


# 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 :**
**Jordan Héraud**

**le** vendredi 18 décembre 2020

**Titre :**

Approches stochastiques des corrélations dynamiques au delà des méthodes de champ-moyen

---

**École doctorale et discipline ou spécialité :**
ED SDM : Physique de la matière - CO090

**Unité de recherche :**
LPT-IRSAMC - Laboratoire de Physique Théorique

**Directeur/trice(s) de Thèse :**

Éric Suraud

**Jury :**

| | | |
|---|---|---|
| Mohamed Aziz Bouchene | Professeur d'université | Président du Jury |
| Eleonora Luppi | Maître de conférences | Rapporteur |
| Giovanni Manfredi | Directeur de recherche | Rapporteur |
| Alessandro Pastore | Professeur d'université | Examinateur |
| Phuong Mai Seve Dinh | Professeur d'université | Examinateur |
| Éric Suraud | Directeur de recherche | Directeur de thèse |

# Remerciements

Ce manuscrit et la défense de cette thèse n'aurait pas pu voir le jour sans l'aide de beaucoup de personnes dont le soutien a été primordial, voir même vital. Auparavant, je n'ai jamais autant ressenti l'envie d'être exhaustif en rédigeant des remerciements. Pourtant, penser à tout le monde est chose impossible et je vais en oublier plusieurs dans les mots qui suivent. Que toutes ces personnes m'en excusent.

J'aimerais remercier en premier mon directeur de thèse, Eric Suraud, qui a encadré mes travaux avec une extrême sympathie et qui a su se montrer d'une patience à rude épreuve avec moi (peut être un peu trop). Je le remercie de ne m'avoir jamais fermé de porte, de m'avoir toujours donner le bénéfice du doute et d'avoir été ouvert au débat. J'ai eu la chance grâce a lui de voyager pour participer à des congrès, écoles et workshops où j'ai rencontré des experts dans le domaine dans un cadre idyllique. Je pense notamment au congrès en Afrique du Sud, dans le camp Mopani de la réserve du parc national Kruger. L'école de physique d'été, fin Août 2019, à Les Houches au pied du mont Blanc fut riche en découverte de personnes motivantes et encourageantes, tant sur le plan professionnel que pour les longues parties endiablées de baby-foot jusqu'à pas d'heure.

Je remercie l'équipe Viennoise, Joachim Burgdörfer, Iva Brezinova, Fabian Lackner, pour leur chaleureux accueil. Je regrette mes problèmes de santé lors de ce séjour mais je retiens particulièrement leur soutien et leur présence ces deux semaines.

Je remercie les rapporteurs de ce manuscrit, Eleonora Luppi et Giovanni Manfredi, de leur retour précis et juste. Merci aussi à Alessandro Pastore, examinateur, qui avait accepté de rapporter cette thèse.

Je remercie Malika et Sandrine pour leurs aides précieuses et leur réactivité concernant le côté administratif et hardware.

Ensuite, mes remerciements vont à l'équipe agrégats de Toulouse, Mai, Marc, Mohamed, avec qui j'ai travaillé la plupart du temps pendant ces trois ans. Merci pour votre gentillesse et votre bonne humeur, et promis, je ne change pas de numéro !

J'adresse mes remerciements à mes amis doctorants et post-doctorants du LPT & IRSAMC, Claire, Yassir, Olivier, Théo, Nathan, Maxime M., Gabriel, Maxime D., et j'en oublie... Particulièrement, je pense aux "troisièmes années", Julie et Hugo pour leur soutient lors de la rédaction et de la préparation de l'oral.

Ensuite, je remercie mes "vieux" amis de Bordeaux qui se sont toujours montrés présents, Marie-Laure, Antoni, Guilhem, Pierre-henri, Thomas,... J'ai une pensée particulière pour Dodo qui a le pouvoir de m'aider a déconnecter mon cerveau de temps en temps. Cette thèse n'aurait pas pu voir le jour sans elle.

Enfin, j'ai une immense gratitude et reconnaissance pour mes parents, mon frère et ma famille. Je ne les remercierai jamais assez d'avoir tout fait pour me permettre d'aller jusqu'aux doctorat. C'est tout naturellement que je leur dédie cette thèse.

# Table des matières

**Introduction** **1**

**1 Théories et méthodes** **5**

1.1 Introduction . . . . . 6

1.2 Méthodes de champ moyen . . . . . 6

1.2.1 Hartree-Fock . . . . . 6

1.2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . . 8

1.3 Au-delà du champ moyen . . . . . 11

1.3.1 Motivations . . . . . 11

1.3.2 Orbitales inoccupées et représentation en base naturelle . . . . . 12

1.4 Extension stochastique (STDHF) . . . . . 13

1.4.1 L'interaction résiduelle comme une perturbation du champ moyen . . 13

1.4.2 Ensemble de trajectoires stochastiques . . . . . 14

1.4.3 En pratique : évolution d'une trajectoire . . . . . 15

1.4.4 État de l'art . . . . . 16

1.5 Extension stochastique moyennée (ASTDHF) . . . . . 16

1.5.1 L'hypothèse d'un champ moyen commun . . . . . 17

1.5.2 Détail d'une évolution ASTDHF . . . . . 17

1.5.3 État de l'art . . . . . 19

1.6 Termes d'ordre supérieurs et équation de Boltzmann-Langevin . . . . . 19

1.6.1 Hiérarchie BBGKY . . . . . 19

1.6.2 Terme de collision et équation de Boltzmann-Langevin quantique . . . 20

1.6.3 TDHF étendu . . . . . 21

1.6.4 TD-2RDM . . . . . 22

1.7 Approximation du temps de relaxation . . . . . 24
1.7.1 Méthode semi-classique . . . . . 24
1.7.2 Méthode quantique . . . . . 24
1.7.3 Détails pratiques et DCMF . . . . . 25
1.7.4 État de l'art . . . . . 26
1.8 Conclusion . . . . . 27

**2 Mise en compétition de la dissipation et de l'émission 29**

2.1 Introduction . . . . . 29
2.2 Traitement de l'émission . . . . . 30
2.3 Observables . . . . . 32
2.4 Système modèle unidimensionnel . . . . . 33
2.5 Excitation par boost . . . . . 35
2.5.1 Résultats . . . . . 35
2.5.2 Compléments . . . . . 37
2.6 Excitation "particule-trou" . . . . . 39
2.6.1 Tendance générale de l'émission et de la dissipation . . . . . 39
2.6.2 Systématiques sur l'énergie . . . . . 40
2.6.3 Influence de la section efficace de collision électron-électron . . . . . 43
2.7 Annexe : contribution extérieure pour la conservation d'énergie . . . . . 44
2.8 Annexe : entropie dans l'espace des fonctions d'onde totales . . . . . 47
2.9 Conclusion . . . . . 49

**3 Instabilités de champ moyen 51**

3.1 Introduction . . . . . 51
3.2 Système modèle dans l'approximation locale de la TDDFT . . . . . 53
3.3 Évolution exponentielle et influence des sauts 2p2h . . . . . 53

3.3.1 Évolution exponentielle . . . . . 53
3.3.2 Influence du terme de collisions . . . . . 54
3.4 Influence de la résolution spatiale . . . . . 55
3.5 Correction on-the-fly . . . . . 56
3.6 Terme d'échange . . . . . 56
3.7 Conclusion . . . . . 58

**4 Méthode cohérente** **59**
4.1 Introduction . . . . . 60
4.2 Dérivation de MCTDHF . . . . . 60
4.2.1 Solution multi-déterminantale . . . . . 60
4.2.2 Notations . . . . . 61
4.2.3 Équations d'évolution . . . . . 61
4.2.4 Cas limites . . . . . 62
4.3 Implémentation et représentation numérique MCTDHF . . . . . 63
4.3.1 Inverse de la matrice densité à un corps . . . . . 63
4.3.2 Réduction du coût numérique . . . . . 63
4.3.3 Propagation temporelle . . . . . 64
4.3.4 État fondamental corrélé . . . . . 67
4.4 Résultats . . . . . 67
4.4.1 Observables . . . . . 67
4.4.2 Excitation par "boost" . . . . . 68
4.4.3 Excitation "particule-trou" . . . . . 68
4.5 Conclusion . . . . . 73
4.6 Annexe : détails, optimisation et réduction du coût de calcul pour MCTDHF 74
4.6.1 Indexation d'un déterminants de Slater sur un nombre entier . . . . . 74
4.6.2 Tri des déterminants de Slater . . . . . 77

4.6.3 Construction des matrices densité réduite à un et deux corps . . . . . 79

4.7 Annexe : figures complémentaires . . . . . 81

4.7.1 Conservation de l'énergie pour la dynamique MCTDHF après un boost 81

4.7.2 Conservation de l'énergie lors du basculement vers l'état incohérent ASTDHF . . . . . 82

**5 Dissipation dans les systèmes tridimensionnels 83**

5.1 Introduction . . . . . 83

5.2 Implémentation des méthodes stochastiques . . . . . 84

5.2.1 Calculs réalistes . . . . . 84

5.2.2 Mise en place technique . . . . . 85

5.3 Résultats pour $Na_{11}^{+}$ . . . . . 85

5.3.1 Paramètres numériques des méthodes dissipatives . . . . . 85

5.3.2 Excitation particule-trou - Relaxation vers un état d'équilibre . . . . . 87

5.3.3 État d'équilibre . . . . . 88

5.3.4 Systématique sur l'énergie . . . . . 88

5.3.5 Discussion . . . . . 90

5.3.6 Influence du nombre d'états inoccupés . . . . . 94

5.3.7 Résultats avec un plus grand ensemble stochastique . . . . . 94

5.3.8 Comparaison avec RTA . . . . . 96

5.4 Bilan d'énergie . . . . . 97

5.4.1 Motivations . . . . . 97

5.4.2 Séparation entre l'énergie interne et collective . . . . . 97

5.4.3 Conclusion sur le bilan d'énergie . . . . . 100

5.5 Conclusion . . . . . 102

**Conclusion 105**

**Bibliographie** **111**

# Introduction

Cette thèse porte sur la description théorique de la dynamique électronique des systèmes complexes et isolés hors-équilibre. Un intérêt particulier des agrégats métalliques (les agrégats d'or et d'argent, et les fullerènes notamment) est qu'ils sont facilement complexifiables avec la matière organique, permettant une large possibilité d'application en médecine (imagerie, thérapie du cancer,...) [1]. Les développements des techniques laser ont permis la mise en place de nombreux protocoles expérimentaux pour l'étude de ces systèmes. L'irradiation des molécules renseigne sur les propriétés électroniques. Les expériences pompe-sonde positionnent le système dans un état hors équilibre et donnent une mesure de la dynamique électronique en fonction du pulse laser et du délai pompe-sonde [2]. On s'aperçoit expérimentalement que les systèmes atteignent un état d'équilibre thermique en mettant en évidence l'apparition d'une température dans le spectre de photo-électron (PES) [3]. Aujourd'hui, les impulsions attosecondes capturent avec la meilleure précision possible les informations sur la dynamique des électrons. D'un point de vue théorique, les systèmes atomiques ou moléculaires sont des systèmes complexes qui doivent être décrits par la mécanique quantique. Une description classique ou semi-classique n'est pas de rigueur. Jusque là les théories de champs-moyen sont largement utilisés, comme la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT). Or, pour être plus fidèle à l'expérience (et donc la réalité), la relaxation ne peut être limitée à un amortissement collectif du système (Landau damping) tel qu'il calculé par les méthodes de champ moyen. Les observations appellent à une description plus fine des effets dissipatifs. Dans cette thèse, on se concentre donc sur la dissipation électronique due à l'interaction entre les électrons au delà des théories de champ moyen. Le travail porte principalement sur les performances et la pertinence des méthodes théoriques.

## Un bref historique

La dynamique électronique des molécules et agrégats est un problème à N corps qui rentre dans le cadre de la mécanique quantique. Toute molécule est un ensemble de N électrons et P noyaux en interaction. En 1926, Erwin Schrödinger publie la célèbre équation de Schrödinger [4] qui décrit l'évolution d'un système quantique. Pour le cas de N électrons en interaction dans un potentiel moléculaire, cette équation est impossible à résoudre une fois posée. De nos jours, approcher numériquement la solution de l'équation de Schrödinger est une tentative vaine puisqu'on est confronté à manipuler un nombre de colossal de variables. Les besoins en mémoire et en calculs sont impensables. Si on prend l'exemple de 10 électrons sans spin dans un espace de 24 coordonnées, on doit considérer $10^{24}$ valeurs d'amplitudes, ce qui surpasse tout moyen informatique. Il faut donc faire des hypothèses de simplification.

Avant l'apparition des ordinateurs et des premiers moyens de calculs sophistiqués, plusieurs pistes ont vu le jour. En 1927, Max Born et Robert Oppenheimer proposent une simplification de l'équation de Schrödinger [5] en considérant que le mouvement des noyaux peut

se découpler de celui des électrons, beaucoup plus légers. Les électrons se déplacent de manière adiabatique avec les noyaux. La même année, Llewellyn Thomas et Enrico Fermi [6, 7] adoptent un point de vue statistique pour décrire l'atome et ses électrons en interaction. L'énergie de l'état fondamental est approchée suivant une considération semi-classique. L'objet central n'est plus l'amplitude de probabilité de présence électronique, mais la densité d'un gaz d'électron uniforme. L'inconvénient majeur est le manque de pertinence du terme d'énergie cinétique comme une fonction de la densité. L'énergie d'échange et l'énergie de corrélation sont absentes dans une telle description. Ainsi, le modèle de Thomas et Fermi approche l'énergie exacte des systèmes avec un grand nombre d'électrons, tel que les atomes lourds, mais il n'est pas pertinent pour les systèmes avec un nombre modéré d'électrons.

En parallèle, la méthode appelée "méthode de Hartree-Fock" est établie [8]. Elle se base sur une approche variationnelle en posant que l'état du système est un produit antisymétrique de fonction d'onde à un corps, ie. un déterminant de Slater. Cette méthode ne prend en compte aucune corrélation électronique, mais décrit exactement la propriété d'antisymétrie dans l'échange des électrons.

En 1964, Pierre Hohenberg et Walter Kohn formulent la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ils prouvent la correspondance entre le potentiel externe et la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie de l'état fondamental est seulement fonction de la densité électronique [9]. Plus tard, en 1984, Runge et Gross étendent ce théorème au domaine temporel et montrent qu'il existe pour tout temps, une relation bi univoque entre le potentiel externe et la densité électronique [10]. Cependant, dans le cas statique ou dynamique, cette fonctionnelle de la densité n'est pas connue. En 1965, Walter Kohn et Lu Jeu Sham propose de décrire le système en interaction par un système de même densité, sans interaction et dans un potentiel effectif. L'expression exacte de la fonctionnelle sur l'énergie reste inconnue, en particulier à cause de l'énergie d'échange-corrélation. Il existe une zoologie importante de fonctionnelles (notamment en chimie quantique) pour tenter d'approcher la structure électronique (stable) de molécules. En particulier la fonctionnelle de la densité en approximation locale (LDA) est la plus répandue. La DFT est adaptée pour les systèmes d'énergie modérée (inférieur à l'eV/électron).

La méthode Hartree-Fock ou la TDDFT ont pour limites les basses énergies ou si le système contient un petit nombre d'électrons. Ce cas de figure correspond typiquement aux petites molécules ou atomes. L'énergie d'échange-corrélation est non-négligeable. Pour décrire de tel système, la stratégie est de se tourner vers des méthodes multi-configurationnelles et d'incorporer les ordres supérieurs de la densité (densité de paire d'électrons). La méthode de l'interaction de configuration (CI) exprime l'état du système comme une superposition de configurations, à N corps, fixes dans le temps. La méthode multi-configurationnelle Hartree-Fock (MCTDHF) restreint l'espace de Hilbert en faisant varier les configurations dans le temps pour n'en garder qu'un nombre limité. Ces méthodes, bien que robustes et proches de la solution de l'équation de Schrödinger, sont trop coûteuses pour les systèmes atomiques et les agrégats métalliques.

Pour aller au delà de la dynamique champ moyen, la hierarchie d'équation BBGKY, exprime l'évolution temporelle de chaque matrice densité réduite en fonction de la matrice densité d'ordre supérieure. Par exemple, l'évolution de la matrice densité à un corps s'exprime en fonction de la matrice densité de paire. Cet ensemble d'équations doit être tronqué.

Typiquement, à l'ordre deux on obtient la théorie de la matrice densité réduite à deux corps dépendante du temps. L'inconvénient de cette méthode est que le terme à trois corps doit être approché. La dynamique n'est donc pas nécessairement stable en plus d'être coûteuse.

Pour les systèmes avec plusieurs dizaines d'électrons de valence, les corrélations électroniques sont trop nombreuses pour être manipulées explicitement. On doit raffiner les modèles de champ moyen pour prendre en compte les corrélations à deux corps de manière statistique.

À la fin des années 70, la méthode champ moyen "étendu", noté ETDHF est publiée. Cette méthode est apparue dans un cadre de physique nucléaire, où les collisions nucléon-nucléon sont prises en compte par un terme de type Boltzmann. Ce terme peut être dérivé à partir de la hiérarchie BBGKY ou des fonctions de Green. Cependant il ne prend pas en compte les fluctuations quantiques du champ moyen dans son développement.

Dans les années 80, la méthode de la coordonnée génératrice [11] suppose que l'état corrélé s'exprime comme une superposition cohérente d'états collectifs, ie. un état de champ moyen propre. Cette méthode est apparue dans le cadre de la physique nucléaire, où le noyau admet des déformations en fonction des degrés de liberté collectifs. Il a été mis en évidence l'évolution rapide de la phase entre ces états collectifs. Cette observation a poussé à considérer la probabilité de chaque état plutôt que les amplitudes de probabilité de présence au sens général de la mécanique quantique. Les corrélations se résument à une contribution statistique des états collectifs. Cette hypothèse fait le coeur de la stratégie stochastique [12]. L'équivalence pour un système électronique invoque la même hypothèse. L'état électronique corrélé s'exprime comme une somme incohérente d'états de champ moyen électronique. Les corrélations à deux corps sont une interaction résiduelle aux champs moyens. Cette interaction résiduelle a été exprimée dans la théorie des perturbations ce qui permet de développer les probabilités de présence des états propre de champ moyen, au sens statistique, dans une stratégie à la "Monte Carlo". Un ensemble de trajectoires stochastique construit les corrélations à deux corps.

Plus tard, en 2016, la méthode stochastique moyennée (ASTDHF) [13, 14] a été introduite pour combler la lacune du schéma stochastique à basse énergie. Dans ce cas de figure, l'ensemble fini de trajectoires stochastiques peut souffrir d'un manque de précision dans la description de l'état corrélé. Le système est décrit par un état mixte dans un champ moyen commun. La méthode stochastique est autant de fois plus coûteuse qu'il est calculé de trajectoires stochastiques. La méthode STDHF moyennée nécessite de calculer une seule trajectoire de champs moyens. Mais l'étape de dissipation est plus ou moins coûteuse suivant la méthode de champ moyen utilisée et la dimension du problème.

En 2015, l'Approximation en Temps de Relaxation (RTA) a été énoncée. Elle suppose que la relaxation vers l'état d'équilibre thermique est exponentielle. La dissipation due au terme à deux corps est incorporée dans un terme de type Boltzmann à la limite des faibles fluctuations. Le coût numérique de cette méthode est acceptable pour les agrégats métalliques.

## Organisation du manuscrit

Dans ce manuscrit, nous nous concentrons sur l'étude des méthodes incohérentes pour la description de la dissipation au-delà du champ moyen, à savoir les méthode STDHF,

ASTDHF, ETDHF, et la RTA. Le travail présenté ici est découpé en cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, on fait le développement formel des méthodes citées dans cette introduction. En particulier on détaille les méthodes STDHF, ASTDHF , ETDHF et la RTA.

Au chapitre deux, on présente les résultats des méthodes stochastiques mises en compétition avec les effets d'ionisation. On étudie des modèles 1D imitant un spectre de type métallique. L'intérêt est de constater une diminution de la charge émise vers l'extérieur si on prend en compte les effets dissipatifs.

Au chapitre trois, nous revenons sur une pathologie souvent observée au cours de la dynamique champ-moyen des systèmes 1D, 2D ou 3D hors équilibre. Nous prenons comme exemple les systèmes étudiés au chapitre deux. L'apparition d'instabilité est un inconvénient pour exprimer les effets dissipatifs au delà du champ-moyen car l'orthogonalité des orbitales mono-électroniques est brisée.

Au chapitre quatre, nous comparons les méthodes stochastiques avec une méthode de dissipation totalement cohérente (du point de vue à deux corps), MCTDHF, pour de petits systèmes 1D fermés.

Au chapitre cinq, nous relevons le challenge de mettre en place les méthodes stochastiques pour des systèmes 3D réalistes. On présente les premiers résultats directement comparés à la méthode RTA.

Chapitre 1

# Théories et méthodes

## Sommaire


**1.1 Introduction . . . . . 6**
**1.2 Méthodes de champ moyen . . . . . 6**
1.2.1 Hartree-Fock . . . . . 6
1.2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . . 8
**1.3 Au-delà du champ moyen . . . . . 11**
1.3.1 Motivations . . . . . 11
1.3.2 Orbitales inoccupées et représentation en base naturelle . . . . . 12
**1.4 Extension stochastique (STDHF) . . . . . 13**
1.4.1 L'interaction résiduelle comme une perturbation du champ moyen . . . . 13
1.4.2 Ensemble de trajectoires stochastiques . . . . . 14
1.4.3 En pratique : évolution d'une trajectoire . . . . . 15
1.4.4 État de l'art . . . . . 16
**1.5 Extension stochastique moyennée (ASTDHF) . . . . . 16**
1.5.1 L'hypothèse d'un champ moyen commun . . . . . 17
1.5.2 Détail d'une évolution ASTDHF . . . . . 17
1.5.3 État de l'art . . . . . 19
**1.6 Termes d'ordre supérieurs et équation de Boltzmann-Langevin . . . . 19**
1.6.1 Hiérarchie BBGKY . . . . . 19
1.6.2 Terme de collision et équation de Boltzmann-Langevin quantique . . . . . 20
1.6.3 TDHF étendu . . . . . 21
1.6.4 TD-2RDM . . . . . 22
**1.7 Approximation du temps de relaxation . . . . . 24**
1.7.1 Méthode semi-classique . . . . . 24
1.7.2 Méthode quantique . . . . . 24
1.7.3 Détails pratiques et DCMF . . . . . 25
1.7.4 État de l'art . . . . . 26
**1.8 Conclusion . . . . . 27**

## 1.1 Introduction

Nous présentons dans ce premier chapitre les théories et méthodes utilisées dans ce manuscrit. Le problème se limite à l'évolution temporelle d'un système fini de N électrons soumis à un potentiel ionique fixe dans le temps. Tout au long du manuscrit, on se place dans le système d'unité atomique ($\hbar = 1$ constante de Planck réduite, $a_0 = 1$ rayon de Bohr, $m_e = 1$ masse de l'électron, $e == e^2 = e^2/(4\pi\epsilon_0) = 1$ charge élémentaire). L'Hamiltonien à N corps s'écrira de manière générale :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{W} + \hat{V} \tag{1.1}$$

$\hat{T} = \sum_i \frac{-\nabla_i^2}{2}$ est l'opérateur cinétique.

$\hat{V} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} v(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} \frac{1}{\mid \vec{r}_i - \vec{r}_j \mid}$ est l'interaction coulombienne entre les électrons.

$\hat{U} = u_{ion} + u_{ext}$ est l'interaction avec le potentiel ionique et l'éventuel potentiel extérieur (laser, etc ...).

On rappelle en premier lieu le formalisme des méthodes de champ moyen les plus connues à savoir, la méthode Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité dans leur expression statique et dépendant du temps.

Ensuite, on développe les méthodes "au-delà du champ moyen" pour tenir compte de l'effet dissipatif de l'interaction électron-électron. Comme pour un gaz classique hors équilibre les électrons forment des collisions binaires qui sont responsables de la transformation de l'énergie en énergie interne. C'est-à-dire une énergie qui se répartit chez toutes les particules. Cet effet n'est pas pris en compte dans les théories de champ moyen qui par définition considèrent le système comme un système effectif à un corps. On écrit la dynamique corrélée qui prend en compte les ordres supérieurs de la densité. On détaille la méthode stochastique et sa version moyennée. On explique dans les grandes lignes l'approximation en temps de relaxation.

## 1.2 Méthodes de champ moyen

### 1.2.1 Hartree-Fock

La méthode de Hartree-Fock suppose que le système d'électrons en interaction peut se réduire à un système effectif à N électrons indépendants. Les électrons sont soumis à un potentiel de champ-moyen qu'ils définissent. On parle de champ auto cohérent. La fonction d'onde électronique du système à N corps s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater, soit un produit antisymétrisé de fonctions d'onde mono électroniques. Les corrélations élec-

troniques sont donc négligées. On introduit donc les notations suivantes, qui seront utilisées dans tout le manuscrit :

$$\varphi_i(\vec{r}) \text{ : les fonctions d'onde mono-électroniques, d'indice i}$$
$$\Psi(\vec{r_1}, \vec{r_2}, ..., \vec{r_N}) \text{ : la fonction d'onde à N électrons}$$

Et $\Psi(\vec{r_1}, \vec{r_2}, ..., \vec{r_N})$ s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi(\vec{r_1}, \vec{r_2}, ..., \vec{r_N}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r_1}) & \varphi_2(\vec{r_1}) & \cdots & \varphi_N(\vec{r_1}) \\ \varphi_1(\vec{r_2}) & \varphi_2(\vec{r_2}) & \cdots & \varphi_N(\vec{r_2}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\vec{r_N}) & \varphi_2(\vec{r_N}) & \cdots & \varphi_N(\vec{r_N}) \end{vmatrix} = \hat{\mathcal{A}}\{\varphi_1(\vec{r_1})\varphi_2(\vec{r_2})...\varphi_N(\vec{r_N})\} \quad (1.2)$$

où on a introduit l'opérateur d'antisymétrisation $\hat{\mathcal{A}}$. Cet opérateur linéaire transforme le produit d'orbitales en une fonction d'onde assurant l'antisymétrie dans l'échange des électrons. L'expression de $\Psi$ permet d'écrire l'énergie Hartree-Fock $E_{HF}$ comme :

$$E_{HF} = \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} [v_{ijij} - v_{ijji}] \quad (1.3)$$

avec

$$h_i = \int \varphi_i^*(\vec{r}) \left[ -\frac{\nabla_i^2}{2m} + u_{ion/ext}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) dr \text{ : la partie à un corps}$$
$$v_{ijkl} = \int \int \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r'}) v(\vec{r}, \vec{r'}) \varphi_k^*(\vec{r}) \varphi_l(\vec{r'}) dr dr' \text{ : l'interaction électron-électron}$$

L'Hamiltonien effectif de Hartree-Fock se dérive par principe variationnel sur les fonctions d'onde $\varphi_i$, en minimisant l'énergie $E_{HF}$. Une contrainte de type multiplicateurs de lagrange intervient dans le principe variationnel pour assurer que les orbitales soient orthonormées. On définit la fonctionnelle $\mathcal{L}$ :

$$\mathcal{L} = E_{HF} - \sum_{i,j=1}^{N} \lambda_{ij} (\int \varphi_i^*(\vec{r'}) \varphi_j(\vec{r'}) dr' - \delta_{ij}) \quad (1.4)$$

où $\lambda_{ij}$ sont les multiplicateurs de Lagrange. Le principe variationnel s'écrit alors :

$$\frac{\partial}{\partial \varphi_\alpha^*(\vec{r})} [\mathcal{L}] = 0 \qquad \forall \alpha \quad (1.5)$$

L'équation de Hartree-Fock est :

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2m} + v(\vec{r}) + \int \rho(\vec{r'}) v(\vec{r}, \vec{r'}) dr' \right) \varphi_i(r) - \int \rho(\vec{r}, \vec{r'}) v(\vec{r}, \vec{r'}) \varphi_i(r') dr' = \epsilon_i \varphi_i(r) \quad (1.6)$$

Où l'on a introduit la densité $\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r})$ et $\epsilon_i = \lambda_{ii}$. On utilise un algorithme itératif pour calculer l'état fondamental, ie. la solution de plus basse énergie de l'équation (1.6).

La solution Hartree-Fock s'étend au domaine temporel en écrivant le principe variationnel à partir du Lagrangien du système. Mais la méthodes Hartree-Fock présente ces limitations. Elle peut être coûteuse numériquement à cause du terme d'échange. De plus, l'équation de Hartree-Fock ne prend aucune corrélation électronique en compte. Il faut passer par la DFT pour ajouter un minimum de corrélation.

### 1.2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

#### 1.2.2.1 Fonctionnelle sur la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité peut se trouver dans de nombreux ouvrages. Ici, on ne rentre pas dans les détails de sa démonstration, mais on présente les principaux théorèmes et les idées importantes.

La DFT stipule que seule la densité électronique de l'état fondamental du système permet de calculer n'importe quelle propriété du système de l'état fondamental. À partir de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\left|\Psi\right\rangle = E\left|\Psi\right\rangle \tag{1.7}$$

on détermine l'état fondamental et la densité de l'état fondamental, tel que :

$$\hat{H}\left|\Psi_0\right\rangle = E_{minimale}\left|\Psi_0\right\rangle \tag{1.8}$$

$$\varrho_0(\vec{r}) = \int \Psi_0^*(\vec{r},\vec{r_2}...\vec{r_N})\Psi_0(\vec{r},\vec{r_2}...\vec{r_N})d\vec{r}_2...d\vec{r}_N \tag{1.9}$$

Le système est défini seulement par le potentiel $u(\vec{r}) = \langle r|\,\hat{U}\,|r\rangle$. En effet $\hat{T}$ et $\hat{V}$ sont indépendant du système considéré. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn dit que la densité de l'état fondamental $\varrho_0$ suffit à déterminer l'état fondamental $\Psi_0$ et le potentiel $u(\vec{r})$ en montrant la relation biunivoque entre :

$$\varrho_0 \leftarrow \Psi_0$$

$$\Psi_0 \leftarrow u(\vec{r})$$

Le second théorème dit que l'état fondamental minimise l'énergie. L'énergie est une fonctionnelle de la densité :

$$E_0 = \min_{\varrho}\left[\langle\Psi[\varrho]|\,\hat{T}+\hat{U}+\hat{V}\,|\Psi[\varrho]\rangle\right] \tag{1.10}$$

Dans les faits, la fonctionnelle $E[\varrho]$ n'est pas connue.

#### 1.2.2.2 Équations de Kohn-Sham statique

La théorie de la DFT peut être mise en pratique grâce à l'apport de Kohn et Sham [15]. L'énoncé est le suivant : le système de N électrons en interaction de densité $\varrho_0$ soumis au

potentiel $v(\vec{r})$ est équivalent à un système sans interaction de même densité $\rho_0$. Ledit système de Kohn-Sham est défini par N orbitales indépendantes $\varphi_i(\vec{r})$ soumises au potentiel $v_{KS}(\vec{r})$. La fonctionnelle de la densité a un aspect pratique dans cette représentation. La fonction d'onde à N corps $\Psi_0$ équivaut à un ensemble de $\varphi_i[\varrho(\vec{r})]$ exprimé comme une fonctionnelle de la densité suivant le théorème de Hohenberg-Kohn.

L'énergie s'exprime donc sous la forme :

$$E[\varrho] = E_{kin}[\varrho] + E_{xc}[\varrho] + E_H[\varrho] + E_{ext}[\varrho] + E_{ion}[\varrho] \tag{1.11}$$

$$E_{kin}[\varrho] = -\frac{1}{2}\sum_i \int dr \varphi_i^*[\varrho(\vec{r})]\nabla^2\varphi_i[\varrho(\vec{r})] \tag{1.12}$$

$$E_H[\varrho] = \frac{1}{2}\int dr dr' \frac{\varrho(\vec{r})\varrho(\vec{r}')}{\mid \vec{r} - \vec{r}' \mid} \tag{1.13}$$

$$E_{ext}[\varrho] = \int dr \varrho(\vec{r}) U_{ext}(\vec{r}) \tag{1.14}$$

$$E_{ion}[\varrho] = \sum_i \int dr \varphi_i^*[\varrho(\vec{r})]\hat{U}_{ion}\varphi_i[\varrho(\vec{r})] \tag{1.15}$$

Nous allons expliciter chaque terme de cette fonctionnelle :

- $E_{kin}[\varrho]$ est l'énergie des électrons du système fictif sans interaction de Kohn-Sham.
- $E_H[\varrho]$ est l'énergie de répulsion des électrons.
- $E_{ext}[\varrho]$ est l'énergie due au potentiel extérieur.
- $E_{ion}[\varrho]$ est l'énergie potentielle due à l'interaction avec les noyaux et les électrons de coeur. $\hat{U}_{ion}$ est un pseudo-potentiel. C'est la contribution des potentiels électrostatiques de chaque ions (charges positives ponctuelles) corrigée d'un potentiel d'écrantage des électrons de coeur. Ce dernier est local ou non-local suivant le système. De plus, pour les agrégats de sodium, on peut approximer le potentiel ionique par un potentiel de type "jellium". On donnera un exemple dans le chapitre 5 sur les systèmes tridimensionnels.
- $E_{xc}$ est la contribution d'énergie d'échange-corrélation qui n'est pas connue. Elle contient tout se qui n'a pas été pris en compte dans l'expression de l'énergie. À savoir : l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation.

L'idée de la DFT est que l'on peut exprimer l'énergie d'échange-corrélation comme une fonctionnelle de la densité (ce qui sera expliqué dans la suite). On peut définir le potentiel d'échange-corrélation dérivé de cette énergie :

$$v_{xc}[\varrho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\varrho]}{\delta \varrho(\vec{r})} \tag{1.16}$$

Puisque tous les termes de l'énergie s'expriment comme une fonctionnelle de la densité, on peut obtenir les équations de Kohn-Sham en exprimant le principe variationnel sur les fonctions

d'onde à un corps :

$$E_0 = \min_{\{\varphi_i\}} \left[ \langle \Psi[\varphi_i] | \, E[\varrho] \, | \Psi[\varphi_i] \rangle \right] \tag{1.17}$$

Les équations de Kohn-Sham sont :

$$\hat{h}_{KS} \, |\varphi_i\rangle = \epsilon_i \, |\varphi_i\rangle \tag{1.18}$$

$$\hat{h}_{KS} = \frac{-\nabla^2}{2} + V_{KS} \tag{1.19}$$

$$V_{KS}(\vec{r}) = U_{ext}(\vec{r}) + U_H(\vec{r}) + U_{ion}(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \tag{1.20}$$

**LDA et terme d'échange corrélation**

Une façon très répandue d'exprimer l'énergie d'échange corrélation est de supposer qu'elle dépend localement de la densité. C'est la "Local Density Approximation", LDA. La densité d'énergie d'échange-corrélation à la position $\vec{r}$ est associée à celle d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(\vec{r})$ :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))dr \tag{1.21}$$

On sépare l'énergie de corrélation de l'énergie d'échange :

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c \tag{1.22}$$

La densité d'énergie d'échange s'exprime sous une forme analytique :

$$\epsilon_x^{hom}(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(\vec{r})^{4/3} \tag{1.23}$$

Il n'existe pas de forme analytique de l'énergie de corrélation pour un gaz d'électron uniforme. Cette contribution est approchée par une étude numérique de type Monte-Carlo et $\epsilon_c^{hom}$ est paramétrisée. Au chapitre 3, on utilise la paramétrisation de Perdew-Wang [16]. Il existe des expressions de l'énergie d'échange corrélation plus raffinées. On peut citer la Generalized Gradient Approximation (GGA) qui est une fonctionnelle de la densité et du gradient de la densité, $E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho]$. Le gradient de la densité n'intervient pas dans la LDA qui considère que la densité est homogène localement.

#### 1.2.2.3 Limitation de la LDA et correction de l'auto-interaction

Dans l'approximation LDA, chaque électron est soumis à son propre champ ce qui n'est pas physique. Ce problème est connu sous le nom de problème d'auto-interaction. Dans la méthode de Hartree-Fock, le terme direct coulombien s'annule avec le terme d'échange et seules les contributions des autres électrons sont prises en compte. Concernant la fonctionnelle de la densité dans la méthode de Kohn-Sham, on a recours à une correction de l'auto-interaction

(SIC). On n'entrera pas dans les détails, qui peuvent être trouvé dans [17]. La densité est corrigée en considérant que l'erreur se répartit équitablement entre les électrons (Average Density Self-Interaction Correction - ADSIC) [18].

#### 1.2.2.4 DFT dépendante du temps

On doit l'extension de la DFT au domaine temporel à Runge et Gross, qui ont démontré un théorème analogue au théorème de Hohenberg et Kohn pour les systèmes dépendants du temps [19]. L'Hamiltonien dépendant du temps s'écrit simplement :

$$\hat{H}(t) = \sum_i \frac{-\nabla_i^2}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} \frac{1}{\mid \vec{r}_i - \vec{r}_j \mid} + v(\vec{r}, t) \tag{1.24}$$

Le potentiel $v(\vec{r}, t)$ engendre une unique densité $\rho(\vec{r}, t)$ et réciproquement cette même densité est engendrée par le même potentiel. Les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps s'obtiennent directement :

$$-i\frac{\partial}{\partial t} \mid \varphi_i \rangle = \hat{h}_{KS}(t) \mid \varphi_i \rangle \tag{1.25}$$

$$\hat{h}_{KS}(t) = \frac{-\nabla^2}{2} + V_{KS}(t) \tag{1.26}$$

$$V_{KS}(\vec{r}, t) = U_{ext}(\vec{r}, t) + U_H(\vec{r}, t) + U_{ion}(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}, t) \tag{1.27}$$

## 1.3 Au-delà du champ moyen

### 1.3.1 Motivations

Si on cherche à décrire l'évolution d'un système quantique fini d'électrons au-delà de la dynamique champ-moyen on doit inclure les corrélations à deux corps qui ne sont pas prises en compte. En effet, seule une contribution partielle de l'interaction électron-électron est considérée, via le "champ-moyen". Pour aller plus loin, on peut se tourner vers les méthodes multi-déterminantales. L'idée de ces méthodes est d'écrire l'état du système comme une superposition de déterminants de Slater. On peut citer les deux plus importantes, la Configuration d'Interaction (CI) la méthode Hartree-Fock multi-configurationnelle (MCHF) (et par extension au domaine temporel, TD-CI et MCTDHF pour Time-Dependent Configuration Interaction et Multi-Configurational Time-Dependent Hartree-Fock).

La CI propose de décomposer l'état du système sur une base de déterminants d'orbitale mono électroniques fixe dans le temps, $\Psi_{\mathrm{CI}}(t) = \sum_\alpha C_\alpha(t)\Phi^{(\alpha)}$. L'inconvénient de cette méthode est que le nombre de déterminants nécessaire pour exprimer l'état du système peut

rapidement être colossal.

La méthode MCTDHF [20-23] limite l'espace de Hilbert en faisant varier les fonctions mono-électroniques dans le temps, $\Psi_{\mathrm{MCTDHF}}(t) = \sum_\alpha C_\alpha(t)\Phi^{(\alpha)}(t)$ (voir chapitre 4). L'état se décompose sur une base de déterminants normalement plus petite. Cependant le coût numérique est du même ordre de grandeur que la CI. La MCTDHF et la TDCI sont applicables à de petites molécules avec un nombre restreint d'électrons (4-5 électrons) et à temps court (quelques femtosecondes).

### 1.3.2 Orbitales inoccupées et représentation en base naturelle

À noter que jusqu'à maintenant, nous n'avons pas introduit la notion d'orbitale inoccupée. Nous allons développer dans la suite les stratégies pour prendre en compte la dissipation au delà du champ-moyen. Il est nécessaire d'aller plus loin de l'approximation en déterminant de Slater. Les équations de Kohn-Sham se généralisent simplement puisque les orbitales inoccupées n'interviennent pas dans l'expression de la fonctionnelle de la densité. On note $\Omega$ le nombre d'orbitales totales. On introduit les nombres d'occupation $n_i$ des orbitales et la densité s'écrit pour un déterminant de Slater :

$$\varrho(\vec{r},t) = \sum_i^\Omega n_i \varphi_i^*(\vec{r},t)\varphi_i(\vec{r},t) \tag{1.28}$$

où les orbitales sont strictement occupées ou inoccupées, $n_i = 0$ pour $i$ et $n_i = 1$ pour $i > N$.

On définit la base des orbitales naturelles $\varphi_i^{(nat)}(\vec{r},t)$ comme la base de fonctions d'onde orthonormées dans laquelle la matrice densité est diagonale.

$$\hat{\rho} = \sum_{i=1}^\Omega \omega_i \, |\varphi_i^{(nat)}(\vec{r},t)\rangle \, \langle\varphi_i^{(nat)}(\vec{r},t)| \tag{1.29}$$

$$\langle\varphi_i^{(nat)}(\vec{r},t) \mid \varphi_j^{(nat)}(\vec{r},t)\rangle = \delta_{ij} \qquad \forall i,j \tag{1.30}$$

avec $\omega_i$, nombres d'occupation fractionnaires. Un déterminant de Slater est exprimé par définition dans la base des orbitales naturelles. La base naturelle est importante dans le cas d'un système pour lequel on prend en compte les effets de ionisation comme au chapitre 5. En effet, on a recourt à des conditions aux limites absorbantes ce qui ne conserve pas l'orthonormalité des orbitales.

