. Mak. Stochastic method for real-time path integrations. *Physical Review Letters*, 68(7) :899–902, February 1992. [6](#)
- [16] Nancy Makri and Dmitrii E. Makarov. Tensor propagator for iterative quantum time evolution of reduced density matrices. I. Theory. *The Journal of Chemical Physics*, 102(11) :4600–4610, March 1995. [6](#)
- [17] P. Gaspard and M. Nagaoka. Non-Markovian stochastic Schrödinger equation. *The Journal of Chemical Physics*, 111(13) :5676, 1999. [6](#), [88](#), [114](#), [142](#), [146](#), [148](#)
- [18] Inés de Vega, Daniel Alonso, Pierre Gaspard, and Walter T. Strunz. Non-Markovian stochastic Schrödinger equations in different temperature regimes : A study of the spin-boson model. *The Journal of Chemical Physics*, 122(12) :124106, 2005. [6](#)
- [19] Klaus Mølmer, Yvan Castin, and Jean Dalibard. Monte Carlo wave-function method in quantum optics. *JOSA B*, 10(3) :524–538, 1993. [7](#)
- [20] N. Gisin and I. C. Percival. The quantum-state diffusion model applied to open systems. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 25(21) :5677, 1992. [7](#)
- [21] Jean Christophe Tremblay. Laser control of molecular excitations in stochastic dissipative media. *The Journal of Chemical Physics*, 134(17) :174111, May 2011. [7](#)
- [22] D. Suess, A. Eisfeld, and T. Strunz, W. Hierarchy of Stochastic Pure States for Open Quantum System Dynamics. *Physical Review Letters*, 113(15), October 2014. [7](#), [88](#), [114](#), [142](#)
- [23] G. W. Richings, I. Polyak, K. E. Spinlove, G. A. Worth, I. Burghardt, and B. Lasorne. Quantum dynamics simulations using Gaussian wavepackets : the vMCG method. *International Reviews in Physical Chemistry*, 34(2) :269–308, April 2015. [7](#)
- [24] Stephen J. Cotton, Kirill Igumenshchev, and William H. Miller. Symmetrical windowing for quantum states in quasi-classical trajectory simulations : Application to electron transfer. *The Journal of Chemical Physics*, 141(8) :084104, August 2014. [7](#)
- [25] Pengfei Huo, Thomas F. Miller Iii, and David F. Coker. Communication : Predictive partial linearized path integral simulation of condensed phase electron transfer dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 139(15) :151103, October 2013. [7](#)
- [26] Hans-Dieter Meyer and William H. Miller. A classical analog for electronic degrees of freedom in nonadiabatic collision processes. *The Journal of Chemical Physics*, 70(7) :3214–3223, April 1979. [7](#)
- [27] Steve Nielsen, Raymond Kapral, and Giovanni Cicciotti. Mixed quantum-classical surface hopping dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 112(15) :6543–6553, April 2000. [7](#)
- [28] R. A. Marcus. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I. *The Journal of Chemical Physics*, 24(5) :966–978, May 1956. [13](#)
- [29] Rudolph A. Marcus. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment. *Reviews of Modern Physics*, 65(3) :599–610, 1993. [13](#)
- [30] Abraham Nitzan. *Chemical Dynamics in Condensed Phases : Relaxation, Transfer and Reactions in Condensed Molecular Systems*. Oxford University Press, April 2006. [13](#), [23](#)
- [31] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Franck Laloë. *Mécanique quantique I*. Editions Hermann, Paris, October 1997. [13](#)
- [32] David Lauvergnat and André Nauts. Exact numerical computation of a kinetic energy operator in curvilinear coordinates. *The Journal of Chemical Physics*, 116(19) :8560–8570, May 2002. [15](#)

