
Etudes d'états polaritoniques pour un système 2D Hénnon-Heiles

Alexandre Menard (L3-Mag1 Physique Fondamentale)
encadré par Pascal Parneix
au sein de l'équipe SYSTEMAE

10 Juin - 19 Juillet 2024

Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay - UMR 8214
Rue André Rivière - Bâtiment 520
91405 Orsay Cedex



Abstract

The static and dynamic evolution of vibrational states coupled to a Fabry-Perot micro-cavity's electromagnetic mode is studied under a Hénon-Heiles potential to model the reactivity of a linear triatomic molecule. After introducing a change from normal coordinates to oblique ones, the Pauli-Fierz Hamiltonian describing light-matter interaction is discussed. Various resolution approximations are introduced, and a convergence study is proposed for subsequent simulations. The appearance of a Fermi resonance in static simulations with added anharmonicity to the Hénon-Heiles potential highlights the importance of this potential surface structure on the system's ability to exhibit experimentally observed behaviors. Polaritonic states involved in the Fermi doublet are dynamically studied by preparing two molecules in each state before inserting them into the cavity. Vibrational energy redistributions are observed in each case, along with photon absorptions-emissions during vibrational exchanges. Lastly, the previously discussed model is extended to a system of N molecules, with constraints on total energy, cumulative excitations, and polaritons for individual systems proposed. These constraints aim to significantly reduce the eigenvalue problem size to speed up model analysis iterations and enable study with a higher number of molecules. The upper limit of the number of molecules, N , remains the same order of magnitude, with exponential complexity still present due to the problem's nature.

Résumé

L'évolution statique et dynamique d'  tats vibrationnels couplés à un mode électromagnétique d'une micro-cavité Fabry-Perot est   tudi  e sous un potentiel Hénon-Heiles pour modéliser la réactivité d'une molécule triatomique linéaire. Après avoir introduit un changement de coordonnées normales à des coordonnées obliques, l'hamiltonien de Pauli-Fierz décrivant l'interaction lumière-matière est discuté. Les différentes approximations de résolution sont introduites et un travail d'étude de convergence est proposé pour réaliser les simulations qui suivront. L'apparition d'une résonance de Fermi dans les simulations statiques en ajoutant l'anharmonicité du potentiel Hénon-Heiles soulève l'importance de cette structure de la surface de potentiel sur la capacité du système à présenter des comportements observés expérimentalement. Les   tats polaritoniques impliqués dans le doublet de Fermi sont dynamiquement étudiés en préparant individuellement deux molécules dans chacun de ces   tats avant de les insérer dans la cavité. Des redistributions d'énergies vibrationnelles sont observées dans chaque cas, ainsi que des absorptions-emissions de photons lors d'échanges vibrationnels. Enfin, le modèle précédemment exposé est étendu à un système à N molécules où nous proposons des contraintes sur l'énergie totale, le nombre d'excitations cumulées ainsi que le nombre de polaritons considéré pour les systèmes individuels. Ces contraintes visent à réduire significativement la taille du problème aux valeurs propres pour accélérer les itérations d'analyse du modèle, mais de pouvoir également l'étudier avec un nombre supérieur de molécules. La limite supérieure du nombre de molécules N reste du même ordre de grandeur, la complexité exponentielle restant présente de part la nature du problème. La validation des résultats sous ses contraintes restent un travail à poursuivre pour la suite.

Remerciements

Il m'est impossible de commencer sans remercier mon encadrant de stage, M. Pascal Parneix, d'avoir proposé ce sujet de stage et de m'avoir encadré au cours de ces six semaines. Ce stage fut ma première interaction avec la recherche universitaire, et pour cela, je lui suis reconnaissant et je le remercie pour toute sa patience, ses explications, sa bienveillance, sa confiance et tout ce que ce stage m'a apporté, en partant de la découverte de son sujet de recherche, aux méthodes numériques, et pour tout ce qui suivra dans ce rapport.

Je remercie également Elena Magdalena Staicu-Casagrande et Hocine Khemliche pour les quelques échanges que nous avons pu avoir, mais aussi pour avoir accepté qu'un ami proche visite leur montage expérimental GIFAD (Grazing Incident Fast Atom Diffraction), ainsi que toutes les explications sur la manipulation et les lasers femtosecondes.

Je remercie le doctorant Christian Perest Sonny Tsotezem dans l'équipe Nanophysiques et surfaces pour nos discussions passionnantes, les quelques conseils pour la suite de mes études et d'avoir partagé ses difficultés rencontrées en tant que doctorant qui seront de précieux retours d'expériences pour le futur.