Il a été montré dans [24] qu'il est possible de d'exprimer l'état du système dans la base des orbitales naturelles sans changer la dynamique de champ-moyen et l'évolution des observables propres à la TDDFT. En effet, seule la densité locale, qui reste inchangée par transformation de base, est pertinente pour l'évolution du système. Il est alors envisageable dans une telle base de définir l'interaction résiduelle à deux corps grâce à des opérateurs créations et destructions par exemple. L'algorithme pour construire la base naturelle peut être trouvé dans [24].

## 1.4 Extension stochastique (STDHF)

Nous arrivons maintenant à l'une des méthodes qui font le coeur de cette thèse. La méthode Stochastique TDHF [1] a été introduite dans [12] pour la matière nucléaire, dans le cas de collisions de noyaux. L'hypothèse est que l'état corrélé (par exemple obtenu par MCTDHF) peut se réduire à un ensemble incohérent de déterminants de Slater qui se propagent dans leur propre champ moyen. Les collisions à deux corps sont considérées comme une interaction résiduelle développée comme une perturbation du champ moyen. L'ensemble incohérent est un ensemble de trajectoires stochastiques couplées et doit être suffisamment grand pour décrire l'état corrélé avec précision. Nous allons décrire dans les grandes lignes le développement formel de STDHF puis nous allons donner des précisions pratiques sur l'évolution d'une trajectoire stochastique.

### 1.4.1 L'interaction résiduelle comme une perturbation du champ moyen

Pour la suite, on définit un ensemble de trajectoires d'indice $\alpha$. Au début de la dynamique, on ne considère souvent qu'un unique déterminant de Slater. L'ensemble incohérent est représenté uniquement par cet état. Chaque état se propage dans le temps, suivant le Hamiltonien de champ moyen :

$$-i\frac{\partial}{\partial t}\left|\Phi^{(\alpha)}(t)\right\rangle = \hat{h}^{(\alpha)}(t)\left|\Phi^{(\alpha)}(t)\right\rangle \tag{1.31}$$

On définit maintenant l'interaction résiduelle $\hat{V}^{(\alpha)}$ qui sera considérée comme suffisamment petite pour être traitée comme une perturbation de $\hat{H}^{(\alpha)}$. On se place en représentation d'interaction et l'état corrélé au temps t s'exprime à l'ordre deux de la théorie des perturbations :

$$\begin{aligned}\left|\Psi^{(\alpha)}(t)\right\rangle \approx \left|\Phi^{(\alpha)}(t)\right\rangle & -i\int \hat{V}^{(\alpha)}(t')\left|\Phi^{(\alpha)}(t')\right\rangle dt' \\ & -\frac{1}{2}\int \hat{V}^{(\alpha)}(t'')\int \hat{V}^{(\alpha)}(t')dt'dt''\left|\Phi^{(\alpha)}(t'')\right\rangle\end{aligned} \tag{1.32}$$

L'interaction résiduelle $\hat{V}^{(\alpha)}$, associée au champ moyen $(\alpha)$, est limitée à une interaction à deux corps. On peut la noter sous la forme :

$$\hat{V}^{(\alpha)} = V_{hh'pp'}\hat{a}_h^\dagger\hat{a}_{h'}^\dagger\hat{a}_{p'}\hat{a}_p \tag{1.33}$$

$$V_{hh'pp'} = \int\int \varphi_h^{(\alpha)\dagger}(\vec{r})\varphi_{h'}^{(\alpha)\dagger}(\vec{r'})\varphi_p^{(\alpha)}(\vec{r'})\varphi_{p'}^{(\alpha)}(\vec{r})V(r,r')d\vec{r}d\vec{r'} \tag{1.34}$$

Où la variable de temps t n'apparaît pas pour alléger l'écriture. L'expression et l'amplitude de la force résiduelle seront précisées plus tard. C'est une quantité qui est liée à la section efficace de collision électron-électron.

1. Comme pour ETDHF, on utilisera le même acronyme pour désigner l'extension stochastique d'une dynamique Hartree-Fock ou d'une dynamique LDA.

### 1.4.2 Ensemble de trajectoires stochastiques

On se base sur l'hypothèse que l'interaction résiduelle couple des états de champ moyen dont la phase relative varie très vite. Donc, on se limite aux termes diagonaux dans le développement la matrice densité à N-corps :

$$\rho^{(N)}(t) = |\Psi^{(\alpha)}(t)\rangle \langle\Psi^{(\alpha)}(t)| \approx (1- \sum_{\beta\in\{2p2h\}} p_\beta) |\Phi^{(\alpha)}(t)\rangle \langle\Phi^{(\alpha)}(t)| + \sum_{\beta\in\{2p2h\}} p_\beta |\Phi^{(\beta)}(t)\rangle \langle\Phi^{(\beta)}(t)| \quad (1.35)$$

où $p_\beta = | \langle\Phi^{(\beta)}(t)| \int \hat{V}^{(\alpha)}(t)dt |\Phi^{(\alpha)}(t)\rangle |^2$. Il apparaît dans l'équation précédente une probabilité de transition de l'état vers un état 2p2h plutôt qu'une amplitude de probabilité de transition. Les corrélations sont construites au cours du temps et l'état corrélé équivaut à un ensemble statistique d'états de champ moyen dont la probabilité est donnée par $p_\beta$. Cet ensemble est construit dans les faits par $\mathcal{N}$ trajectoires stochastiques pour lesquelles on explore l'espace des corrélations par un processus aléatoire, de type Monte-Carlo.

Les probabilités de transition $p_\beta$ sont difficiles à évaluer sous une forme intégrale. Pour simplifier, nous pouvons avancer que :

— L'approche en perturbation sous-entend que les éléments diagonaux de l' Hamiltonien champ-moyen sont grands devant les éléments non diagonaux. Les fluctuations quantiques $\Delta h$ et le champ-moyen varient peu sous un intervalle de temps $\tau$. L'évolution est seulement pilotée par les éléments diagonaux de la matrice densité. Donc :

$$\hat{h}^{(\alpha)}(t+\tau) \approx \hat{h}^{(\alpha)}(t) \quad (1.36)$$

— La durée $\tau$ suffisamment longue devant le temps caractéristique de l'influence des collisions résiduelles. L'interaction $\hat{V}^{(\alpha)}$ est donc aussi considérée comme constante sur cet l'intervalle de temps puisqu'elle définit le complémentaire (ie. la perturbation) de $\hat{h}^{(\alpha)}$.

$$\hat{V}^{(\alpha)}(t+\tau) \approx \hat{V}^{(\alpha)}(t) \quad (1.37)$$

Les éléments de la matrice de transition se réduisent donc à une forme du type règle d'or de Fermi :

$$p_\beta = | \langle\Phi^{(\beta)}(t)| \int_0^\tau \hat{V}^{(\alpha)}(t)dt |\Phi^{(\alpha)}(t)\rangle |^2 \quad (1.38)$$

$$\approx 2\pi \, | \langle\Phi^{(\beta)}(t)| \hat{V}^{(\alpha)}(t) |\Phi^{(\alpha)}(t)\rangle |^2 \, \delta(E^{(\alpha)} - E^{(\beta)})\tau \quad (1.39)$$

où le facteur $2\pi\delta(E^{(\alpha)} - E^{(\beta)})$ vient de l'opérateur d'évolution qui se réduit à un facteur de phase dans l'expression de l'intégrale $\int \hat{V}^{(\alpha)}(t)dt$. Ce facteur contraint les états $\alpha$ et $\beta$ à être de même énergie.

### 1.4.3 En pratique : évolution d'une trajectoire

Expliquons maintenant un peu plus en détail comment STDHF est implémenté en pratique. Il est important de considérer que chaque trajectoire stochastique est définie par un ensemble de fonctions d'onde mono-électroniques différentes. Pour prendre en compte les corrélations, on considère un sous-espace d'orbitales inoccupées. On écrira la dimension de l'espace totale $\Omega$. La matrice densité à corps s'écrit sous une forme diagonale :

$$\rho^{(\alpha)} = \sum_{i=1}^{\Omega} n_i^{(\alpha)} \left|\varphi_i^{(\alpha)}\right\rangle \left\langle\varphi_i^{(\alpha)}\right| \tag{1.40}$$

où $n_i^{(\alpha)} = 0$ ou 1. Le schéma de propagation STDHF suit les étapes suivantes :

**1) Propagation champ-moyen**

La première étape est de faire une propagation temporelle du système, et donc des orbitales, sur une durée $\tau$. On notera "t=0" l'instant au début de cette dynamique champ-moyen. Les nombres d'occupation $n_i^{(\alpha)}$ sont considérés comme constants et sont inchangés. On écrit donc que :

$$\left|\varphi_i^{(\alpha)}(\tau)\right\rangle = U(0,\tau)\left|\varphi_i^{(\alpha)}(0)\right\rangle \tag{1.41}$$

$$U(0,\tau) = \exp(-i\int_0^t \hat{h_i}^{(\alpha)}(t')dt') \tag{1.42}$$

avec $\hat{h_i}^{(\alpha)}$ l'hamiltonien champ moyen à un corps pour l'orbitale i.

**2) Transformation vers la base optimale pour l'énergie**

On minimise l'incertitude en énergie sur l'état de champ moyen pour assurer une meilleure conservation de l'énergie lors de l'évaluation des probabilités de transition. Les transitions font intervenir au minimum deux états occupés et deux états inoccupés. Pour cela, on diagonalise le Hamiltonien de champ moyen suivant le sous-espace des états occupés et le sous-espace des états inoccupés. Soit $D_{ij}^{(\alpha)}$ la matrice de passage qui diagonalise $h_{ij}(\tau) = \left\langle\varphi_j^{(\alpha)}(\tau)\right| \hat{h}^{(\alpha)}(\tau) \left|\varphi_i^{(\alpha)}(\tau)\right\rangle$ par bloc, alors :

$$\left|\varphi_i^{(\alpha)}(\tau)\right\rangle \leftarrow \sum_{k=1}^{N} D_{ik}^{(\alpha)} \left|\varphi_k^{(\alpha)}(\tau)\right\rangle \qquad \forall\{i \mid n_i^{(\alpha)} = 1\} \tag{1.43}$$

$$\left|\varphi_j^{(\alpha)}(\tau)\right\rangle \leftarrow \sum_{k=1}^{\Omega-N} D_{jk}^{(\alpha)} \left|\varphi_k^{(\alpha)}(\tau)\right\rangle \qquad \forall\{j \mid n_j^{(\alpha)} = 0\} \tag{1.44}$$

**3) Étape dissipative**

On évalue la probabilité de transition vers un état de champ moyen pendant la durée $\tau$. On fait l'hypothèse que les états 2p2h sont les plus importants pour l'exploration des corrélations et on néglige les ordres supérieurs des collisions résiduelles (ie. état 3p3h, etc ...). Du fait du caractère discret du spectre des états 2p2h, on prend en compte les

états qui sont compris dans une fenêtre d'énergie $\Gamma_E$. Soit la fonction porte $\Pi_{\Gamma_E}$ (de largeur $\Gamma_E$) :

$$p_\beta \approx 2\pi \mid \langle \Phi^{(\beta)} \mid \hat{V}^{(\alpha)} \mid \Phi^{(\alpha)} \rangle \mid^2 \Pi_{\Gamma_E}(E^{(\alpha)} - E^{(\beta)})\tau \tag{1.45}$$

L'état qui résulte de cette étape dissipative est tiré au sort suivant les probabilités des états collisionnels possibles. Le système peut aussi ne pas changer d'état puisque l'on a supposé que l'interaction résiduelle est une perturbation. On vérifie, en effet, que la probabilité totale de quitter l'état est faible. Et, la probabilité de ne pas quitter l'état est le complémentaire :

$$p_\alpha = 1 - \sum_{\beta \in \{2p2h\}} p_\beta \tag{1.46}$$

Chaque trajectoire est à tout temps dans un état de champ-moyen défini par des nombres d'occupation 0 ou 1. La matrice densité corrélée s'écrit à tout temps comme la moyenne statistique des matrices densités de chaque trajectoire :

$$\begin{aligned} \rho_{corr}^{STDHF}(t) &= \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\alpha=1}^{\mathcal{N}} \rho^{(\alpha)}(t) \\ &= \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\alpha=1}^{\mathcal{N}} \sum_{i=1}^{\Omega} n_i^{(\alpha)}(t) \, |\varphi_i^{(\alpha)}(t)\rangle \, \langle \varphi_i^{(\alpha)}(t)| \end{aligned} \tag{1.47}$$

où on a introduit $\mathcal{N}$ le nombre de trajectoires de l'ensemble. On doit considérer un nombre suffisant de trajectoires pour que la moyenne d'ensemble soit précise.

### 1.4.4 État de l'art

Jusqu'à maintenant la méthode stochastique s'est montrée robuste pour dissiper des systèmes unidimensionnels modèles dans le cas de dynamique TDLDA. Il a été mis en évidence que l'ensemble incohérent des trajectoires stochastiques tend vers un état d'équilibre thermique pour un système fermé [25]. Cet équilibre est stable dans le temps. De plus, il a été vérifié que les résultats convergent vers une solution donnée en augmentant le nombre de trajectoires. L'intervalle de temps stochastique $\tau$ est aussi un paramètre ajustable.

À faible énergie d'excitation, il a été remarqué que STDHF ne construit pas assez de corrélations puisque l'espace des 2p2h est restreint. Ceci est d'autant plus vrai pour un spectre d'énergie dilué [26]. Enfin, STDHF a donné des résultats proches de la solution exacte dans un modèle à deux bandes [27].

## 1.5 Extension stochastique moyennée (ASTDHF)

Average Stochastic TDHF (ASTDHF) a été introduit dans [13, 14], pour répondre à la lacune de STDHF pour les faibles énergies d'excitation. En effet on peut comprendre intuitivement que les trajectoires stochastiques explorent un espace d'état de champ moyen 2p2h

plus restreint dont la probabilité de transition est faible. On doit alors augmenter significativement le nombre de trajectoires de l'ensemble ce qui affecte les performances de calcul. ASTDHF cherche donc à contourner ce problème numérique.

### 1.5.1 L'hypothèse d'un champ moyen commun

À faible énergie, on suppose que les Hamiltoniens des champs moyens de chaque trajectoire se confondent. L'ensemble des trajectoires peut donc se réduire à l'évolution d'un état mixte sous la condition que l'on puisse, à tout temps, faire la correspondance entre l'état mixte et une somme pondérée d'états purs champ moyen (lesdites trajectoires). On propage un seul ensemble d'orbitales mono-électroniques et l'indice $(\alpha)$ n'apparaît plus pour l'expression de la matrice densité corrélée :

$$\frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\alpha=1}^{\mathcal{N}} \sum_{i=1}^{\Omega} n_i^{(\alpha)}(t) \left|\varphi_i^{(\alpha)}(t)\right\rangle \left\langle\varphi_i^{(\alpha)}(t)\right| \rightarrow \sum_{i=1}^{\Omega} \omega_i(t) \left|\varphi_i(t)\right\rangle \left\langle\varphi_i(t)\right| = \rho_{corr}^{ASTDHF}(t) \tag{1.48}$$

On a noté $\omega_i(t)$ les nombres d'occupations (poids statistique) de chaque orbitale de l'état mixte. Ces nombres sont fractionnaires, ie. compris entre 0 et 1.

### 1.5.2 Détail d'une évolution ASTDHF

Précisons le schéma de propagation ASTDHF étape par étape :

**1) Propagation champ-moyen**

La propagation champ moyen se fait de la même manière que pour STDHF (équation 1.41). On propage les fonctions d'onde sur une durée $\tau$ en laissant fixes les nombres d'occupation. On note $\tau^-$ le temps avant l'étape dissipative et $\tau^+$ le temps après l'étape dissipative. Ainsi :

$$\omega_i(t) = \omega_i(t + \tau^-) \qquad \forall i \tag{1.49}$$

**2) Correspondance mixte/somme d'état pure**

Avant de procéder à l'étape dissipative on doit faire correspondre l'état mixte du système et une somme pondérée d'états purs champ-moyen, c'est-à-dire avec des nombres d'occupation égaux à 0 ou 1. Ces états s'écrivent comme des déterminants de Slater et sont définis par des vecteurs d'occupations différents dans la base des $|\varphi_i(\tau^-)\rangle$. On différenciera les Slater par l'indice $\alpha$ pour faire écho à l'ensemble stochastique de la méthode STDHF. Et on considérera une décomposition sur un ensemble de $\aleph$ états purs. Ainsi la correspondance se fait en résolvant le système d'équation :

$$\omega_i = \sum_{\alpha=1}^{\aleph} W_\alpha n_i^{(\alpha)} \qquad \forall i \tag{1.50}$$

où $W_\alpha$ sont les poids statistiques des Slater et $\{n_i^{(\alpha)}\}$ les nombres d'occupation entiers de ces

Slater.

Le nombre de Slater ℵ de l'ensemble incohérent est un facteur déterminant puisqu' il doit être suffisamment grand pour prendre en compte toutes les corrélations. Le système d'équations est impossible à résoudre si le nombre de Slater est limité. Si chaque Slater ne dévie pas trop de la moyenne d'ensemble d'un pas dissipatif à un autre (c'est-à-dire s'il est toujours dans la fenêtre d'énergie $\Gamma_E$), alors l'état mixte est encore pertinent. C'est le cas lorsque le système s'approche de l'équilibre.

On tente de résoudre le système d'équations par une méthode d'optimisation des moindres carrés (voir [28]). On définit donc l'erreur sur la reconstruction :

$$\Delta w_i(\tau) = \sum_i \mid w_i(\tau^-) - \sum_\alpha^{\aleph} W^{(\alpha)} n_i^{(\alpha)} \mid \tag{1.51}$$

Lorsque cette erreur est grande, typiquement pour des temps courts, on doit raffiner la base de Slater sur laquelle on décompose l'état mixte. On procède ainsi :

— On commence par rejeter de l'ensemble les Slater pour lesquels l'énergie a trop dévié, c'est-à-dire ceux qui ont une énergie hors de la fenêtre $\Gamma_E$.

— Ensuite, on cherche à optimiser l'erreur $\Delta w(\tau)$ en prenant en compte les configurations 2p2h des déterminants de Slater de l'ensemble.

L'étape dissipative est effectuée sur la partie de l'opérateur densité qui est reconstruite en une somme d'état pur. La partie restante est :

$$\rho_{rem} = \sum_i^{\Omega} \left( w_i(\tau^-) - \sum_\alpha^{\aleph} W^{(\alpha)} n_i^{(\alpha)} \right) |\varphi_i(\tau^-)\rangle \langle \varphi_i(\tau^-)| \tag{1.52}$$

Cette contribution minime est ajoutée après l'étape dissipative pour assurer la continuité de la densité et éviter une discontinuité de l'énergie.

**3) Étape dissipative**

L'étape dissipative se fait de la même manière que pour STDHF. Pour chaque Slater, on se place dans la base qui diagonalise par blocs la matrice du Hamiltonien à un corps (équation 1.43 et 1.44). L'hypothèse du champ moyen commun fait que l'on ne choisit plus un état d'arrivée aléatoirement, mais on compte tous les états 2p2h. Chaque élément de l'ensemble contribue à la dissipation :

$$\rho_{corr}^{(\alpha)}(\tau^+) = \sum_{ij} \left( n_i^{(\alpha)} \delta_{ij} + \sum_{\beta \in \{2p2h\}} p_\beta \rho_{ij}^{(\beta)} \right) |\varphi_j(\tau^-)\rangle \langle \varphi_i(\tau^-)| \tag{1.53}$$

La matrice densité corrélée s'exprime donc après chaque étape dissipative sous une forme qui n'est pas diagonale dans la base $\{|\varphi_i(\tau^-)\rangle\}$ :

$$\rho_{corr}^{ASTDHF}(\tau^+) = \sum_\alpha^{\aleph} W^{(\alpha)} \rho_{corr}^{(\alpha)}(\tau^+) + \rho_{rem} = \sum_{i,j} \rho_{ij}(\tau^+) |\varphi_j(\tau^-)\rangle \langle \varphi_i(\tau^-)| \tag{1.54}$$

**4) Passage dans la base naturelle**

Il est possible de conserver cette base dans laquelle la matrice densité n'est pas diagonale, mais on fait le choix de passer dans la base naturelle instantanée par diagonalisation de $\rho_{ij}(\tau^+)$. On définit ainsi une nouvelle base de propagation pour l'étape **1**).

### 1.5.3 État de l'art

ASTDHF a donné des résultats proches de STDHF dans des systèmes unidimensionnels fermés. En particulier, on compare très bien l'évolution de l'entropie statistique, tant sur le temps caractéristique que sur la valeur asymptotique atteinte. ASTDHF corrige bien la lacune de STDHF qui n'est pas pertinent pour des faibles énergies d'excitation[29].

Plus récemment, les effets d'ionisation ont été ajoutés à ASTDHF toujours dans des modèles 1D [30]. Les résultats sont stables en fonction des paramètres. On note une diminution drastique de l'émission de charge vers l'extérieur du système dans le cas d'une dynamique avec dissipation. Les effets d'ionisation sont clairement réduits par les effets de dissipation (voir chapitre 3).

## 1.6 Termes d'ordre supérieurs et équation de Boltzmann-Langevin

### 1.6.1 Hiérarchie BBGKY

En parallèle de la TDDFT, la théorie de la matrice densité réduite dépendante du temps (TDRDMT) fait apparaître la densité à deux corps et les ordres supérieurs. On doit à Yvon le développement de la notion de fonction de distribution à N-corps [31] pour la mécanique des fluides. Des développements successifs ont mené à la hiérarchie d'équation BBGKY (pour Bogolioubov, Born, Green, Kirkwood et Yvon). Cet ensemble d'équations décrit l'évolution temporelle de l'opérateur densité d'ordre $n$ en fonction de l'ordre supérieur $n+1$. Exprimée au premier ordre et au deuxième ordre :

$$\begin{aligned}(i\frac{\partial}{\partial t} &- \hat{H}(r_1,t) + \hat{H}(r_1',t))\rho(r_1,r_1',t) \\ &= \int dr_2 \left[\hat{V}(r_1,r_2) - \hat{V}(r_1',r_2)\right] \rho^{(2)}(r_1,r_2,r_1',r_2,t) \end{aligned} \tag{1.55}$$

$$\begin{aligned}(i\frac{\partial}{\partial t} &- \hat{H}(r_1,r_2,t) + \hat{H}(r_1',r_2',t))\rho^{(2)}(r_1,r_2,r_1',r_2',t) \\ &= \int dr_2 \left[\hat{V}(r_1,r_3) + \hat{V}(r_2,r_3) - \hat{V}(r_1',r_3) - \hat{V}(r_2',r_3)\right] \rho^{(3)}(r_1,r_2,r_3,r_1',r_2',r_3',t) \end{aligned} \tag{1.56}$$

où $\hat{H}(r_1,r_2,t) = \frac{-\nabla_1^2}{2m} + \frac{-\nabla_2^2}{2m} + \frac{1}{|\vec{r_1}-\vec{r_2}|} + u(\vec{r_1},t) + u(\vec{r_2},t)$. En particulier les matrices densité réduites s'écrivent comme une contribution non corrélée (produit antisymmétrisé des densités

d'ordre inférieur) et un terme complémentaire de corrélation $c^{(n)}$. L'ordre deux et trois sont :

$$\rho^{(2)}(r_1, r_2, r_1', r_2', t) = \hat{\mathcal{A}}(\rho(r_1, r_1', t)\rho(r_2, r_2', t)) + c^{(2)} \tag{1.57}$$

$$\rho^{(3)}(r_1, r_2, r_3, r_1', r_2', r_3', t) = \hat{\mathcal{A}}(\rho^{(2)}(r_1, r_2, r_1', r_2', t)\rho(r_3, r_3', t) + \rho(r_1, r_1', t))\rho^{(2)}(r_2, r_3, r_2', r_3', t) + c^{(3)} \tag{1.58}$$

De plus, les matrices densité réduite obéissent à la règle de trace partielle :

$$\int dr_{n+1}\rho^{(n+1)}(r_1, ..., r_n, r_{n+1}, t) = (N - n)\rho^{(n)}(r_1, ..., r_n, t) \tag{1.59}$$

En pratique, on fait des approximations pour pouvoir tronquer la hiérarchie et avoir un ensemble complet d'équations. La troncation n'est pas triviale et mène à des instabilités et des divergences de la densité [32, 33]. Ce problème a été beaucoup discuté jusqu'à maintenant et fait référence à la N-représentatibilité. Une fonction est N-représentable si elle décrit l'état d'un système de N fermions. Au premier ordre, les conditions nécessaires pour que la matrice densité soit N-représentable sont :

$$\rho(r, t) \geqslant 0 \tag{1.60}$$

$$\int dr\rho(r, t) = N \tag{1.61}$$

C'est-à-dire que $\rho(r, t)$ doit être défini positive partout et que la trace de la matrice doit être égal au nombre d'électrons. Les conditions à l'ordre deux et supérieurs ne sont pas connues. On trouvera plus de précision dans [34, 35].

En considérant diverses approximations sur les corrélations à deux, trois quatres corps, la RDMT a donné des résultats proches de la CI (quelques pourcents sur l'énergie de l'état fondamental) dans les systèmes atomiques à quatre électrons [36-38].

Nous allons voir dans la suite deux approximations sur $\rho^{(3)}$ puisque nous nous intéressons aux systèmes avec un nombre suffisant d'électrons pour négliger les corrélations à trois corps (et au-delà) devant les corrélations à deux corps. En tout cas, c'est l'hypothèse que nous faisons pour les systèmes qui seront considérés dans les chapitres suivants.

### 1.6.2 Terme de collision et équation de Boltzmann-Langevin quantique

L'interaction entre les électrons est responsable de la dissipation du système. On peut faire la même analogie pour un gaz classique où les collisions entre particules dissipent l'énergie apportée au gaz. On peut dériver une équation d'évolution de type équation de Boltzmann-Langevin quantique depuis la hiérarchie (1.57). On néglige les corrélations à trois corps et donc : $c^{(3)}(t) = 0$. L'équation d'évolution des corrélations à deux corps peut être résolues et la solution est insérée dans l'équation d'évolution de la matrice densité. Nous ne détaillons

pas le calcul, qui peut être trouvé dans [28, 39]. L'équation d'évolution de $\rho$ s'écrit :

$$i\frac{\partial}{\partial t}\rho = [h,\rho] + K[\rho] + \delta K(t) \tag{1.62}$$

$$\tag{1.63}$$

Pour résumer les termes obtenus, on peut reconnaître le terme de champ-moyen (terme de Liouville) en $i\frac{\partial}{\partial t}\rho = [h,\rho]$. Le deuxième terme $\hat{K}[\rho]$ est un terme d'intégrale de collision, qui s'écrit :

$$\begin{aligned}\hat{K}[\rho] = -i\int_0^t dt' \int dr_2 \Big[\hat{V}(r_1,r_2), \hat{U}(t,t')\mathcal{A}(\rho\rho)\hat{V}(r_1,r_2)\mathcal{A}(\bar{\rho}\bar{\rho})\hat{U}^\dagger(t,t')\Big] \\ - \Big[\hat{V}(r_1,r_2), \hat{U}(t,t')\mathcal{A}(\bar{\rho}\bar{\rho})\hat{V}(r_1,r_2)\mathcal{A}(\rho\rho)\hat{U}^\dagger(t,t')\Big]\end{aligned} \tag{1.64}$$

avec $\hat{U}(t,t') = \exp\left(-i\int_0^{t'}\hat{H}(r_1,\tilde{t})d\tilde{t}\right)\exp\left(-i\int_0^{t'}\hat{H}(r_2,\tilde{t})d\tilde{t}\right)$ l'opérateur d'évolution champ moyen à deux corps. On a utilisé une notation compacte pour les termes à deux corps $\mathcal{A}(\bar{\rho}\bar{\rho}) = \mathcal{A}(\bar{\rho}(r_1,r_1')\bar{\rho}(r_1,r_1'))$ (et respectivement $\mathcal{A}(\rho\rho)$) avec $\bar{\rho}(r_1;r_1') = 1-\rho(r_1;r_1')$. On peut reconnaître une composante négative et une composante positive. Elles se compensent à l'équilibre. Le dernier terme, $\delta K(t)$, est un terme stochastique que nous détaillerons pas. Nous avons exprimé la hiérarchie d'équation et donné l'équation de Boltzamnn en représentation $\hat{r}$. Il est évident qu'en pratique on manipule ces équations dans une base de fonction d'onde monoélectronique, ie. orbitales moléculaires. L'équation de type Boltzmann-Langevin ainsi dérivée permet d'introduire ETDHF dans la suite.

### 1.6.3 TDHF étendu

Nous allons maintenant présenter la méthode ETDHF (Extended TDHF) qui est utilisée aux chapitres 2 et 5. Par abus de langage, on utilise TDHF, mais on peut imaginer l'extension de la dynamique champ moyen TDLDA. On exprime $\rho$ dans la base de fonction d'onde monoélectronique qui diagonalise à tout temps la matrice densité à un corps :

$$\rho \equiv \rho(\vec{r},t) = \sum_i o_i(t)\varphi_i^*(\vec{r},t)\varphi_i(\vec{r},t) \tag{1.65}$$

Considérant (1.62), on pose que :

— Il n'y a aucune corrélation initiale dans le système et donc la force stochastique est nulle. L'équation d'évolution de $\rho$ se limite au terme de champ moyen et à l'intégrale de collision :

$$i\frac{\partial}{\partial t}\rho = [h,\rho] + K[\rho] \tag{1.66}$$

— On fait une approximation Markovienne sur le champ moyen et l'opérateur densité (par extension l'opérateur champ-moyen) varie peu sur un intervalle de temps $\tau$. Ainsi le

propagateur champ moyen à deux corps peut s'écrire :

$$U(t,t') = e^{-i(t-t')(h_1(t)+h_2(t))} \tag{1.67}$$

On fait aussi l'hypothèse que les collisions ont une courte mémoire.

— On admet que les éléments non diagonaux de h sont négligeables. L'intégrale se limite donc aux termes diagonaux de $\rho$ :

$$\begin{aligned} K_i = \langle\varphi_i|\,\hat{K}[\rho]\,|\varphi_i\rangle = i\pi \sum_{kjl} |\,\langle ik|\,\hat{W}\,|lj\rangle\,\delta(\epsilon_k+\epsilon_i-\epsilon_j-\epsilon_l) \\ \times (o_l o_j(1-o_i)(1-o_k) - o_i o_k(1-o_l)(1-o_j)) \end{aligned} \tag{1.68}$$

Dans ce qui va suivre ETDHF propose donc d'étendre la dynamique champ moyen par un terme de collision qui agis sur la diagonale de la matrice densité à un corps, c'est-à-dire les nombres d'occupations de la base naturelle. ETDHF a déjà démontré dans les systèmes fermés [] qu'elle est en effet appropriée pour les faibles énergies d'excitation puisqu' elle repose sur le fait que la variance de l'Hamiltonien champ-moyen est petite, $\Delta h \approx 0$.

### 1.6.4 TD-2RDM

Une autre façon de construire et propager les corrélations à deux corps est d'utiliser la théorie de la matrice réduite à deux corps dans sa version dépendante du temps (TD-2RDM). Comme expliqué précédemment, le challenge réside dans la troncation de la hierarchie BBGKY et donc dans l'approximation de $\rho^{(3)}$. Il existe plusieurs façons de corriger les erreurs engendrées par la troncature. L'idée repose sur les conditions de N-représentabilité de la matrice réduite $\rho^{(2)}$ développée en détail dans [34, 35, 40-42]. Nous allons présenter succinctement la méthode TD-2RDM utilisée dans [43, 44]. Cette méthode donne des résultats très proches des méthodes multi-configurationnelles (MCTDHF) [43]. L'évolution du dipôle d'un système excité par une impulsion laser IR est remarquablement comparable à MCTDHF. Le spectre de génération d'harmonique d'ordre élevé pour le Néon et le Béryllium est aussi fidèlement retrouvé [45]. La matrice densité réduite à trois corps est une fonction des matrices densité d'ordre inférieur suivant la construction de Valdemoro & al. [37]. En notation compacte :

$$\rho_V^{(3)} = 9\mathcal{A}(\rho^{(2)}\rho) - 12\mathcal{A}(\rho\rho\rho) \tag{1.69}$$

L'erreur sur la construction de $\rho_V^{(3)}$ est la contribution des corrélations purement à trois corps $c^{(3)}$ qui sont négligées. La stratégie est de reconstruire $c^{(3)}$ comme une fonctionnelle de $\rho^{(2)}$ telle que $\rho_V^{(3)}$ satisfasse à la relation de trace partielle (1.59), et aux relations de la double et triple trace partielle. Cela permet de définir une fonctionnelle $\rho_{CC}^{(3)}$, consistante par contraction, qui

conserve les propriétés de spin et d'énergie.

$$\mathrm{Tr}_3(\rho_V^{(3)}) = \rho^{(2)} - \mathrm{Tr}_3(c^{(3)}[\rho^{(2)}]) \tag{1.70}$$

$$\rho_{CC}^{(3)} = \rho_V^{(3)} + c^{(3)}[\rho^{(2)}] \tag{1.71}$$

$$\mathrm{Tr}_1(\rho_{CC}^{(3)}) = \rho^{(2)} \tag{1.72}$$

$$\mathrm{Tr}_{1;2}(\rho_{CC}^{(3)}) = \rho \tag{1.73}$$

$$\mathrm{Tr}_{1;2;3}(\rho_{CC}^{(3)}) = N \tag{1.74}$$

L'expression de $c^{(3)}[\rho^{(2)}]$ est obtenue par une décomposition unitaire. Cependant la fonctionnelle $\rho_{CC}^{(3)}$ ne suffit pas à assurer que $\rho^{(2)}$ reste, au cours de la dynamique, dans le sous-espace des matrices densité N-représentables. Les conditions de N-représentabilité pour $\rho^{(2)}$ sont imposées après chaque pas de temps grâce à un algorithme itératif correcteur. La stratégie est de supprimer progressivement à chaque itération, les valeurs propres négatives de $\rho^{(2)}$ tout en conservant la matrice densité à un corps. Pour plus de détails, on se référera à [40-42].

## 1.7 Approximation du temps de relaxation

La Relaxation Time Approximation (RTA) fait l'hypothèse que le système est suffisamment proche de l'état d'équilibre thermique pour que la dynamique soit considérée comme une relaxation exponentielle vers cet état. On peut dériver les équations de la RTA en linéarisant le terme de collision dans l'équation de Vlasov-Uehling-Uhlenbeck (VUU). C'est sans doute la méthode de dissipation au-delà du champ-moyen la plus simple d'un point de vue conceptuel. Le schéma de la RTA utilisée dans cette thèse est la correspondance quantique de la RTA utilisée dans les méthodes semi-classiques.

### 1.7.1 Méthode semi-classique

Un gaz d'électron inhomogène occupe un espace des phases qui est fonction de la position $\vec{r}$ et de l'impulsion $\vec{p}$, $f(\vec{r},\vec{p},t)$. La dynamique en champ moyen semi-classique obéit à l'équation de Vlasov-Uehling-Uhlenbeck :

$$\delta_t f = \{h, f\} + I_{UU}[f(\vec{r},\vec{p},t)] \tag{1.75}$$

où $h$ est l'Hamiltonien champ-moyen classique et $I_{UU}$ est l'intégrale de collision électron-électron. L'intégrale de collision $I_{UU}$ est une intégrale multiples sur l'espace des phase. On ne le détaille pas ici, il peut être trouvé dans . Parce que les collisions sont considérées locales, le terme intégrale $I_{UU}$ peut se ramener à une force de rappel vers un état d'équilibre local dans le cas d'un système proche de l'équilibre. C'est l'hypothèse de la RTA. L'état d'équilibre est un état thermique qui est défini localement par l'état du système au temps t. Il respecte le profil de la densité $\rho$, le profil du courant $\vec{j}$ en tout point de l'espace et l'énergie totale. On peut écrire l'état d'équilibre local comme $f_{eq}(\vec{r},\vec{p},\rho,\vec{j},E)$ et l'équation de la RTA classique :

$$\delta_t f = \{h, f\} - \frac{1}{\tau_{relax}}(f(\vec{r},\vec{p},t) - f_{eq}(\vec{r},\vec{p},t,\rho,\vec{j},E) \tag{1.76}$$

Le paramètre de temps de relaxation $\tau_{relax}$ est estimé suivant la théorie semi-classique des liquides de Fermi. Il est calculé de la même manière pour la RTA quantique.

### 1.7.2 Méthode quantique

Pour une fonctionnelle TDLDA, la correspondance quantique est :

$$f(\vec{r},\vec{p},t) \to \rho \tag{1.77}$$

$$\delta_t f = \{h, f\} \to i\hbar\partial_t\hat{\rho} = [\hat{h}[\hat{\rho}], \hat{\rho}] \tag{1.78}$$

Et l'équation de la RTA quantique s'écrit :

$$\hat{\rho} = [\hat{h}[\hat{\rho}], \hat{\rho}] - \frac{1}{\tau_{relax}}(\hat{\rho} - \hat{\rho}_{eq}[\rho, \vec{j}, E]) \tag{1.79}$$

Avec $[\hat{h}[\hat{\rho}], \hat{\rho}]$ le commutateur entre l'opérateur de champ moyen et $\hat{\rho}$ l'opérateur densité. L'état d'équilibre local $\hat{\rho}_{eq}[\rho, \vec{j}, E]$ est l'état d'énergie E, de profil de densité $\rho$ et de distribution de courant $\vec{j}$. L'énergie totale, la densité et la probabilité de courant sont des contraintes définies par l'état du système au temps t :

$$E = \langle \Psi(t) | \hat{H} | \Psi(t) \rangle \tag{1.80}$$

$$\rho \equiv \rho_0(t) = \langle \Psi(t) | \hat{\rho} | \Psi(t) \rangle \tag{1.81}$$

$$\vec{j} \equiv \vec{j_0}(t) = \langle \Psi(t) | \hat{\vec{j}} | \Psi(t) \rangle \tag{1.82}$$

Le temps de relaxation est exprimé dans la théorie du liquide de Fermi [46-48]. Pour anticiper le chapitre 5 sur la dissipation dans les systèmes tridimensionnels, on exprime le temps de relaxation pour les agrégats métalliques :

$$\frac{1}{\tau_{\text{relax}}} = 0.40 \frac{\sigma_{ee}}{r_s^2} \frac{E_{int}}{N} \tag{1.83}$$

où $\sigma_{ee}$ est la section efficace de collision électron-électron, $r_s^2$ le rayon de Wigner-Seitz.

### 1.7.3 Détails pratiques et DCMF

Nous allons expliquer deux points non triviaux de la RTA et donner des détails techniques de cette méthode. On pourra retrouver plus de précision dans les travaux 2D et 3D de [30, 46, 49].

Le premier point est l'évaluation de l'état d'équilibre local et instantané $\rho_{eq}$. Cet état est caractérisé par une certaine température (équilibre thermique) et obéit aux contraintes (1.80) à (1.82). On parle d'état DCMF : Density Constraint Mean Field. On se place dans la base naturelle et on cherche l'état d'équilibre sous la contrainte de la densité et du courant. Le problème est équivalent à un problème statique avec le Hamiltonien augmenté :

$$\hat{H} = \hat{\rho} + \lambda(\vec{r}) \left[\rho(\vec{r}) - \rho_0(\vec{r})\right] + \mu \left[\rho(\vec{r}) - \rho_0(\vec{r})\right]^2 \tag{1.84}$$

$$+ \vec{\lambda}_j(\vec{r}) \left[\vec{j}(\vec{r}) - \vec{j_0}(\vec{r})\right] + \mu' \left[\vec{j}(\vec{r}) - \vec{j_0}(\vec{r})\right]^2 \tag{1.85}$$

Où $\lambda(\vec{r})$ et $\vec{\lambda}_j(\vec{r})$ font office de multiplicateur de Lagrange. La température est progressivement ajoutée pour imposer la conservation d'énergie en faisant l'hypothèse que les nombres d'occupation des électrons obéissent à la loi de distribution statistique de Fermi-Dirac.

Le deuxième point est le calcul de l'énergie d'excitation intrinsèque nécessaire à l'évalua-

tion du temps de relaxation $\tau_{\text{relax}}$. L'énergie d'excitation intrinsèque, ou ce qu'on appellera par abus de langage "énergie interne" dans la suite, désigne l'énergie qui n'est pas décrite par le mouvement collectif des électrons. Pour définir qualitativement cette énergie, on se base sur les travaux de R.Y. Cusson, P.-G. Reinhard, M.R. Strayer, J.A. Maruhn et W. Greiner [50]. Les auteurs proposent d'associer le champ-moyen à un mouvement collectif propre. L'idée est alors de faire correspondre une énergie collective à la densité $\rho(\vec{r})$ et à la distribution de courant $\vec{j}(\vec{r})$. On peut partir du constat qu'il existe différents états de champ moyen, d'énergie différente, qui ont la même densité et la même distribution de courant. Ces états auront par définition la même énergie collective, mais une excitation interne différente. Or, l'état de plus basse énergie fait référence à un état d'équilibre et donc à une excitation interne nulle. Ainsi, à température nulle, on associe l'énergie collective à l'énergie de l'état DCMF. Et on associe, l'énergie d'excitation intrinsèque à la différence entre l'énergie totale du système et l'énergie collective.

$$E_{coll}(t) = E_{\text{DCMF}}[\rho(t), j(t), T = 0] \tag{1.86}$$

$$E_{int}(t) = E - E_{coll}(t) \tag{1.87}$$

L'énergie d'excitation intrinsèque est une quantité positive. On reviendra sur cette définition au chapitre 5.