- [33] Keith H. Hughes, Clara D. Christ, and Irene Burghardt. Effective-mode representation of non-Markovian dynamics : A hierarchical approximation of the spectral density. I. Application to single surface dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 131(2) :024109, 2009. [16](#), [118](#), [119](#)
- [34] Andrey Pereverzev, Eric R. Bittner, and Irene Burghardt. Energy and charge-transfer dynamics using projected modes. *The Journal of Chemical Physics*, 131(3) :034104, 2009. [16](#)
- [35] R. Martinazzo, B. Vacchini, K. H. Hughes, and I. Burghardt. Communication : Universal Markovian reduction of Brownian particle dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 134(1) :011101, January 2011. [16](#), [118](#), [119](#)
- [36] Volkhard May and Oliver Kühn. *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. John Wiley & Sons, November 2008. [18](#), [23](#)
- [37] W. Thomas Pollard, Anthony K. Felts, and Richard A. Friesner. The Redfield Equation in Condensed-Phase Quantum Dynamics. In I. Prigogine and Stuart A. Rice, editors, *Advances in Chemical Physics*, pages 77–134. John Wiley & Sons, Inc., 1996. [23](#), [57](#)
- [38] Maria Iliaria Mallus, Mortaza Aghtar, Suryanarayanan Chandrasekaran, Gesa Lüdemann, Marcus Elstner, and Ulrich Kleinekathöfer. Relation between Dephasing Time and Energy Gap Fluctuations in Biomolecular Systems. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(7) :1102–1108, April 2016. [23](#)
- [39] A.G. Redfield. On the Theory of Relaxation Processes. *IBM Journal of Research and Development*, 1(1) :19–31, January 1957. [24](#)
- [40] A. G. Redfield. The Theory of Relaxation Processes. In John S. Waugh, editor, *Advances in Magnetic and Optical Resonance*, volume 1 of *Advances in Magnetic Resonance*, pages 1–32. Academic Press, 1965. [24](#)
- [41] Dassia Egorova, Michael Thoss, Wolfgang Domcke, and Haobin Wang. Modeling of ultrafast electron-transfer processes : Validity of multilevel Redfield theory. *The Journal of Chemical Physics*, 119(5) :2761–2773, August 2003. [25](#), [136](#)
- [42] Alberto Suárez, Robert Silbey, and Irwin Oppenheim. Memory effects in the relaxation of quantum open systems. *The Journal of Chemical Physics*, 97(7) :5101, 1992. [25](#), [136](#)
- [43] Christoph Meier and David J. Tannor. Non-Markovian evolution of the density operator in the presence of strong laser fields. *The Journal of Chemical Physics*, 111(8) :3365–3376, August 1999. [26](#), [29](#), [126](#)
- [44] A. Pomyalov, C. Meier, and D. J. Tannor. The importance of initial correlations in rate dynamics : A consistent non-Markovian master equation approach. *Chemical Physics*, 370(1–3) :98–108, May 2010. [26](#), [29](#), [126](#)
- [45] Ulrich Kleinekathöfer. Non-Markovian theories based on a decomposition of the spectral density. *The Journal of Chemical Physics*, 121(6) :2505–2514, August 2004. [26](#)
- [46] Arunangshu Debnath. *Dynamics and control of open quantum systems : applications to exciton dynamics in quantum dots and vibrational dynamics in carboxyhemoglobin*. phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, September 2013. [26](#), [28](#), [46](#)
- [47] Gerhard Ritschel and Alexander Eisfeld. Analytic representations of bath correlation functions for ohmic and superohmic spectral densities using simple poles. *The Journal of Chemical Physics*, 141(9) :094101, September 2014. [26](#)
- [48] Jin-Jin Ding, Rui-Xue Xu, and YiJing Yan. Optimizing hierarchical equations of motion for quantum dissipation and quantifying quantum bath effects on quantum transfer mechanisms. *The Journal of Chemical Physics*, 136(22) :224103, June 2012. [26](#), [75](#)
- [49] A. Debnath, C. Meier, B. Chatel, and T. Amand. High-fidelity biexciton generation in quantum dots by chirped laser pulses. *Physical Review B*, 88(20) :201305, November 2013. [28](#), [46](#)

- [50] Ryogo Kubo. Stochastic Liouville Equations. *Journal of Mathematical Physics*, 4(2) :174, 1963. [30](#)
- [51] Akihito Ishizaki and Yoshitaka Tanimura. Quantum Dynamics of System Strongly Coupled to Low-Temperature Colored Noise Bath : Reduced Hierarchy Equations Approach. *Journal of the Physical Society of Japan*, 74(12) :3131–3134, December 2005. [30](#)
- [52] Akihito Ishizaki, Tessa R. Calhoun, Gabriela S. Schlau-Cohen, and Graham R. Fleming. Quantum coherence and its interplay with protein environments in photosynthetic electronic energy transfer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(27) :7319–7337, July 2010. [30](#), [31](#)
- [53] Akihito Ishizaki and Graham R. Fleming. Unified treatment of quantum coherent and incoherent hopping dynamics in electronic energy transfer : Reduced hierarchy equation approach. *The Journal of Chemical Physics*, 130(23) :234111, 2009. [30](#)
- [54] Toshihide Takagahara, Eiichi Hanamura, and Ryogo Kubo. Stochastic Models of Intermediate State Interaction in Second Order Optical Processes –Stationary Response. II–. *Journal of the Physical Society of Japan*, 43(3) :811–816, September 1977. [31](#)
- [55] Qiang Shi, Liping Chen, Guangjun Nan, Rui-Xue Xu, and YiJing Yan. Efficient hierarchical Liouville space propagator to quantum dissipative dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 130(8) :084105, 2009. [33](#), [73](#), [105](#), [109](#), [114](#)
- [56] Johan Strümpfer and Klaus Schulten. Open Quantum Dynamics Calculations with the Hierarchy Equations of Motion on Parallel Computers. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(8) :2808–2816, August 2012. [34](#), [105](#), [109](#), [114](#)
- [57] Christoph Kreisbeck, Tobias Kramer, Mirta Rodríguez, and Birgit Hein. High-Performance Solution of Hierarchical Equations of Motion for Studying Energy Transfer in Light-Harvesting Complexes. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7(7) :2166–2174, July 2011. [34](#), [105](#), [109](#), [114](#)
- [58] Hiroyuki Tamura, Rocco Martinazzo, Matthias Ruckebauer, and Irene Burghardt. Quantum dynamics of ultrafast charge transfer at an oligothiophene-fullerene heterojunction. *The Journal of Chemical Physics*, 137(22) :22A540, December 2012. [34](#), [42](#), [43](#), [44](#), [45](#), [70](#), [74](#), [80](#)
- [59] M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth, and H. D. Meyer. The multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) method : a highly efficient algorithm for propagating wave-packets. *Physics Reports*, 324(1) :1–105, January 2000. [34](#), [36](#), [73](#)
- [60] U. Manthe, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Wave-packet dynamics within the multiconfiguration Hartree framework : General aspects and application to NOCl. *The Journal of Chemical Physics*, 97(5) :3199–3213, September 1992. [34](#)
- [61] Uwe Manthe. A multilayer multiconfigurational time-dependent Hartree approach for quantum dynamics on general potential energy surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 128(16) :164116, April 2008. [38](#), [73](#)
- [62] Oriol Vendrell and Hans-Dieter Meyer. Multilayer multiconfiguration time-dependent Hartree method : Implementation and applications to a Henon–Heiles Hamiltonian and to pyrazine. *The Journal of Chemical Physics*, 134(4) :044135, January 2011. [38](#), [73](#)
- [63] G. A. Worth, M. H. Beck, A. Jäckle, H.-D. Meyer, and O. Vendrell. The MCTDH Package, v8.5, University of Heidelberg, Germany. <http://mctdh.uni-hd.de>, 2011. [38](#), [73](#)
- [64] I.-W. Hwang, C. Soci, D. Moses, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, J. Brabec, C. and J. Heeger, A. Ultrafast Electron Transfer and Decay Dynamics in a Small Band Gap Bulk Heterojunction Material. *Advanced Materials*, 19(17) :2307–2312, September 2007. [42](#)
- [65] Ryan D. Pensack and John B. Asbury. Beyond the Adiabatic Limit : Charge Photogeneration in Organic Photovoltaic Materials. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(15) :2255–2263, August 2010. [42](#)