Je remercie l'ensemble de l'équipe de l'Institut des sciences moléculaires d'Orsay (ISMO) pour son accueil chaleureux et bienveillant.

En dernier lieu, il m'est important de remercier l'ensemble des contributeurs, souvent oubliés et négligés pour leurs apports, quelle que soit la nature de leurs contributions, dans les projets open-source en lien de près ou de loin avec Fortran, Python et leurs librairies. Sans ces contributeurs, ces travaux ne pourraient pas voir le jour. Pour cette raison, ces outils sont référencés dans la bibliographie, et méritent une juste reconnaissance pour les apports que ces outils ont amenés à ce rapport.

Table des matières

Abstract	3
Résumé	3
Remerciements	5
Introduction	9
1. Théorie des états polaritoniques	11
1.1. Etude de la surface de potentiel Hénnon-Heiles	11
1.2. Hamiltonien du potentiel Hénnon-Heiles	11
1.3. Hamiltonien de Pauli-Fierz : couplage lumière-matière	12
1.4. Etude de convergence numérique	13
1.5. Paramètres des modèles, surface de potentiel et fonction d'ondes	16
1.6. Propriétés du système en statique et dynamique	17
2. Résonance de Fermi ($\Delta = 0$)	19
2.1. Système Hénnon-Heiles isolé ($N_p = 0$)	19
2.2. Système Hénnon-Heiles en cavité ($N_p \neq 0$)	20
2.3. Comportement dynamique	22
3. Extension du système à N molécules	25
3.1. Hamiltonien à N molécules	25
4. Conclusion et perspectives de travail	27
Annexe A	28
Annexe B	29
Annexe C	30
Bibliographie	31

Introduction

Les états polaritoniques sont des états hybrides entre lumière et matière où les excitations vibrationnelles des molécules sont fortement couplées au champ électromagnétique au sein d’une micro-cavité. Le couplage molécule-cavité est principalement de nature dipolaire et sera donc lié au dipôle de la molécule et au champ électrique du vide E_0 , proportionnel à $1/\sqrt{V_c}$, V_c étant le volume de la microcavité. Ces états suscitent un fort intérêt depuis quelques années dans le milieu des sciences moléculaires notamment pour la mise en évidence de la modification de la réactivité des molécules couplées à une cavité [1], [2]. Bien que les connaissances actuelles ne parviennent pas à contrôler la réactivité expérimentalement, la compréhension des processus sur le plan théorique est un enjeu essentiel pour produire des expériences capables d’ouvrir et choisir de nouveaux chemins réactifs.

Ces états ont été étudiés pour des potentiels à une dimension, symétriques et asymétriques ([2]), et plus récemment sur des potentiels à deux dimensions comme le potentiel de Hénon-Heiles ([3], [4], [5]) qui sera le sujet de ce rapport. Le potentiel Hénon-Heiles, sous certaines conditions, présente deux modes d’oscillations comme pour une molécule linéaire triatomique type cyanure ($\text{HC} \equiv \text{N}$). Le système Hénon-Heiles présente donc deux fréquences vibrationnelles ω_{\min} et ω_{\max} . Dans le cas où $\omega_{\max} \approx 2\omega_{\min}$, une résonance de Fermi peut apparaître du fait de l’anharmonicité du potentiel.

Au sein de l’équipe SYSTEMAE de l’Institut des Sciences Moléculaires d’Orsay (ISMO), P. Parneix s’intéresse à deux modèles de potentiel. Le premier modèle est un cas de résonance entre la fréquence de cavité et le second mode vibrationnel ω_{\min} dans une situation ne présentant pas de résonance de Fermi. Ce dernier mène à des croisements évités autour desquels l’énergie vibrationnelle se redistribue dans la molécule entre les différents modes. Le second modèle est quant à lui étudié avec le premier mode vibrationnel ω_{\min} en résonance avec la cavité. Dans ce cas, une résonance de Fermi (ou un doublet de Fermi) peut être observée, ce sera le propos de ce travail.

Ce rapport s’inscrit alors dans ses travaux sur les polaritons, où une étude du second modèle sera réalisée pour différentes valeurs de couplage anharmonique inter-mode.

La deuxième partie de ce rapport proposera une extension du modèle à un système à N molécules, à commencer par le cadre théorique avec l’ensemble des interactions inter-moléculaires.