### 1.7.4 État de l'art

La RTA a été développée dans les systèmes atomiques et agrégats métalliques 2D et 3D. En particulier il a été montré de forts effets dissipatifs pour des excitations lasers en résonance avec les fréquences propres du système (amortissement du moment dipolaire, réduction des effets d'ionisation)[46] . Un bilan d'énergie au cours de la dynamique RTA, a permis de montrer que l'énergie apportée par le laser est bien progressivement transformée en énergie d'excitation interne (température) [49].

## 1.8 Conclusion

Dans ce chapitre on a introduit les théories et les méthodes utilisées dans la thèse pour décrire la dynamique corrélée de systèmes moléculaires sans prendre en compte la dynamique des noyaux. On a commencé par rappeler le formalisme des deux principales théories de champ-moyen les plus répandues dans la littérature, la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT) dans l'approximation locale (TDLDA) et la méthode Hartree-Fock dépendante du temps (TDHF). Ensuite, on a expliqué les difficultés à prendre en compte les corrélations électroniques au-delà du champ moyen. Ces difficultés sont essentiellement dues au coût numérique du terme à deux corps. Nous nous sommes arrêtés en particulier sur le formalisme de chacune des méthodes incohérentes qui sont utilisées dans toute la suite du manuscrit : la TDHF étendue (ETDHF), la méthode stochastique (STDHF), la méthode stochastique moyennée (ASTDHF) et la méthode de l'approximation en temps de relaxation (RTA).

Au chapitre 2, on étudie les méthodes de dissipation incohérente étendues aux systèmes ouverts, c'est-à-dire avec l'émission des électrons vers l'extérieur.

Au chapitre 3, on étudie les instabilités de champ moyen. On montre en particulier que ces instabilités sont physiques.

Au chapitre 4, on introduit la méthode MCTDHF dans les détails pour comparer la relaxation de systèmes modèles 1D avec les méthodes incohérentes STDHF et ASTDHF.

Au chapitre 5, on développe les méthodes stochastiques STDHF et ASTDHF dans les systèmes 3D réalistes. On visera à comparer les méthodes avec la RTA déjà implémentée. On étudie aussi l'efficacité de chaque méthode de dissipation en faisant un bilan d'énergie.

Chapitre 2

# Mise en compétition de la dissipation et de l'émission

**Sommaire**


**2.1 Introduction . . . . . 29**
**2.2 Traitement de l'émission . . . . . 30**
**2.3 Observables . . . . . 32**
**2.4 Système modèle unidimensionnel . . . . . 33**
**2.5 Excitation par boost . . . . . 35**
2.5.1 Résultats . . . . . 35
2.5.2 Compléments . . . . . 37
**2.6 Excitation "particule-trou" . . . . . 39**
2.6.1 Tendance générale de l'émission et de la dissipation . . . . . 39
2.6.2 Systématiques sur l'énergie . . . . . 40
2.6.3 Influence de la section efficace de collision électron-électron . . . . . 43
**2.7 Annexe : contribution extérieure pour la conservation d'énergie . . . 44**
**2.8 Annexe : entropie dans l'espace des fonctions d'onde totales . . . . . 47**
**2.9 Conclusion . . . . . 49**


## 2.1 Introduction

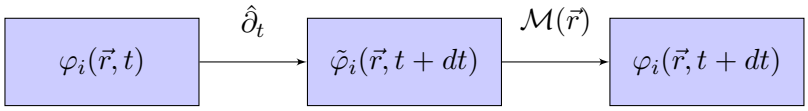
La méthode stochastique STDHF, ainsi que sa version moyenné ASTDHF et la version étendu ETDHF ont déjà attesté de leur pertinence pour l'exploration des corrélations dynamique au delà du champ-moyen. Le système se relaxe et tend vers une distribution de Fermi-Dirac stable. Des calculs systématiques sur l'énergie d'excitation ont montré la proportionnalité du carré de l'entropie à l'équilibre avec l'énergie déposée, $S^2_{\text{inf}} \propto E^*$, tel qu'il est attendu pour un gaz de fermions. ETDHF présente des lacunes à haute énergie pour décrire pleinement les corrélations à deux corps sous-jacentes aux fluctuations quantiques du champ moyen. Le manque de pertinence de STDHF a pu être observé à faible énergie pour des systèmes dilués, du fait du manque de précision de l'ensemble stochastique. Enfin, les méthodes STDHF et ASTDHF ont jusqu'alors été stable sur une fenêtre suffisamment large des paramètres numériques. A savoir, la taille de la boîte, l'intervalle de temps stochastique

$\tau$, la taille de l'ensemble stochastique ou de l'ensemble décrivant l'état mixte, la fenêtre en énergie $\Gamma_E$.

Dans ce chapitre nous étudions ces trois méthodes dissipatives mise en compétition avec l'émission de particules. Dans un premier temps il s'agit de développer les méthodes en système ouvert et de faire plusieurs hypothèses sur la manière de perdre une partie de la charge électronique. Puis, on présente des résultats d'un système unidimensionnel avec différents types et énergies d'excitation.

## 2.2 Traitement de l'émission

L'émission de particules est prise en compte par des conditions au bord absorbantes. Intuitivement, pour une boite infinie, la quantité de matière qui s'éloigne du potentiel ionique s'étale progressivement. Dans l'hypothèse d'un système isolé, elle n'est plus pertinente dans la dynamique champ-moyen et n'est plus soumise au potentiel ionique. Puisque la dynamique est simulée dans une boite finie, l'idée est d'absorber les fonctions d'onde au fur et à mesure qu'elles se déplacent vers les bords. Cela impose une fonction suffisamment lisse qui conserve la forme de la densité pour ne pas ajouter de façon accidentelle une énergie dans le système. Cette fonction est appelée fonction "masque", et sera noté $\mathcal{M}(\vec{r})$. Nécessairement, des conditions interviennent sur la taille de la boite pour accueillir à la fois le système et le masque. Après chaque pas de temps dt, le "masque" est appliqué sur chaque orbitale $\varphi_i(\vec{r},t)$ :




**Nombre d'électrons émis :** Pour un système composé de N électrons de valence, le nombre d'électrons émis au temps t s'écrit simplement :

$$N^{esc}(t) = N - \int \rho(\vec{r},t)d\vec{r} \tag{2.1}$$

**Conservation de l'énergie totale en l'absence de potentiel extérieur :** L'énergie du système doit décroître lors d'une dynamique champ-moyen avec l'émission des particules. En effet, la partie d'énergie absorbée n'est qu'une contribution purement cinétique. On définie l'énergie totale du système $\mathrm{E}^{tot}$ comme la somme de l'énergie restante $\mathrm{E}^{in}$ et l'énergie absorbée ou extérieure $\mathrm{E}^{out}$ :

$$E^{tot}(t) = E^{in}(t) + E^{out}(t) \tag{2.2}$$

L'énergie restante à l'intérieur de la boîte est connue à tout temps t :

$$E^{in}(t) = \langle \Psi^{(in)} | \hat{H} | \Psi^{(in)} \rangle \tag{2.3}$$

L'énergie extérieure peut s'intégrer sur le temps si l'hypothèse d'un masque suffisamment large et éloigné du centre de la boite est vérifiée. En première approximation, la partie de la charge n'est plus soumises au potentiel ionique ni au potentiel de champ-moyen. La contribution de l'énergie extérieur est la différence d'énergie cinétique dans la boite avant et après application du masque. A partir des énergies à un corps $\epsilon_i(t)$ , on écrit :

$$E^{out}(t) = \int_0^t (\tilde{\epsilon}_i(t') - \epsilon_i(t'))dt' \tag{2.4}$$

où $\tilde{\epsilon}_i(t)$ sont les énergies à un corps respectivement avant, et $\epsilon_i(t)$ respectivement après, l'application du masque. On vérifie que $E_{tot}(t)$ est constante.

**Base totale :** Dans la base naturelle, la matrice densité est diagonale et s'écrit à partir de nombres d'occupation fractionnaires :

$$\rho^{(nat)} = \sum_i |\varphi_i^{in}(t)\rangle \, w_i^{nat(in)}(t) \, \langle\varphi_i^{in}(t)| \tag{2.5}$$

avec $w_i^{nat(in)}(t)$ les nombres d'occupation fractionnaires des orbitales naturelles.

Or on ne sait pas définir un saut avec des nombres d'occupation fractionnaires. On cherche à reconstruire une base orthonormée qui prend en compte les électrons dans la boite et la partie des électrons qui ont été émis. On définit la base de fonctions d'onde totales :

$$|\varphi_i^{tot}(t)\rangle = |\varphi_i^{in}(t)\rangle + |\varphi_i^{out}(t)\rangle \tag{2.6}$$

où $\varphi_i^{out}(t)$ représente la partie des électrons à l'extérieur de la boîte. Elle n'est pas connue explicitement. $\varphi_i^{tot}(t)$ serait la fonction d'onde pour une boîte infinie, et toujours orthonormée : $\langle\varphi_i^{tot}(t) \mid \varphi_j^{tot}(t)\rangle = \delta_{ij}$. On dispose d'une base orthonormée dont les nombres d'occupation sont entiers. Cependant, on doit émettre plusieurs hypothèse pour définir un saut 2p2h dans la base totale, tant sur l'énergie que sur les éléments de couplage entre les états de champ-moyen.

**Conservation d'énergie au cours d'une trajectoire stochastique :** Après chaque propagation TDLDA de durée $\tau$, une étape dissipative est effectuée. Elle couple les états 2p2h dont l'énergie est au voisinage de l'énergie totale du système. Il faut inclure l'effet de la perte d'énergie dans la boite pour exprimer la conservation d'énergie lors d'un saut stochastique 2p2h. Le potentiel champ-moyen est quasiment nul dans la partie extérieur et dans la région du masque puisque la densité y est très faible. Donc, on peut considérer que l'interaction résiduelle entre électron intervient uniquement à l'intérieur de la boîte. On écrit que

$$\langle\psi| \, \hat{V}_{res} \, |\psi_{2p2h}\rangle \approx \langle\psi^{in}| \, \hat{V}_{res} \, |\psi_{2p2h}^{in}\rangle \tag{2.7}$$

La perte de masse se traduit par une diminution de la probabilité de transition, ce qui est attendu. Pour exprimer une conservation d'énergie, on suppose que les fonctions d'ondes à

l'extérieur sont faiblement couplées, à la fois au système, et entre elles :

$$\langle\varphi_i^{in}(t)|\,\hat{h}(t)\,|\varphi_j^{out}(t)\rangle \approx 0 \tag{2.8}$$

$$\langle\varphi_i^{out}(t)|\,\hat{h}(t)\,|\varphi_j^{out}(t)\rangle \approx 0 \forall i,j \tag{2.9}$$

Chaque orbitale correspond au temps t à une contribution d'énergie extérieur $\epsilon_i^{out}$ intégrée depuis le début de la dynamique.. L'énergie totale d'une configuration 2p2h s'écrit donc :

$$E_{2p2h} = E_{2p2h}^{in} + \epsilon_p^{out} + \epsilon_{p'}^{out} - \epsilon_h^{out} - \epsilon_{h'}^{out} \tag{2.10}$$

On explicite la manière dont les énergies extérieures $\epsilon_i^{out}$ sont intégrées au cours du temps en appendice de ce chapitre (voir section 2.7) La méthode rend possible la réintroduction d'une partie des particules dans la boîte puisque l'on couple des états qui sont dans la boîte seulement en partie. Cette caractéristique sera rediscutée dans la suite.

## 2.3 Observables

On s'intéresse à l'évolution temporelle des grandeurs suivantes :

**Nombre d'électron à l'intérieur de la boîte :**

$$N^{(in)}(t) = \int \rho(\vec{r},t)d\vec{r} \tag{2.11}$$

**Énergie intérieure et conservation de l'énergie totale** Ces quantités sont définies aux équations (2.3) et (2.4). On s'assure de la conservation de l'énergie totale (eq. 2.2).

**Moment dipolaire et écart-type statistique**

$$\begin{aligned}\langle\vec{r}\rangle(t) &\overset{\text{ASTDHF}}{=} \int \vec{r}\varrho(\vec{r},t)d\vec{r} \\ &\overset{\text{STDHF}}{=} \frac{1}{\mathcal{N}}\sum_\alpha \langle\vec{r}\rangle^{(\alpha)}(t) = \frac{1}{\mathcal{N}}\sum_\alpha \int \vec{r}\varrho^{(\alpha)}(\vec{r},t)d\vec{r} \\ \Delta\vec{r}_{\mathcal{N}}(t) &= \sqrt{\frac{1}{\mathcal{N}}\sum_\alpha (\langle\vec{r}\rangle^{(\alpha)}(t) - \langle\vec{r}\rangle(t))^2}\end{aligned} \tag{2.12}$$

**Rayon carré moyen**

$$\begin{aligned}\langle\vec{r}^2\rangle(t) &\overset{\text{ASTDHF}}{=} \int \vec{r}^2\rho(\vec{r},t)d\vec{r} \\ &\overset{\text{STDHF}}{=} \frac{1}{\mathcal{N}}\sum_\alpha \langle\vec{r}^2\rangle^{(\alpha)}(t) = \frac{1}{\mathcal{N}}\sum_\alpha \int \vec{r}^2\rho^{\alpha}(\vec{r},t)d\vec{r}\end{aligned} \tag{2.13}$$

Le dipôle fait référence à la violation du centre de masse. On l'appellera "dipôle" dans la suite, par simplicité.

**Entropie** L'entropie statistique fermionique est calculée par les nombres d'occupation des orbitales naturelles :

$$S = -k_B \sum_i [\omega_i log(\omega_i) + (1-\omega_i) log(1-\omega_i)] \tag{2.14}$$

Les nombres d'occupations $\omega_i$ sont les occupations des états propres de la matrice densité corrélée. Pour ASTDHF, l'état corrélé est donné par l'état mixte. Pour STDHF une complication apparaît. L'état corrélé est donné par la superposition incohérente des trajectoires stochastiques. La matrice densité corrélée s'écrit comme la moyenne des matrices densité :

$$\rho_{corr} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\alpha=1}^{\mathcal{N}} \rho^{(\alpha)} \tag{2.15}$$

Puisque l'on perd une partie des charges, on ne peut pas chercher les valeurs propres de la matrice densité corrélée exprimée dans la base des seules fonctions d'ondes connues, c'est à dire, $\varphi_i^{in}(t)$. Une telle représentation donne des nombres d'occupation dont la somme décroît avec le temps. Cela conduit intuitivement à exprimer l'état corrélé sur une base de fonction d'onde totale $\phi_i^{tot(corr)}(t)$. La matrice densité corrélée s'écrit :

$$\rho_{corr}^{(tot)} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\alpha=1}^{\mathcal{N}} \sum_i |\varphi_i^{tot(\alpha)}(t)\rangle \, n_i^{tot(\alpha)}(t) \, \langle \varphi_i^{tot(\alpha)}(t)| \tag{2.16}$$

$$= \sum_i |\phi_i^{tot(corr)}(t)\rangle \, w_i^{tot(corr)}(t) \, \langle \phi_i^{tot(corr)}(t)| \tag{2.17}$$

On présente l'intérêt de cette méthode et tout l'argumentaire associé à sa mise en pratique dans la deuxième annexe de ce chapitre.

## 2.4 Système modèle unidimensionnel

Pour tester cette mise en compétition de la dissipation et de l'émission, on considère un système unidimensionnel. Le hamiltonien est de la forme :

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U_{ion}(x) + \lambda(\varrho(x))^2 \tag{2.18}$$

Ce hamiltonien est le résultant d'une fonctionnelle de la densité dans l'approximation locale. $U_{ion}$ est le potentiel confinant, simulant les ions, de la forme Wood-Saxons : $U_{ion}(x) = v_0/[1 + exp((\mid x \mid -x_0)/a)]$. Le terme dépendant de la densité locale $\rho(x)$, est le terme d'interaction "champ-moyen" des électrons. La non-linéarité telle qu'elle est rencontrée dans les équations de Kohn-Sham est simulée par le biais du carré.

**Terme stochastique de collision :** L'interaction résiduelle dérive d'une force de contact. En représentation $\hat{x}$ on note $\hat{V}_{res} \equiv V_{res}(x-x') = V_t\delta(x-x')$. Le terme de couplage 2p2h se limite au produit d'Hartree :

$$\langle\psi^{in}|\,\hat{V}_{res}\,|\psi^{in}_{2p2h}\rangle = \int dx\varphi^{(in)}_{p}(x,t)\varphi^{(in)}_{p'}(x,t)\varphi^{(in)}_{h}(x,t)\varphi^{(in)}_{h'}(x,t) \tag{2.19}$$

**Boîte de simulation :** On utilise une boîte de 256 points équidistants sur une largeur de 100 à 140 $a_0$, suivant le système considéré. Le masque est appliquée sur les 4 derniers points de la grille, à gauche et à droite. Il est de la forme :

$$\mathcal{M}(x) = \sqrt[4]{\sin(\frac{n*\pi}{8})} \tag{2.20}$$

avec n l'indice du point depuis le bord de la boîte.

**Paramètres stochastiques :** Pour STDHF, tout les résultats présentés dans les sections suivantes correspondent à un ensemble stochastique de $\mathcal{N} = 100$ trajectoires. Une telle taille de l'ensemble est suffisante pour décrire la dynamique corrélée du système. On a testé pour la plupart des cas, un ensemble de 200, 500 ou 1000 trajectoires sans changement significatif sur les valeurs moyennes des observables ou sur l'entropie. Seul l'écart-type statistique des observables est réduit. On a choisi un intervalle de temps $\tau = 0.5$ fs. La fenêtre en énergie est typiquement de quelques pourcents de l'énergie totale. Pour ASTDHF, on a choisi de représenter l'état mixte par un ensemble de $\aleph = 100$ états purs. On reconstruit en général l'opérateur densité avec une précision suffisante ($10^{-3}$).

**Détails numérique :** La propagation temporelle est faite grâce à une méthode "T-V splitting" et on calcule le terme cinétique dans l'espace de Fourier par une FFT.

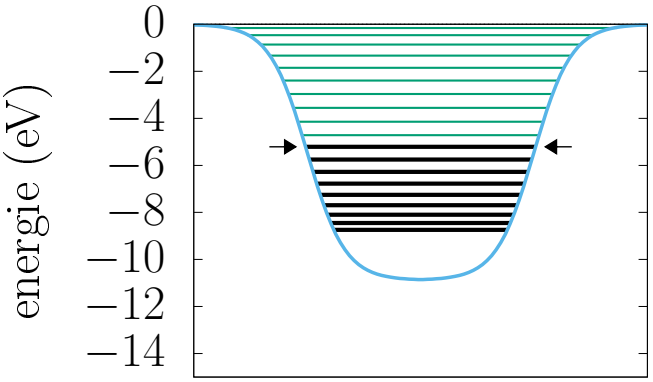



FIGURE 2.1 – Forme du potentiel ionique de type Wood-Saxons du système étudié. Les niveaux d'énergie des orbitales sont indiqués en traits plein. Les traits pleins noirs sont les niveaux d'énergie des 9 orbitales occupées et les traits verts ceux des orbitales inoccupées. Les flèches indique le niveau de l'orbitale occupée la plus haute (HOMO).

## 2.5 Excitation par boost

Le premier système testé est un système qui imite un agrégat métallique. Les paramètres $\{V_0 = 10.9eV; x_o = 30a_0; a = 5a_0\}$ donne le potentiel représenté en figure 2.1. C'est un système composé de N=9 électrons de même spin dans un espace totale de 20 orbitales. On imite une excitation laser ultracourte par le biais d'un boost initial appliqué sur les orbitales. On a choisi des paramètres ioniques qui présentent un intérêt pratique pour l'émission. On a cherché à obtenir un système pour lequel on émet suffisamment lentement devant le paramètre de temps stochastique $\tau$. Aussi, on a cherché à ce que les orbitales inoccupées ne soient pas totalement envoyées dans le continuum (et donc absorbées) après l'excitation par boost.

### 2.5.1 Résultats

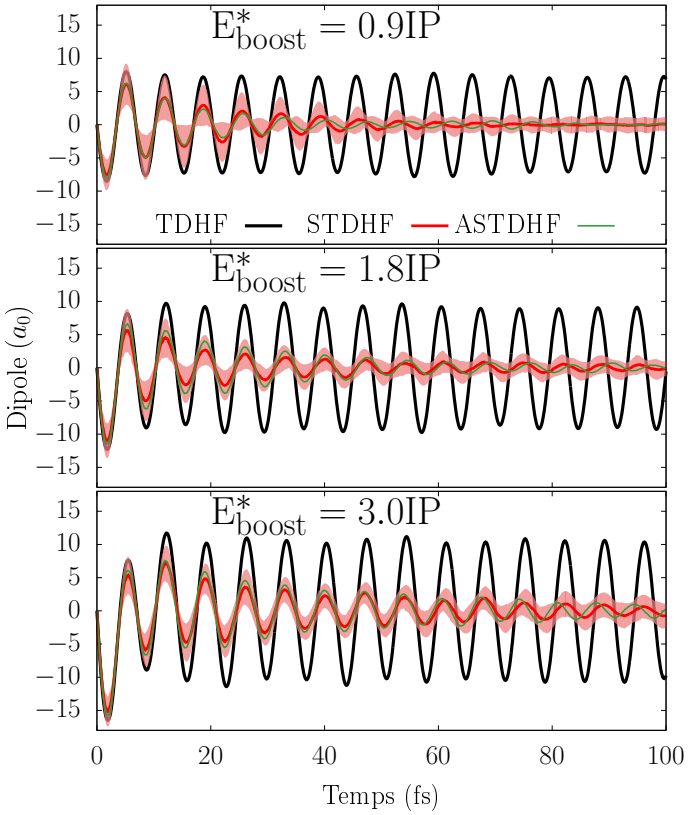



FIGURE 2.2 – Évolution du dipôle pour trois boosts initiaux. L'énergie d'excitation est indiquée en fraction de l'IP pour chaque cas. La largeur statistique du dipôle pour l'ensemble STDHF est représentée par la courbe remplie en rose.

On présente l'évolution du dipôle en figure 2.2 pour trois énergies différentes autour du potentiel d'ionisation. Le cas considéré est naturellement fortement résonant avec la fréquence d'oscillation plasmonique de Mie. Les oscillations du dipôle sont dominées par cette fréquence. On remarque aussi l'absence de décroissance Landau.

STDHF et ASTDHF montrent une décroissance de l'amplitude du dipôle avec un temps caractéristique comparable : 20fs. A plus haute énergie, on peut noter une plus longue décroissance pour ASTDHF que pour STDHF. Cette différence n'est pas surprenante et a déjà été

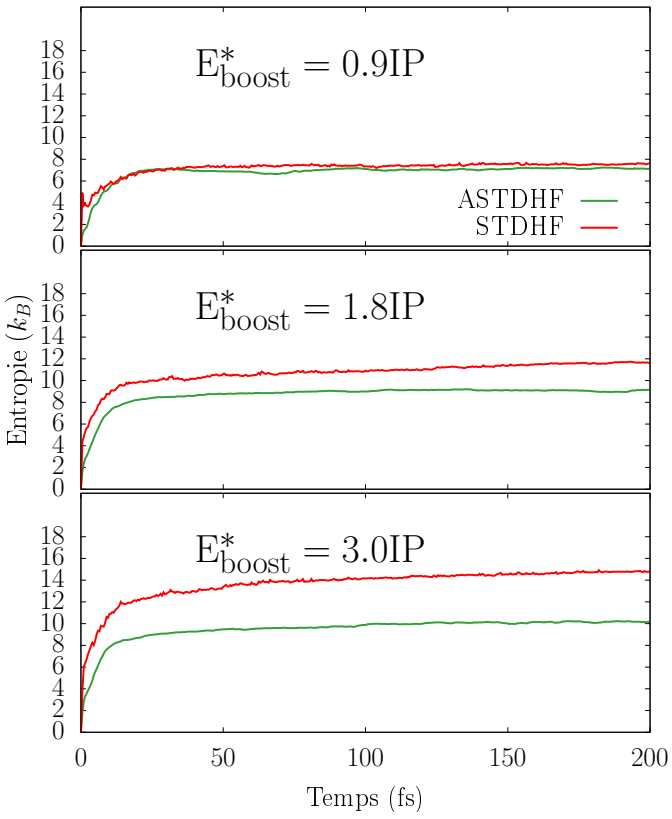



FIGURE 2.3 – Évolution de l'entropie pour les même boosts initiaux. Les légères oscillations de l'entropie STDHF sont dues à une lacune dans la précision du solveur du problèmes aux valeur propres.

observée dans les systèmes fermés. On s'attend à ce que ASTDHF ne prennent pas suffisamment en compte les collisions à deux corps au delà du champ-moyen. En effet, l'hypothèse de ASTDHF est que chaque trajectoire de champs-moyen ont de faibles fluctuations quantiques, ce qui n'est pas le cas à haute énergie. STDHF explore chaque trajectoire aux voisinages de ses fluctuations et approche avec un échantillonnage suffisant les corrélations à deux corps. La largeur statistique du dipôle indique que l'échantillonnage des trajectoires stochastiques est tout à fait acceptable.

L'évolution de l'entropie est présentée sur la figure 2.3. Elle est en parfaite concordance avec les observations sur l'évolution du dipôle. La relaxation vers l'état d'équilibre thermique est comparable entre STDHF et ASTDHF. A haute énergie, l'entropie asymptotique ASTDHF est plus basse. Cela semble indiquer que ASTDHF explore un espace 2p2h plus restreint que STDHF.

Le nombre d'électrons émis est beaucoup plus intrigant (figure 2.4). A basse énergie, STDHF émet plus que l'évolution de la dynamique champ-moyen alors que ASTDHF réduit l'émission. A plus haute énergie, les méthodes dissipatives présentent une émission d'électrons comparable à la dynamique TDHF. La dissipation devrait transformer une partie de l'énergie d'excitation en une contribution de l'énergie interne donnant lieu a une plus basse quantité d'électrons émis. Ici, les résultats ne correspondent pas à ces attentes. On se risque néanmoins à l'interprétation suivante : L'excitation est fortement résonante avec le mode plasmon. Les électrons sont donc soumis à un mouvement fortement collectif qui a du mal à être ralenti

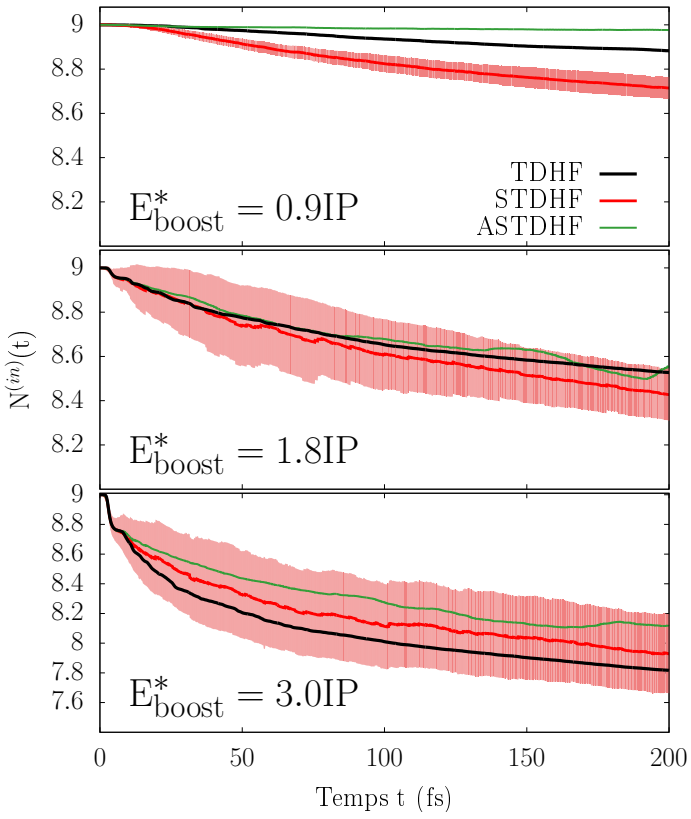



FIGURE 2.4 – Évolution du nombre de particule dans la boite pour les trois boosts initiaux. La largeur statistique est présentée par la courbe rose pleine.

par le terme d'interaction résiduelle pour chaque trajectoire stochastique. Mais il est déphasé lors de la dynamique ASTDHF. Il est intéressant de constater que l'émission n'est pas plus importante que pour une dynamique champ-moyen. A basse énergie, on associe la perte plus importante d'électrons par le manque de pertinence de l'ensemble stochastique pour la description de l'état corrélé. On complète ces observations dans la section suivante en étudiant un système excité hors-résonance plasmonique, ie. par une excitation particule-trou (1p1h).

### 2.5.2 Compléments

**Rayon carré moyen** Rayon carré moyen du système (figure 2.5) présente pour une dynamique pur champ-moyen, des oscillations autour d'un rayon moyen. Avec l'émission d'électrons, ce rayon tend à diminuer. ASTDHF et STDHF montrent une réduction de l'amplitude des ces oscillations. Le temps caractéristique de cette diminution est en accord avec celle sur l'évolution du dipôle.

**Influence de la section efficace de collision** L'amplitude du terme résiduel de collision $V_t$ est dépendant de la section efficace de collision électron-électron. Les résultats présentés précédemment ont été obtenus avec $V_t = 54.4$ eV. Pour une valeur environ trois fois plus petite $V_t = 18.3$ eV, on a obtenu une allure différente de l'évolution du dipôle. La figure 2.6 montre l'évolution du dipôle et de l'entropie uniquement pour le cas avec excitation $E^*_{boost}$=1.8IP pour

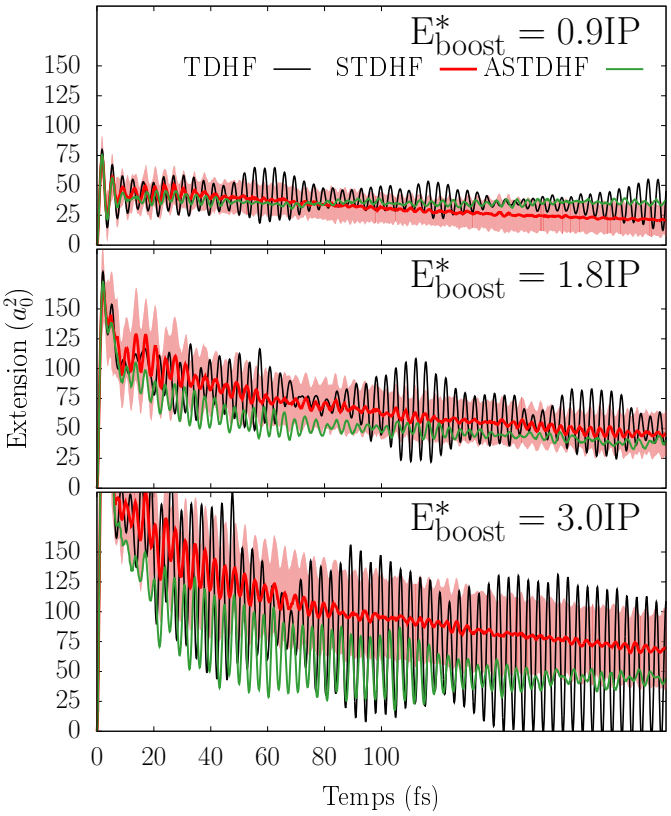



FIGURE 2.5 – Évolution du rayon carré moyen du système pour les trois même boosts. La largeur statistique est présentée par la courbe rose pleine.

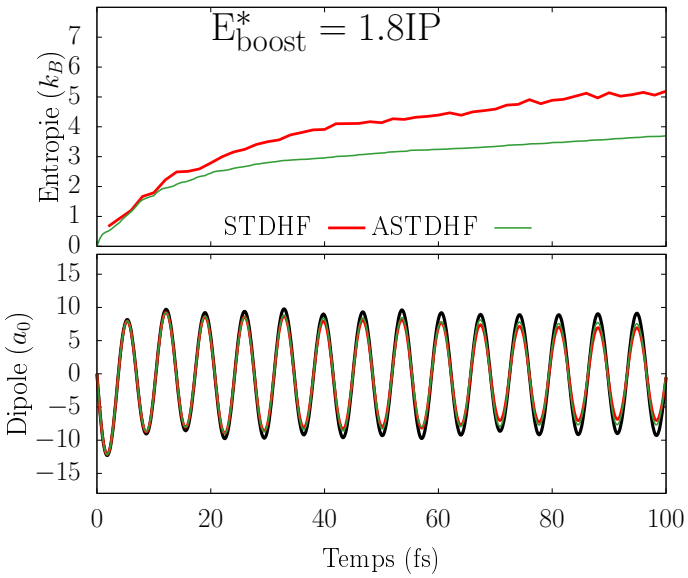



FIGURE 2.6 – Influence de la section efficace de collision. Évolution du dipôle et de l'entropie du système pour le boost à $E^*_{boost}$=1.8IP avec une section efficace $V_t = 4eV$. La largeur statistique pour STDHF est nulle.

l'exemple. On ne présente pas l'émission vu qu'elle est comparable au cas avec$V_t = 54.4$. On voit que le dipôle se relaxe très peu. L'entropie asymptotique est aussi plus basse. L'interaction résiduelle des collisions à deux corps construit moins de corrélation. Cette observation souligne l'importance de l'évaluation du terme résiduel en système ouvert. Contrairement à un système fermé, l'absorption de matière aux bords de la boîte sert d'échappatoire à l'énergie d'excitation qui est initialement déposée. Ici, les corrélations collisionnelles ne préservent pas de l'émission on doit donc fixer $V_t$ suffisamment grand. La diminution du taux de probabilité de collision (sauts 2p2h) n'est pas seulement due à l'ionisation mais aussi a une tendance de la dynamique champ moyen à converger vers un état orthogonal à tout état 2p2h.

**Un mot sur la dynamique ETDHF** On ne présente pas ETDHF pour ce système car il est strictement confondu avec la dynamique pur champ moyen. En effet, les fonctions d'ondes sont cohérentes entre elles tout au long de la dynamique et le mouvement collectif domine. Les éléments de couplage de l'interaction résiduelle sont nuls.

## 2.6 Excitation "particule-trou"

Une excitation particule-trou est un moyen arbitraire de placer le système dans un état hors équilibre. On emmène un électron de son orbitale vers une orbitale inoccupée. Cette façon de faire présente un intérêt pratique pour l'étude des méthodes car facile à implémenter. On a considéré un système différent que précédemment. Le spectre en énergie est moins dense. Les paramètres $\{V_0 = 68eV; x_o = 15a_0; a = 2a_0\}$ définissent le potentiel de la figure 2.7. L'IP est à 43 eV.

### 2.6.1 Tendance générale de l'émission et de la dissipation

On présente sur la figure 2.8 l'évolution de l'entropie, l'émission et le dipôle après une excitation 1p1h. Le cas correspond à une énergie d'excitation de 41 eV. De manière générale, chaque excitation 1p1h donne lieu à une telle évolution :

L'entropie se compare pour ASTDHF et STDHF, tant sur le temps caractéristique de croissance exponentielle, que sur la valeur asymptotique atteinte. ETDHF atteint une valeur plus basse de l'entropie maximale. Ce comportement est attendu.

Le nombre de d'électrons émises pour STDHF est en concordance avec les observations faites dans le cas d'une excitation par boost. Le système dissipe peu et l'émission est du même ordre que pour une propagation champ-moyen. Cependant, on peut noter que ASTDHF donne une émission nettement diminuée.

Le moment dipolaire est aussi intéressant. Pour ce système, il est nul après excitation particule-trou, du fait de la symétrie du problème. On remarque que le système est instable et fait apparaître, au cours du temps un moment dipolaire. Cette instabilité se produit systé-

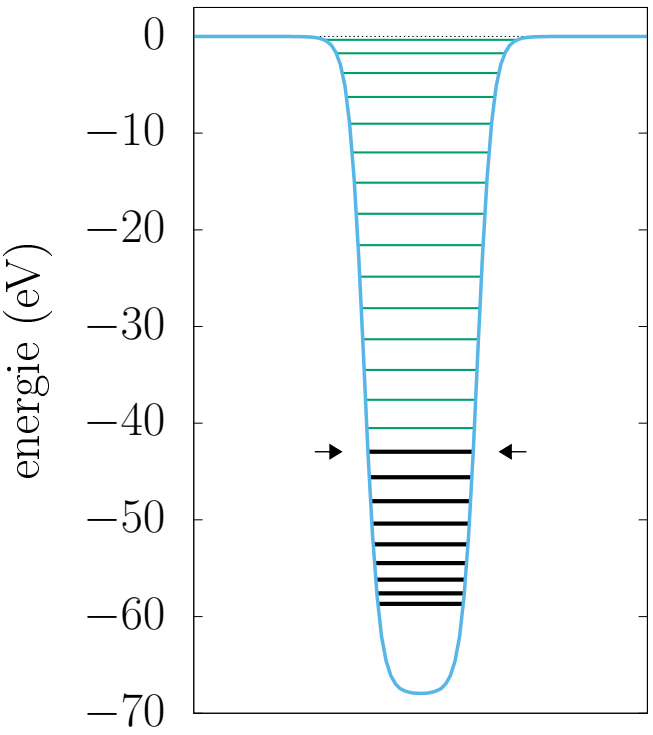



FIGURE 2.7 – Forme du potentiel du système étudié dans un état excité particule-trou. Les niveaux d'énergie des orbitales sont indiqués en traits plein. Les traits noirs pleins sont les orbitales occupées et les traits verts les orbitales inoccupées.

matiquement pour une excitation particule-trou et apparaît à des temps plus ou moins longs. Cette pathologie des évolutions de champ moyen a déjà été observée dans des systèmes 2D et 3D. Le chapitre 2 fait l'objet d'une étude plus approfondie à ce sujet. Sur la moyenne de l'ensemble, STDHF tend à réduire ces instabilités puisque chaque élément de l'ensemble développe un moment dipolaire incohérent avec l'ensemble. ASTDHF et ETDHF réduisent l'apparition des instabilités. On peut comprendre que l'on déphase les orbitales à un corps (chacune une contribution du dipole) en modifiant les nombres d'occupation. Cependant, la largeur statistique du dipôle montre que les trajectoires stochastiques de l'ensemble STDHF alimentent ces instabilités au cours du temps et peuvent les faire apparaître plus tôt ou avec une plus grande amplitude.

### 2.6.2 Systématiques sur l'énergie

On montre sur la figure 2.9 le nombre de particule émis à $t = 250 fs$ pour une étude systématique sur l'énergie d'excitation. Pour STDHF, on retrouve le comportement de l'exemple précédent pour toute énergie d'excitation pour les plus hautes énergies. Comme pour le cas avec le spectre dense, excité par boost, l'émission peut être supérieure à celle de TDHF à faible énergie. La nature instable des trajectoires stochastiques permettent de comprendre en partie l'émission de particule. Mais la largeur statistique de l'émission laisse sous-entendre que certaines trajectoires stochastiques émettent d'avantage que TDHF. Ce comportement est contraire à celui de la dynamique corrélée pour laquelle les collisions électron-électron seraient prises en compte. Dans un tel cas, l'émission doit être réduite. Néanmoins, STDHF

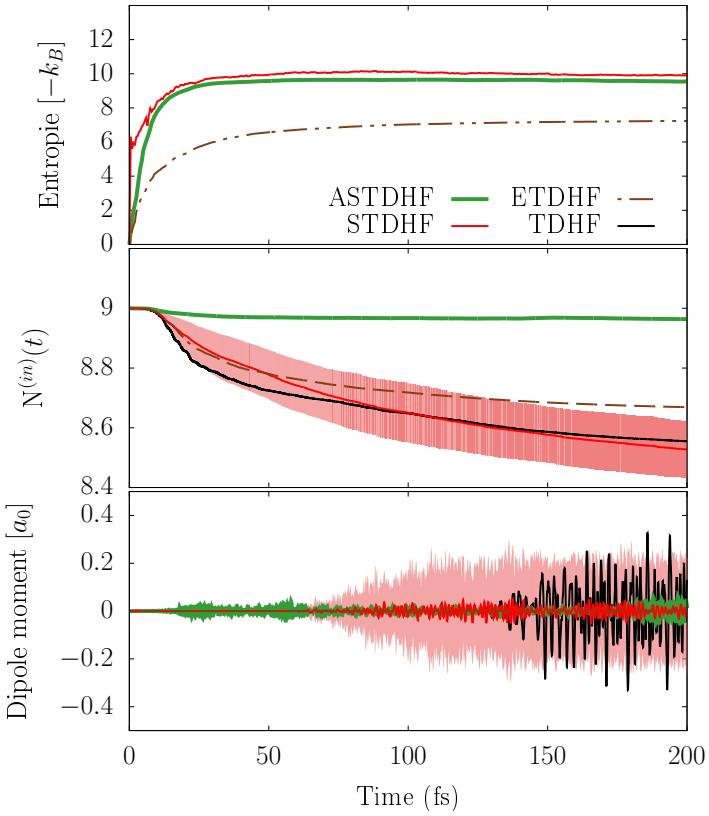



FIGURE 2.8 – Évolution de l'entropie, du moment dipolaire et du nombre d'électron émis pour un cas excité par une excitation particule-trou. L'excitation correspond à une énergie égal à l'IP. On a dépeuplé l'orbitale 3 et peuplé l'orbitale 18. La largeur statistique des observables pour STDHF est présentée par la courbe rose pleine.