- [66] Keith H. Hughes, Benjamin Cahier, Rocco Martinazzo, Hiroyuki Tamura, and Irene Burghardt. Non-Markovian reduced dynamics of ultrafast charge transfer at an oligothiophene–fullerene heterojunction. *Chemical Physics*, 442 :111–118, October 2014. [42](#)
- [67] Aurélie Chenel, Etienne Mangaud, Irene Burghardt, Christoph Meier, and Michèle Desouter-Lecomte. Exciton dissociation at donor-acceptor heterojunctions : Dynamics using the collective effective mode representation of the spin-boson model. *The Journal of Chemical Physics*, 140(4) :044104, January 2014. [42](#)
- [68] Thomas Williams, Colin Kelley, and and many others. Gnuplot, January 2015. [45](#), [107](#)
- [69] A. J. Leggett, S. Chakravarty, A. T. Dorsey, Matthew P. A. Fisher, Anupam Garg, and W. Zwerger. Dynamics of the dissipative two-state system. *Reviews of Modern Physics*, 59(1) :1–85, January 1987. [46](#)
- [70] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, and Brian P. Flannery. *Numerical Recipes - The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 1992. [50](#), [80](#), [97](#), [149](#)
- [71] C. Clay Marston and Gabriel G. Balint-Kurti. The Fourier grid Hamiltonian method for bound state eigenvalues and eigenfunctions. *The Journal of Chemical Physics*, 91(6) :3571–3576, September 1989. [53](#), [80](#)
- [72] Salvatore Lorenzo, Francesco Plastina, and Mauro Paternostro. Geometrical characterization of non-Markovianity. *Physical Review A*, 88(2) :020102, August 2013. [61](#), [113](#)
- [73] M. Nest and R. Kosloff. Quantum dynamical treatment of inelastic scattering of atoms at a surface at finite temperature : The random phase thermal wave function approach. *The Journal of Chemical Physics*, 127(13) :134711, October 2007. [62](#), [75](#)
- [74] Melvin B. Robin and Peter Day. Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification. In H. J. Emeléus Sharpe and A. G., editors, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, volume 10, pages 247–422. Academic Press, 1968. [64](#)
- [75] Sergey V. Lindeman, Sergiy V. Rosokha, Duoli Sun, and Jay K. Kochi. X-ray Structure Analysis and the Intervalent Electron Transfer in Organic Mixed-Valence Crystals with Bridged Aromatic Cation Radicals. *Journal of the American Chemical Society*, 124(5) :843–855, 2002. [64](#), [66](#), [68](#), [69](#), [77](#)
- [76] S. V. Rosokha, D.-L. Sun, and J. K. Kochi. Conformation, Distance, and Connectivity Effects on Intramolecular Electron Transfer between Phenylene-Bridged Aromatic Redox Centers†. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(10) :2283–2292, 2002. [64](#), [66](#), [68](#), [69](#), [77](#)
- [77] Jan Řezáč, Bernard Lévy, Isabelle Demachy, and Aurélien de la Lande. Robust and Efficient Constrained DFT Molecular Dynamics Approach for Biochemical Modeling. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(2) :418–427, February 2012. [65](#)
- [78] A. M. Köster, P. Calaminici, M. E. Casida, R. Flores-Moreno, G. Geudtner, A. Goursot, Th. Heine, A. Ipatov, F. Janetzko, J. M. del Campo, S. Patchkovskii, J. Ulises Reveles, D. R. Salahub, A. Vela, and deMon developers. deMon2k, 2006. [65](#), [95](#)
- [79] Andreas M. Köster, J. Ulises Reveles, and Jorge M. del Campo. Calculation of exchange-correlation potentials with auxiliary function densities. *The Journal of Chemical Physics*, 121(8) :3417–3424, August 2004. [65](#)
- [80] Nathalie Godbout, Dennis R. Salahub, Jan Andzelm, and Erich Wimmer. Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation. *Canadian Journal of Chemistry*, 70(2) :560–571, 1992. [65](#), [95](#)
- [81] Patrizia Calaminici, Florian Janetzko, Andreas M. Köster, Roberto Mejia-Olvera, and Bernardo Zuniga-Gutierrez. Density functional theory optimized basis sets for gradient corrected functionals : 3d transition metal systems. *The Journal of Chemical Physics*, 126(4) :044108, January 2007. [65](#), [95](#)