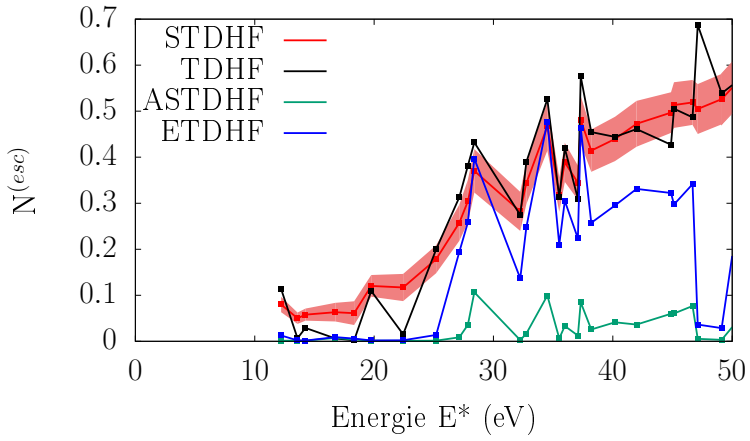



FIGURE 2.9 – Nombre d'électrons émis à 250 fs en fonction de l'énergie d'excitation particule-trou. On suppose que l'émission a suffisamment convergé vers sa valeur asymptotique à 250 fs. Aucune incertitude n'est associée aux valeurs ASTDHF et ETDHF. Pour STDHF, on indique la largeur statistique de la moyenne des émissions des trajectoires.

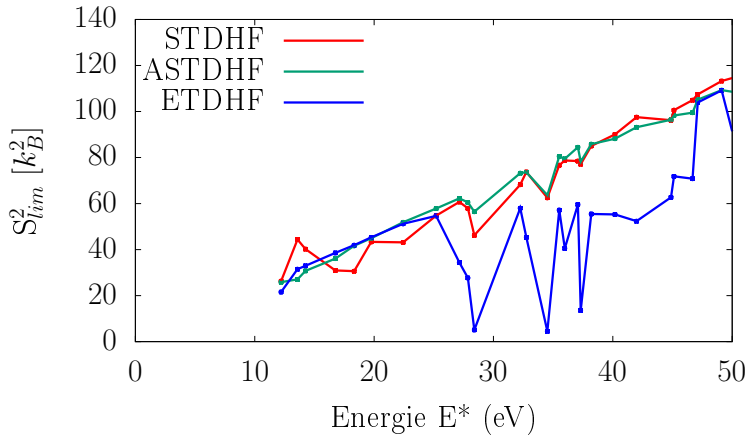



FIGURE 2.10 – Carré de l'entropie à l'équilibre fonction de l'énergie déposée pour la systématique sur les excitations particule-trou.

en moyenne donne une émission comparable à celle de la dynamique champ-moyen pur, ou légèrement inférieure. La tendance générale pour ASTHDF est claire. L'émission est fortement diminuée. ETDHF semble présenter deux régimes de comportement. A haute énergie, il émet significativement mais légèrement moins que TDHF. A faible énergie, il réduit totalement l'émission.

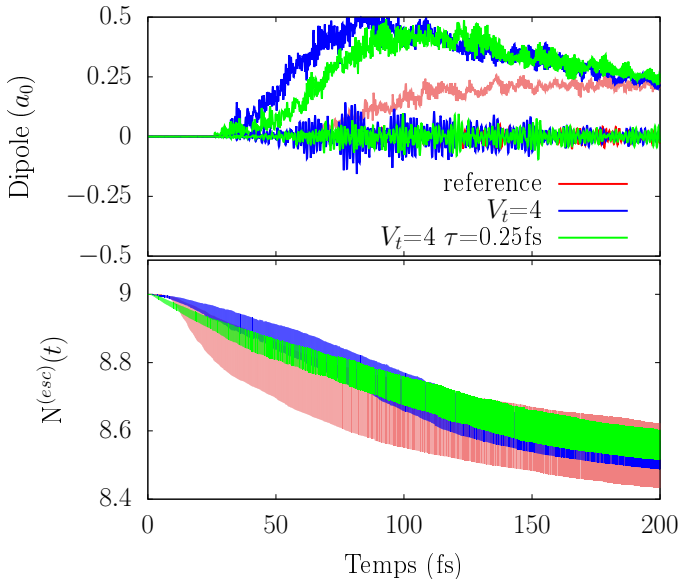



FIGURE 2.11 – Influence de la la section-efficace électron-électron pour le cas exemple présenté en figure 2.8 (référence). Haut : Évolution du dipôle pour STDHF (courbe centrée en 0). Le cas référence correspond à ($V_t = 1.345eV$ et $\tau = 0.5fs$). Les autres cas sont indiqués en légende. La variance statistique du dipôle est indiquée par le tracé de sa valeur maximale (courbe non centrée en 0) Bas : Évolution du nombre de particule émise.

La figure 2.10 nous indique que le carré de l'entropie à l'équilibre est proportionnel à l'énergie E*. Comme dans les cas fermé on vérifie cette loi pour STDHF et ASTDHF. Ces deux méthodes sont remarquablement en concordance. ETDHF suit cette loi a faible énergie. Mais est inefficace à haute énergie.

### 2.6.3 Influence de la section efficace de collision électron-électron

L'influence de la section efficace de collision pour STDHF est montrée sur la figure 2.11. Le cas en figure 2.8 est le cas de référence. Il correspond à une section-efficace $V_t = 1.345eV$. Nous avons considéré deux autres cas. L'un avec une section efficace plus grande $V_t = 4.0eV$ donnant des probabilités de saut 2p2h plus élevées (20-30%). L'autre, en essayant de capturer plus de corrélation en divisant le temps de collisions par deux ( $V_t = 4.0eV$ et $\tau = 0.25fs$). Dans tout les cas, STDHF émet significativement comme TDHF. Pour une section efficace plus grande, on s'attend à ce que l'espace des 2p2h soit d'avantage exploré. Cependant, on peut redouter un échantillonage insuffisant. Pour ce cas là, on note un élargissement de la largeur statistique du dipôle. Ce n'est pas un comportement surprenant puisque nous avons clairement vu que les sauts 2p2h viennent alimenter les instabilités. L'émission est comparable quelque soit la section efficace ce qui ne va pas dans le sens de l'argument précèdent. L'émission de particule n'est pas en premier lieu alimentée par les instabilités mais par le ré-arrangement des niveaux.

## 2.7 Annexe : contribution extérieure pour la conservation d'énergie

Dans cette annexe on précise le schéma de propagation STDHF ou ASTDHF avec l'émission de particules. Par souci de clarté, on fait le choix d'expliquer pas à pas les étapes d'une évolution STDHF ou ASTDHF en décrivant le flowchart en figure 2.12. On notera la base de propagation sans indice. La base de propagation peut être :

— la base naturelle, c'est à dire la base dans laquelle l'opérateur densité s'écrit sous une forme de matrice diagonale.

— la base standard, c'est à dire la base sans aucune rotation de l'espace.

1 Au début de la dynamique, la représentation en base naturelle se confond avec la représentation en base standard. On note la matrice de passage de la base de propagation vers la base naturelle par : P. Elle vaut initialement l'unité : $P = \mathbb{1}$. La matrice d'énergie extérieure est nulle au début de la dynamique : $\epsilon_{ij}^{(out)}(t=0) = 0$.

2 A chaque pas de temps la matrice d'énergie extérieure est accumulée :

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij}^{(out)} &= \epsilon_{ij}^{(out)} + h_{ij} - \tilde{h}_{ij} \\ \tilde{h}_{ij} &= \langle \tilde{\varphi}_i(\vec{r}, t+dt) | \, \hat{h} \, | \tilde{\varphi}_j(\vec{r}, t+dt) \rangle \\ h_{ij} &= \langle \varphi_i(\vec{r}, t+dt) | \, \hat{h} \, | \varphi_j(\vec{r}, t+dt) \rangle \end{aligned} \tag{2.21}$$

On rappelle que $\tilde{\varphi}_i(\vec{r}, t+dt)$ fait référence à l'orbitale i après application du masque et $\varphi_i(\vec{r}, t+dt)$ à l'orbitale i avant l'application du masque. On adopte une représentation matricielle de l'énergie extérieure puisqu'on est amené à passer d'une représentation à une autre. Notamment, on se place dans la base qui diagonalise l'hamiltonien à un corps. Les contributions intégrées les plus pertinentes sont les termes diagonaux $\{h_{ii}\}$. On a montré la faible influence des termes hors-diagonaux en considérant ou non ces termes. Même si on fait plusieurs rotations de l'espace par les multiples diagonalisations, ils sont négligeables. On notera l'instant $t^-$ avant l'étape dissipative et $t^+$ l'instant après l'étape dissipative.

### STDHF

3a En système ouvert, la diagonalisation de la matrice hamiltonien par bloc des états occupés et inoccupés, se fait dans la base totale. On diagonalise $h_{ij}^{(tot)} = (\epsilon^{(out)} + h^{in})_{ij}$ dans chaque sous-espace. Et D définit la matrice de passage dans laquelle $h^{(tot)}$ est diagonale. On fait une rotation l'espace et la matrice $h_{ij}^{(out)}$ en conséquence :

$$\begin{aligned} \varphi_i^{diag}(\vec{r}) &= \sum_k D_{ik} \varphi_k(\vec{r}, t^-) \\ \epsilon_{ij}^{diag(out)} &= D^\dagger \epsilon_{ij}^{(out)}(t^-) D \end{aligned} \tag{2.22}$$

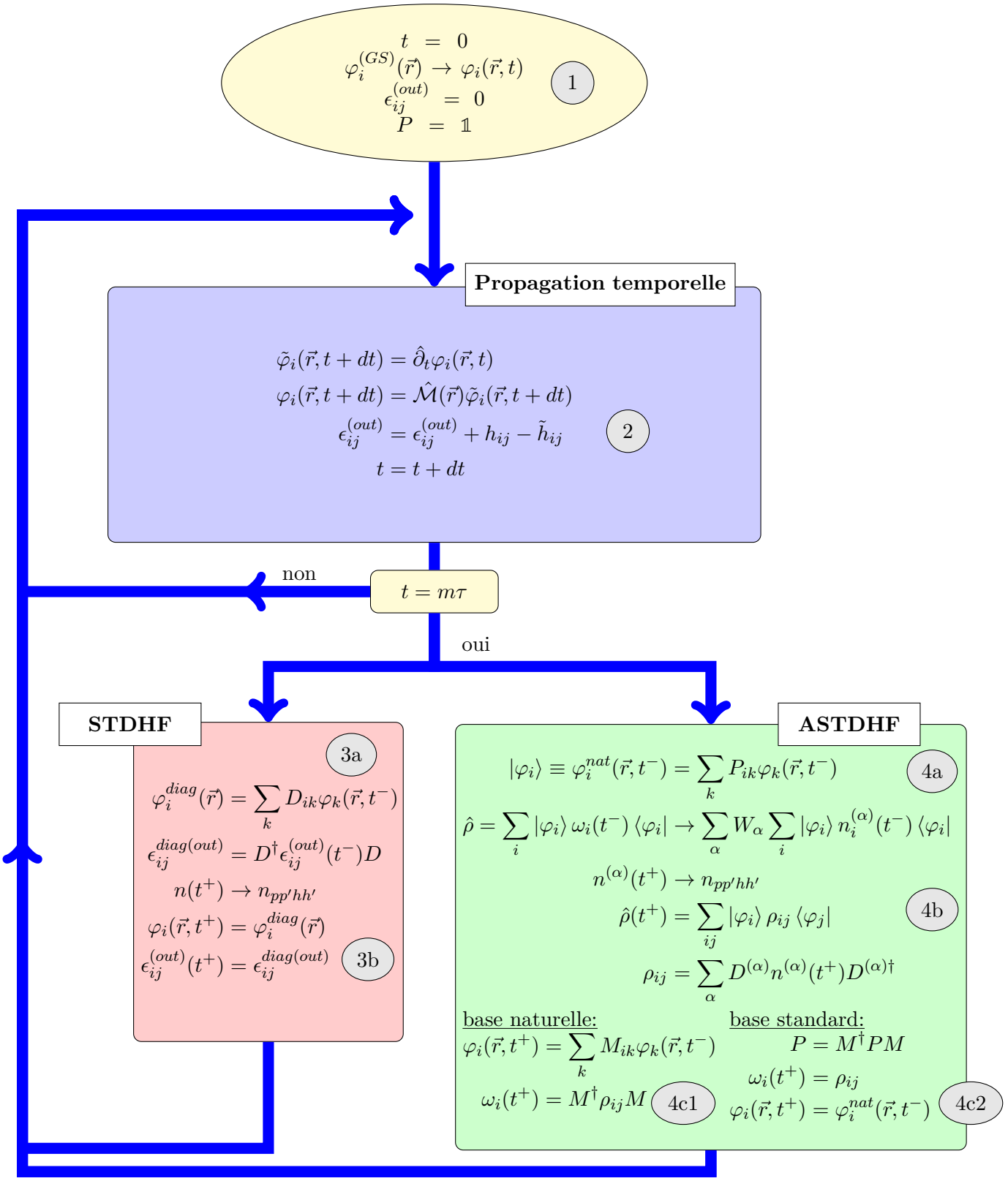



FIGURE 2.12 – Flowchart d'une dynamique STDHF ou ATSHDF en système ouvert. On a distingué les deux choix possibles à la fin de l'étape dissipative ASTDHF. A savoir continuer la propagation temporelle dans la base naturelle ou dans la base standard (voir texte).

L'énergie de chaque état 2p2h est la somme de l'énergie à l'intérieur de la boîte et des contributions extérieures :

$$E^{(tot)} = E^{in} + \sum_i \omega_i \epsilon_{ii}^{diag(out)} \tag{2.23}$$

3b Après le saut 2p2h, ou si aucun 2p2h n'est sélectionné, l'évolution temporelle continue avec les fonctions d'ondes transformées et les nombres d'occupation choisis à l'étape stochastique.

$$\begin{aligned} n(t^+) &\rightarrow n^{(pp'hh')} \\ \varphi_i(\vec{r}, t^+) &= \varphi_i^{diag}(\vec{r}) \\ \epsilon_{ij}^{(out)}(t^+) &= \epsilon_{ij}^{diag(out)} \end{aligned} \tag{2.24}$$

## ASTDHF

4a Au début d'une étape ASTDHF, on fait la correspondance entre l'état de champ-moyen et un état mixte, somme d'états purs. On se place dans une représentation en fonctions d'onde totales dans la base naturelle. Puisque les nombres d'occupation ne changent pas durant la propagation temporelle, on applique l'opérateur de changement de base P :

$$\begin{aligned} \varphi_i^{nat(tot)}(\vec{r}, t^-) &= \sum_k P_{ik} \varphi_k(\vec{r}, t^-) \\ \hat{\rho} &= \sum_i |\varphi_i^{nat(tot)}(\vec{r}, t^-)\rangle \, \omega_i(t^-) \, \langle \varphi_i^{nat(tot)}(\vec{r}, t^-)| \end{aligned} \tag{2.25}$$

L'état mixte s'écrit :

$$\hat{\rho}(t^-) \rightarrow \sum_\alpha W_\alpha \sum_i |\varphi_i^{nat(tot)}(\vec{r}, t^-)\rangle \, n_i^{(\alpha)}(t^-) \, \langle \varphi_i^{nat(tot)}(\vec{r}, t^-)| \tag{2.26}$$

4b Pour chaque état pur, on se place dans la base qui diagonalise $h^{(tot)}$. On note $D^{(\alpha)}$ les matrices de passages vers ces bases. Après l'étape dissipative la matrice densité n'est plus diagonale dans la base des $\varphi_i^{nat(tot)}(\vec{r}, t^-)$

$$\hat{\rho}(t^+) = \sum_i |\varphi_i^{nat(tot)}(\vec{r}, t^-)\rangle \, \rho_{ij}(t^+) \, \langle \varphi_i^{nat(tot)}(\vec{r}, t^-)| \tag{2.27}$$

4c1 Si on choisit de propager dans la base naturelle, on diagonalise $\rho_{ij}(t^+)$. Soit M la

matrice de passage qui diagonalise $\rho_{ij}(t^+)$.

$$\begin{aligned} \omega(t^+) &= M^\dagger \rho_{ij}(t^+) M \\ \varphi_i(\vec{r}, t^+) &= \sum_k M_{ik} \varphi_k^{nat}(\vec{r}, t^-) \\ \epsilon_{ij}^{(out)}(t^+) &= M^\dagger \epsilon_{ij}^{diag(out)} M \end{aligned} \tag{2.28}$$

4c2 Si on choisit de propager dans la base standard de propagation, on se sert de la diagonalisation de $\rho_{ij}(t^+)$ pour exprimer la matrice de passage P vers la base naturelle pour la prochaine étape dissipative :

$$\begin{aligned} P &= M^\dagger P M \\ \varphi_i(\vec{r}, t^+) &= \varphi_i(\vec{r}, t^-) \\ \epsilon_{ij}^{(out)}(t^+) &= \epsilon_{ij}^{(out)}(t^-) \end{aligned} \tag{2.29}$$

**Le choix de la base de propagation :** On a pu montrer que, l'entropie, le nombre de d'électron émis et l'énergie à l'intérieure sont les mêmes pour les deux méthodes de propagation (4c1 ou 4c2). Le choix de la base de propagation n'a donc pas d'importance. Ceci conforte l'idée que à chaque $\varphi_i$ est associé une énergie à l'extérieure $\epsilon_i^{(out)}$.

## 2.8 Annexe : entropie dans l'espace des fonctions d'onde totales

L'expression de la densité corrélée dans la base des fonctions d'onde totale est donnée dans ASTDHF par l'état mixte. Le calcul de l'entropie est donc trivial. Pour STDHF, chaque trajectoire stochastique correspond à une matrice densité exprimée dans son propre ensemble de fonctions d'onde à un corps. La densité corrélée s'écrit :

$$\rho_{corr} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\alpha=1}^{\mathcal{N}} \rho^{(\alpha)} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\alpha=1}^{\mathcal{N}} \sum_{i=1}^{\Omega} |\varphi_i^{(\alpha)tot}\rangle \, n_i^\alpha \, \langle \varphi_i^{(\alpha)tot}| \tag{2.30}$$

Sans perte de généralité, à chaque fonction d'onde est associé sa partie connue dans la boîte et sa partie inconnue, à l'extérieur de la boîte. Pour chaque trajectoire on prend en compte l'hypothèse que l'orthonormalité est vérifiée dans l'espace total :

$$\langle \varphi_i^{(\alpha)tot}(t) \mid \varphi_j^{(\alpha)tot}(t) \rangle = \delta_{ij} \tag{2.31}$$

Pour exprimer la matrice densité corrélée, on cherche à définir une base commune à chaque état de champ moyen de l'ensemble stochastique. On utilise un schéma itératif. Pour comprendre ce schéma itératif, supposons que l'on ait la représentation en orbitales naturelles pour M éléments de l'ensemble. On note $\phi_i^{(M)}$ les $m(\geqslant N)$ fonctions propres orthogonales de la matrice

densité et $\omega_i^{(M)}$ les valeurs propres associées. Au premier pas du schéma itératif, ce sont les fonctions de l'état pur champ-moyen du premier élément de l'ensemble et ses nombres d'occupation, égaux à 0 ou 1. On va chercher la représentation en base naturelle avec l'état ($\alpha$ = M+1) de l'ensemble. La matrice densité corrélée s'écrit à l'étape (M+1) :

$$\begin{aligned}\rho_{corr}^{(M+1)} =& \frac{M}{M+1}\rho_{corr}^{(M)} & + \frac{1}{M+1}\rho^{(\alpha)} \\ =& \frac{M}{M+1}\sum_{i}^{m} |\phi_i^{(M)}\rangle\, \omega_i^{(M)}\, \langle\phi_i^{(M)}| & + \frac{1}{M+1}\sum_{i=1}^{N} |\varphi_i^{(\alpha)tot}\rangle\, n_i^{\alpha}\, \langle\varphi_i^{(\alpha)tot}|\end{aligned} \tag{2.32}$$

Pour cela, on résout un problème aux valeurs propres pour la matrice de recouvrement S de la totalité des fonctions d'onde à disposition. En considérant la base concaténée $\{\phi_i^{(M)}, \varphi_i^{(\alpha)tot}\}$ : Le recouvrement des fonctions de la base concaténée appelle à émettre deux hypothèses :

— Les orbitales naturelles sont considérées comme orthogonales à chaque étape du schéma itératif.

$$\langle\phi_i^{(M)tot} \mid \phi_j^{(M)tot}\rangle = \delta_{ij} \tag{2.33}$$

— On suppose aucune cohérence dans la phase de la partie extérieure de chaque trajectoire stochastique. Le recouvrement se réduit à

$$\langle\phi_i^{(M)tot} \mid \varphi_j^{(\alpha)tot}\rangle = \langle\phi_i^{(M)in} \mid \varphi_j^{(\alpha)in}\rangle \tag{2.34}$$

Les vecteurs et valeurs propre de S permettent d'exprimer $\rho_{corr}^{(M+1)}$ dans une base de fonctions d'onde orthonormées. On résout un second problème aux valeurs propres pour exprimer cet opérateur dans sa base de valeurs propres.

L'entropie se calcule grâce aux valeurs propre de $\rho_{corr}^{(M\to\mathcal{N})}$ suivant l'équation (2.14).

Précisions :

— La matrice densité corrélée peut s'exprimer sur une grande base d'état propres. A chaque étape du schéma itératif, on choisit de ne considérer que les états propres dont le poids (valeur propre) est supérieur à un certain seuil ($10^{-3}$). Typiquement, m atteint 200 à 250.

— Pour un système fermé, c'est à dire avec des conditions aux bords absorbantes, cette méthode se confond avec le calcul de l'entropie à l'intérieur de la boîte puisque aucune matière ne sort. On a en effet vérifié qu'on retrouve la même entropie calculée avec les nombres d'occupation de la base naturelle de la matrice densité en représentation $\hat{x}$ : $\rho(x, x')$

La différence entre l'entropie calculée à l'intérieur de la boite et l'entropie calculée sur la base de fonction d'onde totale est présentée sur la figure 2.13. L'entropie calculée à l'intérieur de la boite est croissante jusqu'à 25 fs environ, puis décroît. C'est une manifestation de l'émission des électrons vers l'extérieur. On voit que le calcul de l'entropie dans la base de fonction d'onde totale permet de retrouver l'allure de l'entropie attendue. L'entropie croît et atteint une valeur d'équilibre. Les petites oscillations et irrégularités sont dues à la précision de l'algorithme de diagonalisation.

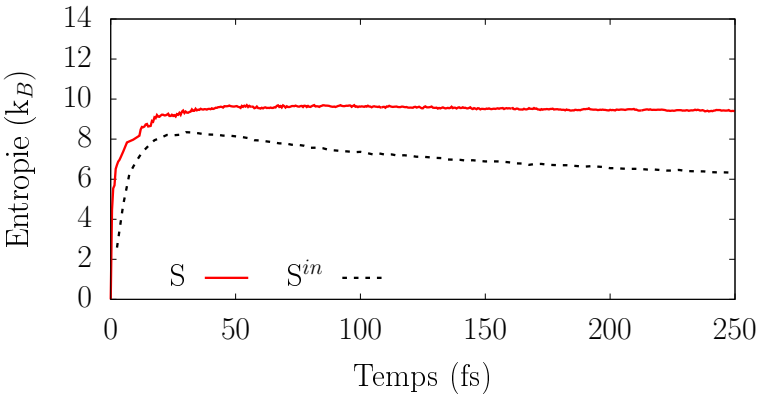



FIGURE 2.13 – Différence entre l'entropie calculée avec la matière à l'intérieur de la boite et l'entropie calculée via les nombres d'occupation de la base naturelle totale.

## 2.9 Conclusion

Dans ce chapitre on traite de l'application des méthodes de dissipation pour des systèmes ouverts. L'"ouverture" du système à l'environnement est ici décrit par la perte d'une partie de la charge électronique vers l'espace libre. La première difficulté, dans le cadre d'une simulation dans l'espace réel, est de définir la région de l'espace aux bords de la boite de simulation où la densité est suffisamment faible. Dans cette région, la partie de la fonction d'onde est éloignée du potentiel ionique et elle intervient de façon négligeable dans la dynamique champ-moyen du système. On applique une fonction masque qui absorbe progressivement la charge. On fait l'hypothèse que la charge émise ne peut pas re-entrer. La deuxième difficulté est d'exprimer la conservation de la norme et de l'énergie dans le cadre des dynamiques collisionnelles STDHF, ASTDHF, ETDHF. La solution apportée propose de considérer les fonctions d'ondes dans l'espace total. On suppose alors que la partie extérieure, qui n'est pas connue, est suffisamment peu couplée au système intérieur pour permettre d'exprimer simplement la conservation de la charge et de l'énergie au cours du temps.

Nous avons considéré des systèmes modèles 1D. Le premier système imite un agrégat métallique. On apporte une excitation instantanée, un "boost" sur les orbitales qui s'apparente à une impulsion laser ultra-courte. Le second système est un modèle de molécule organique que l'on met hors-équilibre par une transition 1p1h. Pour les deux systèmes, on observe une nette dissipation, comparable pour STDHF et ASTDHF (amortissement du dipôle et augmentation de l'entropie vers une valeur d'équilibre). En système ouvert, on peut voir aussi que ASTDHF présente des lacunes à décrire les effets de dissipation à haute énergie d'excitation comme il a été observé pour des systèmes fermés. Concernant l'ionisation, on note une forte diminution de la charge émise pour ASTDHF après une excitation 1p1h, preuve que la dissipation du système préserve de l'émission. Cependant pour STDHF l'émission est comparable à une dynamique en champ moyen.

L'extension des méthodes stochastiques en système ouvert a donc montré que STDHF et ASTDHF se comportent différemment. Les fluctuations du champ-moyen restent importantes pour les trajectoires stochastiques. Étudier des systèmes 3D réalistes permettrait de confirmer ces comportements et comprendre en détails les différentes méthodes de dissipation.

Chapitre 3

# Instabilités de champ moyen

**Sommaire**


**3.1 Introduction . . . . . 51**
**3.2 Système modèle dans l'approximation locale de la TDDFT . . . . . 53**
**3.3 Évolution exponentielle et influence des sauts 2p2h . . . . . 53**
3.3.1 Évolution exponentielle . . . . . 53
3.3.2 Influence du terme de collisions . . . . . 54
**3.4 Influence de la résolution spatiale . . . . . 55**
**3.5 Correction on-the-fly . . . . . 56**
**3.6 Terme d'échange . . . . . 56**
**3.7 Conclusion . . . . . 58**


## 3.1 Introduction

Les résultats du chapitre précédent montrent que la dynamique champ-moyen peut être le siège d'une instabilité du dipôle. Pour le système modèle que nous considérons, cette pathologie est intrigante compte tenu de la symétrie du problème et mène à une évolution temporelle inattendue bien que l'énergie se conserve parfaitement. On pourrait regarder plus précisément la discrétisation d'un système Hamiltonien de Kohn-Sham et étudier les différentes méthodes numériques pour propager un tel système. Cependant, il a été observé que beaucoup de propagateurs discrets mènent à une conservation de l'énergie, mais à une violation d'autres constantes du mouvement[51]. Dans notre cas, nous avons testé un propagateur exponentiel et le propagateur en TV-splitting. Le choix du propagateur n'est pas la cause de l'apparition des instabilités et considérer un pas de temps plus petit ne change rien aux résultats. De plus ces instabilités ont été observées dans des systèmes 2D et 3D.

Si on regarde plus précisément les instabilités, on voit qu'elles sont dues à la brisure spontanée de symétrie des orbitales. Prenons par exemple le cas instable de la figure 2.10. Sur la figure 3.1 on trace l'évolution de la symétrie moyenne $\mathcal{S}_{(tot)}$ que l'on définit comme :

$$\mathcal{S}_{(tot)} = \frac{1}{\Omega}\sum_{i}^{\Omega} \frac{\mid \int_{o}^{L/2} \varphi_i^{\dagger}(x)\varphi_i(-x)dx \mid}{\langle\varphi_i|\varphi_i\rangle} \tag{3.1}$$

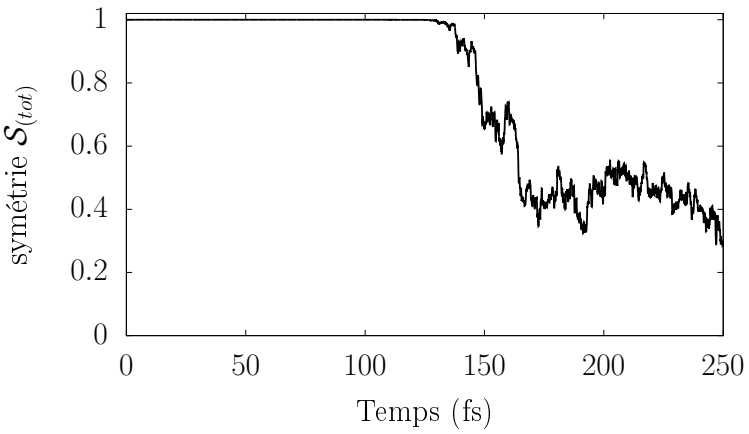



FIGURE 3.1 – Brisure de symétrie électronique. On trace l'évolution de la symétrie moyenne des orbitales le cas TDLDA de la figure 2.8.

On peut voir que l'apparition du dipôle est corrélée avec la perte de symétrie moyenne des orbitales (à 125 fs). Cette perte de symétrie se retrouve pour toutes les orbitales. Avant cela, le système conserve parfaitement sa symétrie ($\mathcal{S}_{(tot)} = 1$). On ne montre pas que la symétrie est brisée pour toutes les orbitales.

Un tel phénomène rappelle l'effet Jahn-Teller [52, 53]. Cet effet fait référence à la distorsion géométrique spontanée d'une molécule non linéaire dont l'état d'équilibre est dégénéré en énergie. Un état d'équilibre dégénéré en énergie est naturellement instable. La diminution de la symétrie de la molécule permet une levée de cette dégénérescence et mène le système vers un état équilibre stable. Dans certains agrégats métalliques, l'effet Jahn-Teller a été observé au cours de la dynamique (effet Jahn-Teller dynamique) [48]. C'est-à-dire que les instabilités se manifestent au cours de la dynamique. La prise en compte des corrélations électroniques peut dans certains cas empêcher cet effet de distorsion.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le rôle des corrélations ajoutées de manière cohérente ou incohérente pour voir si elles peuvent réduire les instabilités même si on n'est pas dans le cas d'un effet Jahn-Teller. En effet, on considère que les ions sont immobiles (potentiel fixe), la molécule ("modèle") ne se déforme pas. On commence par préciser le comportement des instabilités pour les méthodes stochastiques puis on cherche à influer sur l'amplitude de l'instabilité en jouant sur les paramètres numériques. Enfin on met en place une dynamique multi-configurationnelle pour mettre en évidence l'effet d'une dissipation cohérente sur les instabilités.

## 3.2 Système modèle dans l'approximation locale de la TDDFT

Nous allons discuter du comportement des instabilités dans un système modèle 1D du chapitre précédent. On considère l'hamiltonien de l'équation (2.18) et le jeu de paramètres $\{V_0 = 68eV; x_o = 15a_0; a = 2a_0\}$. On va seulement porter attention à l'instabilité de la dynamique donc on s'affranchit des effets de l'ionisation. Pour cela, on considère des conditions aux bords réfléchissantes complétées par un potentiel confinant (figure 3.2) pour éviter d'éventuelles discontinuités aux bords de la boite.

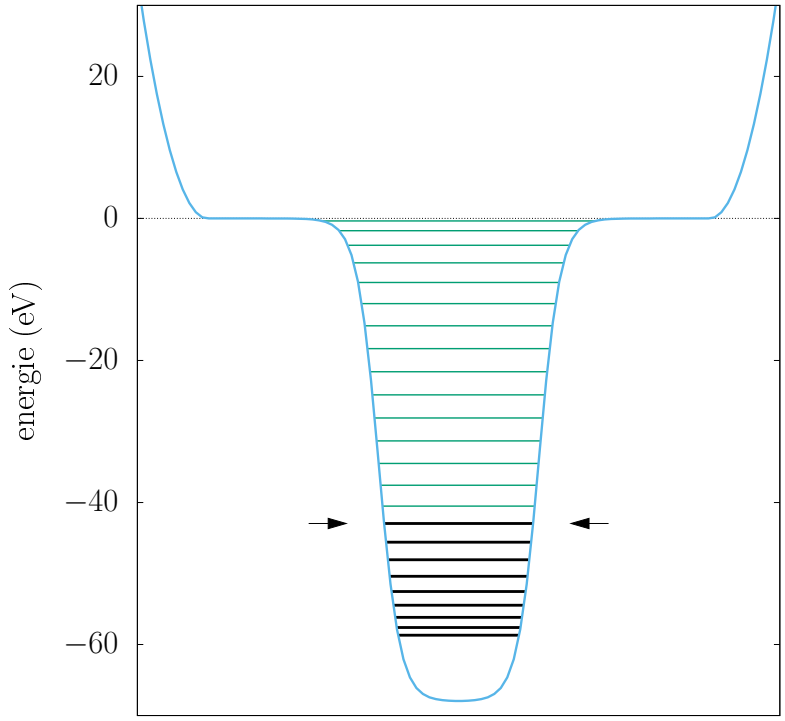



FIGURE 3.2 – Forme du potentiel confinant. Les niveaux d'énergie restent inchangés. Les orbitales sont indiquées en traits pleins. Les traits noirs pleins sont les orbitales occupées et les traits verts les orbitales inoccupées. L'IP est à 43 eV.

## 3.3 Évolution exponentielle et influence des sauts 2p2h

### 3.3.1 Évolution exponentielle

Sur la figure 3.3 on trace en échelle log l'évolution du dipôle pour trois évolutions TDLDA correspondant chacune à une excitation particule-trou différente. À savoir (p=7 → h=16) E* = 27.3 eV, (p=1 → h=14) E* = 32 eV et (p=3 → h=18) E* = 42.2 eV. Ces trois cas sont représentatifs de toutes les excitations possibles. On voit que l'instabilité est un processus progressif et exponentiel. Le temps caractéristique de l'augmentation du dipôle est arbitraire et diffère suivant l'excitation. On ne note aucune tendance générale de ce temps caractéristique en fonction de l'état "particule" ou l'état "trou" considéré ou même en fonction de l'énergie d'excitation. L'analyse, ici, reste donc uniquement qualitative.

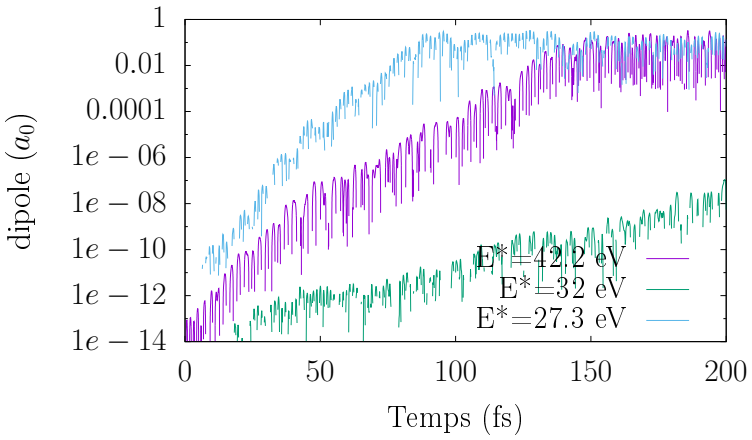



FIGURE 3.3 – Évolution du dipôle en échelle log pour trois énergies E* différentes.

L'état devient instable parce qu'il subit une perturbation et la brisure de symétrie s'amplifie avec le temps. Ici, la perturbation ne peut être que numérique puisque le potentiel extérieur au système électronique conserve ses propriétés de symétrie. Attention, on ne dit pas que cette instabilité n'est pas physique. Dans ce sens le propagateur est un paramètre important. Dans un contexte réaliste, la perturbation est apportée par l'environnement (couplage avec le continuum, fluctuations quantiques) alors qu'ici, dans un contexte numérique idéaliste, elle réside dans les défauts géométriques infimes dus à la précision numérique.

Sur ce point, il est intéressant de constater que les instabilités (ie. évolution du dipôle) ne sont pas reproductibles d'une machine à l'autre. En effet, chaque ordinateur a son propre epsilon numérique, l'erreur d'approximation relative causée par l'arrondi des calculs, qui se propage lors de l'évolution. Si on impose une symétrie parfaite du système au bit numérique près, on note encore l'apparition d'instabilité. On suppose alors que la perturbation vient de la précision numérique des bibliothèques d'algèbre linéaire (LAPACK, FFT, ...).

### 3.3.2 Influence du terme de collisions

Les dynamiques STDHF et ASTDHF sont aussi des dynamiques de champ-moyen pour lesquelles on observe des instabilités (voir figure 2.8). Pour STDHF, on a vu que les sauts stochastiques sont moteurs d'instabilité et tendent à les alimenter. On comprend que les sauts 2p2h agitent le système et accélèrent l'instabilité. Chaque trajectoire stochastique développe sa propre phase, ce qui en moyenne tend à un dipôle nul. C'est ce qui est aussi observé pour la méthode stochastique moyennée (ASTDHF). Pour mettre en évidence l'effet du terme stochastique sur les instabilités on trace sur la figure 3.4 le dipôle moyen pour deux amplitudes de l'interaction résiduelle $V_t = 18.3$ eV et $V_t = 54.4$ eV. Le cas avec l'amplitude plus grande donne lieu à une dynamique avec beaucoup plus de sauts 2p2h. On voit que les instabilités s'installent plus rapidement si on accentue la force stochastique. L'amplitude de l'oscillation tend à diminuer avec le temps à partir de 70/80 fs. Chaque trajectoire est davantage déphasée l'une par rapport aux autres puisque le système fait beaucoup plus de sauts.

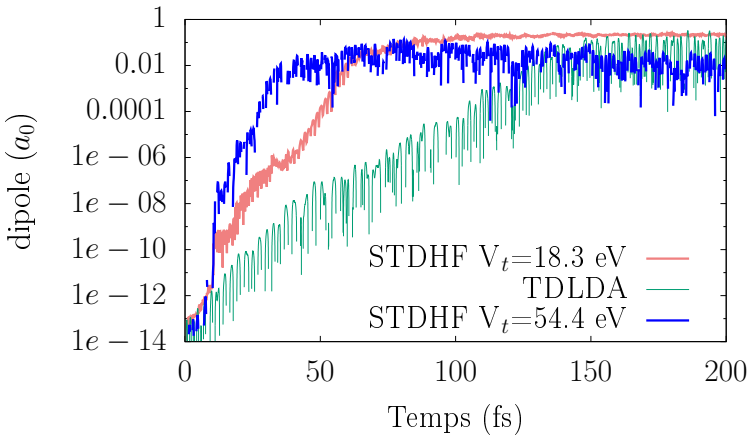



FIGURE 3.4 – Comportement des instabilités en fonction de l'amplitude de collision. On trace l'évolution du dipôle moyen pour le cas à E*= 42.2 eV pour STDHF avec deux valeurs de $V_t$. On a mis l'évolution TDLDA pour comparaison.

On va maintenant jouer sur certains paramètres numériques et tenter de corriger les instabilités.

## 3.4 Influence de la résolution spatiale

Pour minimiser les défauts géométriques qui sont engendrés au cours du temps, on propose de faire varier le nombre de points de la grille. On fait l'hypothèse qu'une meilleure résolution spatiale fait apparaître plus lentement les instabilités. On choisit 256, 512, 1024 ou 2048 points donnant lieu à un pas de réseau respectivement de 0.313, 0.156, 0.078 ou 0.039 $a_0$. Le pas de temps dt est réduit en conséquence. Les résultats pour le cas (p=3 → h=18) avec E* = 42.2 eV sont présentés sur la figure 3.5. Ce cas illustre ce que l'on obtient en général.

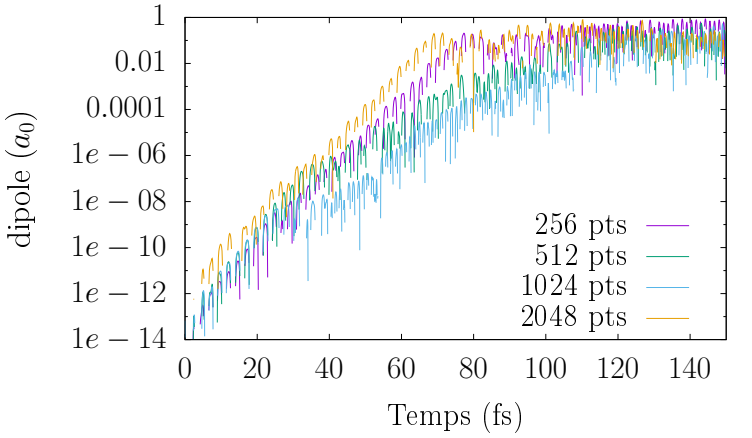



FIGURE 3.5 – Évolution du dipôle avec 256, 512, 1024, 2048 points pour le cas TDLDA de la figure 3.4. On voit que le cas avec 256 points ne correspond pas précisément à celui de la figure 3.4. Le cas présent a été lancé sur une machine différente et n'a donc pas de même epsilon numérique.

On observe des instabilités pour tous les pas de réseau testés. Le pas de réseau n'a aucune influence sur l'installation des instabilités. Le cas le mieux résolu spatialement (2048 points) fait apparaître un dipôle avant même un cas moins bien résolu (1024 points), 60 fs contre 100 fs. Ces résultats sont une preuve que le système est fortement non-linéaire et instable.

On doit préciser aussi que l'énergie se conserve parfaitement (à $10^{-6}$ eV) bien que on ne la montre pas.

## 3.5 Correction on-the-fly

On propose maintenant de corriger le dipôle lors de chaque étape dissipative. Si un saut 2p2h a lieu, le dipôle est corrigé par l'ajout d'une impulsion, c'est-à-dire une phase dans l'espace réciproque. Soit $\tilde{\varphi}_j(\vec{k})$ la transformée de Fourier de $\varphi_j(\vec{x})$ en $\vec{x}$.

$$\tilde{\varphi}_j(\vec{k_x}, \tau^+) \rightarrow \tilde{\varphi}_j(\vec{k_x}, \tau^+) e^{i\vec{k}\langle\vec{d}\rangle} \tag{3.2}$$

$$\langle\vec{d}\rangle = \frac{\int \vec{x}\rho(\vec{x})d\vec{x}}{N} \tag{3.3}$$

avec $\langle\vec{d}\rangle$ le dipôle moyen. La figure 3.6 montre ce que l'on obtient avec et sans la correction

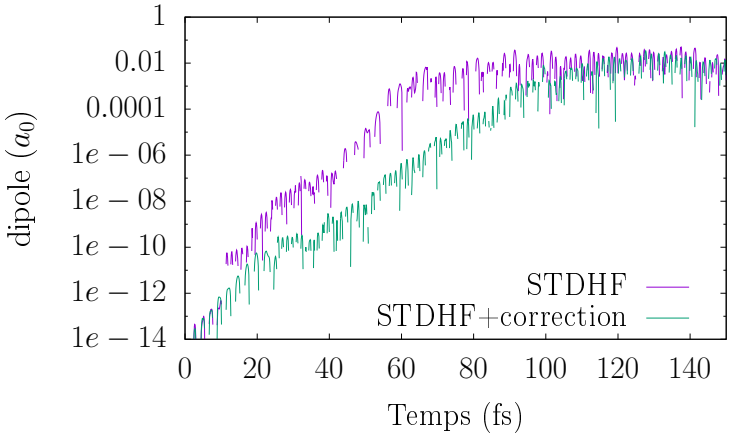



FIGURE 3.6 – Évolution du dipôle moyen de STDHF avec et sans correction pour le cas à E*= 32.2 eV.

"on-the-fly" du dipôle pour le cas avec E*= 32.2 eV. Ici aussi, ce cas est représentatif de ce que l'on obtient en corrigeant le dipôle pour les différentes excitations 1p1h. De manière générale la correction au cours de la dynamique ne fait que retarder l'apparition des instabilités.

Une autre possibilité serait de chercher à corriger le dipôle avec un calcul post-dynamique.

## 3.6 Terme d'échange

Le système est fortement non-linéaire. Chaque électron est soumis à son proche champ Coulombien. On considère maintenant la fonctionnelle Hartree-Fock qui prend en compte un terme d'échange. On rappelle le Hamiltonien de Hartree-Fock pour N électrons sans spin dans

un potentiel externe :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ext}(x) + \int \rho(y)v(x,y)dy\right]\varphi_i(x) - \int \rho(x,y)v(x,y)\varphi_i(y)dy = \epsilon_i\varphi_i(x) \quad (3.4)$$

L'expression de $V_{ext}(x)$ est la même que précédemment, seulement constitué du terme en Woods-Saxon. On utilise les paramètres : $\{V_0 = 95eV; x_o = 15a_0; a = 2a_0\}$ pour avoir suffisamment d'états liés. L'interaction électron-électron est du type soft Coulomb :

$$v(x,y) = \frac{2}{\sqrt{(x-y)^2 + c}} \quad (3.5)$$

où le paramètre d'adoucissement c= 5.0 $a_0^2$. On considère 4 électrons dans un espace total de 20 orbitales. De même que précédemment, le système est discrétisé en 256 points équidistants dans une boîte de simulation de 80 $a_0$. Le spectre en énergie est tracé sur la figure 3.7.

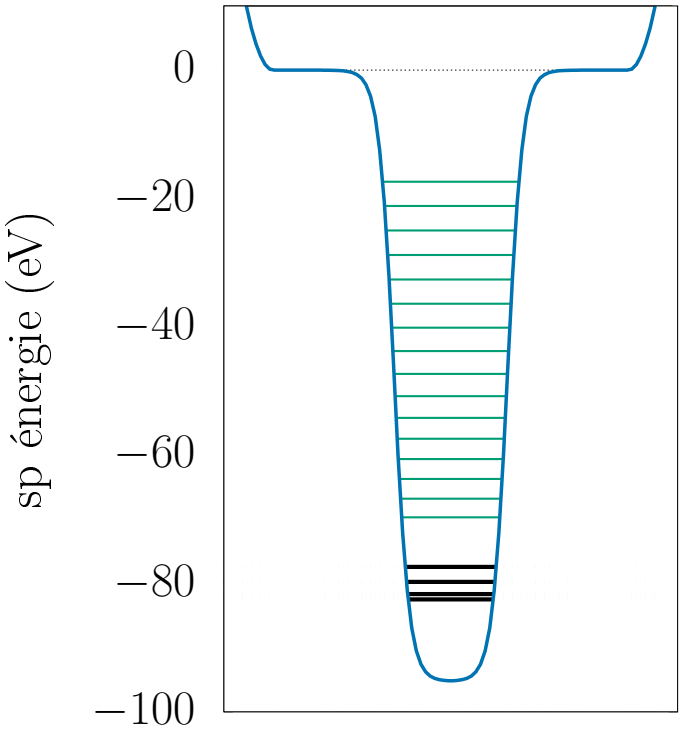



FIGURE 3.7 – Forme du potentiel extérieur et confinant du système Hartree-Fock. Les niveaux sont indiqués par des traits pleins. Les traits noirs pleins sont les niveaux occupés et les traits verts les niveaux inoccupés. L'IP est à 77.5 eV.

On propage le système dans le temps avec le propagateur Runge-Kutta explicite d'ordre 4. Le terme cinétique est calculé dans l'espace de Fourier. On calcule trois cas correspondant chacun à une excitation particule-trou.

| | orbitale p | orbitale h | E*(eV) |
|---|---|---|---|
| cas 1 | 1 | 8 | 17.4 |
| cas 2 | 3 | 6 | 11.2 |
| cas 3 | 2 | 7 | 13.5 |

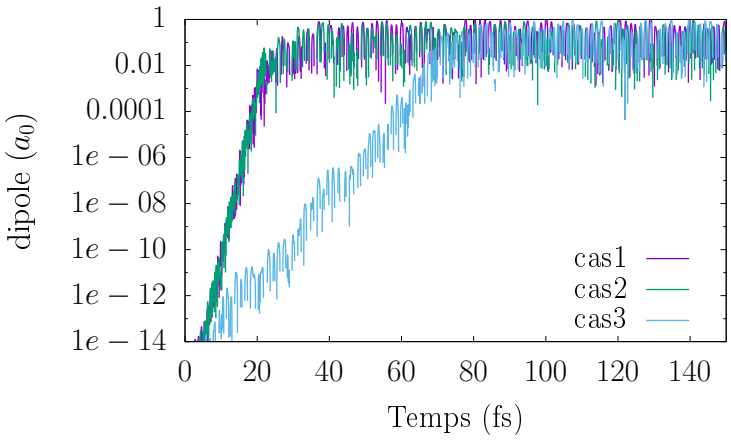



FIGURE 3.8 – Évolution du dipôle pour trois cas en considérant la fonctionnelle Hartree-Fock pour trois excitations 1ph

Les tracés des évolutions des dipôles sont superposés sur la figure 3.8. On voit que tous sont instables. Les instabilités des cas 1 et 2 s'installent à la même vitesse. C'est un cas accidentel. La prise en compte d'un terme d'échange ne change pas la non-linéarité des systèmes étudiés et mène toujours à des instabilités.

## 3.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié un aspect important des évolutions de champ-moyen. Les instabilités qui apparaissent au cours de la dynamique sont la conséquence de la non-linéarité du système qui évolue depuis un état dégénéré. Le système tend à diminuer ses propriétés de symétrie pour atteindre un état d'équilibre stable.

Ainsi on a mis en évidence que ces instabilités sont physiques. L'apparition des instabilités ne dépend pas de la précision de la représentation numérique (pas de réseau, pas de temps, propagateur discret...) ni de la prise en compte d'un terme d'échange.

Les instabilités restent de faible amplitude et se mettent en place lentement devant l'établissement des corrélations.

.

Chapitre 4

# Méthode cohérente

## Sommaire


**4.1 Introduction . . . . . 60**
**4.2 Dérivation de MCTDHF . . . . . 60**
4.2.1 Solution multi-déterminantale . . . . . 60
4.2.2 Notations . . . . . 61
4.2.3 Équations d'évolution . . . . . 61
4.2.4 Cas limites . . . . . 62
**4.3 Implémentation et représentation numérique MCTDHF . . . . . 63**
4.3.1 Inverse de la matrice densité à un corps . . . . . 63
4.3.2 Réduction du coût numérique . . . . . 63
4.3.3 Propagation temporelle . . . . . 64
4.3.4 État fondamental corrélé . . . . . 67
**4.4 Résultats . . . . . 67**
4.4.1 Observables . . . . . 67
4.4.2 Excitation par "boost" . . . . . 68
4.4.3 Excitation "particule-trou" . . . . . 68
**4.5 Conclusion . . . . . 73**
**4.6 Annexe : détails, optimisation et réduction du coût de calcul pour MCTDHF . . . . . 74**
4.6.1 Indexation d'un déterminants de Slater sur un nombre entier . . . . . 74
4.6.2 Tri des déterminants de Slater . . . . . 77
4.6.3 Construction des matrices densité réduite à un et deux corps . . . . . 79
**4.7 Annexe : figures complémentaires . . . . . 81**
4.7.1 Conservation de l'énergie pour la dynamique MCTDHF après un boost . 81
4.7.2 Conservation de l'énergie lors du basculement vers l'état incohérent ASTDHF 82

## 4.1 Introduction

Le but de ce chapitre est de comparer une méthode totalement cohérente (au niveau à deux corps) avec les méthodes incohérentes stochastiques. Sur ce point, STDHF a déjà été confronté à la solution exacte (équation de Schrödinger) d'un système 1D modèle à deux bandes excité par un boost [54]. Les résultats ont montré que STDHF décrit les corrélations avec une bonne fidélité pour ce type de système, c'est à dire pour lequel on peut accepter une décohérence électronique. Mais, pour beaucoup de système où la solution n'est pas connue, est il faut se tourner vers une méthode corrélée approximative. La méthode MCTDHF est une candidate idéale pour cela puisqu'elle contraint l'espace de Hilbert aux configurations d'un ensemble d'orbitales évoluant dans le temps. De plus, l'accroissement moderne de la puissance des ordinateurs, notamment des processeurs graphiques (GPU), est une motivation supplémentaire car il rend ce type de calcul envisageable. Nous revenons, dans un premier temps, aux aspect formel de MCTDHF. Ensuite, on précise la représentation numérique des équations d'évolution et la pertinence physique de notre implémentation. Malgré le manque de précision de MCTDHF à temps long (plus de 5 fs), les premières investigations permettent une comparaison avec les méthodes STDHF et ASTDHF à temps court.

## 4.2 Dérivation de MCTDHF

### 4.2.1 Solution multi-déterminantale

L'état du système s'écrit comme une somme cohérente de déterminants de Slater qui dépendent du temps :

$$|\Psi_{\mathrm{MCTDHF}}(t)\rangle \equiv |\Psi\rangle = \sum_{\alpha} C^{(\alpha)}(t)\,|\Phi^{(\alpha)}(t)\rangle \tag{4.1}$$

Avec $C^{(\alpha)}(t)$ l'amplitude de probabilité du déterminant/configuration $|\Phi^{(\alpha)}(t)\rangle$, appelée "coefficient". Les déterminants de Slater $\{|\Phi^{(\alpha)}(t)\rangle\}$ s'expriment dans une même base de fonction d'onde à un corps, orthogonales à tout temps :

$$|\Phi^{(\alpha)}(t)\rangle = |\varphi_{\mu_1^\alpha}(t)\varphi_{\mu_2^\alpha}(t)\varphi_{\mu_3^\alpha}(t)...\varphi_{\mu_N^\alpha}(t)\rangle \tag{4.2}$$

avec $\mu_j^\alpha$ l'indice de l'orbitale du j-ième électron de la configuration $\alpha$. De même que dans les chapitres précédents, on considère des particules sans spin dans ce qui va suivre. On notera $\Omega$ le nombre d'orbitales et N le nombre d'électrons. L'état du système s'exprime donc à tout temps comme une somme cohérente, et pondérée par les coefficients $C^{(\alpha)}(t)$, de ($N$ parmi $\Omega$) déterminants.

### 4.2.2 Notations

Il convient de rappeler le formalisme de seconde quantification pour la suite. Les équations MCTDHF font intervenir le Hamiltonien à deux corps :

$$\hat{H} = \sum_{p,q} h_{pq} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q + \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_q v_{pqrs} \tag{4.3}$$

avec les éléments de matrice des parties à un corps et à deux corps du Hamiltonien :

$$h_{pq} = \int \varphi_p^\dagger(x,t) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(x,t) \right] \varphi_q(x,t) dx \tag{4.4}$$

$$v_{pqrs} = \int \varphi_p^\dagger(x,t) \varphi_q(x,t) v(x,x') \varphi_r^\dagger(x',t) \varphi_s(x',t) dx dx' \tag{4.5}$$

et $\hat{a}_p^\dagger$ et $\hat{a}_q^\dagger$ les opérateurs création et destruction. L'interaction électron-électron $v(x,x')$ sera pris comme au chapitre précédent, en soft Coulomb (voir équation 3.5). Les matrices densités réduites à un et deux corps sont impliquées, et les éléments de matrices sont :

$$\rho_{pq} = \langle \Psi | \, \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q \, | \Psi \rangle \tag{4.6}$$

$$\rho^{(2)}_{pqrs} = \langle \Psi | \, \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_q \, | \Psi \rangle \tag{4.7}$$

Toute observable s'exprime en fonction de ces éléments de matrices. En autre, l'énergie du système s'écrit comme :

$$E = \langle \Psi | \, \hat{H} \, | \Psi \rangle \tag{4.8}$$

$$= \sum_{p,q} h_{pq} \rho_{pq} \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s} \rho^{(2)}_{pqrs} v_{pqrs} \tag{4.9}$$

### 4.2.3 Équations d'évolution

Les équations du mouvement de MCTDHF s'obtiennent en minimisant la fonctionnelle d'action suivant les paramètres variationnels, à savoir les fonctions d'onde mono-électroniques et les amplitudes de probabilité de chaque déterminant :

$$\begin{aligned} S &= S\Big[\{C_\alpha(t)\}, \{|\varphi_i(t)\rangle\}\Big] \\ &= \int dt \left( \langle \Psi | \, \hat{H}(t) - i \frac{\partial}{\partial t} \, | \Psi \rangle - \sum_{i,j} \mu_{ij} (\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij}) \right) \end{aligned} \tag{4.10}$$

Le premier terme de cette fonctionnelle est le Lagrangien du système qui s'exprime facilement a partir des matrices réduites à un et deux corps :

$$\langle \Psi | \, \hat{H}(t) - i \frac{\partial}{\partial t} \, | \Psi \rangle = \sum_{p,q} \rho_{pq} \left[ h_{pq} - \left( \frac{\partial}{\partial t} \right)_{pq} \right] + \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s} \rho^{(2)}_{pq,rs} v_{pqrs} \tag{4.11}$$

Le second terme de 4.10 est un paramètre de Lagrange qui impose l'orthogonalité des fonctions d'onde. Le terme de dérivée temporelle $\frac{\partial}{\partial t}$ peut s'exprimer sous la forme d'un opérateur Hermitique instantanée $\hat{Q}(t)$ dans une représentation adéquate. Il peut être montré que l'espace variationnel est invariant par transformation unitaire sur les orbitales [23]. Le principe variatonnel donne le même résultat quelque soit l'opérateur $\hat{Q}(t)$. Donc par simplicité, on considérera dans la suite que $Q(t) = 0$. On ne rentre pas dans les details du calcul du minimum d'action $\frac{\partial S}{\partial C_\alpha} = 0\,;\ \frac{\partial S}{\partial \langle \Phi_\alpha |} = 0$, que l'on pourra retrouver dans [22, 23].

Les équations d'évolution utilisées pour MCTDHF sont en définitive :

$$\begin{cases} i\dfrac{\partial}{\partial t} C^{(\alpha)}(t) = \displaystyle\sum_{\beta} \langle \Phi^{(\alpha)}(t) | \, \hat{H}(t) \, | \Phi^{(\beta)}(t) \rangle \, C^{(\beta)}(t) & (4.12) \\ i\dfrac{\partial}{\partial t} |\varphi_i(t)\rangle = \hat{\mathbf{P}} \left( \hat{h}(t) \, |\varphi_i(t)\rangle + \displaystyle\sum_{p,q,r,s} \rho^{-1}_{ip} \rho^{(2)}_{pq,rs} \hat{v}_{rs} \, |\varphi_q(t)\rangle \right) & (4.13) \end{cases}$$

avec $\hat{\mathbf{P}} = \mathbf{1} - \sum_m^\Omega |\varphi_m\rangle \langle \varphi_m|$ l'opérateur de projection qui maintient les fonctions d'ondes orthonormées. On rappelle que l'on note $\Omega$ le nombre total d'orbitales pour former les déterminants. Et $\hat{v}_{rs} = \int \varphi_r^\dagger(x', t) v(x, x') \varphi_s(x', t) dx'$.

### 4.2.4 Cas limites

Des équations MCTDHF, on peut distinguer deux cas limites importants.

— D'un coté, si le nombre d'orbitales tend vers l'infini, le projecteur $\hat{\mathbf{P}}$ fige l'évolution des orbitales. Les déterminants sont des configurations statiques dans le temps, $|\Phi_\alpha(t)\rangle \equiv |\Phi_\alpha\rangle$ . On retrouve les équations d'évolution de l'Interaction de Configurations (CI) qui se limitent au système d'équation (4.12).

— L'autre cas limite correspond au système décrit par un seul déterminant de Slater et où l'ensemble des configurations se limite à ce seul déterminant. C'est un cas Hartree-Fock. La matrice densité réduite à deux corps s'écrit comme :

$$\rho^{(2)}_{pq,rs} = \rho_{pq}\rho_{rs} - \rho_{ps}\rho_{qr} \tag{4.14}$$

On en considère que les équations des orbitales. Elles se réduisent à la forme suivante (Hartree-Fock sans spin) :

$$i\frac{\partial}{\partial t} |\varphi_i\rangle = \hat{\mathbf{P}} \left( \hat{h}(t) \, |\varphi_i\rangle + \sum_r \hat{w}_{rr} \, |\varphi_i\rangle + \sum_r \hat{w}_{ri} \, |\varphi_q\rangle \right) \tag{4.15}$$

L'opérateur de projection $\hat{\mathbf{P}}$ est inutile dans ce cas de figure. Il préserve la solution multi-déterminantale de toute rotation entre les orbitales. L'évolution de la fonction d'onde est prise en compte dans les amplitudes des déterminants. Dans le cas d'une solution "mono-déterminant", comme c'est le cas pour Hartree-Fock, le système n'a pas d'autre choix que d'évoluer par rotation des orbitales. La contrainte du projecteur $\hat{\mathbf{P}}$

peut être levée en considérant l'opérateur de jauge égal à l'opérateur de Fock :

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\varphi_i\rangle = \hat{Q}(t)|\varphi_i\rangle \tag{4.16}$$

$$\hat{Q}(t)|\varphi_i\rangle = \hat{h}(t)|\varphi_i\rangle + \sum_r \hat{v}_{rr}|\varphi_i\rangle + \sum_r \hat{v}_{ri}|\varphi_r\rangle \tag{4.17}$$

Dans la littérature de la chimie quantique, $v_{rs}$ est appelée intégrale de Coulomb pour r=s, et intégrale d'échange pour r≠s.

A partir de l'implémentation de MCTDHF qui est présentée dans la suite, nous avons vérifié que l'évolution d'un déterminant unique donne exactement l'évolution Hartree-Fock (voir l'équation (3.4) du chapitre précédent).

## 4.3 Implémentation et représentation numérique MCTDHF

### 4.3.1 Inverse de la matrice densité à un corps

La matrice densité peut ne pas être inversible si elle n'est pas de rang Ω. Cette singularité mène à des erreurs numériques inévitables. Si une valeur propre de $\rho_{pq}$ est très petite devant les autres, la stabilité numérique de 4.12 devient critique [55]. En particulier, l'état Hartree-Fock correspond à une matrice densité de rang N dont les états propres sont respectivement totalement occupés ou inoccupés. Nous avons régularisé la matrice densité suivant une méthode couramment répandue [23, 55-57]. La matrice densité en base naturelle a une forme diagonale :

$$\rho^{(nat)} = \sum_i w_i |\varphi_i^{(nat)}\rangle \langle\varphi_i^{(nat)}| \tag{4.18}$$

La régularisation modifie la matrice densité :

$$\rho^{(nat)} \to \rho^{(nat)} + \epsilon \exp\left(-\frac{1}{\epsilon}\rho^{(nat)}\right) \tag{4.19}$$

où $\epsilon$ est le paramètre de régularisation qui doit être pris suffisamment petit. Dans nos calculs il est fixé à $10^{-10}$.

Les équations MCTDHF ne définissent pas de manière unique l'évolution du système. Cette régularisation et l'erreur du schéma numérique associée dépendent de la représentation choisie (transformation unitaire sur les orbitales inoccupées).

### 4.3.2 Réduction du coût numérique

L'implémentation des méthodes MCTDHF est ardue et plusieurs obstacles affectent les performances de calcul. La liste qui suit est une liste non-exhaustive d'optimisations du calcul qui sont particulièrement adaptées pour les cas que nous considérons.

— Les $|\Phi_\alpha\rangle$ s'écrivent dans une représentation en nombre d'occupation, qui sont 0 ou 1. L'idée est de se rapprocher de la logique binaire. Chaque Slater est un ensemble unique de bits numériques, c'est à dire un nombre entier. Tout élément de matrice dans la base des déterminants se traduit par des opérations élémentaires sur les bits logiques de deux entiers. Cette stratégie est détaillée en annexe de ce chapitre.

— Un bottleneck important du calcul est l'évaluation des éléments de matrices de l'interaction à deux corps (équation 4.5). Tirer profit des propriétés de conjugaison et de symétrie permet de gagner un facteur 4 pour cette partie du calcul. Notamment,

$$v_{pqrs} = v_{rspq} = v^*_{qpsr} = v^*_{srqp} \tag{4.20}$$

$$\rho^{(2)}_{pq,rs} = \rho^{(2)}_{rs,pq} = \left(\rho^{(2)}_{qp,sr}\right)^* = -\rho^{(2)}_{rq,ps} \tag{4.21}$$

— Enfin, les performances de calcul sont limitées par le nombre de déterminants de Slater sur-lequel s'exprime l'état du système. Le nombre de déterminants de Slater possibles est donné par l'algèbre combinatoire. Par exemple, N=4 électrons parmi 20 orbitales donne M=4845 configurations envisageables. Le calcul de la matrice densité à un et deux corps est directement impacté. Pour cela, on définit le sous-ensemble des déterminants de plus grande amplitude. Cette stratégie de troncation de l'ensemble est présentée en annexe. Pour les cas d'excitation particule-trou qui sont présentés dans la suite, le sous-ensemble des m=256 configurations de plus fortes amplitudes suffisent à représenter l'état du système à une bonne précision (et notamment la matrice densité à un et deux corps et l'énergie).

### 4.3.3 Propagation temporelle

La méthode MCTDHF est connue pour être numériquement instable [55]. Les équations d'évolution forment un système d'équations différentielles ordinaires raides à cause du grand nombre de degrés de liberté. En particulier, la norme des orbitales n'est pas conservée et il est difficile de propager tout les coefficients en conservant le nombre de particules. De ce fait, il faut faire le choix d'un propagateur robuste pour conserver l'énergie avec précision. L'objectif est de comparer la création des corrélations électroniques suivant le schéma cohérent MCTDHF et les schémas incohérents STDHF et ASTDHF. Le but est de propager le système suffisamment longtemps devant le temps caractéristique des collisions électron-électron (plusieurs femtosecondes), pour observer la relaxation du système vers l'équilibre. Nous avons choisi le propagateur Runge-Kutta explicite d'ordre 4 [1]. Deux cas de figures sont traités, la dynamique hors-équilibre depuis un état Hartree-Fock non corrélé et la dynamique hors-équilibre depuis un état avec corrélations initiales. Le système est propagé avec un pas de temps imaginaire pour calculer l'état stationnaire corrélé (voir section suivante).

1. Des calculs postérieur à la rédaction du manuscrit ont montré qu'il est possible d'obtenir une dynamique stable (conservation de l'énergie parfaite) et plus rapide avec un propagateur TV-splitting [58-60] en représentation d'intéraction. On note que l'évolution des coefficients doit être traitée de manière exacte (exponentielle de la matrice de couplage 4.12) et que l'évolution des orbitales nécessite une grande précision pour sur le terme à deux corps pour conserver l'orthonormalité.

#### 4.3.3.1 Raideur des équations d'évolution et instabilité numérique

Pour justifier de la robustesse du propagateur, nous avons étudié la conservation de l'énergie pour différentes propagations. L'énergie relative est définit comme :

$$\Delta_E = \frac{\mid E(t) - E(t=0) \mid}{E(t=0)} \tag{4.22}$$

Intuitivement, les paramètres importants qui affectent la conservation d'énergie sont le nombre d'orbitales (états vides et occupés), le nombre d'électrons et le pas de temps.

La valeur maximale du pas de temps est fixée par l'incertitude d'Heisenberg. Typiquement, il varie proportionnellement avec l'inverse de l'énergie du système et proportionnellement avec le carré de l'inverse du pas de réseau.

**Influence du pas de temps/Seuil de stabilité numérique** Soit le potentiel externe défini par le potentiel de Wood-Saxons du chapitre précédent. Le modèle à deux corps le plus simple correspond à deux électrons parmi 3 orbitales, soit 3 déterminants possibles. La figure 4.1 montre la conservation d'énergie relative pour plusieurs pas de temps de l'état non-corrélé Hartree-Fock. Le seuil de stabilité pour ce propagateur avec ce système se situe entre un pas de temps de 0.375 as et 0.25 as. Pour un dt plus grand que 0.375 as, le système est instable et l'énergie diverge avant 20 fs.

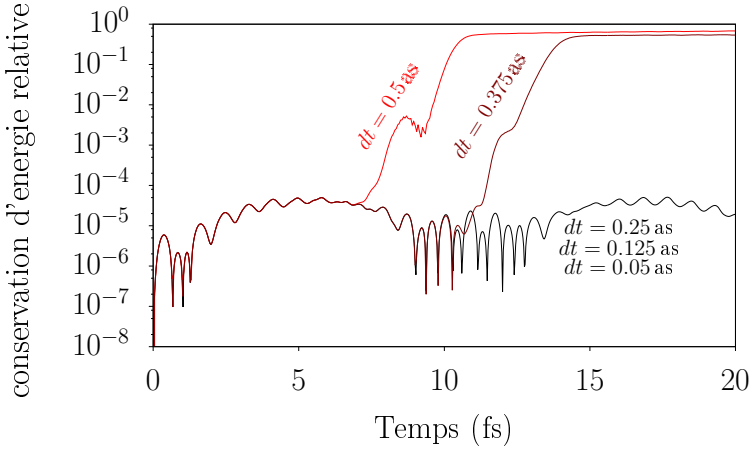



FIGURE 4.1 – Raideur des équations MCTDHF. Deux électrons parmi trois orbitales. Conservation de l'énergie sur 20 fs pour différents pas de temps de l'état fondamental Hartree-Fock. La conservation de l'énergie est strictement la même pour dt= 0.005 as, 0.125 as, 0.25 as (courbe noire).

**Influence de la taille de l'espace de Hilbert** Pour se rendre compte simplement de l'influence du nombre de configurations possibles, nous avons étudié la stabilité numérique pour différent pas de temps en augmentant le nombre d'orbitale à 5. Donc, M=10 configu-

rations possibles. La conservation d'énergie relative pour trois pas de temps est tracée sur la figure 4.2. La valeur minimale du pas de temps que nous avons pu choisir est de dt 0.005 as. En dessous, le calcul devient trop long. L'énergie est systématiquement violée pour tout pas de temps. L'instabilité du schéma numérique n'est pas sensible au nombre d'orbitales inoccupées considéré dans notre cas (L'énergie a le même comportement pour un espace de $\Omega = 10$ et $\Omega = 20$ orbitales). Seules les basses énergies du spectre sont impactés puisque l'état Hartree-Fock est un état non-corrélé de faible excitation. On a aussi vérifié que la résolution spatiale n'a pas d'impact sur ces observations.

MCTDHF est une approximation de la CI qui considère l'ensemble de l'espace des configurations. L'hypothèse est de décrire l'état corrélé par un ensemble de configurations défini par un sous-espace dynamique. Les orbitales dépendantes du temps définissent un sous-espace optimal pour décrire l'état du système. Cette approximation est valable si la construction des corrélations et l'évolution du sous-espace sont faiblement intriquées. Ainsi, on retrouve avec notre implementation un comportement bien connu des équations MCTDHF. Ce comportement a déjà été observé et discuté dans la littérature. Du fait de l'instabilité numérique inhérente aux équations MCTDHF, l'erreur sur la propagation temporelle tend à croître avec le temps. Elle augmente aussi avec le nombre d'orbitales inoccupées impactées. La convergence des équations MCTDHF vers la solution exacte (CI) est alors impossible à observer. De plus, on a vu au chapitre précédent que la précision numérique peut être la source d'une perturbation supplémentaire du schéma de propagation.

Dans la suite, pour comparer avec les méthodes STDHF et ASTDHF, nous nous sommes donc intéressés aux systèmes pour lesquels les corrélations se construisent rapidement. On fait l'hypothèse que l'évolution à temps court est suffisamment pertinente et que l'erreur du schéma numérique est acceptable.

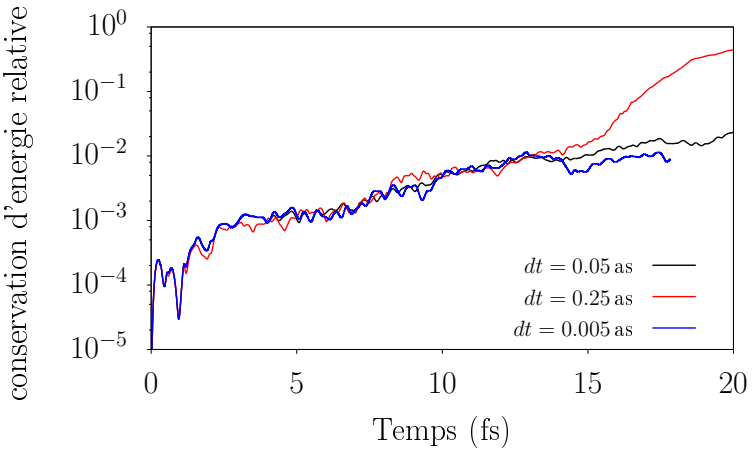



FIGURE 4.2 – Influence du nombre d'orbitale pour la conservation de l'énergie. Deux électrons parmi cinq orbitales. Conservation de l'énergie sur 20 fs de l'état fondamental Hartree-Fock, pour différents pas de temps.

### 4.3.4 État fondamental corrélé

L'état stationnaire est approché par une méthode de propagation des équations d'évolution explicite (Runge-Kutta) avec un pas de temps imaginaire. L'orthonormalisation des orbitales est imposée après chaque pas de temps par un algorithme de Gram-Schmidt. Mais le calcul de l'état statique souffre aussi de l'instabilité numérique des équations d'évolution à cause des évolutions des coefficients. Le critère de convergence est fixé par la variation de l'énergie du système et des amplitudes de probabilité de présence des déterminants. Soit n, l'indice de l'itération statique. Le système est considéré dans l'état stationnaire si la quantité $\Delta$,

$$\Delta =\mid E^{(n)} - E^{(n-1)} \mid + \sum_{\alpha} \mid C_{\alpha}^{(n)} - C_{\alpha}^{(n-1)} \mid < 10^{-10} \tag{4.23}$$

De plus, une autre difficulté intervient. Le schéma de construction de l'état stationnaire est sensible aux fonction d'essai. Nous n'avons pas essayer d'autre fonction d'essai que l'état Hartree-Fock. L'intérêt principal est de converger vers un état d'équilibre proche même si l'état stationnaire obtenu n'est pas à proprement parler l'état fondamental du système. Par définition, l'état d'équilibre obtenu est stable contrairement à l'état non-corrélé Hartree-Fock.

## 4.4 Résultats

### 4.4.1 Observables

#### 4.4.1.1 Entropie à un corps en MCTDHF

Le calcul de l'entropie à un corps en MCTDHF n'est pas automatique puisque l'état du système fait intervenir les nombres d'occupation géminaux. La matrice densité à un corps n'est pas diagonale. On a choisi de calculer l'entropie dans la base des orbitales naturelles, qui diagonalise cette matrice. Il est possible de se placer dans une représentation dans laquelle la matrice densité à un corps est diagonale pour rendre le calcul de l'entropie directe. Il faudrait alors calculer l'opérateur de jauge $\hat{Q}(t)$. Pour plus de détail on pourra se référer à [56]. La diagonalisation est effectuée à intervalle régulier mais on conserve la même représentation pour l'évolution du système ($\hat{Q}(t) = 0$).

$$\hat{\rho} = \sum_{p,q} \rho_{pq} \left|\varphi_p\right\rangle \left\langle\varphi_q\right| = \sum_{i} w_i \left|\varphi_i^{(nat)}\right\rangle \left\langle\varphi_i^{(nat)}\right| \tag{4.24}$$

$$S^{\mathrm{MCTDHF}} = -k_B \sum_{i} [w_i log(w_i) + (1 - w_i) log(1 - w_i)] \tag{4.25}$$

#### 4.4.1.2 Dipôle

Le dipôle est calculé à partir de la forme diagonale de la matrice densité à un corps :

$$\langle x \rangle(t) \overset{\text{MCTDHF}}{=} \int x\rho(x,t)dx = \sum_i w_i \int \langle \varphi_i^{(nat)} | \, \hat{x} \, | \varphi_i^{(nat)} \rangle \, dx \tag{4.26}$$

### 4.4.2 Excitation par "boost"

Nous considérons le système défini par le potentiel de la figure (3.7). On propage 4 électrons parmi 20 orbitales. Nous avons choisi d'exciter le système, dans l'état stationnaire corrélé, avec un boost. En effet, l'état Hartree-Fock est un état qui est déjà excité (dans le sens hors-équilibre) même si l'énergie d'excitation est faible. On s'affranchit de cette excitation initiale qui est source d'instabilité. La figure 4.3 montre l'évolution du dipôle après trois boost de faible énergie pour MCTDHF et TDHF. Le dipôle n'est pas amorti pour TDHF. Il correspond à un mouvement d'oscillation propre. L'évolution MCTDHF suit quelques oscillations mais devient rapidement instable. Cette instabilité est en concordance avec la violation de l'énergie (voir annexe). A temps court, lorsque le mode propre est proprement résolu, l'énergie du système oscille autour de sa valeur. A noter que la dynamique TDHF conserve très bien l'énergie (à $10^{-5}$ près).

Une excitation par boost est une translation horizontale dans le spectre d'énergie. Le système fait intervenir les équations d'évolution des coefficients et des orbitales. On entend par là que le boost fait évoluer à la fois les orbitales et les coefficients. L'évolution du système est instable. A la vue du dipôle, on voit que les résultats ne sont pas physique et on en vient à la conclusion que l'on ne peut pas comparer MCTDHF avec STDHF ou ASTDHF à temps long dans le cas d'une excitation avec boost.

### 4.4.3 Excitation "particule-trou"

Le point de départ de la dynamique est maintenant l'état fondamental non-corrélé Hartree-Fock pour lequel on fait une excitation particule trou. On considère les trois cas Hartree-Fock du chapitre sur les instabilités de champ-moyen. Ces cas ont été stratégiquement choisi car ils correspondent à de faibles énergies d'excitation. Ceci permet d'impliquer seulement les orbitales de plus basse énergie lors de l'évolution, et donc de faire l'approximation d'une matrice densité de faible rang.

#### 4.4.3.1 Évolution de l'entropie pour MCTDHF

Les évolutions du système après les trois excitations particule-trou sont montrés sur la figure 4.4 par le tracé de l'entropie en fonction du temps et la conservation de l'énergie. L'entropie est une grandeur compacte qui quantifie la distribution statistique du système sur les

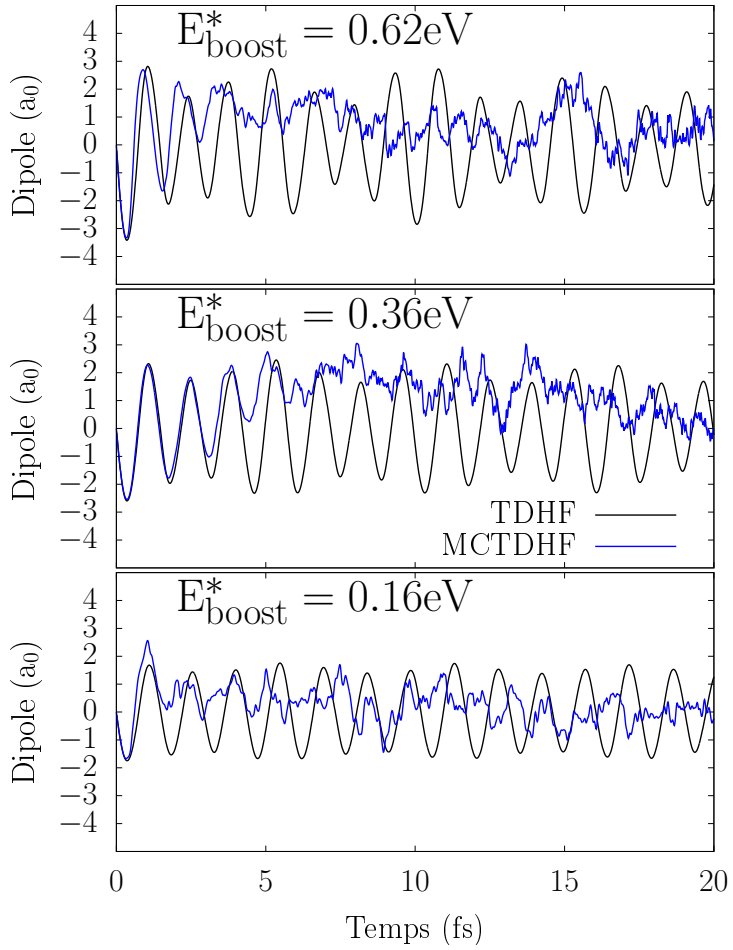



FIGURE 4.3 – Évolution du dipôle TDHF et MCTDHF pour trois cas excités par un boost.

niveaux d'énergie. Ainsi, elle donne une indication supplémentaire sur la pertinence de l'évolution du système. On voit qu'une excitation particule-trou créée une augmentation soudaine de l'entropie dans la première femtoseconde d'évolution. Les corrélations sont construites rapidement et seule l'équation d'évolution des coefficients (4.13) domine. On est dans un régime fortement CI. Jusqu'à environ 20 fs, l'entropie oscille autour d'une valeur maximale. C'est une manifestation attendue de la phase du paquet d'onde. Les orbitales se réarrangent. La valeur maximale de l'énergie croît avec l'énergie. Après 20 fs, on peut remarquer une diminution progressive de l'entropie. Ce comportement indique que le système bascule dans un état non pertinent. On sait que le régime MCTDHF (réarrangement des orbitales et évolutions des coefficients) est instable. Avec le temps, le système bascule vers un état non physique et les occupations des niveaux d'énergie sont redistribuées.