- [82] Matthias Krack and Andreas M. Köster. An adaptive numerical integrator for molecular integrals. *The Journal of Chemical Physics*, 108(8) :3226–3234, February 1998. [65](#)
- [83] Wee-Meng Hoe, Aron J. Cohen, and Nicholas C. Handy. Assessment of a new local exchange functional OPTX. *Chemical Physics Letters*, 341(3–4) :319–328, 2001. [65](#)
- [84] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18) :3865–3868, October 1996. [65](#), [95](#)
- [85] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2) :785–789, January 1988. [65](#)
- [86] Yingkai Zhang and Weitao Yang. Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. *Physical Review Letters*, 80(4) :890–890, January 1998. [65](#)
- [87] Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7) :5648–5652, April 1993. [65](#)
- [88] Carlo Adamo and Vincenzo Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters : The PBE0 model. *The Journal of Chemical Physics*, 110(13) :6158–6170, April 1999. [65](#), [96](#)
- [89] Daniel Mejia-Rodriguez and Andreas M. Köster. Robust and efficient variational fitting of Fock exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 141(12) :124114, September 2014. [65](#), [96](#)
- [90] F. L. Hirshfeld. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica chimica acta*, 44(2) :129–138, June 1977. [65](#), [95](#)
- [91] Qin Wu and Troy Van Voorhis. Extracting electron transfer coupling elements from constrained density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, 125(16) :164105, October 2006. [65](#), [96](#)
- [92] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian~09 Revision D.01. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009. [65](#)
- [93] Jeng-Da Chai and Martin Head-Gordon. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atomtextendashatom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(44) :6615, 2008. [65](#)
- [94] Yan Zhao and Donald G. Truhlar. Density functional for spectroscopy : no long-range self-interaction error, good performance for Rydberg and charge-transfer states, and better performance on average than B3LYP for ground states. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(49) :13126–13130, 2006. [65](#)
- [95] Anatoly Y. Dymarsky and Konstantin N. Kudin. Computation of the pseudorotation matrix to satisfy the Eckart axis conditions. *The Journal of Chemical Physics*, 122(12) :124103, 2005. [67](#)
- [96] Raffaele Borrelli and Andrea Peluso. Dynamics of radiationless transitions in large molecular systems : A Franck–Condon-based method accounting for displacements and rotations of all the normal coordinates. *The Journal of Chemical Physics*, 119(16) :8437–8448, October 2003. [67](#)

- [97] Harden M. McConnell. Intramolecular Charge Transfer in Aromatic Free Radicals. *The Journal of Chemical Physics*, 35(2) :508–515, August 1961. [69](#)
- [98] Marshall D. Newton. Quantum chemical probes of electron-transfer kinetics : the nature of donor-acceptor interactions. *Chemical Reviews*, 91(5) :767–792, 1991. [69](#)
- [99] Michael Thoss, Haobin Wang, and William H. Miller. Self-consistent hybrid approach for complex systems : Application to the spin-boson model with Debye spectral density. *The Journal of Chemical Physics*, 115(7) :2991–3005, August 2001. [70](#)
- [100] Joel Gilmore and Ross H. McKenzie. Spin boson models for quantum decoherence of electronic excitations of biomolecules and quantum dots in a solvent. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17(10) :1735, 2005. [70](#)
- [101] Jie Zheng, Yu Xie, Shengshi Jiang, and Zhenggang Lan. Ultrafast Nonadiabatic Dynamics of Singlet Fission : Quantum Dynamics with the Multilayer Multiconfigurational Time-Dependent Hartree (ML-MCTDH) Method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(3) :1375–1389, January 2016. [72](#)
- [102] Michael Thoss, Ivan Kondov, and Haobin Wang. Correlated electron-nuclear dynamics in ultrafast photoinduced electron-transfer reactions at dye-semiconductor interfaces. *Physical Review B*, 76(15) :153313, October 2007. [73](#)
- [103] Uwe Manthe. Layered discrete variable representations and their application within the multiconfigurational time-dependent Hartree approach. *The Journal of Chemical Physics*, 130(5) :054109, February 2009. [73](#)
- [104] Dominik Immeln, Alexander Weigel, Tilman Kottke, and J. Luis Pérez Lustres. Primary Events in the Blue Light Sensor Plant Cryptochrome : Intraprotein Electron and Proton Transfer Revealed by Femtosecond Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 134(30) :12536–12546, August 2012. [90](#), [107](#)
- [105] Gesa Lüdemann, Ilia A. Solov'yov, Tomáš Kubař, and Marcus Elstner. Solvent Driving Force Ensures Fast Formation of a Persistent and Well-Separated Radical Pair in Plant Cryptochrome. *Journal of the American Chemical Society*, 137(3) :1147–1156, January 2015. [90](#)
- [106] Fabien Cailliez, Pavel Müller, Michaël Gallois, and Aurélien de la Lande. ATP Binding and Aspartate Protonation Enhance Photoinduced Electron Transfer in Plant Cryptochrome. *Journal of the American Chemical Society*, 136(37) :12974–12986, September 2014. [90](#), [95](#)
- [107] William Humphrey, Andrew Dalke, and Klaus Schulten. VMD : Visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14(1) :33–38, February 1996. [90](#)
- [108] Arieh Warshel and Michael Levitt. Theoretical studies of enzymic reactions : dielectric, electrostatic and steric stabilization of the carbonium ion in the reaction of lysozyme. *Journal of molecular biology*, 103(2) :227–249, 1976. [90](#)
- [109] Stéphanie Valteau, Alexander Eisfeld, and Alán Aspuru-Guzik. On the alternatives for bath correlators and spectral densities from mixed quantum-classical simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 137(22) :224103, December 2012. [94](#), [95](#)
- [110] S. A. Egorov, K. F. Everitt, and J. L. Skinner. Quantum Dynamics and Vibrational Relaxation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(47) :9494–9499, November 1999. [94](#)
- [111] M. Hillery, R. F. O’Connell, M. O. Scully, and E. P. Wigner. Distribution functions in physics : Fundamentals. *Physics Reports*, 106(3) :121–167, April 1984. [95](#)
- [112] W. T. Coffey, Yu P. Kalmykov, S. V. Titov, and B. P. Mulligan. Wigner function approach to the quantum Brownian motion of a particle in a potential. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(26) :3361–3382, June 2007. [95](#)
- [113] B. R. Brooks, C. L. Brooks, A. D. Mackerell, L. Nilsson, R. J. Petrella, B. Roux, Y. Won, G. Archontis, C. Bartels, S. Boresch, A. Caffisch, L. Caves, Q. Cui, A. R. Dinner, M. Feig, S. Fischer, J. Gao, M. Hodoscek, W. Im, K. Kuczera, T. Lazaridis, J. Ma, V. Ovchinnikov, E. Paci, R. W. Pastor, C. B. Post, J. Z. Pu, M. Schaefer, B. Tidor, R. M. Venable, H. L.

- Woodcock, X. Wu, W. Yang, D. M. York, and M. Karplus. CHARMM : The biomolecular simulation program. *Journal of Computational Chemistry*, 30(10) :1545–1614, July 2009. [95](#)
- [114] Shūichi Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, 52(2) :255–268, 1984. [95](#)
- [115] William G. Hoover. Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 31(3) :1695–1697, March 1985. [95](#)
- [116] Adam Kubas, Felix Hoffmann, Alexander Heck, Harald Oberhofer, Marcus Elstner, and Jochen Blumberger. Electronic couplings for molecular charge transfer : Benchmarking CDFT, FODFT, and FODFTB against high-level ab initio calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 140(10) :104105, March 2014. [96](#)
- [117] Carsten Olbrich, Johan Strümpfer, Klaus Schulten, and Ulrich Kleinekathöfer. Theory and Simulation of the Environmental Effects on FMO Electronic Transitions. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(14) :1771–1776, 2011. [97](#)
- [118] Léo Dontot, Nicolas Suaud, Mathias Rapacioli, and Fernand Spiegelman. An extended DFTB-CI model for charge-transfer excited states in cationic molecular clusters : model studies versus ab initio calculations in small PAH clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(5) :3545–3557, January 2016. [113](#)
- [119] Marcus Elstner, Qiang Cui, Petra Muni, Efthimos Kaxiras, Thomas Frauenheim, and Martin Karplus. Modeling zinc in biomolecules with the self consistent charge-density functional tight binding (SCC-DFTB) method : Applications to structural and energetic analysis. *Journal of Computational Chemistry*, 24(5) :565–581, April 2003. [113](#)
- [120] A. Jäckle and H.-D. Meyer. Product representation of potential energy surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 104(20) :7974–7984, May 1996. [114](#)
- [121] Daniel Peláez and Hans-Dieter Meyer. The multigrid POTFIT (MGPF) method : Grid representations of potentials for quantum dynamics of large systems. *The Journal of Chemical Physics*, 138(1) :014108, January 2013. [114](#)
- [122] Anupam Garg, José Nelson Onuchic, and Vinay Ambegaokar. Effect of friction on electron transfer in biomolecules. *The Journal of Chemical Physics*, 83(9) :4491–4503, November 1985. [120](#)
- [123] A. J. Leggett. Quantum tunneling in the presence of an arbitrary linear dissipation mechanism. *Physical Review B*, 30(3) :1208, 1984. [120](#)
- [124] Heinz-Peter Breuer and Francesco Petruccione. *The Theory of Open Quantum Systems*. Oxford University Press, 2002. [127](#)
- [125] Seogjoo Jang, Jianshu Cao, and Robert J. Silbey. Fourth-order quantum master equation and its Markovian bath limit. *The Journal of Chemical Physics*, 116(7) :2705, 2002. [129](#)
- [126] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Franck Laloë. *Mécanique quantique II*. Editions Hermann, Paris, October 1997. [133](#)
- [127] N. G. Van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. Elsevier, November 1992. [133](#), [137](#)
- [128] D. Sugny, C. Kontz, and H. R. Jauslin. Time-optimal control of a two-level dissipative quantum system. *Physical Review A*, 76(2), August 2007. [136](#)
- [129] Goran Lindblad. On the generators of quantum dynamical semigroups. *Communications in Mathematical Physics*, 48(2) :119–130, 1976. [137](#)
- [130] Benoit Palmieri, Darius Abramavicius, and Shaul Mukamel. Lindblad equations for strongly coupled populations and coherences in photosynthetic complexes. *The Journal of Chemical Physics*, 130(20) :204512, May 2009. [137](#)
- [131] R. Biele, C. Timm, and R. D’Agosta. Application of a time-convolutionless stochastic Schrödinger equation to energy transport and thermal relaxation. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 26(39) :395303, 2014. [149](#)