L'énergie est violée à quelques pourcents. Elle indique que plus la dynamique avance, plus l'état du système perd en pertinence. On conclut donc que la dynamique avec une excitation particule-trou depuis un état Hartree-Fock est convenable à temps court pour une comparaison avec les méthodes incohérentes. On propose dans la suite de ne s'intéresser qu'aux vingts premières femtosecondes de la dynamique.

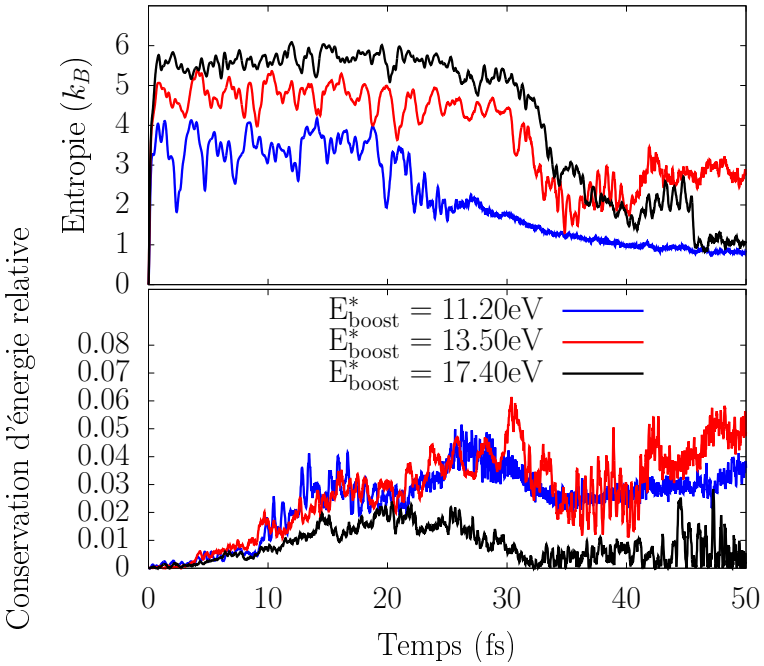



FIGURE 4.4 – Évolution de l'entropie de l'entropie et de la conservation de l'énergie du système pour trois différentes excitations particule-trou à t=0.

#### 4.4.3.2 Comparaison de MCTDHF, STDHF et ASTDHF

Pour comparer rigoureusement avec les méthodes incohérentes, il faut définir les paramètres stochastiques, $\tau$ et $V_t$. Il a été montré que la valeur asymptotique n'est pas sensible à ces paramètres, pour des systèmes modèles fermés comme celui que nous considérons [26, 28, 29]. Dans la suite, le choix de $\tau$ et $V_t$, est totalement arbitraire mais il faudrait se référer à la littérature pour simuler des collisions électron-électron réalistes. L'entropie asymptotique doit être stable sur un intervalle de pas de temps stochastique $\tau$. Nous avons testé le jeu de paramètres suivant : $\tau$ de 0.25 à 0.5 fs et $V_t$ de 18.3 à 54.4 eV sans changements sur l'entropie asymptotique. Ce jeu de paramètre permet de simuler le signal du dipole amorti après une excitation par boost sur ce type de système (voir chapitre 2). Donc, les entropies asymptotiques des résultats qui suivent sont physiquement pertinentes. Seul le pas de temps stochastique $\tau$ reste arbitraire. Il fixe le temps caractéristique d'augmentation de l'entropie qui ne sera pas discutable. De plus, l'ensemble stochastique est de 50 trajectoires qui suffisent à obtenir la convergence statistique de STDHF.

Nous comparons l'évolution de l'entropie pour les trois cas (figure 4.5). La valeur asymptotique est en concordance pour les trois schémas. La courbe d'évolution de STDHF n'est pas suffisamment lisse pour extraire un temps caractéristique de croissance. Mais pour ASTDHF, il est clair que le temps est doublé ou triplé par rapport à celui de MCTDHF. On sait que la propagation STDHF et ASTDHF est valable à tend long et MCTDHF à tend court. Le fait de d'obtenir une même valeur asymptotique pour ces trois méthodes est une preuve pour dire que la phase du paquet d'onde n'intervient pas dans la construction des corrélations et va

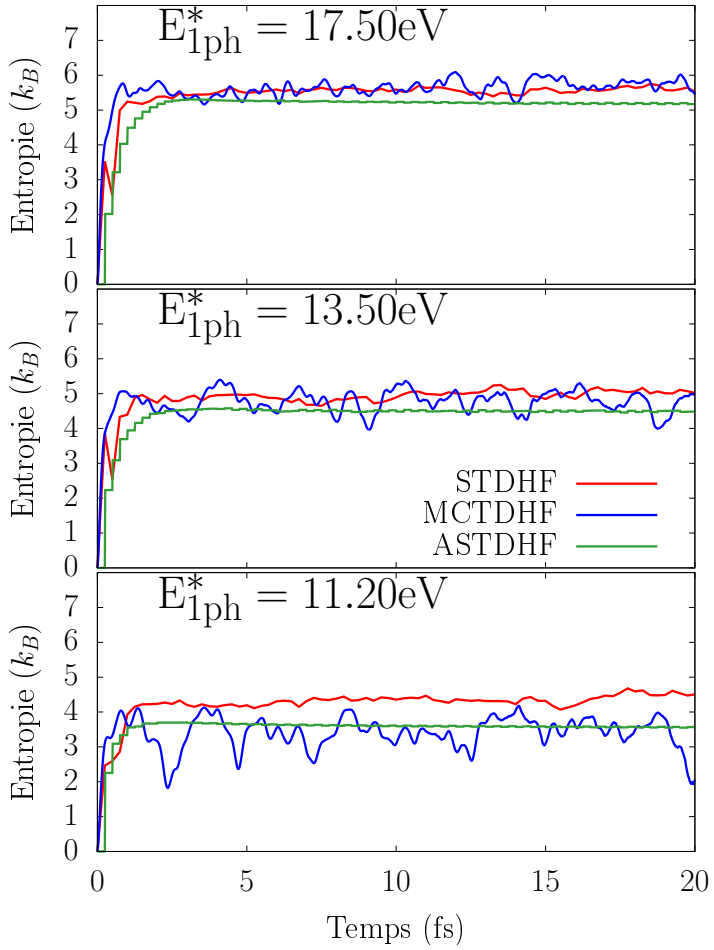



FIGURE 4.5 – Comparaison de l'évolution de l'entropie à un corps entre STDHF, ASTDHF et MCTDHF pour les trois cas de la figure 3.8. L'énergie d'excitation à partir de l'état Hartree-Fock est indiquée sur chaque cas.

dans le sens des fondements de la théorie stochastique. L'état corrélé peut s'exprimer comme une somme incohérente d'état non-corrélé. Les corrélations se construisent soudainement en MCTDHF ce qui conforte cette idée.

On pourrait considérer un système avec plus d'électrons qui donnerait lieu à plus de collisions. Le système serait alors plus long à construire toute les corrélations. Le temps caractéristique d'évolution de l'entropie serait plus grand dans ces cas là.

#### 4.4.3.3 Basculement vers une superposition incohérente d'état au cours de la dynamique

Pour aller plus loin, nous avons calculé la même dynamique pour ces trois cas hors-équilibre en basculant à arbitrairement t=0.75 fs dans un état incohérent ASTDHF. Ce temps correspond à la fin de la croissance rapide de l'entropie. Le basculement depuis l'état MCTDHF

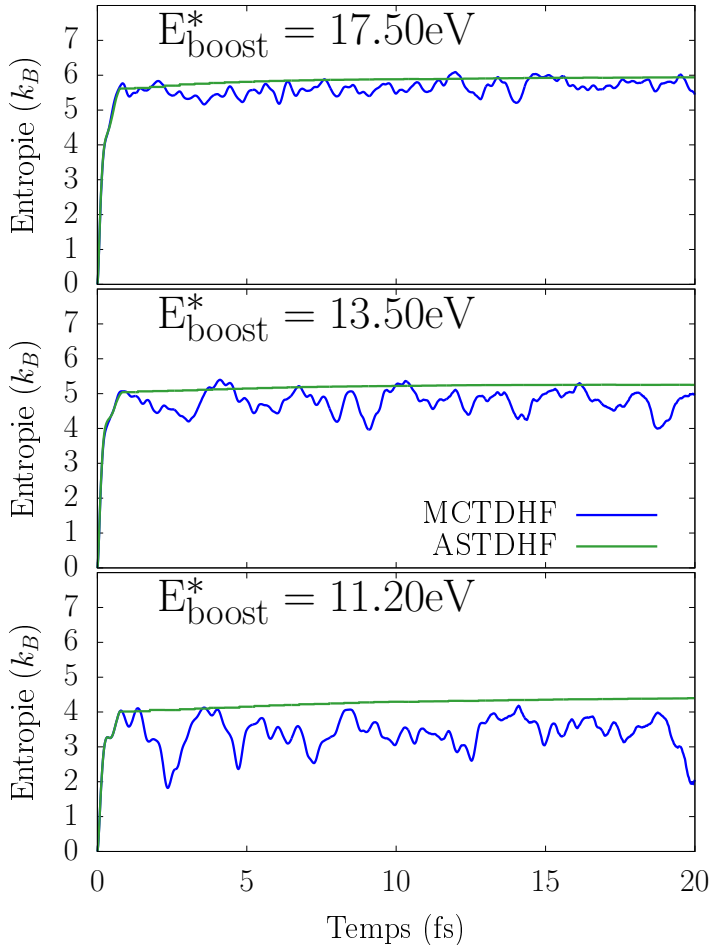



FIGURE 4.6 – Basculement vers un état incohérent au cours de la dynamique MCTDHF (bleu). Evolution de l'entropie MCTDHF et de l'entropie MCTDHF vers ASTDHF à 0.75 fs (vert).

vers l'état ASTDHF se fait en se plaçant en représentation de base naturelle.

Dans la supposition où la phase n'intervient pas dans la dynamique corrélée, on doit obtenir une entropie proche de l'état d'équilibre qui ne varie pas trop pour le reste de la dynamique incohérente. La figure 4.6 confirme cette tendance.

On pourrait tester plusieurs temps de basculement.

## 4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit une méthode multiconfigurationnelle dépendante du temps qui prend en compte explicitement la dynamique des corrélations à deux corps. Le système est exprimé comme une somme cohérente de déterminants de Slater. Nous avons tiré profit des moyens de calculs intensifs actuels et des différents optimisations du codes possibles pour pouvoir propager plusieurs électrons dans un sous-espace de vingts orbitales. Cependant, on retrouve que la méthode MCTDHF est une méthode connue pour son instabilité. La dynamique MCTDHF est pertinente à temps courts (jusqu'à quelques femtosecondes) mais devient fausse à temps long.

On a vu qu'il est impossible compte tenu du schéma instable de MCTDHF de comparer avec les méthodes stochastiques dans le cas d'une excitation initiale de type boost. On ne parvient pas à résoudre l'oscillation dipolaire suffisamment longtemps. Cependant, on a obtenu une évolution physique pour des excitations 1p1h sur 20 fs. Cette évolution est très intéressante. Elle indique que le système s'exprime rapidement comme une somme de déterminants en un temps inférieur à une femtoseconde. On confirme que le système peut accepter une décohérence du paquet d'onde validant la théorie du modèle stochastique.

Ces premiers résultats de la comparaison entre MCTDHF et les méthodes stochastiques plusieurs pistes d'ouverture s'offre à nous. On pourrait faire une systématique plus complète sur l'énergie d'excitation 1p1h et notamment étudier le comportement de MCTDHF vs. STDHF/ASTDHF pour des grandes énergies d'excitation. On pourrait aussi tester un plus grand nombre d'électrons pour imposer plus de collisions. Enfin, on pourrait chercher à calculer l'état corrélé avec précision pour l'échantillonner en une somme incohérente d'états de champ-moyen indépendants. L'idée serait de tester la robustesse de cet état incohérent au cours du temps avec les méthode STDHF et ASTDHF. L'étape suivante serait donc de tester la dynamique STDHF/ASTDHF d'un état excité, et avec des corrélations initiales.

## 4.6 Annexe : détails, optimisation et réduction du coût de calcul pour MCTDHF

Dans cette annexe on donne des détails sur l'implémentation MCTDHF présentée plus haut. La méthode MCTDHF est l'une des méthodes les plus coûteuses en temps de calcul, avec la CI. Pour réduire ce temps de calcul on a recourt à différentes stratégies. On a donc cherché à :

-indexer les déterminants suivant les orbitales occupées,

-déterminer l'ensemble des déterminants qui suffisent à décrire l'état du système à une certaine précision sur l'énergie, et donc

-s'affranchir des calculs inutiles.

### 4.6.1 Indexation d'un déterminants de Slater sur un nombre entier

#### 4.6.1.1 Idée générale

Les déterminants $|\Phi^{(\alpha)}\rangle$ sont exprimés dans la représentation en nombre d'occupation comme suit :

$$|\Phi^{(\alpha)}\rangle = |n_1^{(\alpha)} n_2^{(\alpha)} n_3^{(\alpha)} n_4^{(\alpha)} ... n_\Omega^{(\alpha)}\rangle \tag{4.27}$$

Par exemple pour 4 électrons sur 20 orbitales :

$$\begin{aligned} |\Phi_1\rangle &= |11100100000000000000\rangle \\ |\Phi_2\rangle &= |11101000000000000000\rangle \end{aligned} \tag{4.28}$$

Cette représentation présente un avantage numérique puisque chaque déterminant est représenté par une unique suite de "0" et de "1". Pour obtenir un gain de temps numérique et un gain en emplacement mémoire on affecte un nombre entier pour chaque déterminant et non un vecteur de nombre d'occupation. Chaque Ainsi à chaque déterminants est associé le nombre entier tel que :

$$|\Phi^{(\alpha)}\rangle \equiv \sum_i^\Omega n_i^{(\alpha)} . 2^{(i-1)} \tag{4.29}$$

Par exemple pour 4 électrons sur 20 orbitales :

$$\begin{aligned} |\Phi_1\rangle &= |11100100000000000000\rangle = 1+2+4+32 = |\text{"39"}\rangle \\ |\Phi_2\rangle &= |11101000000000000000\rangle = 1+2+4+16 = |\text{"23"}\rangle \end{aligned}$$

Sous la forme d'un unique entier, le calcul des éléments de matrices dans la base des déterminants équivaut à un calcul sur les bits numériques. Nous allons rappeler les règles de calculs (règles de Slater-Condon) dans le cas d'une représentation en nombre d'occupation. Puis, nous allons écrire les règles de calculs dans le cas d'une représentation par un unique

nombre entier.

#### 4.6.1.2 Règles de Slater-Condon

Les règles de Slater-Condon [61, 62] est un ensemble de règles pour calculer les éléments de matrices d'opérateur dans une base de déterminants orthogonaux entre eux. Les éléments de matrice de l'Hamiltonien $\hat{H}$ font intervenir des opérateurs à un ou deux corps (équation 4.3). On distingue trois cas de figure :

— Les déterminants sont les mêmes,

$$\langle\Phi^{(\alpha)}|\,\hat{H}\,|\Phi^{(\alpha)}\rangle = \sum pn_p^{(\alpha)}h_{pp} + \frac{1}{2}\sum_{p,r} n_p^{(\alpha)}n_r^{(\alpha)}(v_{pprr} - v_{prrp}) \tag{4.30}$$

— Les déterminants diffèrent d'une paire de nombres d'occupation,

$$|\Phi^{(\alpha)}\rangle = |n_1^{(\alpha)}...1_p...0_q...n_\Omega^{(\alpha)}\rangle$$
$$|\Phi^{(\beta)}\rangle = |n_1^{(\beta)}...0_p...1_q...n_\Omega^{(\beta)}\rangle$$

Alors,

$$\langle\Phi^{(\alpha)}|\,\hat{H}\,|\Phi^{(\beta)}\rangle = \Gamma_p^{(\alpha)}\Gamma_q^{(\beta)}\left[h_{pq} + \sum_r n_r^{(\alpha)}(v_{pqrr} - v_{prrq})\right] \tag{4.31}$$

— Les déterminants diffèrent de deux paires de nombres d'occupation,

$$|\Phi^{(\alpha)}\rangle = |n_1^{(\alpha)}...1_p...1_r...0_q...0_s...n_\Omega^{(\alpha)}\rangle$$
$$|\Phi^{(\beta)}\rangle = |n_1^{(\beta)}...0_p...0_r...1_q...1_s...n_\Omega^{(\beta)}\rangle$$

Alors,

$$\langle\Phi^{(\alpha)}|\,\hat{H}\,|\Phi^{(\beta)}\rangle = \Gamma_{pr}^{(\alpha)}\Gamma_{qs}^{(\beta)}(v_{pqrs} - v_{psrq}) \tag{4.32}$$

avec les facteurs de phase :

$$\Gamma_p^{(\alpha)} = \prod_{i=1}^{i=\Omega}(-1)^{n_i^{(\alpha)}} \tag{4.33}$$

$$\Gamma_{pr}^{(\alpha)} = (1-\delta_{pr})\Gamma_p^{(\alpha)}\Gamma_r^{(\alpha)} \tag{4.34}$$

#### 4.6.1.3 Règles de calculs avec deux nombre entier

On passe à la représentation : $|\Phi^{(\alpha)}\rangle \equiv |"A"\rangle$ et $|\Phi^{(\beta)}\rangle \equiv |"B"\rangle$. Le calcul des éléments des matrices et des observables se fait à partir d'opérations élémentaires sur les bits logiques

des nombres entiers A et B. On introduit les opérations de manipulation de bits :

$A \oplus B$ : renvoie l'entier résultant des "ou exclusif" bit à bit des deux entiers A et B.
exemple :
$39 \oplus 23 = 0000110000000 = 48$
$39 \oplus 23 = 0011110000000 = 60$

$A \wedge B$ : renvoie l'entier résultant des "et logique" bit à bit des deux entiers A et B.
exemples :
$39 \wedge 23 = 1110000000000 = 7$
$48 \wedge 23 = 0000100000000 = 16$

$\rightarrow A$ : renvoie la position du bit de poids le plus fort de l'entier A.
exemples :
$\rightarrow 23 = 5$
$\rightarrow 39 = 6$

$\#A$ : renvoie le nombre de bit égaux à 1 de l'entier A.
exemples :
$\#23 = 4$
$\#48 = 2$

$\bigtimes_x A$ : renvoie la parité de l'entier A jusqu'au bit x.
-1 si l'entier a un nombre impair de bit égaux à 1 jusqu'au bit x.
1 dans le cas contraire.
exemples :
$\bigtimes_4 39 = -1$
$\bigtimes_8 39 = 1$

$A_{\not x}$ : renvoie l'entier A avec le bit x à 0.
exemples :
$39_{\not 6} = 7$
$39_{\not 2} = 37$

Les trois cas de figure pour le calcul des éléments de matrice de $\hat{H}$ se calculent donc de cette façon :

— Les déterminants sont les mêmes (A=B),

$$\langle "A"|\,\hat{H}\,|"B"\rangle = \sum_{p=bit"1"}\left[h_{pp} + \sum_{\substack{r=bit"1"\\ r>p}} \frac{1}{2}\left(v_{pprr} - v_{prrp} - v_{rppr} + v_{rrpp}\right)\right] \tag{4.35}$$

— Les déterminants diffèrent d'une paire de nombres d'occupation (si A ≠ B et que $\#(A \oplus B) = 2$),

$$\langle "A"|\,\hat{H}\,|"B"\rangle = h_{pq}\bigtimes_{p-1} A \bigtimes_{q-1} B + \sum_{\substack{r=bit"1"\\ r\neq p}} \bigtimes_{p-1} A \bigtimes_{q-1} B \bigtimes_{r-1} A_{\not p} \bigtimes_{s-1} B_{\not q}\left[\frac{1}{2}\left(v_{pqrr} - v_{prrq} - v_{rqpr} + v_{rrpq}\right)\right] \tag{4.36}$$

— Les déterminants diffèrent de deux paires de nombres d'occupation (si A ≠ B et que $\#(A \oplus B) = 4$),

$$\langle "A"|\,\hat{H}\,|"B"\rangle = \frac{1}{2}\bigtimes_{p-1} A \bigtimes_{q-1} B \bigtimes_{r-1} A_{\not p} \bigtimes_{s-1} B_{\not q}\left(v_{pqrs} - v_{psrq} - v_{rqps} + v_{rspq}\right) \tag{4.37}$$

### 4.6.2 Tri des déterminants de Slater

Parmi les déterminants sur lesquels peut s'exprimer l'état du système beaucoup ont une amplitude faible voir nulle. On trie après chaque pas de temps le vecteur d'occupation $\{C_\alpha\}$ des états de plus haute amplitude vers les états de plus basse amplitude. On définit le sous-ensemble $\bar{C}$ des m déterminants de plus grandes amplitudes et dont l'amplitude de probabilité est supérieur à $10^{-3}$ :

$$\bar{C} = \{|\Phi_\alpha\rangle \;||\; C_\alpha \;|\geqslant 10^{-3}\} \tag{4.38}$$

Ce sous-ensemble est supposé décrire avec suffisamment de précision l'état du système. Faire l'approximation que l'état est décrit par ce sous-ensemble permet de réduire nettement le coût du calcul pour les éléments des matrices densité à un et deux corps (voir section suivante). Aussi, pour éviter un calcul trop lourd on limite dans le code m à la limite supérieur de $m_{max}$=256.

Sur la figure 4.7 on trace l'évolution de la taille m de l'ensemble $\bar{C}$, pour différents niveaux de précision sur l'amplitude de probabilité,à $10^{-4}$, $10^{-3}$, $10^{-2}$ ou $10^{-1}$ près. On verra dans la suite que le système est suffisamment décrit par le sous-ensemble à $10^{-3}$ près, ce qui a été le critère choisi pour tout les calculs. L'état du système s'exprime rapidement sur plus de 100 déterminants et atteint sa valeur maximale permise à 10 fs. On comprend donc que le système dans un état Hartree-Fock 1p1h hors-équilibre nécessite d'explorer un large espace de corrélations.

Si on regarde maintenant la distribution de ses états occupés arbitrairement à 6 fs (figure

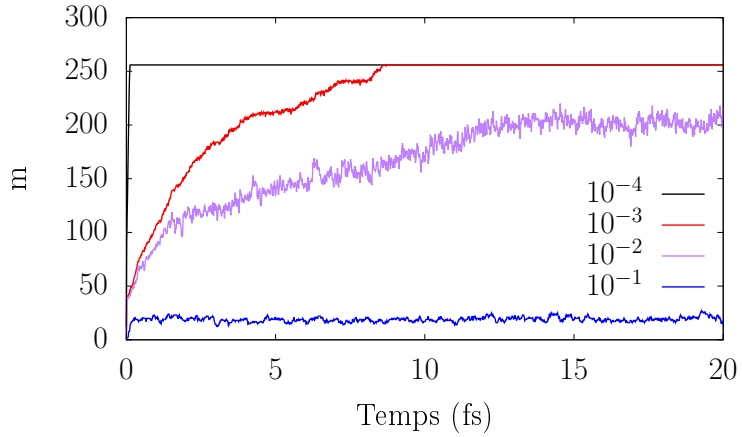



FIGURE 4.7 – Évolution de la taille m du sous-ensemble décrivant l'état du système du cas à E*=17.5 eV.

4.8), on peut voir que trois quart des états ont une amplitude de probabilité faible, inférieure au millième. C'est un argument de poids pour tronquer l'expression multi-déterminantale de l'état du système.

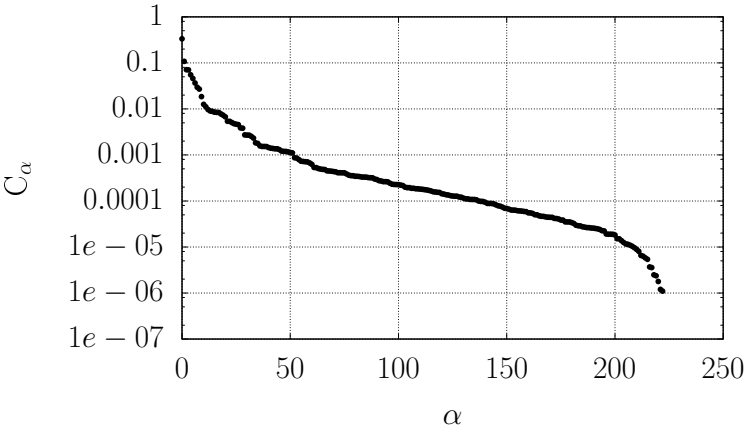



FIGURE 4.8 – Distribution des états du sous-ensemble décrivant l'état du système au temps 6 fs du cas à E*=17.5 eV. Abscisse : indice de l'état. Ordonnée : amplitude de probabilité.

Sur la figure 4.9 on montre l'évolution de la trace de la matrice densité à N-corps définie comme :

$$N(t) = \langle \Psi \mid \Psi \rangle := \sum_{\alpha=1}^{m} \mid C_\alpha \mid^2 \tag{4.39}$$

Les normes (et l'orthogonalité) des fonctions d'ondes sont parfaitement conservées. La trace se conserve à $10^{-4}$ près ce qui est accord avec la figure précédente. Le système est suffisamment bien décrit par les m déterminants les plus peuplés.

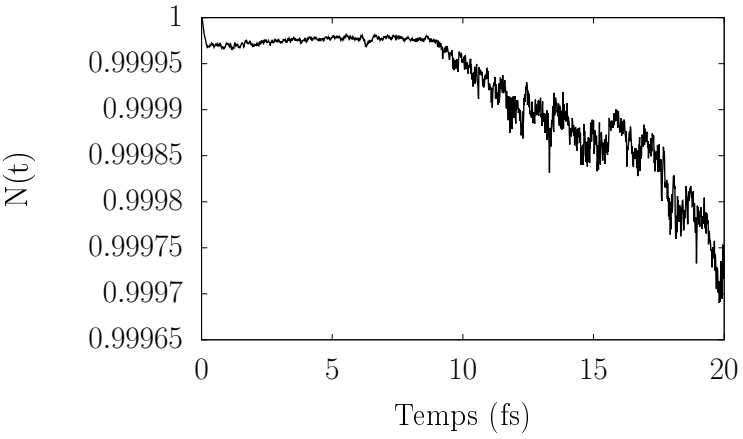



FIGURE 4.9 – Conservation de la trace de l'état du système du cas à E*=17.5 eV pour une précision du sous-ensemble $\bar{C}$ à $10^{-3}$ près.

### 4.6.3 Construction des matrices densité réduite à un et deux corps

Les matrices densité à un et deux corps s'écrivent dans la base des fonctions d'onde à un corps :

$$\hat{\rho} = \rho_{pq} \left|\varphi_p\right\rangle \left\langle\varphi_q\right| \tag{4.40}$$

$$\hat{\rho}^{(2)} = \rho^{(2)}_{pqrs} \left|\varphi_p, \varphi_r\right\rangle \left\langle\varphi_q, \varphi_s\right| \tag{4.41}$$

Les éléments de matrice s'écrivent dans un formalisme de seconde quantification :

$$\begin{aligned} \rho_{pq} &= \left\langle\Psi\right| \hat{a}^\dagger_p \hat{a}_q \left|\Psi\right\rangle \\ &= \sum_{\alpha;\beta}^{M;M} C^\dagger_\alpha C_\beta \left\langle\alpha\right| \hat{a}^\dagger_p \hat{a}_q \left|\beta\right\rangle \end{aligned} \tag{4.42}$$

$$\begin{aligned} \rho^{(2)}_{pqrs} &= \left\langle\Psi\right| \hat{a}^\dagger_p \hat{a}^\dagger_r \hat{a}_s \hat{a}_q \left|\Psi\right\rangle \\ &= \sum_{\alpha;\beta}^{M;M} C^\dagger_\alpha C_\beta \left\langle\alpha\right| \hat{a}^\dagger_p \hat{a}^\dagger_r \hat{a}_s \hat{a}_q \left|\beta\right\rangle \end{aligned} \tag{4.43}$$

La double somme sur les $\alpha$ et $\beta$ est le "*bottleneck*" du calcul numérique. On restreint le calcul des éléments de matrice au sous-ensemble de déterminants $\bar{C}$ défini à la section précédente. Soit $\bar{\rho}_{pq}$ et $\bar{\rho}^{(2)}_{pqrs}$ les éléments de matrice calculées à partir des m déterminants de l'ensemble tronqué :

$$\bar{\rho}_{pq} = \sum_{\alpha;\beta}^{m,m} C^\dagger_\alpha C_\beta \left\langle\alpha\right| \hat{a}^\dagger_p \hat{a}_q \left|\beta\right\rangle \tag{4.44}$$

$$\bar{\rho}^{(2)}_{pqrs} = \sum_{\alpha;\beta}^{m,m} C^\dagger_\alpha C_\beta \left\langle\alpha\right| \hat{a}^\dagger_p \hat{a}^\dagger_r \hat{a}_s \hat{a}_q \left|\beta\right\rangle \tag{4.45}$$

La figure 4.10 montre l'énergie totale $E_{tot}$ du système telle qu'on la calcule sur l'ensemble

totale des déterminants ou sur le sous-ensemble $\bar{C}$. L'énergie se calcul à partir de (4.9). L'énergie se conserve à quelques millièmes près. Après 10 fs, on peut noter une augmentation progressive de la violation d'énergie. On peut supposer que le nombre de déterminants impliqués dans la dynamique rend les équations d'évolution raides.

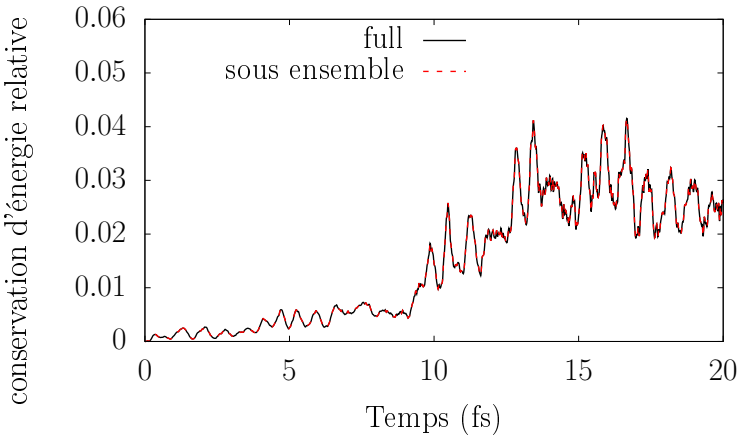



FIGURE 4.10 – Comparaison de la conservation de l'énergie relative dans le cas du calcul de l'énergie avec $\{\bar{\rho}, \bar{\rho}^{(2)}\}$ (sous ensemble) et $\{\rho, \rho^{(2)}\}$ (full) pour le cas à E*=11.2 eV. Les énergies sont quasiment confondues à tout temps.

## 4.7 Annexe : figures complémentaires

### 4.7.1 Conservation de l'énergie pour la dynamique MCTDHF après un boost

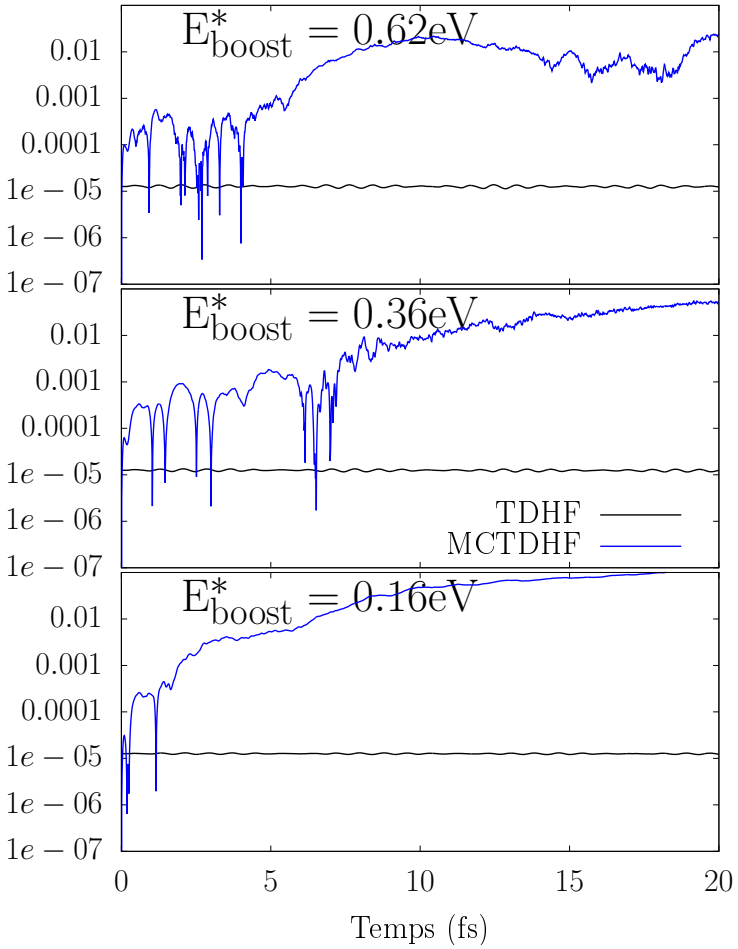



FIGURE 4.11 – Conservation de l'énergie relative pour les trois cas excité par un boost de la figure 4.3. La conservation de l'énergie de l'état Hartree-Fock non-corrélé est aussi indiqué.

### 4.7.2 Conservation de l'énergie lors du basculement vers l'état incohérent ASTDHF

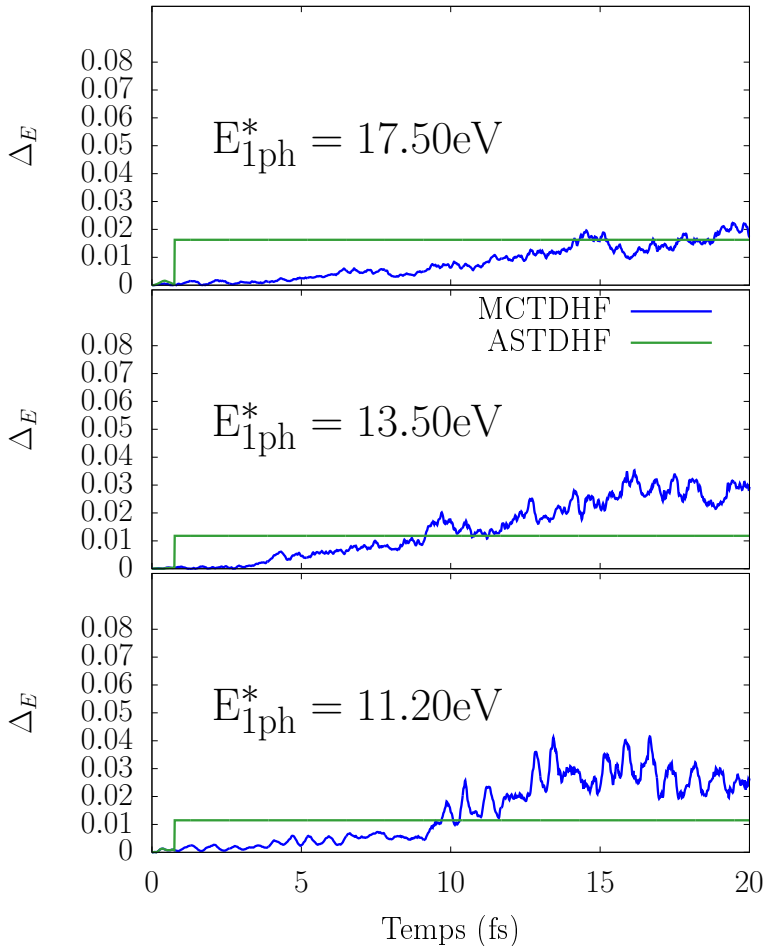



FIGURE 4.12 – Conservation de l'énergie relative pour les trois cas de la figure 4.6

Chapitre 5

# Dissipation dans les systèmes tridimensionnels

**Sommaire**


**5.1 Introduction . . . . . 83**
**5.2 Implémentation des méthodes stochastiques . . . . . 84**
5.2.1 Calculs réalistes . . . . . 84
5.2.2 Mise en place technique . . . . . 85
**5.3 Résultats pour $Na_{11}^{+}$ . . . . . 85**
5.3.1 Paramètres numériques des méthodes dissipatives . . . . . 85
5.3.2 Excitation particule-trou - Relaxation vers un état d'équilibre . . . . . 87
5.3.3 État d'équilibre . . . . . 88
5.3.4 Systématique sur l'énergie . . . . . 88
5.3.5 Discussion . . . . . 90
5.3.6 Influence du nombre d'états inoccupés . . . . . 94
5.3.7 Résultats avec un plus grand ensemble stochastique . . . . . 94
5.3.8 Comparaison avec RTA . . . . . 96
**5.4 Bilan d'énergie . . . . . 97**
5.4.1 Motivations . . . . . 97
5.4.2 Séparation entre l'énergie interne et collective . . . . . 97
5.4.3 Conclusion sur le bilan d'énergie . . . . . 100
**5.5 Conclusion . . . . . 102**


## 5.1 Introduction

Dans ce chapitre, on montre les premiers résultats des théories de champ moyen étendues d'un terme stochastique pour des systèmes tridimensionnels réalistes. Premièrement, on rappelle le contexte technique et les enjeux de l'implémentation des méthodes stochastiques. Initialement, ASTDHF a été introduit pour répondre à un enjeu numérique, STDHF étant trop coûteux en temps de calcul. Grâce à l'évolution croissante de la puissance des outils de calcul dans les supercalculateurs, on peut envisager un nombre raisonnable de trajectoires stochastiques, pour des systèmes suffisamment petits. Ainsi on compare STDHF et ASTDHF directement avec les méthodes déjà implémentées, la RTA et la ETDHF. On se place du point

de vue de la théorie de la TDDFT dans l'approximation TDLDA. (On gardera l'acronyme "TDHF" par abus de langage, mais on tient bien compte d'une méthode TDDFT.) Cette méthode est stable pour décrire la dynamique des agrégats métalliques. Elle est d'autant plus économe en temps de calcul car le pas de temps nécessaire peut être relativement grand. Ces systèmes sont des candidats idéaux pour de premières explorations. On présente le cas d'un agrégat de sodium.

## 5.2 Implémentation des méthodes stochastiques

### 5.2.1 Calculs réalistes

Les calculs de cette partie obéissent aux équations de Kohn-Sham dépendantes du temps de la théorie de la fonctionnelle de la densité (TDDFT) en approximation locale (TDLDA) introduite au chapitre 1. Chaque fonction d'onde mono-électronique $\varphi_\alpha$ est soumise au Hamiltonien de Kohn-Sham :

$$\hat{h}_{KS}\varphi_\alpha = i\partial_t\varphi_\alpha \tag{5.1}$$

$$\hat{h}_{KS} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V_H(\vec{r}) + V_{ion} + V_{xc} + V_{ext}(\vec{r},t) \tag{5.2}$$

Dans la suite on s'intéresse à un agrégat métallique simple. Le Hamiltonien de Kohn-Sham prend la forme suivante :

- Le potentiel extérieur est nul, $V_{ext}(\vec{r},t) = 0$. Pour exprimer simplement la conservation d'énergie d'un pas de temps stochastique, on considère que l'énergie d'excitation est déposée instantanément au début de la dynamique, comme au chapitre 2 dans les systèmes 1D.
- Les ions sont considérés comme immobiles. Le potentiel ionique $V_{ion}$ est approximé par un modèle en jellium du type Wood-Saxon (potentiel local) pour tenir compte simplement de la géométrie du coeur ionique [63]. En effet il est étendu et peu profond pour les agrégats métalliques. C'est un atout numérique pour les calculs.
- Le potentiel de Kohn-Sham $V_{KS}$ est une contribution du potentiel effectif des électrons du système et une contribution d'un potentiel d'échange-corrélation,

  $$V_{KS} = V_H(\vec{r}) + V_{xc}$$

  Le potentiel effectif est la contribution d'Hartree du champ-moyen. Il est corrigé d'un terme d'auto-interaction pour lequel chaque électron contribue de manière égale à l'erreur de l'auto-interaction (ADSIC) [18]. Le potentiel d'échange-corrélation est exprimé suivant la fonctionnelle de la densité local de Perdew-Wang [16].

Le calcul de l'état fondamental est un problème aux valeurs propres bien connu. On utilise un algorithme auto-cohérent typique des méthodes de champ-moyen, en propageant l'équation

avec une méthode de gradient amorti [64].