Remerciements

Nombreuses sont les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. À chacune d'elles, je souhaite témoigner ma plus sincère gratitude. En effet, ce travail -ou plutôt, ce projet- bercé et dorloté pendant trois années aurait sûrement été très différent sans elles. Le "bébé" ne serait peut-être pas né ou il aurait suivi une voie différente voire donné un message contraire. Voilà pourquoi, quand vient le moment d'abaisser la plume, me permettrai-je de satisfaire la douce douleur de la contemplation nostalgique par l'usage d'une métaphore sur cet art du feu qu'est l'émaillerie inspirée par mes Mânes limousines.

Quand vient l'heure de sortir une pièce du four, de sa plaque de cuivre couverte de poudre de verre, préparée et soignée dans un art que ses maîtres lui ont prodigué mais assemblée dans un esprit qui lui est propre, l'émailleur ne peut fatalement plus qu'attendre le verre se figer. Tandis que le retour programmé vers des températures acceptables révèle avec lenteur les couleurs, l'attente du résultat est l'objet d'une excitation impatiente teintée d'un mélange de crainte et de fierté. Mais... Et si... Plus la pièce refroidit, plus il est ardu de la modifier alors que les possibilités presque infinies qui lui étaient données s'affichent sous ses yeux, les imperfections de leur assemblage apparaissent soudainement : il y avait autrement et mieux. Mais, même si elles ne se sont pas encore révélées, la beauté ou la hideur de la pièce finale lui avaient été déjà bien avant majoritairement données et il ne sert en réalité plus à rien à présent de s'en préoccuper. Aussi, les seuls "si" pouvant acter un passé hypothétique mais révolu ouvrent une possibilité à la modification de ce résultat. Car voilà le passé a cette terrible et désagréable tendance à toujours avoir été et de demeurer -immuable- dans le présent tel qu'il a justement été... Tentez de le distordre pour en créer un nouveau, non seulement l'ancien demeure mais le vôtre reste teinté du sceau de la falsification... Il n'y a donc plus qu'à recommencer. Aussi, le lecteur comprendra ici l'arrêt de mes pérégrinations dans ce fascinant monde de la dynamique quantique et la nécessité d'inscrire dans l'ouvrage refroidissant, minuscule parcelle d'un sujet brûlant, les formateurs racines et auteurs de ce projet, les aides et les soutiens, les sourires, joies et éclats de rire qui font de cette thèse ce qu'elle est.

Je souhaite tout d'abord remercier Béatrice CHATEL et Jean-Marc L'HERMITE, directeurs du Laboratoire Agrégats et Réactivité de l'Université Toulouse III Paul Sabatier ainsi que Mehran MOSTAFAVI et Philippe MAÎTRE, directeurs du Laboratoire de Chimie Physique de l'Université Paris-Sud durant ma période d'exercice, de m'avoir accueilli au sein de leur unité et de m'avoir fait bénéficier de l'ensemble des services du laboratoire.

Ma reconnaissance la plus profonde et émue va bien sûr à mes directeurs de thèse Christoph MEIER et Michèle DESOUTER-LECOMTE. Tous deux par leurs qualités respectives, entraînant, humaines, exigeantes et complémentaires ont immensément contribué à ce travail. À Chris, je dois l'apprentissage de la maturité scientifique, l'exigence de la clarté d'une pensée bien maîtrisée. À Michèle, une formation de six ans en magistère sans laquelle je ne serais arrivé là où je suis actuellement ainsi que l'exigence d'aller toujours plus loin. Leur grande disponibilité, leur passion et leur sens de la pédagogie m'ont été tout aussi personnellement appréciables que source d'inspiration. Je souhaite également remercier Aurélien DE LA LANDE de m'avoir fait partager deux de ses projets utilisant la théorie de la densité contrainte avec enthousiasme et dynamisme ainsi que d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier les autres membres du jury Fernand SPIEGELMAN, président du jury de soutenance, Dominique SUGNY et Jean-Christophe TREMBLAY, rapporteurs de ce manuscrit ainsi que Daniel PELÁEZ-RUIZ. Leurs remarques pertinentes et leurs conseils chaleureux

ouvriront bien des voies de recherche et peut-être des collaborations futures.

Mais ce travail n'est pas que de mon seul dû. Parmi les collaborateurs, je souhaite remercier plus particulièrement Qiang SHI de m'avoir accueilli une semaine au sein de son groupe de recherche à Pékin où ont été réalisés des résultats déterminants de cette thèse. Je souhaite également remercier Yves JUSTUM pour ses nombreux conseils mathématiques et de programmation, Jean-Marie TEULER pour avoir parallélisé les codes, Ulf LORENZ (Universität Potsdam) de m'avoir initié à la méthode ML-MCTDH ainsi que de m'avoir fourni les premières arborescences, Cyril FALVO pour sa contribution sur les conditions d'Eckart et Fabien CAILLIEZ pour les discussions autour du cryptochrome. Contribution -et non des moindres- des thésards, post-docs et stagiaires que j'ai pus côtoyer : je remercie tout d'abord Aurélie CHENEL de m'avoir initié à cette théorie complexe, Arunangshu DEBNATH et Alexander SCHUBERT pour les nombreuses discussions scientifiques voire au-delà et leur précieuse aide à mon arrivée à Toulouse, Adrien DEVOLDER, Thiago FIRMINO et David MENDIVE-TAPIA pour nos résultats et idées partagées tout au long du travail sur le cryptochrome, Kai SONG pour son merveilleux accueil en Chine et l'ensemble de ses démarches sur place ainsi que Thomas PELINI d'avoir participé à notre travail par des calculs MCTDH dans le cadre de son stage de magistère.

Je souhaite remercier les services administratifs des laboratoires en première ligne desquelles Sylvie BOUKHARI, Carole LECINANA et Christine SOUCASSE à Toulouse et Delphine LELIÈVRE à Orsay d'avoir géré l'organisation de mes missions ainsi que Nicolas ELEFANTIS pour sa précieuse aide à la bibliothèque et sa formation à Zotero.

Je souhaite également remercier différents organismes qui ont financé cette thèse : en premier lieu, l'École Normale Supérieure de Cachan de m'avoir inscrit dans la liste d'attribution de ses allocations spécifiques sur les contrats ministériels ; pour les séminaires, le nœud CECAM israélien de m'avoir fourni une bourse pour assister au séminaire "Quantum Dynamics in Molecular and Nano-materials" à Tel Aviv en 2013 ainsi que le groupement de recherche international franco-chinois afin d'effectuer une visite à l'équipe du Pr. Q. SHI à Pékin et assister au workshop "Open Quantum Systems : Computational methods" à Hong Kong en 2015. Dans le cadre de la visite en Chine, je remercie le Pr. Q. SHI (Chinese Academy of Science) d'avoir ajouté à cette dernière allocation des fonds propres. Enfin, je souhaite remercier le CALMIP (Calcul en Midi-Pyrénées) d'avoir accordé à notre projet de nombreuses heures de calcul.

J'essaierai de ne pas oublier mes étudiants qui ont eu à supporter parfois plusieurs fois mes années de sévices au sein de la faculté des sciences et d'ingénierie de Toulouse. Leur diversité, leur écoute -fluctuante dépendante d'un problème multidimensionnel qui dépasse de loin le cadre de cette thèse-, leurs questions ont été une source d'inspiration et d'idées pour ce travail-même.

Je remercie également ma famille à qui cet ouvrage est dédié, tout particulièrement mes parents qui ont entretenu et soutenu tout mon parcours universitaire. Par leurs encouragements et leur présence à point nommé qui m'a singulièrement touché, j'adresse à Olivier et Pierre mes plus profonds remerciements. Un grand merci à Clément pour ses nombreux éclaircissements mathématiques et son travail de relecture de mes premiers brouillons, Guillaume pour nos pérégrinations dans le Sud-Est asiatique et Mathieu pour les fabuleuses discussions sur le déterminisme chaotique ! Enfin, il y a bien du monde à Toulouse que je dois remercier et ce, de façon non exhaustive, pour l'équipe Théorie : Nadine, Bruno, Manuel, Aziz, Didier, Luiz, Maykel, Lidice, Francesco, François, Sergey, Azat, Manoel et Raghda, et plus généralement dans l'institut : Boris, Isabelle, Aéla, Simon, Avijit, Eric, Juan, Annaël, François, Adel, Alex, Bastien, Lionel, Guillaume, Eric, Julien, Giuseppe, Gabriel, Mina, Morane, Sina, Maxime, Lucile, Antonine mais aussi Alexandre et Germain à Orsay pour l'ensemble de tous les agréables moments simples mais savoureux, sérieux, joyeux ou délirants passés en votre compagnie.

TITLE

Quantum dynamics of electron transfer in strongly coupled environments

SUMMARY

Electron transfer reactions are at stake in several chemical, biological or photochemical processes of great interest as, for instance, photovoltaic technology or photosynthesis where they are rarely isolated. Furthermore, experimental results show that quantum phenomena, notably superpositions of states or coherences, can persist on the time scale of the electron transfer even in the presence of an environment.

In this work, electron transfer is studied in three types of molecular systems. The first one is an intermolecular transfer in an oligothiophene-fullerene heterojunction modelling a charge separation interface for future organic photovoltaic devices. The second one is an intramolecular transfer in mixed-valence organic compounds where the bridge effect of an increasing *n*-paraphenylens chain is studied on aromatic polymers with donor-acceptor sites (1-4,dimethoxy-3-methylphenylens). The third one is an intermolecular transfer in a tryptophan chain of a cryptochrome chromoprotein. In all these cases, a special attention is given to realistic modelling. In this context, it is crucial to define carefully the partition between the degrees of freedom, in particular amongst those implied in the transfer and those qualified to be part of an environment. To this end, a Hamiltonian describing a donor-acceptor electronic system coupled to a bath of harmonic oscillators is parameterized using the constrained DFT method (cDFT). The oscillators' bath is described by a normal mode analysis or via the electronic gap fluctuation obtained by QM/MM calculations. The systems under study turn out to be strongly coupled, and structured which requires to explore non-conventional strategies. In a model environment constituted of a finite number of oscillators treated explicitly, the dynamics is performed by multidimensional quantum propagation methods such as the multi-layer multiconfigurational time-dependent Hartree method (ML-MCTDH). In the dissipative approach, where the bath acts only by its statistical properties, it is mandatory to turn to non-perturbative methods such as the hierarchical equations of motion approach. Apart from these exact approaches, an alternative strategy consists in carrying out a change of coordinates in order to define a collective bath mode included in the electronic system, which itself is coupled to a secondary bath. The dynamical propagation can then be done by an approximated quantum master equation using perturbation theory.