### 5.2.2 Mise en place technique

Chaque approche de construction des corrélations électroniques admet ses propres avantages et inconvénients numériques. La RTA est légèrement plus coûteuse qu'une dynamique de champ moyen seule. Mais le DCMF pour le calcul de l'état d'équilibre peut être long à converger. L'ETDHF se calcule aussi rapidement puisqu'il n'agit que sur les nombres d'occupation. Le désavantage de STDHF est son coût de calcul. Il nécessite d'avoir suffisamment de trajectoires stochastiques pour décrire avec pertinence l'état corrélé. En plus, un autre inconvénient est le calcul des énergies des états 2p2h. Ce qui en 3D est beaucoup plus coûteux. STDHF est donc au minimum $\mathcal{N}$ fois plus longue qu'une dynamique TDLDA. Le goulot d'étranglement d'ASTDHF est sur le nombre d'énergies 2p2h à calculer à chaque étape dissipative. Pour un état mixte exprimé sur $\aleph$ déterminants de Slater, une étape dissipative ASTDHF coûte $\aleph$ fois l'étape dissipative de STDHF. Naturellement, nous avons cherché à paralléliser STDHF sur les trajectoires et ASTDHF sur les états de l'ensemble. Ces méthodes ont été implémenté sur un code TDLDA (+RTA) existant [65]. Le code a été optimisé pour un environnement de calcul intensif à mémoire distribuée et/ou partagée. L'implémentation des méthodes stochastiques a aussi motivé le portage du code sur processeur graphique qui offre des performances de calcul prometteuses.

L'entropie est calculée suivant la méthode décrite dans l'annexe du chapitre 1. Même si on considère dans ce chapitre des systèmes sans ionisation, et donc avec un nombre de charges constant. On ne peut évidemment pas exprimer la matrice densité corrélée en représentation $\hat{x}$. On utilise l'algorithme en annexe du chapitre 2 pour calculer la base orthogonale complète la plus petite possible qui permet d'exprimer la matrice densité à un corps sous une forme diagonale.

## 5.3 Résultats pour $Na_{11}^+$

Les investigations présentées ici ont été menées sur un agrégat de Sodium relativement petit : $Na_{11}^+$. Ce système correspond à 5 électrons de spin dans chaque état de spin. Il est donc non-polarisé. Pour chaque spin, on a considéré un espace total de 21 orbitales (pour chaque spin). L'orbitale occupée la plus haute (HOMO) correspond à une énergie de $-5.77$ eV. La boite de simulation est de forme cubique et de dimension (51.2 x 51.2 x 51.2) $a_0^3$. Elle est séparée en $64^3$ points équidistants. L'agrégat est positionné au centre de la boite. Le pas de temps temporel dt est de 5 as.

### 5.3.1 Paramètres numériques des méthodes dissipatives

Chaque méthode de dissipation est pilotée par ses propres paramètres numériques.

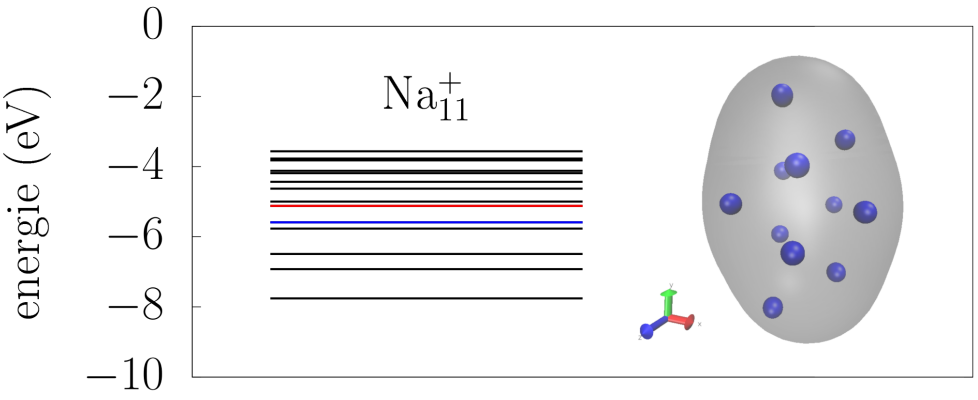



FIGURE 5.1 – Niveaux d'énergie de l'état fondamental LDA+ADSIC du $Na_{11}^+$. Plusieurs niveaux sont dégénérés. La plus haute orbitale occupée (HOMO) est indiquée en bleu. La plus basse orbitale inoccupée (LUMO) est indiquée en rouge. À droite : représentation de l'agrégat $Na_{11}^+$. Les positions relatives des ions sont indiquées par des sphères pleines bleues. L'isosurface de la densité électronique dans le modèle de jellium est en gris.

**RTA et DCMF :** La RTA est essentiellement limitée par la précision du DCMF. On ne fera de discussion poussée sur les critères et les paramètres de convergence du DCMF. Ici le critère suffisant est la variance du champ-moyen contraint :

$$\sum_i \Delta\hat{h}_i^{(DCMF)} < \varepsilon_{DCMF} \tag{5.3}$$

On a choisi de converger vers un état d'équilibre dont la précision est $\varepsilon_{DCMF} = 10^{-5}$. Ainsi, la somme sur toute la grille des erreurs sur le profil de la densité et du courant n'excède pas quelques pourcents [30].

**Taille de l'ensemble stochastique :** Compte tenu du coût numérique de STDHF, le nombre de trajectoires stochastiques est un paramètre critique. En fonction des ressources mises à disposition, on a été amené à propager dans un premier temps 72 trajectoires. Pour ASTDHF, l'état mixte n'a été décomposé que sur un ensemble de $\aleph = 72$ états purs.

**Paramètres stochastiques :** Dans la suite (section 5.3.2 à 5.3.7), nous présentons les premières investigations. Pour tester la solidité de l'implémentation numérique nous avons en premier lieu fixé le paramètre $\tau$ à 1 fs. On cherche à ne pas calculer trop d'étapes dissipatives et donc avoir un coût de calcul raisonnable. Le but étant d'obtenir, dans un premier temps, des résultats physiques comme dans les systèmes modèles 1D. L'inconvénient est qu'on ne peut pas comparer directement avec RTA. Pour $\tau = 1$ fs, il suit que $V_t$ est fixé à 18 $Ry$ pour avoir des probabilités de transition de 10-20 %.

**Fenêtres en énergie :** Pour ETDHF, STDHF et ASTDHF, la fenêtre en énergie pour sélectionner les collisions résiduelles 2p2h est de $\Gamma_E = 2.5\%$ de l'énergie totale du système. On a pu tester, sur quelques cas, la valeur de $\Gamma_E = 1.125\%$, sans changement sur les résultats.

### 5.3.2 Excitation particule-trou - Relaxation vers un état d'équilibre

Comme dans les cas unidimensionnels, le système est mis à t=0 dans un état excité. On dépeuple une orbitale occupée pour peupler une orbitale inoccupée. On effectue cette excitation symétriquement sur chaque état de spin.

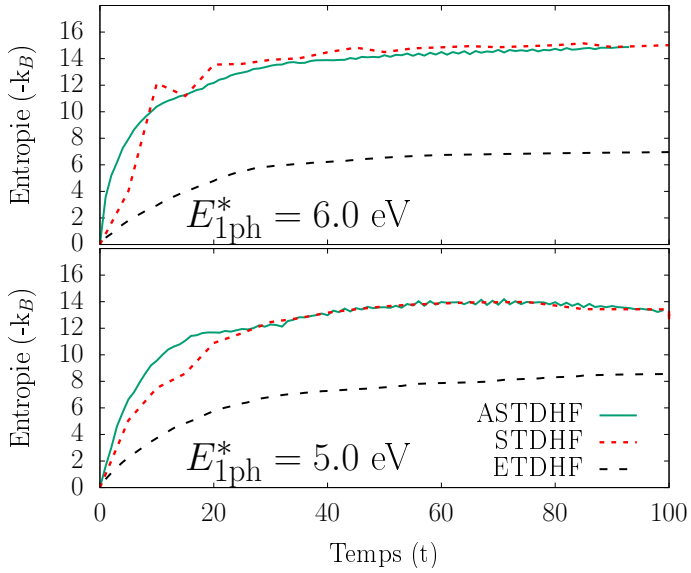



FIGURE 5.2 – Relaxation vers un état d'équilibre pour le $Na_{11}^{+}$. Évolution de l'entropie après deux excitations particule-trou.

L'entropie à un corps est aussi pour les systèmes 3D un indicateur de la relaxation du système vers l'équilibre. On présente l'évolution de l'entropie pour deux cas d'excitation (figure 5.2). Respectivement, pour une énergie $E^* = 5.0eV$ (de l'orbitale 4 à 13) et une énergie $E^* = 6.0eV$ (de l'orbital 3 à 17). Ces deux cas correspondent chacun à une énergie d'excitation relativement élevée.

On remarque d'emblée qu'ETDHF atteint une valeur asymptotique nettement inférieure aux trois autres méthodes. Cette observation n'est pas surprenante puisque l'on sait qu'ETDHF ne décrit pas pleinement les corrélations à deux corps. En effet, il agit seulement sur la partie diagonale de la matrice densité : les nombres d'occupation. Ceci est d'autant plus critique pour une dissipation quantique à haute énergie. STDHF et ASTDHF ont le même comportement. On note que les entropies d'équilibre se confondent. On retrouve un comportement souvent observé en 1D, où STDHF et ASTDHF explorent un espace 2p2h comparable. Cependant, l'évolution de l'entropie STDHF n'est pas lisse. On associe ce défaut à un problème d'échantillonnage de l'ensemble stochastique.

### 5.3.3 État d'équilibre

Pour continuer la comparaison de ces méthodes pour cet agrégat métallique, on s'intéresse à l'état d'équilibre thermique qui est atteint à la fin de la dynamique (arbitrairement 100 fs). Un système infini de fermions est décrit à l'équilibre thermodynamique par la loi de distribution statistique de Fermi-Dirac :

$$n_i = \frac{1}{1 + \exp\left(\epsilon_i - \epsilon_F\right)/T} \tag{5.4}$$

avec $\epsilon_F$ l'énergie de Fermi et $T$ la température. La figure (5.3) montre les distributions $n_i(\epsilon_i)$ pour chaque méthode à 100 fs pour les mêmes excitations que précédemment. On trace seulement la distribution pour un état de spin. On trace aussi les courbes de régression approchée ce qui donne une énergie de fermi $\epsilon_F$ et une température $T$. Les barres d'erreur représentent les fluctuations quantiques, c'est à dire à partir de la variance de l'hamiltonien à un corps dans la base des orbitales naturelles :

$$\Delta\epsilon_i = \sqrt{\langle\varphi_i|\,\hat{h}^2\,|\varphi_i\rangle - (\langle\varphi_i|\,\hat{h}\,|\varphi_i\rangle)^2} \tag{5.5}$$

Pour les deux énergies, la tendance est la même. De la température la plus élevée à la moins élevée, on trouve ASTHDF et STDHF puis ETDHF. Une telle hiérarchie est en accord avec les observations sur l'entropie d'équilibre discutée juste avant.

Pour ETDHF, on voit que le système est nettement moins relaxé que pour les méthodes stochastiques. En effet, les fluctuations quantiques sont grandes et l'orbitale d'énergie élevée qui est peuplée à t=0, est encore relativement occupée.

STDHF et ASTDHF présentent des fluctuations moins grandes, mais cependant assez larges (de l'ordre de l'eV). Ceci indique que le système n'a pas totalement atteint l'équilibre. Le temps t=100 fs est peut-être trop court pour parler d'état thermalisé. En effet, l'équilibre n'est atteint que lorsqu'il n'y a plus de ré-arrangement du champ-moyen. Des calculs supplémentaires à des temps plus longs permettraient de répondre clairement à cette interrogation.

### 5.3.4 Systématique sur l'énergie

Les deux cas présentés jusqu'à maintenant correspondent à des énergies d'excitation très proches et relativement élevées. On a fait des calculs systématiques sur un spectre plus large d'énergie que l'on résume en considérant le carré de l'entropie asymptotique, figure 5.4. Les cas sont les suivants :

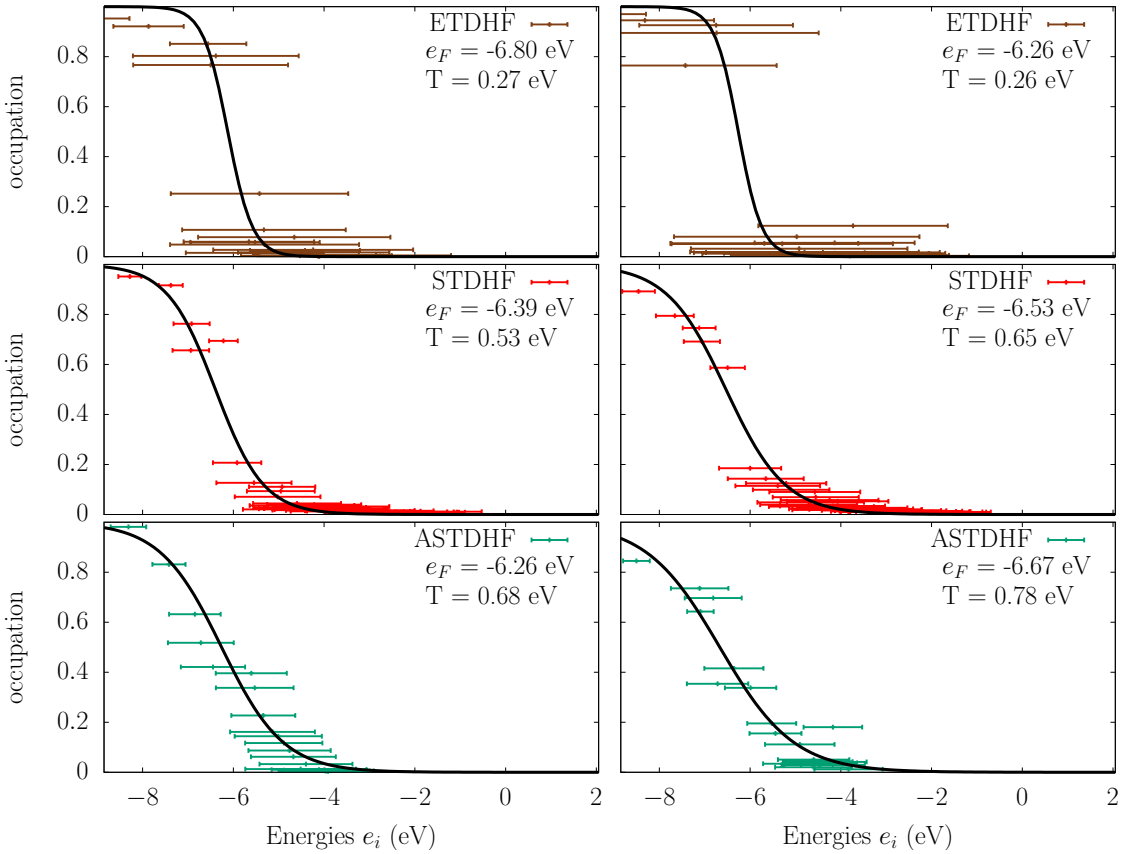



FIGURE 5.3 – État d'équilibre pour deux excitations 1p1h différentes. On représente les distributions de Fermi-Dirac pour un état de spin à 100 fs pour les quatre méthodes de dissipation.

| | état occupé h | état vide p | énergie d'excitation E* |
|---|---|---|---|
| cas 1 | 4 | 13 | 5.24 eV |
| cas 2 | 5 | 16 | 4.21 eV |
| cas 3 | 5 | 10 | 2.77 eV |
| cas 4 | 5 | 15 | 4.21 eV |
| cas 5 | 3 | 17 | 6.09 eV |

On remarque encore la lacune du système à se relaxer pour ETDHF. La valeur de l'entropie qui est atteinte est faible pour toute énergie E*. STDHF et ASTDHF se confondent, ce qui a déjà étéé observé pour des systèmes modèles 1D. Le système atteint une valeur très faible de l'entropie asymptotique pour le cas 3 qui est le cas de plus basse énergie que nous avons considéré. On traite trop peu de cas pour conclure que c'est une pathologie à basse énergie.

Le cas 2 et le cas 4 correspondent à la même énergie d'excitation, car ce sont des excitations vers des niveaux dégénérés. Les orbitales "trous" en question ont un moment angulaire différent. ASTDHF donne la même dissipation puisqu'il prend en compte toutes les collisions 2p2h. Les carrés de l'entropie sont donc confondus. STDHF donne deux valeurs distinctes de

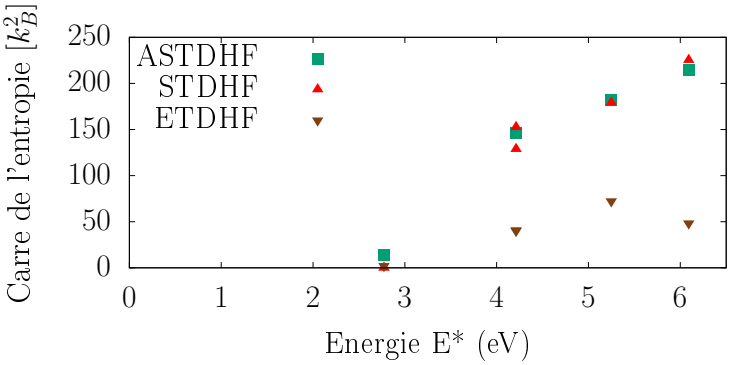



FIGURE 5.4 – Carré de l'entropie à l'équilibre fonction de l'énergie déposée pour la systématique sur les excitations particule-trou.

$S^2$ (différence relative de 10%) car chaque cas est un ensemble différent de trajectoires. Ce point est important, car il donne une indication sur la dispersion statistique de l'ensemble stochastique et sur l'importance d'un échantillonnage suffisant. Ici, il semblerait que le nombre de trajectoires calculées soit trop faible.

### 5.3.5 Discussion

On va maintenant donner plus de détails sur la pertinence et la précision des résultats des méthodes stochastiques. On notera que le système ne présente aucune instabilité dipolaire (voir annexe). On se tourne vers les lois de conservation, à savoir l'énergie et le nombre total d'électrons.

#### 5.3.5.1 Conservation de l'énergie totale

L'énergie totale du système doit être conservée dans la mesure où l'excitation initiale est instantanée. La figure 5.5 présente l'évolution de l'erreur relative de l'énergie totale du système en fonction du temps. L'erreur relative $\Delta_E$ est définie comme :

$$\Delta_E = \frac{\mid E(t) - E(t = 0^+) \mid}{E(t = 0^+)} \tag{5.6}$$

avec E(t) l'énergie totale au temps t et $E(t = 0^+)$ l'énergie à t=0 après excitation. L'ensemble des trajectoires stochastiques conserve l'énergie au cours du temps à quelques pourcents près. On a une preuve que la fenêtre en énergie est respectée. ETDHF se montre clairement inadapté pour conserver l'énergie. ASTDHF conserve l'énergie à moins de 5%. Pour les systèmes modèles 1D, la conservation d'énergie est de quelques millièmes. On pourrait certainement améliorer l'échantillonnage de l'état mixte.

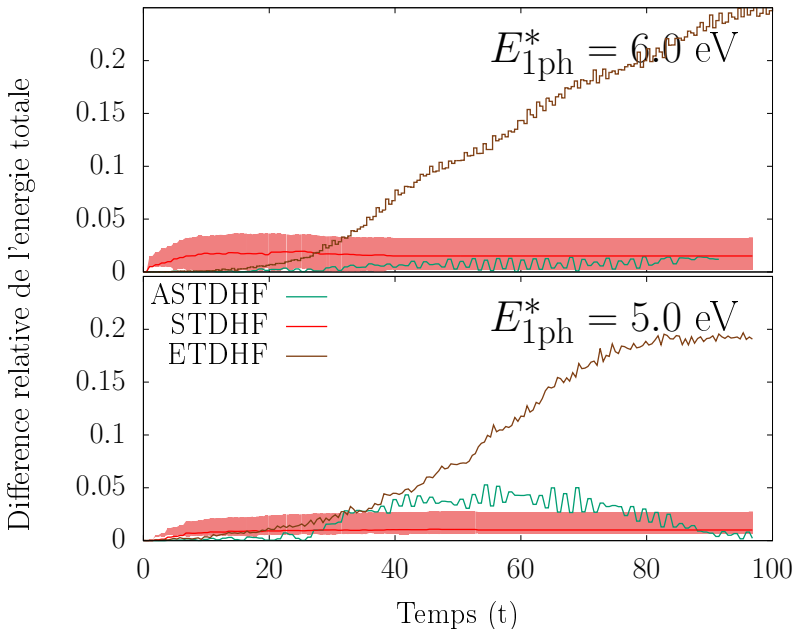



FIGURE 5.5 – Erreur relative de l'énergie totale en fonction du temps. La courbe rose pleine est la largeur statistique des différences relatives des énergies totales de chaque trajectoire.

#### 5.3.5.2 STDHF et ensemble statistique

Par définition, le nombre d'électrons est conservé pour STDHF puisque chaque trajectoire stochastique est explicitement un état à N=10 électrons. Rappelons que, à chaque étape dissipative STDHF on considère un certain nombre de sauts 2p2h possibles, c'est-à-dire des états 2p2h dont l'énergie est dans la fenêtre d'énergie $\Gamma_E$. On notera le nombre de sauts au temps $t = k\tau, k \in \mathbb{N}$ (ie. multiple du pas de temps stochastique) de la trajectoire $\alpha$, $m_\alpha^{(2p2h)}(t)$. Et,

$$m_\alpha^{(2p2h)}(t) = card\{\mid E^{(2p2h)}(t) - E_{ref} \mid < \Gamma_E\} \tag{5.7}$$

Et la probabilité totale de faire un saut 2p2h donnée par la règle d'or de Fermi $p_\alpha^{(2p2h)}(t) = \approx 2\pi \mid \langle \Phi^{(2p2h)}(t) \mid \hat{V}^{(\alpha)}(t) \mid \Phi^{(\alpha)}(t) \rangle \mid^2 \delta(E^{(\alpha)} - E^{(2p2h)})\tau$. Sur la figure 5.6 on trace en fonction du temps la moyenne du nombre de sauts $m_{tot}^{(2p2h)}(t)$ et la moyenne de la probabilité totale de saut 2p2h $p_{tot}^{(2p2h)}(t)$ :

$$\text{nombre de sauts 2p2h :} \qquad m_{tot}^{(2p2h)}(t) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_\alpha m_\alpha^{(2p2h)}(t) \tag{5.8}$$

$$\text{probabilité de sauts 2p2h :} \qquad p_{tot}^{(2p2h)}(t) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_\alpha p_\alpha^{(2p2h)}(t) \tag{5.9}$$

avec et $p_\alpha^{(2p2h)}(t)$ la probabilité totale de faire un saut au temps t pour la trajectoire d'indice $\alpha$. Pour cet agrégat on retrouve un comportement bien connu dans les systèmes 1D mis hors équilibre par une rotation 1p1h. Le nombre de sauts 2p2h finit par décroître progressivement jusqu'à zéro. Jusqu'à 30 à 40 fs, il est significatif, mais la probabilité de transition diminue continuellement. C'est un comportement déjà observé dans les systèmes 1D [28]. Le système

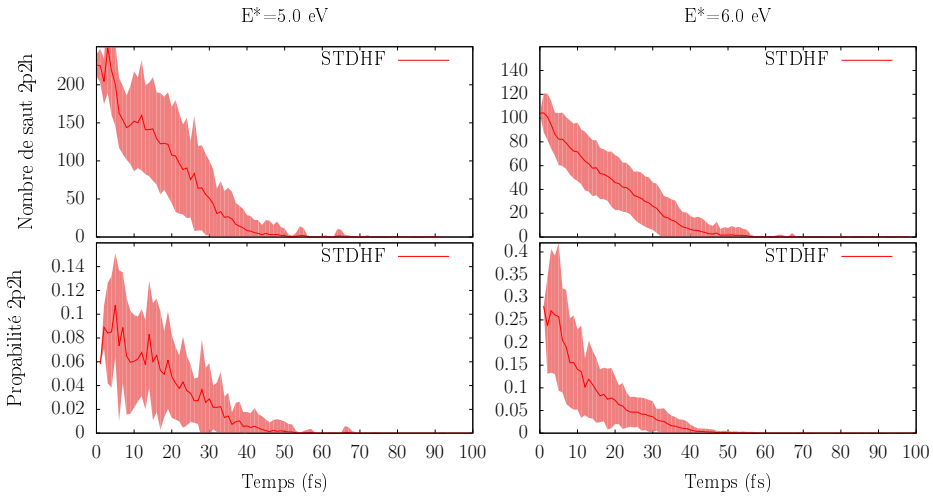



FIGURE 5.6 – Nombre de saut et probabilité 2p2h pour la méthode STDHF. La largeur statistique de l'ensemble est indiquée par la courbe pleine rose.

peut faire jusqu'à 200 sauts 2p2h. Considérer $\mathcal{N} = 72$ trajectoires peut être insuffisant à basse énergie.

#### 5.3.5.3 ASTDHF et état mixte

L'état ASTDHF est un état de champ moyen mixte. L'erreur sur la reconstruction de l'état mixte ("erreur sampling") est définie comme la moyenne pondérée des erreurs relatives du poids statistique (nombre d'occupation fractionnaire) des orbitales. L'erreur relative de l'occupation de l'orbitale d'indice $i$ est

$$\Delta w_i(t) = \frac{\mid w_i(t^-) - \sum_\alpha^{\aleph} W^{(\alpha)} n_i^{(\alpha)} \mid}{w_i(t^-)} \tag{5.10}$$

La somme de ces erreurs pondérées par le poids statistique de chaque orbitale définit l'erreur sur le sampling :

$$\text{erreur sampling :} \qquad \Delta\bar{w}(t) = \sum_i \frac{w_i(t^-)}{N} \Delta w_i(t) \tag{5.11}$$

$$= \frac{1}{N} \sum_i \mid w_i(t^-) - \sum_\alpha^{\aleph} W^{(\alpha)} n_i^{(\alpha)} \mid \tag{5.12}$$

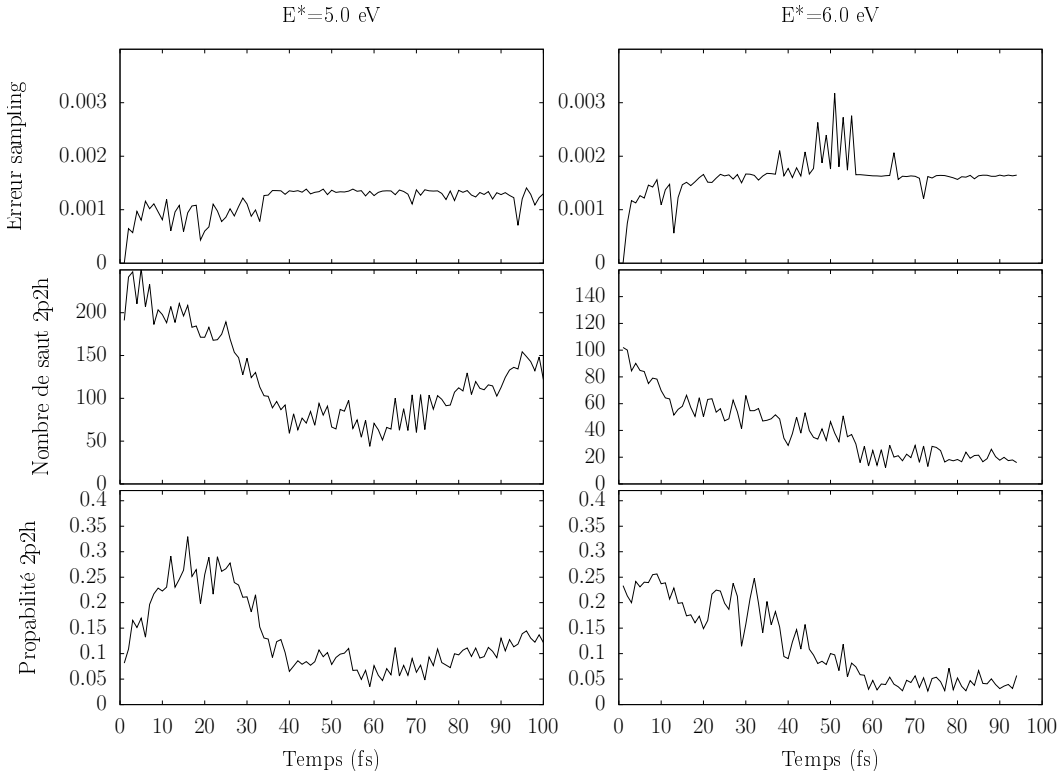



FIGURE 5.7 – État mixte et étape dissipative pour ASTDHF. Courbe du haut : Erreur sur la reconstruction de l'état mixte (voir texte). Courbe du milieu : Nombre de sauts 2p2h. Courbe du bas : Probabilité 2p2h.

Le nombre et la probabilité de sauts 2p2h sont définis comme :

$$\text{nombre de sauts 2p2h :} \qquad m_{tot}^{(2p2h)}(t) = \sum_{\alpha}^{\aleph} W^{(\alpha)} m_{\alpha}^{(2p2h)}(t) \tag{5.13}$$

$$\text{probabilité de sauts 2p2h :} \qquad p_{tot}^{(2p2h)}(t) = \sum_{\alpha}^{\aleph} W^{(\alpha)} p_{\alpha}^{(2p2h)}(t) \tag{5.14}$$

On rappelle que : $w_i(t^-)$ sont les nombres d'occupation des orbitales d'indice $i$ de la base naturelle ($t^-$ fait référence au temps t avant l'étape dissipative). $W^{(\alpha)}$ est le poids statistique de l'état pur d'indice $\alpha$ qui constitue l'état mixte. Les $m_i^{(\alpha)}$ sont les nombres de saut 2p2h pour chacun de ses états purs.

La figure 5.7 montre l'évolution de l'erreur $\Delta\bar{w}(t)$ sur la reconstruction de l'état mixte du système avant l'étape dissipative, ainsi que le nombre moyen de sauts 2p2h et la probabilité totale de faire ces sauts. l'erreur sur l'échantillonnage est acceptable (quelques millièmes). Le fait de décomposer l'état mixte sur une base de $\aleph = 72$ états purs est suffisamment précis. La probabilité totale de faire un saut 2p2h n'est pas nulle au temps long comme pour STDHF. Pour le cas à E*=5.0 eV, la probabilité commence à augmenter puis diminue à partir de 30 fs. Pour le cas E*=6.0 eV, le comportement du nombre et de la probabilité rejoint STDHF. Il y a une diminution continue. Mais la diminution n'atteint pas 0. Le système tend vers un état avec $m_{tot}^{(2p2h)} = 20$ et $p_{tot}^{(2p2h)} = 0.05$. Il faudrait jouer sur plus de paramètres pour comprendre ces résultats.

### 5.3.6 Influence du nombre d'états inoccupés

On cherche maintenant à déterminer l'influence de la taille de l'espace des états inoccupés. Les états à très haute énergie ne doivent pas intervenir dans la dynamique corrélée (ou suffisamment peu pour être négligés). On fait les mêmes calculs de dissipation pour les cas à 5 et 6 eV avec $\Omega$ =31 orbitales par spin. L'agrégat est donc simulé avec quatre couches électroniques entières et deux états de la couche supérieure. On compare l'évolution des entropies sur la figure 5.8.

Les résultats sont très proches de ceux avec un espace plus petit. Les 21 orbitales de plus basse énergie sont suffisantes pour décrire la dissipation pour ces énergies. On peut noter que l'entropie de STDHF est plus basse pour le cas à 5 eV et présente des discontinuités. L'échantillonnage des trajectoires stochastiques est trop faible.

### 5.3.7 Résultats avec un plus grand ensemble stochastique

On teste la précision de l'ensemble statistique en considérant deux fois plus de trajectoires stochastiques. ASTDHF devient trop coûteuse avec $\aleph = 144$ états purs. On se limite à l'étude de STDHF. Les entropies sont présentées sur la figure 5.9. Que ce soit avec 72 ou 144 trajectoires, les nombres de sauts 2p2h possibles pour ces deux cas demandent à échantillon-

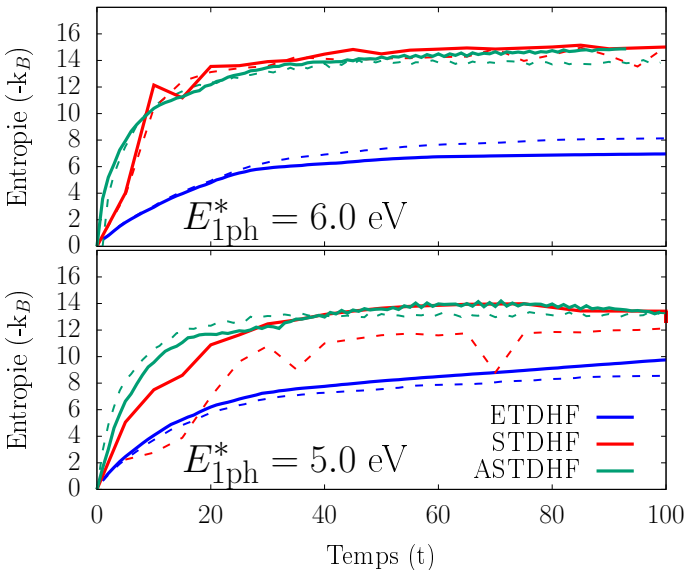



FIGURE 5.8 – Comparaison de l'évolution de l'entropie pour les deux excitations particule-trou de la figure 5.2 avec un espace à un corps plus grand. Les courbes pointillées correspondent à un sous-espace de 31 orbitales par spin et les courbes en traits pleins à un sous-espace de 21 orbitales par spin.

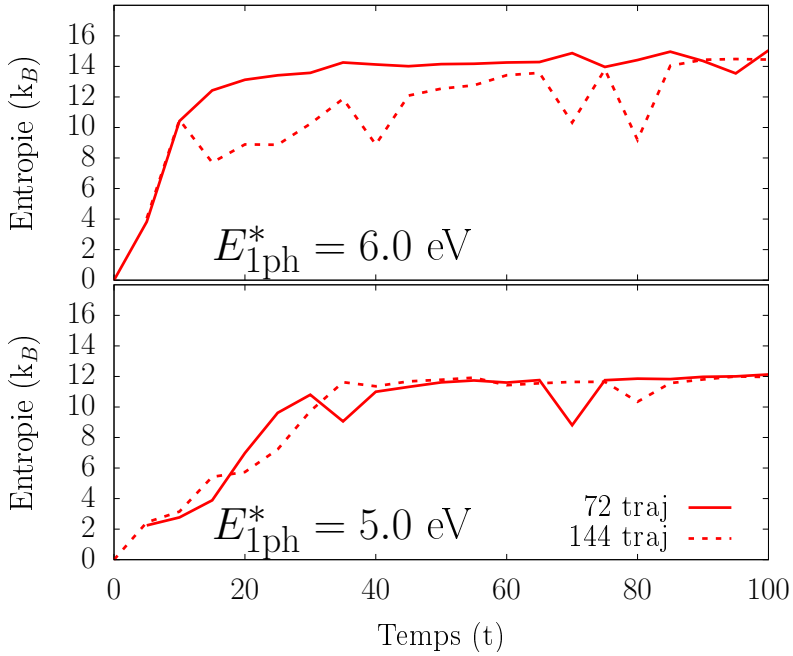



FIGURE 5.9 – Évolution de l'entropie pour STDHF avec 72 (traits continus) ou 144 (traits pointillés) trajectoires stochastiques.

ner d'avantages (de l'ordre de 1000 trajectoires) l'ensemble stochastique. Cependant, il est intéressant de constater que la valeur asymptotique est inchangée avec 144 trajectoires. Le système est sensible à l'ensemble de trajectoires. L'entropie est une quantité qui peut varier très rapidement au cours du temps comme c'est le cas pour l'excitation à 6.0 eV.

### 5.3.8 Comparaison avec RTA

#### 5.3.8.1 Section efficace de collision électron-électron et paramètres stochastiques

Pour faire une comparaison directe avec RTA et pour simuler une dissipation réaliste on doit trouver l'amplitude du terme collision $V_t$ en adéquation avec la section efficace de collision électron-électron $\sigma$ qui est utilisée dans l'expression du temps de relaxation pour la RTA (voir chapitre 1 équation 1.83).

La RTA utilise la section efficace de collision $e^-$-$e^-$ de la littérature, qui pour des agrégats métalliques est calculée pour une diffusion par un potentiel de Coulomb écranté,

$$V^{écranté}(\vec{r}) = \exp(-r/r_{scr})/r \tag{5.15}$$

avec $r_{scr} = 1.3a_0$ le rayon d'écrantage. Dans les méthodes stochastiques qui ont été implémentées, on considère un potentiel de contact :

$$V^{contact}(\vec{r}) = 4\pi V_t \delta(\vec{r}) \tag{5.16}$$

Pour un agrégat de sodium, une comparaison directe entre les distributions des intégrales de collisions pour ces deux potentiels montre, en moyenne que :

$$V^{écranté}_{p_1p_2h_1h_2} = 0.79 V^{contact}_{p_1p_2h_1h_2} \tag{5.17}$$

avec $V_{p_1p_2h_1h_2} = \langle p_1p_2| V(\vec{r}) |h_1h_2\rangle - \langle p_1p_2| V(\vec{r}) |h_2h_1\rangle$

Donc, pour que le terme de collision $V_t$ corresponde à la section efficace de la RTA, il doit être fixé à 32 Ry. D'après la théorie stochastique, le paramètre $\tau$ peut être fixé dans une certaine intervalle de valeur possible puisque le terme de collisions résiduelles est développé comme une perturbation. En conséquence, le paramètre $\tau$ doit être fixé à une valeur autour de 0.25 fs pour rester dans le régime perturbatif.

#### 5.3.8.2 Premier résultat

Les calculs stochastiques pour comparer à RTA sont coûteux. Nous avons seulement comparer avec ASTDHF. On décompose l'état mixte sur $\aleph = 72$ états purs. On présente un premier cas de comparaison sur la figure 5.10. Ce cas correspond à l'énergie d'excitation à E$^*$= 6 eV. On voit que ASTDHF tend vers la même entropie asymptotique que RTA avec $V_t$= 32 Ry qui est la valeur adéquate. Ce n'est pas le cas pour $V_t$= 18 Ry. Le temps de montée est sensiblement le même pour les deux méthodes. Cependant, pour $V_t$= 32 Ry, l'entropie oscille légèrement. C'est dû au réarrangement des orbitales. D'une étape dissipative à l'autre, l'état mixte n'est pas parfaitement reconstruit. On peut comprendre qu'il faudrait augmenter $\aleph$ pour gagner en précision sur l'échantillonnage de l'état mixte.

Ce premier résultat nous montre que ASTDHF se compare bien avec STDHF dans le

sens où il explore le même espace des corrélations. Il laisse une ouverture prometteuse pour comparaison de STDHF et RTA. On pourrait la fenêtre en énergie 2p2h ($\Gamma_E$) pour essayer de gagner en performance de calcul. On sait aussi que STDHF et ASTDHF sont juste pour une intervalle de temps stochastique $\tau$. Le pas de temps stochastique ne doit pas être trop grand (régime perturbatif). Mais, il serait intéressant de voir si il peut être ajusté dans ce cas là.

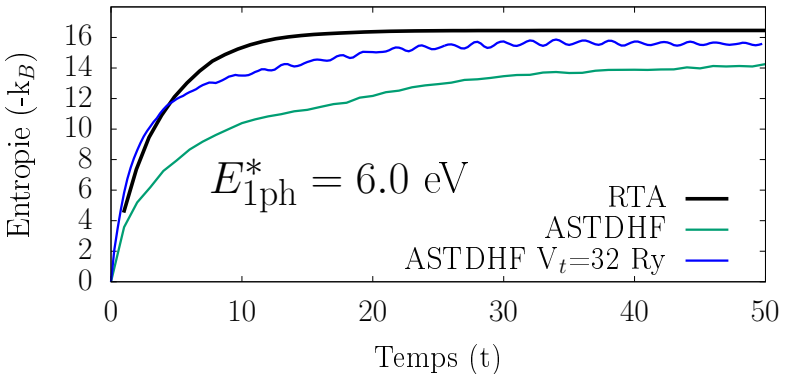



FIGURE 5.10 – Comparaison avec RTA. Évolution de l'entropie de ASTDHF avec $\{V_t$= 32 Ry, $\tau$= 0.25 fs$\}$ et $\{V_t$= 18 Ry, $\tau$= 1 fs$\}$ et de RTA pour le cas à E$^*$=6.0 eV.

## 5.4 Bilan d'énergie

### 5.4.1 Motivations

Dans cette partie, on discute plus en détail de la dissipation pour les différentes méthodes. Plus précisément on cherche à savoir si le système est progressivement poussé vers un état dans lequel l'énergie d'excitation est transformée en une énergie d'excitation intrinsèque typique d'un état thermique. Au chapitre 2, nous soulevons l'idée que chaque trajectoire stochastique ne réduit pas systématiquement les fluctuations de champ-moyen. En d'autres termes, le mouvement collectif pour ces trajectoires n'est pas amorti. Ce mouvement collectif témoigne d'une certaine énergie d'excitation qui, dans les systèmes ouverts, conduit à une forte ionisation. On s'attend à ce que l'énergie d'excitation soit progressivement transformée en énergie interne. On se propose de faire un bilan d'énergie du système à différent temps de la propagation temporelle. Il s'agit aussi, par ce biais, de mettre en évidence l'efficacité de la dissipation de chaque méthode.

### 5.4.2 Séparation entre l'énergie interne et collective

#### 5.4.2.1 Définition semi-classique

On propose de calculer l'énergie interne du système à partir de l'estimation d'un gaz de Fermi [48] :

$$E_{int}(t) = E^{tot}_{kin}(t) - \frac{3}{5}(6\pi)^{2/3} \int \varrho^{5/3}(\vec{r}, t) d\vec{r} \tag{5.18}$$

avec $E_{kin}^{tot}(t) = \sum_i n_i \frac{\hat{p}^2}{2m}\varphi_i$, l'énergie cinétique totale des électrons. On s'attend à ce que $E_{int}(t)$ soit une quantité qui augmente avec le temps.

Les évolutions de $E_{int}$ en fonction du temps sont tracées sur la figure 5.11 pour ETDHF, RTA, TDLDA, ASTDHF et STDHF. L'énergie interne de STDHF est la moyenne des énergies internes de chaque trajectoire stochastique. L'énergie interne démarre de environ 0.31 eV et subit une augmentation soudaine du au ré-arrangement brutal des niveaux. Pour RTA, on peut voir qu'elle augmente jusqu'à atteindre une valeur asymptotique, preuve que le système tend vers un état d'équilibre thermique. La valeur asymptotique est supérieure pour le cas d'énergie supérieure. L'énergie interne de TDLDA oscille (fluctuations quantiques) et décroît jusqu'à la valeur de 0.35 eV. Le comportement de la TDLDA n'est pas surprenant puisqu'aucune dissipation n'a lieu par définition. ASTDHF tend vers la même valeur asymptotique que la RTA puisqu' une température est progressivement ajoutée au système. ETDHF ne conserve pas l'énergie, il est donc difficile d'interpréter son comportement. L'énergie interne augmente ce qui est attendu. L'énergie de STDHF indique clairement que cette méthode ne produit pas d'énergie d'excitation intrinsèque au même titre que la TDLDA. On peut aussi souligner les oscillations de chaque trajectoire (largeur statistique), ce qui est synonyme d'un état hors équilibre.

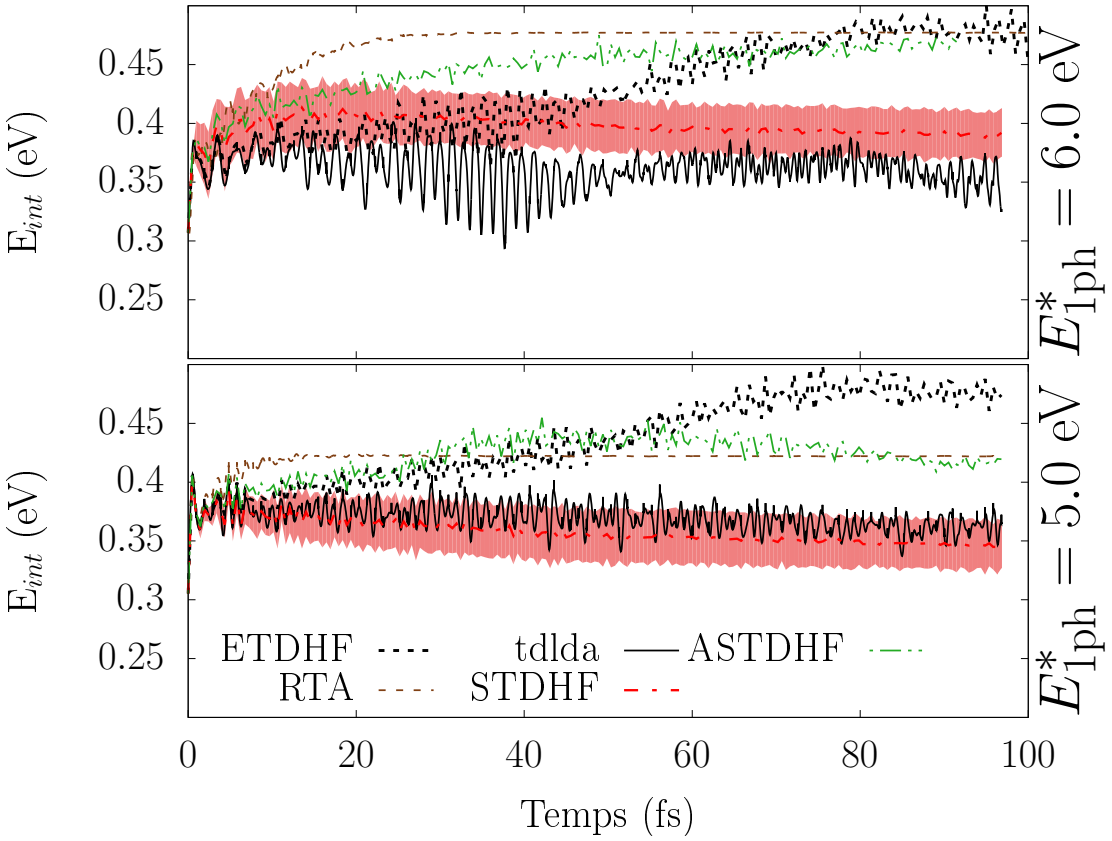



FIGURE 5.11 – Énergie interne du système dans la définition semi-classique. Énergie interne pour ETDHF, RTA, TDLDA , ASTDHF et STDHF en moyenne. La courbe rose pleine est la largeur statistique pour STDHF.

#### 5.4.2.2 Définition quantique

On va maintenant donner une définition de l'énergie interne dans le cadre de la mécanique quantique. D'après la théorie derrière la RTA (voir chapitre 1), le DCMF permet d'évaluer la contribution collective et la contribution interne de l'énergie du système. L'énergie collective correspond à l'énergie de l'état de plus basse énergie qui présente la même collectivité. Pour STDHF, ASTDHF et ETDHF on fait l'hypothèse que cette collectivité est définie comme pour la RTA par la densité $\rho$ et la probabilité de courant $\vec{j}$. On tire profit du fait qu'il est plus commode de calculer le DCMF en 3D, car les fonctions d'onde sont plus déformables qu'en 1D (du fait de la dimension). On a calculé après chaque étape dissipative l'état DCMF $|\Phi_{DCMF}\rangle$ ce qui permet d'évaluer l'énergie collective $E_{coll}(t)$.

En pratique, l'algorithme DCMF ajoute progressivement une température pour calculer l'état d'équilibre local. Par définition l'énergie collective est définie comme l'énergie de l'état d'équilibre obtenu à température nulle. On suppose que cette énergie est suffisamment proche de l'énergie de l'état DCMF pour lequel on impose une température nulle. C'est-à-dire que les nombres d'occupations sont fixés à 1 pour les niveaux de plus basses énergies et 0 pour les autres.

$$E_{coll}(t) = \langle \Phi_{DCMF} | \hat{H} | \Phi_{DCMF} \rangle_{|T=0} \tag{5.19}$$

tel que

$$\langle \Phi_{DCMF} | \hat{a}_h^+ \hat{a}_p \hat{H} | \Phi_{DCMF} \rangle = 0 \tag{5.20}$$

$$\langle \Phi_{DCMF} | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Phi_{DCMF} \rangle = \rho(\vec{r}) \tag{5.21}$$

$$\langle \Phi_{DCMF} | \hat{\vec{j}}(\vec{r}) | \Phi_{DCMF} \rangle = \vec{j}(\vec{r}) \tag{5.22}$$

Et donc l'énergie interne est définie comme :

$$E_{int}(t) = E_{total}(t) - E_{coll}(t) \tag{5.23}$$

L'état DCMF est le minimum local sous contrainte de la densité et du courant et à partir des nombres d'occupation donnés au temps t, ce qui est numériquement coûteux. Faire cette étude énergétique est colossal pour l'ensemble stochastique entier, on se limite à quatre trajectoires. On ne s'intéresse pas non plus à la superposition incohérente des états puisqu'elle s'exprime sur une base trop grande d'orbitale à un corps.

Les résultats sont présentés sur la figure 5.14.

On voit clairement que l'énergie interne de RTA est croissante et atteint une valeur asymptotique (0.39 Ry). Le système est bien poussé peu à peu vers l'état d'équilibre thermique.

Pour les autres méthodes, l'analyse est uniquement qualitative :

- L'énergie interne de la TDLDA oscille autour d'une valeur moyenne. Ces oscillations sont dues aux ré-arrangements des niveaux. Le champ moyen ne suffit pas à transformer l'excitation au profit d'une énergie intrinsèque.
- ETDHF se situe légèrement au-dessus de TDLDA. On sait que ETDHF ajoute une

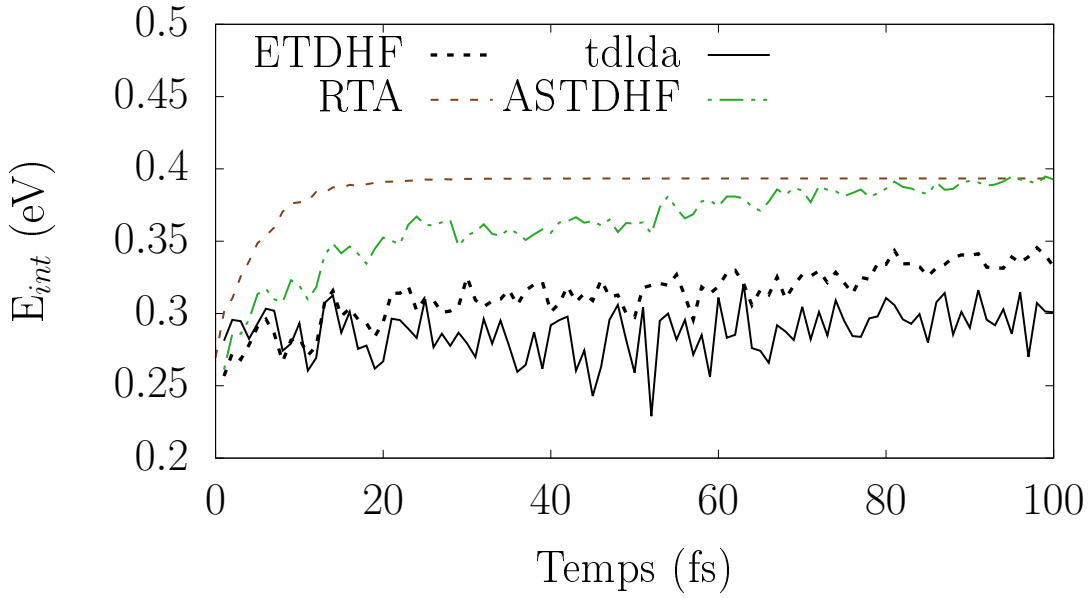



FIGURE 5.12 – Énergie interne du système dans la définition quantique. Énergie interne pour ETDHF, RTA, TDLDA , ASTDHF.

température au système en agissant directement sur les nombres d'occupation. Le comportement ici est cohérent bien que l'on a vu sur la figure précédente que l'énergie n'est pas bien conservée.

- L'énergie interne pour ASTDHF croit et atteint la même valeur asymptotique que la RTA. Ce point est important puisqu' il semble indiquer que les états thermiques d'équilibre ASTDHF et RTA sont relativement proches. C'est en corrélation avec la distribution $(\epsilon_i, n_i)$ de la figure 5.3 où l'allure de la distribution de Fermi-Dirac se compare relativement bien pour ces deux méthodes.
- Pour chaque trajectoire stochastique (5.14), on a indiqué par une barre verticale verte les temps auxquels un saut 2p2h est réalisé. On remarque premièrement que toutes les trajectoires oscillent autour d'une valeur typique de l'énergie interne. Comme pour la TDLDA, l'énergie n'est pas transformée en énergie interne. On peut penser que c'est la même chose pour l'ensemble stochastique entier.

### 5.4.3 Conclusion sur le bilan d'énergie

Les définitions quantique et semi-classique de l'énergie interne donnent des résultats très proches. Les trajectoires stochastiques explorent un espace 2p2h qui a une grande énergie d'excitation et fluctuations du champ moyen. Dans ce sens, chaque trajectoire stochastique est une trajectoire sans relaxation et se comporte comme la TDLDA (forte ionisation en 1D). Une investigation des méthodes stochastiques en prenant en compte les effets d'ionisation

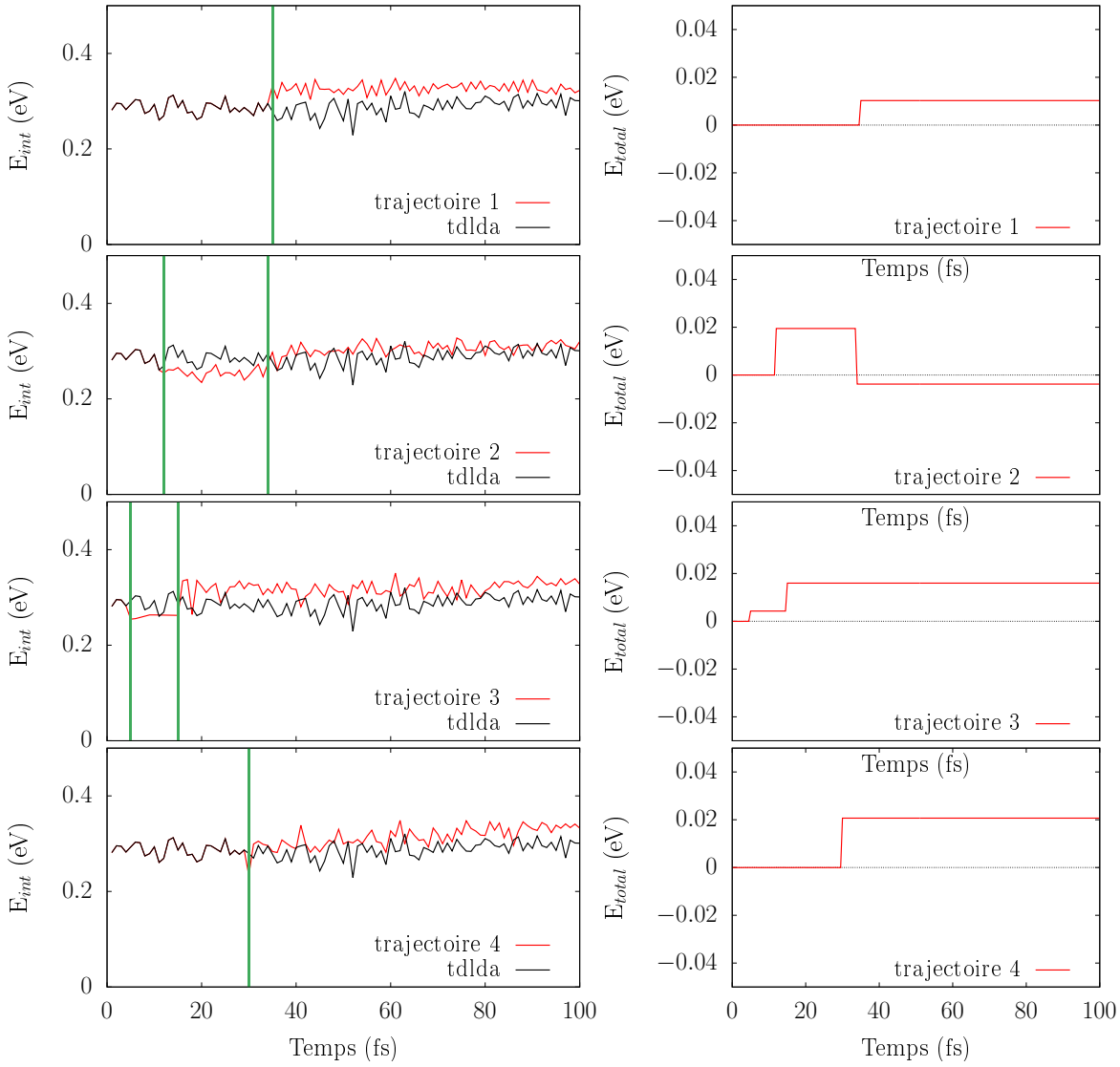



FIGURE 5.13 – À gauche, l'énergie interne du système pour quatre trajectoires stochastiques. Les énergies relatives TDLDA sont indiquées pour comparaison. Chaque saut 2p2h est indiqué par une barre verticale verte. À droite, l'énergie relative du système pour chaque trajectoire.

permettrait de confirmer cette étude énergétique. ASTDHF et RTA tendent vers un état d'équilibre thermique.

## 5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'implémentation des méthodes stochastiques pour des systèmes 3D réalistes. Nous avons pris comme "cas test" un agrégat de sodium excité par différentes excitations particule-trou. Pour faire face aux enjeux numériques (parallélisation, optimisation, coût de calcul), nous avons d'abord choisi des paramètres numériques optimaux pour minimiser le temps de calcul et attester de la pertinence physique des résultats.

Ensuite, nous avons proposé un bilan d'énergie simple. L'énergie d'excitation intrinsèque, dans sa définition semi-classique ou quantique, indique que la méthode stochastique se démarque des autres méthodes. L'ensemble stochastique est un ensemble de trajectoires de champ-moyen dont les fluctuations ne sont pas amorties au cours du temps. Une question se pose alors sur la pertinence physique de cette méthode si les effets de ionisation sont pris en compte.

Ces premières investigations sur les méthodes stochastiques dans les systèmes tridimensionnels réalistes sont prometteuses. Il faudrait, pour aller plus loin, faire des systématiques sur les paramètres stochastiques et statistiques pour définir proprement les conditions de validité de STDHF et ASTDHF. Enfin, ce chapitre montre que de nombreux autres systèmes réalistes peuvent maintenant être étudiés par STDHF et ASTDHF.

## Annexe : Évolution du dipôle

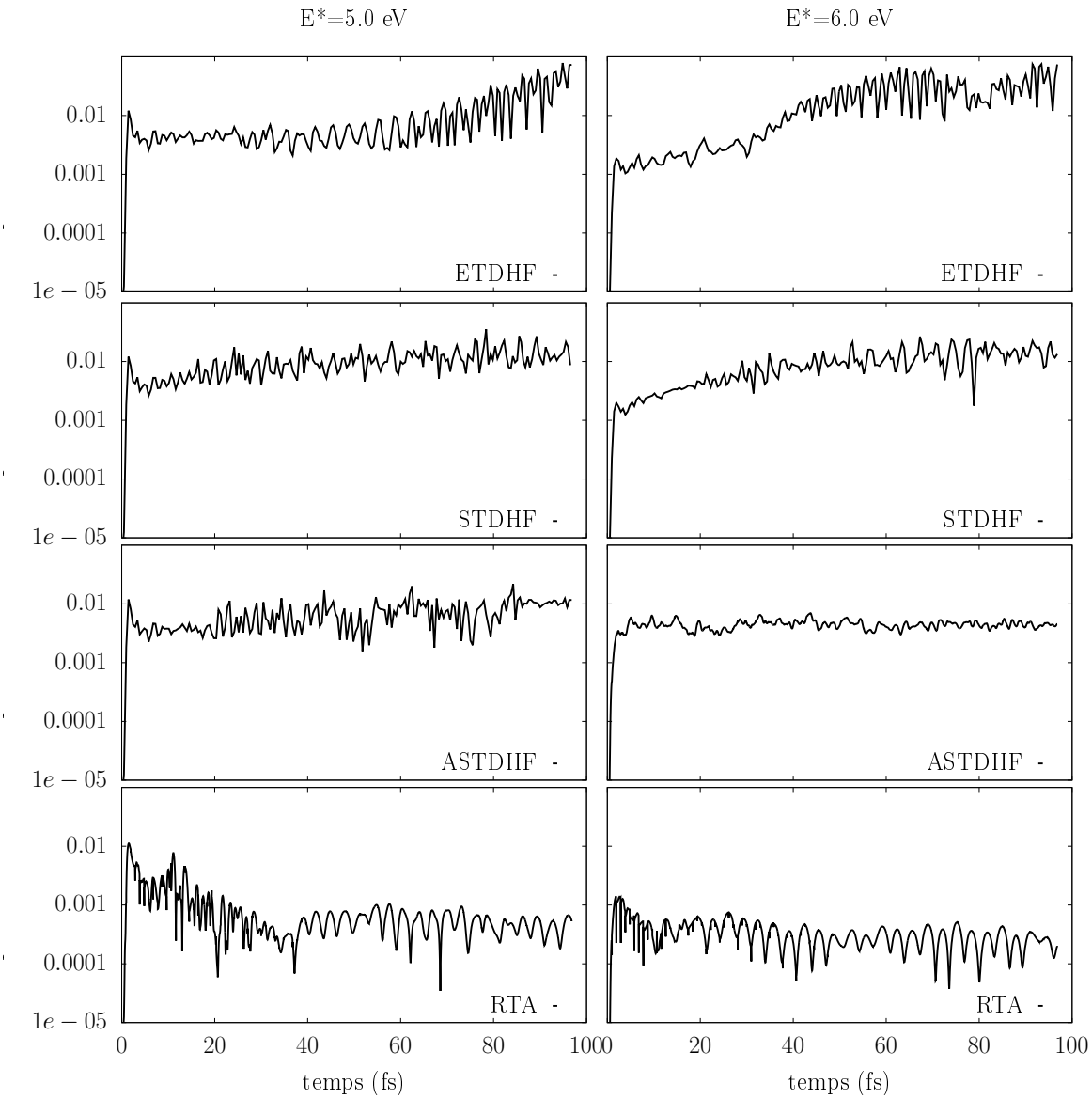



FIGURE 5.14 – Évolution de la norme du dipôle (en unité $a_0$) pour les cas d'excitation à 5 et 6 eV. La norme du dipôle est définie comme suit :

$$\langle r \rangle(t) = \sqrt{\langle x \rangle^2(t) + \langle y \rangle^2(t) + \langle z \rangle^2(t)} \tag{5.26}$$

$$\langle x \rangle(t) = \int \vec{x} \rho(\vec{r}, t) d\vec{r} \tag{5.27}$$

# Conclusion et perspectives

## Conclusion

Dans ce manuscrit, nous avons présenté quatre aspects distincts concernant les méthodes pour décrire la dynamique des systèmes électroniques au delà du champ-moyen. L'objectif est d'ajouter les effets dissipatifs de l'interaction à deux corps qui est négligée. On se place dans le modèle en champ-moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation locale (TDLDA) ou de la méthode Hartree-Fock.

Le premier chapitre détaille les différentes méthodes pour ajouter les effets dissipatifs à deux corps aux méthodes de champ-moyen. Dans chacun des autres chapitres, nous avons étudié ces méthodes pour une question précise.

- Au chapitre 2, nous avons étendu la méthode STDHF pour des systèmes ouverts suivant la même stratégie qui a été développée pour la méthode ASTDHF en système ouvert. Nous avons vu que STDHF ne préserve pas le système hors-équilibre de l'émission d'électrons vers l'espace libre contrairement à ASTDHF.
- Au chapitre 3, on étudie l'instabilité du dipôle des systèmes que nous considérons. Le terme d'interaction résiduelle ajouté dans STDHF et ASTDHF tend à corriger cette instabilité. On montre que cette instabilité est physique.
- Au chapitre 4, nous avons détaillé la méthode MCTDHF et la stratégie de l'implémentation dans le code 1D. L'objectif est de pousser ses performances numériques grâce aux moyens informatiques actuels et de traiter une variété de systèmes multi-électroniques 1D hors d'atteinte jusque là. Nous avons pu utiliser cette méthode aux temps courts pour des systèmes modèles. MCTDHF confirme la théorie STDHF/ASTDHF. L'état corrélé peut se réduire à une somme incohérente d'états de champ-moyen, permettant de contourner le mur de l'exponentiel pour beaucoup de systèmes.
- Au chapitre 5, on relève le challenge d'implémenter les méthodes STDHF/ASTHDF pour des systèmes 3D réalistes. On trouve, pour des paramètres arbitraires des résultats physiques et encourageants pour un agrégat de sodium. Mais, on met en évidence que chaque trajectoire stochastique ne se relaxe pas contrairement à la trajectoire ASTDHF et à la méthode RTA.

## Perspectives

La méthode MCTDHF est un benchmark pour les méthodes stochastiques. On pourrait étudier le temps de vie de l'état corrélé échantillonné sur un ensemble incohérent d'états de champ moyen. Un point crucial serait de comparer l'émission de particule entre MCTDHF, STDHF et ASTDHF avec une excitation particule-trou. Cela permettrait de comprendre et de mettre en évidence les différences dans l'émission STDHF et ASTDHF.

L'implémentation des méthodes STDHF et ASTDHF en 3D laisse de multiples ouvertures pour la suite. Le chapitre 3 ne présente ici que les premières investigations pour montrer le caractère physique des résultats. On pourra compléter les systématiques de calcul sur l'agrégat de sodium , notamment en jouant sur les paramètres numériques qui n'ont pas (ou peu) été touchés. On pourrait aussi envisager d'autres systèmes, pour confirmer les observations faites sur cet agrégat. Aussi, il sera intéressant d'étendre l'implémentation de STDHF 3D et ASTDHF 3D à des systèmes ouverts. On sait que RTA réduit l'émission. Comment se comportent les méthodes STDHF et ASTDHF ? On pourra confirmer les observations 1D sur STDHF et ASTDHF en système ouvert.

# Bibliographie


[1]P. Dinh, P. Reinhard et E. Suraud, *An Introduction to Cluster Science*, An Introduction to Cluster Science (Wiley, 2013) (cf. p. 1).

[2]M. Hochlaf, « Advances in spectroscopy and dynamics of small and medium sized molecules and clusters », Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 21236-21261 (2017) (cf. p. 1).

[3]K. Hansen, *Statistical Physics of Nanoparticles in the Gas Phase*, t. 73 (jan. 2013) (cf. p. 1).

[4]E. Schrödinger, « An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules », Physical Review (Series I) **28** (1926) (cf. p. 1).

[5]M. Born et R. Oppenheimer, « Zur Quantentheorie der Molekeln », Annalen der Physik **389**, 457-484 (1927) (cf. p. 1).

[6]L. H. Thomas, « The calculation of atomic fields », Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **23**, 542–548 (1927) (cf. p. 2).

[7]E. Fermi, « Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell'Atomo », end. Accad. Naz. Lincei. **6**, 602–607 (1927) (cf. p. 2).

[8]P. A. M. Dirac, « Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom », Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **26**, 376–385 (1930) (cf. p. 2).

[9]W. Kohn, « Nobel Lecture : Electronic structure of matter—wave functions and density functionals », Rev. Mod. Phys. **71**, 1253-1266 (1999) (cf. p. 2).

[10]E. Runge et E. K. U. Gross, « Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems », Phys. Rev. Lett. **52**, 997-1000 (1984) (cf. p. 2).

[11]P.-G. Reinhard, R. Cusson et K. Goeke, « Time evolution of coherent ground-state correlations and the TDHF approach », Nuclear Physics A **398**, 141 -188 (1983) (cf. p. 3).

[12]P.-G Reinhard et E Suraud, « Stochastic TDHF and the Boltzman-Langevin equation », Annals of Physics **216**, 98 -121 (1992) (cf. p. 3, 13).

[13]L Lacombe, P.-G. Reinhard, P. M. Dinh et E Suraud, « A collisional extension of time-dependent Hartree–Fock », Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **49**, 245101 (2016) (cf. p. 3, 16).

[14]L. Lacombe, E. Suraud, P. Reinhard et P. M. Dinh, « An average stochastic approach to two-body dissipation in finite fermion systems », Annals of Physics **406** (2018) (cf. p. 3, 16).

[15]W. Kohn et L. J. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », Phys. Rev. **140**, A1133-A1138 (1965) (cf. p. 8).

[16]J. P. Perdew et Y. Wang, « Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy », Phys. Rev. B **45**, 13244-13249 (1992) (cf. p. 10, 84).

[17]P. M. Dinh, P.-G. Reinhard, E. Suraud et M. Vincendon, « Chapter Four - The Two-Set and Average-Density Self-Interaction Corrections Applied to Small Electronic Systems », in , t. 64, sous la dir. d'E. Arimondo, C. C. Lin et S. F. Yelin, Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics (Academic Press, 2015), p. 87 -103 (cf. p. 11).

[18]C Legrand, E Suraud et P.-G. Reinhard, « Comparison of self-interaction-corrections for metal clusters », Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **35**, 1115-1128 (2002) (cf. p. 11, 84).

[19]E. Runge et E. K. U. Gross, « Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems », Phys. Rev. Lett. **52**, 997-1000 (1984) (cf. p. 11).

[20]J. Zanghellini, M. Kitzler, C Fabian, T Brabec et A Scrinzi, « An MCTDHF approach to multi–electron dynamics in laser fields », Laser Physics **13**, 1064-1068 (2003) (cf. p. 12).

[21]J. Zanghellini, M. Kitzler, T. Brabec et A. Scrinzi, « Testing the multi-configuration time-dependent Hartree–Fock method », Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **37**, 763-773 (2004) (cf. p. 12).

[22]O. Koch, W. Kreuzer et A. Scrinzi, « Approximation of the time-dependent electronic Schrodinger equation by MCTDHF », Applied Mathematics and Computation **173**, 960-976 (2006) (cf. p. 12, 62).

[23]D. Hochstuhl, « Multiconfiguration methods for the numerical simulation of photoionization processes of many-electron atoms », (2013) (cf. p. 12, 62, 63).

[24]M. Vincendon, L. Lacombe, P. Dinh, E. Suraud et P. Reinhard, « Time dependent DFT in natural orbitals », Computational Materials Science **138**, 426 -434 (2017) (cf. p. 12).

[25]E. Suraud et P. Reinhard, « Non-equilibrium quantum dynamics with collisional correlations », New Journal of Physics **16**, 063066 (2014) (cf. p. 16).

[26]L Lacombe, P.-G. Reinhard, P. M. Dinh et E Suraud, « A collisional extension of time-dependent Hartree–Fock », Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **49**, 245101 (2016) (cf. p. 16, 70).

[27]L. Lacombe, E. Suraud, P.-G. Reinhard et P. Dinh, « Stochastic TDHF in an exactly solvable model », Annals of Physics **373**, 216 -229 (2016) (cf. p. 16).

[28]L. Lacombe, « On dynamics beyond time-dependent mean-field theories », Thèse de doctorat dirigée par Dinh, Phuong Mai Physique de la matière Toulouse 3 2016, thèse de doct. (2016) (cf. p. 18, 21, 70, 91).

[29]L. Lacombe, E. Suraud, P.-G. Reinhard et P. Dinh, « An average stochastic approach to two-body dissipation in finite fermion systems », Annals of Physics **406**, 233 -256 (2019) (cf. p. 19, 70).

[30]M. Vincendon, « Introduction de la relaxation dans la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps », Thèse de doctorat dirigée par Suraud, Éric Physique de la matière Toulouse 3 2018, thèse de doct. (2018) (cf. p. 19, 25, 86).

[31]J. Yvon, *La théorie statistique des fluides et l'équation d'état*, Actualités scientifiques et industrielles (Hermann & cie, 1935) (cf. p. 19).

[32]A. Akbari, M. J. Hashemi, A. Rubio, R. M. Nieminen et R. van Leeuwen, « Challenges in truncating the hierarchy of time-dependent reduced density matrices equations », Phys. Rev. B **85**, 235121 (2012) (cf. p. 20).

[33]W. Shun-jin et W Cassing, « Explicit treatment of N-body correlations within a density-matrix formalism », Annals of Physics **159**, 328 -350 (1985) (cf. p. 20).

[34]A. J. Coleman, « Structure of Fermion Density Matrices », Rev. Mod. Phys. **35**, 668-686 (1963) (cf. p. 20, 22).

[35]D. Mazziotti et S. Rice, *Reduced-Density-Matrix Mechanics : With Application to Many-Electron Atoms and Molecules*, Advances in Chemical Physics (Wiley, 2007) (cf. p. 20, 22).

[36]F. Colmenero, C. Pérez del Valle et C. Valdemoro, « Approximating q-order reduced density matrices in terms of the lower-order ones. I. General relations », Phys. Rev. A **47**, 971-978 (1993) (cf. p. 20).

[37]C. Valdemoro, « Approximating the second-order reduced density matrix in terms of the first-order one », Phys. Rev. A **45**, 4462-4467 (1992) (cf. p. 20, 22).

[38]F. Colmenero et C. Valdemoro, « Approximating q-order reduced density matrices in terms of the lower-order ones. II. Applications », Phys. Rev. A **47**, 979-985 (1993) (cf. p. 20).

[39]P.-G. Reinhard, E. Suraud et S. Ayik, « The Boltzmann-Langevin equation derived from the real-time path formalism », Annals of Physics **213**, 204 -229 (1992) (cf. p. 21).

[40]D. A. Mazziotti, « Purification of correlated reduced density matrices », Phys. Rev. E **65**, 026704 (2002) (cf. p. 22, 23).

[41]D. A. Mazziotti, « Pursuit of N-representability for the contracted Schrödinger equation through density-matrix reconstruction », Phys. Rev. A **60**, 3618-3626 (1999) (cf. p. 22, 23).

[42]D. A. Mazziotti, « Structure of Fermionic Density Matrices : Complete $N$-Representability Conditions », Phys. Rev. Lett. **108**, 263002 (2012) (cf. p. 22, 23).

[43]F. Lacknerezinová, familyi=v., given=Iva, giveni=I., „ T. Sato, K. L. Ishikawa et J. Burgdörfer, « Propagating two-particle reduced density matrices without wave functions », Phys. Rev. A **91**, 023412 (2015) (cf. p. 22).

[44]F. Lackner, I. Březinová, T. Sato, K. L. Ishikawa et J. Burgdörfer, « The time-dependent two-particle reduced density matrix method : LiH in strong laser fields », Journal of Physics: Conference Series **635**, 112084 (2015) (cf. p. 22).

[45]F. Lackner, I. Březinová, T. Sato, K. L. Ishikawa et J. Burgdörfer, « High-harmonic spectra from time-dependent two-particle reduced-density-matrix theory », Phys. Rev. A **95**, 033414 (2017) (cf. p. 22).

[46]P.-G. Reinhard et E. Suraud, « A quantum relaxation-time approximation for finite fermion systems », Annals of Physics **354**, 183 -202 (2015) (cf. p. 25, 26).

[47]G. Bertsch, « The collision integral in nuclear matter at zero temperature », Zeitschrift für Physik A Atoms and Nuclei **289**, 103-105 (1978) (cf. p. 25).

[48]J. Maruhn, P. Reinhard et E. Suraud, *Simple Models of Many-Fermion Systems* (Springer Berlin Heidelberg, 2014) (cf. p. 25, 52, 97).

[49]M. Vincendon, E. Suraud et P. Reinhard, « Dissipation and energy balance in electronic dynamics of Na clusters », (2017) (cf. p. 25, 26).

[50]R. Y. Cusson, P Reinhard, M. R. Strayer, J. A. Maruhn et W. Greiner, « Density as a constraint and the separation of internal excitation energy in TDHF », Zeitschrift für Physik A Atoms and Nuclei **320**, 475-482 (1985) (cf. p. 26).

[51]A. Pueyo, M. Marques, A. Rubio et A. Castro, « Propagators for the Time-Dependent Kohn-Sham Equations : Multistep, Runge-Kutta, Exponential Runge-Kutta, and Commutator Free Magnus Methods », Journal of Chemical Theory and Computation **14** (2018) (cf. p. 51).

[52]H. A. Jahn, E. Teller et F. G. Donnan, « Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - I—Orbital degeneracy », Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences **161**, 220-235 (1937) (cf. p. 52).

[53]G. O. Z. e. Edward Teller (auth.) Michael D. Kaplan, *Vibronic Interactions : Jahn-Teller Effect in Crystals and Molecules*, 1re éd., NATO Science Series 39 (Springer Netherlands, 2001) (cf. p. 52).

[54]L. Lacombe, E. Suraud, P.-G. Reinhard et P. Dinh, « Stochastic TDHF in an exactly solvable model », Annals of Physics **373**, 216–229 (2016) (cf. p. 60).

[55]C. M. Hinz, S Bauch et M Bonitz, « Instabilities and inaccuracies of multi-configuration time-dependent Hartree-Fock », Journal of Physics: Conference Series **696**, 012009 (2016) (cf. p. 63, 64).

[56]D. Hochstuhl, C. Hinz et M. Bonitz, « Time-dependent multiconfiguration methods for the numerical simulation of photoionization processes of many-electron atoms », The European Physical Journal Special Topics **223** (2014) (cf. p. 63, 67).

[57]T. Kato et H. Kono, « Time-dependent multiconfiguration theory for electronic dynamics of molecules in an intense laser field », Chemical Physics Letters **392**, 533 -540 (2004) (cf. p. 63).

[58]O. KOCH, « Efficient computation of the MCTDHF approximation to the time-dependent Schrödinger equation », Opuscula Mathematica **26** (2006) (cf. p. 64).

[59]O. Koch et C. Lubich, « Variational-splitting time integration of the multi-configuration time-dependent Hartree–Fock equations in electron dynamics », IMA Journal of Numerical Analysis **31**, 379-395 (2011) (cf. p. 64).

[60]O. Koch et C. Lubich, « Analysis and Time Integration of the Multi-Conflguration Time-Dependent Hartree-Fock Equations in Electronic Dynamics », in (2008) (cf. p. 64).

[61]J. C. Slater, « The Theory of Complex Spectra », Phys. Rev. **34**, 1293-1322 (1929) (cf. p. 75).

[62]E. U. Condon, « The Theory of Complex Spectra », Phys. Rev. **36**, 1121-1133 (1930) (cf. p. 75).

[63]M. Brack, Rev. Mod. Phys. **65**, 677 (1993) (cf. p. 84).

[64]P.-G. Reinhard et R. Cusson, « A comparative study of Hartree-Fock iteration techniques », Nuclear Physics A **378**, 418 -442 (1982) (cf. p. 85).

[65]F. C. E. S. P. M. Dinh M. Vincendon et P.-G. Reinhard, « Quantum Dissipative Dynamics (QDD) : A real-time real-space approach to far-off-equilibrium dynamics in finite electron systems », Computer Phys. Comm., submitted (cf. p. 85).

**Abstract —**

This thesis explores four questions around the electronic relaxation of out-of-equilibrium molecular systems that is not taken into account in quantum mean field theories. The dissipation methods involved are the stochastic method (STDHF), its averaged version Average Stochastic TDHF (ASTDHF), the extended mean field method, Extended TDHF (ETDHF), the relaxation time approximation (RTA) and multi-configuration method (MCTDHF).

— The competition between ionisation and dissipation effects shows that the ASTDHF method significantly reduces the electron emission to the outside, whereas STDHF gives an emission comparable to a TDLDA emission. For plasmon-resonant excitation, neither method reduces the emission but allow the construction of residual correlations. The dipole signal is damped.

— The study of mean field instabilities highlights a numerical perturbation that allows exploring the physical instability of systems whatever the dimension of the problem. It is possible to correct the symmetry properties of the system without questioning the inconsistently constructed electronic correlations.

— The MCTDHF method is compared to stochastic methods. This comparison is limited to very short times with a limited number of electronic states. It is shown that the initial correlations can be constructed by STDHF and ASTDHF with good fidelity.

— The application of stochastic methods to realistic three-dimensional systems is introduced. Results on a sodium cluster confirm the observations made on 1D model systems. However, in order to compare precisely with the RTA, an adjustment of the numerical parameters and an additional computational effort are expected. An energy balance shows a noticeable difference in the internal energy evolution between STDHF and the other methods.

**Keywords :** mean-field, TDDFT, instability, dissipation, relaxation, aggregates, dynamical correlations

**Résumé —**

Cette thèse explore quatre questions autour de la relaxation électronique des systèmes moléculaires hors équilibres qui n'est pas prise en compte dans les théories de champ moyen quantique. Les méthodes de dissipation étudiées sont : la méthode stochastique (STDHF), sa version moyennée Average Stochastic TDHF (ASTDHF), la méthode champ-moyen étendue Extended TDHF (ETDHF), l'approximation en temps de relaxation (RTA) et la méthode multiconfigurationnelle (MCTDHF).

— La mise en compétition des effets d'ionisation et de dissipation montre que la méthode ASTDHF réduit significativement l'émission d'électron vers l'extérieur alors que STDHF donne une émission comparable à une émission TDLDA. Pour une excitation à résonance plasmon, les deux méthodes ne réduisent pas l'émission, mais permettent la construction des corrélations résiduelles. Le signal dipolaire s'amortit.

— L'étude des instabilités de champ moyen met en évidence une perturbation numérique qui permet d'explorer l'instabilité physique des systèmes, quelle que soit la dimension du problème. Il est possible de corriger les propriétés de symétrie du système sans remettre en cause les corrélations électroniques construites de manière incohérente.

— La méthode MCTDHF est comparée aux méthodes stochastiques. Cette comparaison se limite aux temps très courts avec un nombre d'états électroniques restreint. Il est montré que les corrélations initiales peuvent être construites par STDHF et ASTDHF avec une bonne fidélité.

— L'application des méthodes stochastiques aux systèmes tridimensionnels réalistes est introduite. Les résultats sur un agrégat de sodium confirment les observations faites sur les systèmes modèles 1 D. Les méthodes stochastiques donnent des résultats pertinents. Mais pour comparer précisément avec la RTA, un ajustement des paramètres numériques et un effort de calcul supplémentaire sont attendus. Un bilan énergétique montre une différence notable de l'évolution de l'énergie interne entre STDHF et les autres méthodes.

**Mots clés :** champ-moyen, TDDFT, instabilité, dissipation, relaxation, agrégats, corrélations dynamiques

Laboratoire de Physique Théorique, 118 Route de Narbonne
Université Paul Sabatier, Toulouse