As main results, we show in detail the domain of validity of the different methods presented and explain the dynamical behaviour of the different cases leading to an easy delocalization or a trapping of the charge. Hence, we show that the methodology applied in model systems are well suited for the analysis of the mutual interplay between the charge transfer and nuclear deformations, a prototypical situation in many important chemical and biological processes.

KEYWORDS

- | | |
|------------------------------------|---|
| 1 Electron transfer | 5 Hierarchical equations of motion (HEOM) |
| 2 Quantum dynamics | 6 Heterojunction |
| 3 Dissipative quantum methods | 7 Mixed-valence organic compounds |
| 4 Multidimensional quantum methods | 8 Cryptochrome |

AUTEUR : Etienne MANGAUD

TITRE : Dynamique quantique de transferts d'électron dans des systèmes environnés à fort couplage

DIRECTEUR/TRICE(S) DE THESE : Christoph MEIER et Michèle DESOUTER-LECOMTE

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : IRSAMC – Toulouse / 12 juillet 2016

RESUME :

Les transferts d'électron sont au cœur de nombreux processus d'intérêts chimiques, biologiques ou photochimiques comme, par exemple, dans la technologie du photovoltaïque ou la photosynthèse où ils ne sont que rarement isolés. Par ailleurs, des résultats expérimentaux tendent à montrer que les phénomènes quantiques, notamment les superpositions d'états ou cohérences, peuvent se maintenir sur l'échelle de temps du transfert d'électron même en présence d'un environnement.

Dans ce travail, le transfert d'électron est étudié dans trois types de systèmes moléculaires. Le premier est un transfert intermoléculaire dans une hétérojonction oligothiophène-fullerène modélisant une interface de séparation de charge pour de futures cellules photovoltaïques organiques. Le second est un transfert intramoléculaire dans des composés organiques à valence mixte où l'on étudie l'effet d'un pont avec une chaîne croissante de n-paraphénylènes dans des polymères aromatiques avec des sites donneur-accepteur (1,4-diméthoxy-3-méthylphénylènes). Le troisième est le transfert intermoléculaire dans une chaîne de tryptophanes dans une chromoprotéine cryptochrome. Dans tous ces cas, une attention particulière est portée à une modélisation réaliste. Dans ce contexte, il est crucial de faire une partition judicieuse entre l'ensemble des degrés de liberté et de décrire proprement l'interaction entre ceux impliqués dans le transfert et ceux qualifiés d'environnement. A cette fin, un hamiltonien décrivant un système électronique donneur-accepteur couplé à un bain d'oscillateurs harmoniques a été paramétré en utilisant notamment la méthode de la DFT contrainte (cDFT). Le bain d'oscillateurs a été décrit par une analyse en modes normaux ou via la fluctuation de l'écart énergétique obtenue par des calculs de type QM/MM. Les systèmes étudiés présentent tous des environnements fortement couplés et structurés nécessitant d'explorer des stratégies peu conventionnelles. Dans un modèle d'environnement formé d'un nombre fini d'oscillateurs traités explicitement, le traitement dynamique nécessite d'utiliser des méthodes multidimensionnelles telles que la méthode multi-couches multiconfigurationnelle de produits de Hartree dépendant du temps (ML-MCTDH). Dans l'approche de dynamique dissipative où le bain intervient seulement par ses propriétés statistiques il est alors nécessaire de se tourner vers une méthode non perturbative telle que les matrices hiérarchiques. A côté de ces approches exactes, une autre stratégie consiste à effectuer une transformation de coordonnées afin de définir une coordonnée collective incluse avec le système électronique qui est elle-même couplée à un bain secondaire. La propagation dynamique peut alors être effectuée par une équation-maîtresse approchée s'appuyant sur la théorie de perturbation.

Comme principaux résultats, nous analysons en détail le domaine de validité des différentes méthodes utilisées puis expliquons le comportement dynamique des différents cas amenant à une délocalisation facile ou à un piégeage de la charge. Par là même, nous montrons que la méthodologie proposée, appliquée à des systèmes-modèles dans ce travail, est bien adaptée pour l'analyse de l'influence mutuelle entre le transfert de charge et les déformations nucléaires, une situation prototypique pour de nombreux processus importants dans les systèmes chimiques et biologiques.

MOTS-CLES :

- | | |
|--|---------------------------------------|
| 1 Transferts d'électron | 5 Matrices hiérarchiques (HEOM) |
| 2 Dynamique quantique | 6 Hétérojonction |
| 3 Méthodes quantiques dissipatives | 7 Composés organiques à valence mixte |
| 4 Méthodes quantiques multidimensionnelles | 8 Cryptochrome |

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE :

Physico-chimie théorique

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :

Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité (LCAR) 118, route de Narbonne 31062 TOULOUSE Cedex 09