1. Théorie des états polaritoniques

1.1. Etude de la surface de potentiel Hénon-Heiles

Le potentiel $V(q_1, q_2)$ à deux dimensions Hénon-Heiles (HH) s'écrit dans les coordonnées normales :

$$V(q_1, q_2) = \frac{1}{2}k_{11}q_1^2 + \frac{1}{2}k_{22}q_2^2 + k_{112}q_1^2q_2 + k_{222}q_2^3 \quad (1)$$

où les k_{ii}, k_{ii2} sont des constantes de force déterminant les caractéristiques de la surface d'énergie potentielle (SEP). Les propriétés de cette dernière sont gouvernées par les paramètres adimensionnés $\kappa = \frac{k_{222}}{k_{112}}$ et $\eta = \frac{2k_{22}}{3k_{11}}$. Dans ce travail, les paramètres de $V(q_1, q_2)$ sont choisis tels que $0 < \kappa < \eta$. Dans cette configuration, la SEP possède deux points selles S_1, S_2 de même énergie, un maximum A et un minimum local à l'origine O (voir figure 3 dans la section 1.5.). Ce potentiel peut alors s'interpréter comme une modélisation d'une molécule linéaire triatomique type $\text{HC} \equiv \text{N}$ présentant deux modes d'élongations couplés et deux chemins de dissociation équivalents (par le chemin $O \rightarrow S_1/S_2 \rightarrow -\infty$).

1.2. Hamiltonien du potentiel Hénon-Heiles

$$H_{\text{HH}}(q_1, q_2) = \sum_{i=1}^2 \left(-\frac{1}{2\mu_i} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right) + V(q_1, q_2), \quad \omega_i = \sqrt{\frac{k_{ii}}{\mu_i}} \quad (2)$$

La nature couplée et anharmonique du potentiel ne permet pas de déterminer analytiquement les états propres de cet hamiltonien (2). Il a été montré par l'équipe de Zúñiga et al. [4] que la convergence numérique de l'énergie des états liés est plus rapide en utilisant un jeu de coordonnées obliques. Le changement de coordonnées est résumé ci-dessous et débute par une rotation orthogonale de $+45^\circ$:

$$\left\{ \begin{array}{l} R = \left(\frac{\mu_1}{\mu_2} \right)^{\frac{1}{4}} \\ r_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(Rq_1 + \frac{q_2}{R} \right) \\ r_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q_2}{R} - Rq_1 \right) \end{array} \right\} \xrightarrow[\text{du modèle}]{\text{paramètres}} \left\{ \begin{array}{l} \mu' = \sqrt{\mu_1 \mu_2} \\ k'_{11} = k'_{22} = \frac{\mu'}{2} (\omega_1^2 + \omega_2^2) \\ k'_{12} = \frac{\mu'}{2} (\omega_2^2 - \omega_1^2) \\ k'_{111} = k'_{222} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{k_{112}}{R} + R^3 k_{222} \right) \\ k'_{112} = k'_{122} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(3R^3 k_{222} - \frac{k_{112}}{R} \right) \end{array} \right. \quad (3)$$

L'hamiltonien dans le nouveau jeu de coordonnées (r_1, r_2) devient alors :

$$H_{\text{HH}}(r_1, r_2) = \sum_{i=1}^2 \left(-\frac{1}{2\mu'} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{1}{2} k'_{ii} r_i^2 + k'_{iii} r_i^3 \right) + k'_{12} r_1 r_2 + k'_{112} r_1^2 r_2 + k'_{122} r_1 r_2^2 \quad (4)$$

Une dernière transformation non orthogonale, paramétrisée par $|a| < 1$, est réalisée selon :

$$\left\{ \begin{array}{l} o_1 = \frac{1}{(1-a^2)^{\frac{1}{2}}} (r_1 + ar_2) \\ o_2 = \frac{1}{(1-a^2)^{\frac{1}{2}}} (ar_1 + r_2) \end{array} \right\} \xrightarrow[\text{du modèle}]{\text{paramètres}} \left\{ \begin{array}{l} \mu = \frac{1-a^2}{1+a^2} \mu' \\ \mu_{12} = \frac{1-a^2}{2a} \mu' \\ U_{11} = U_{22} = \mu' \left(\frac{k'_{12}}{\mu} - \frac{k'_{11}}{\mu_{12}} \right) \\ U_{111} = U_{222} = \frac{(1-a)[(1+a+a^2)k'_{111} - ak'_{112}]}{(1-a^2)^{\frac{3}{2}}} \\ U_{112} = U_{122} = \frac{(1-a)[(1-a+a^2)k'_{112} - 3ak'_{111}]}{(1-a^2)^{\frac{3}{2}}} \end{array} \right. \quad (5)$$

L'hamiltonien en coordonnées obliques est alors donné par :

$$\begin{aligned}
H_{\text{HH}}(o_1, o_2) &= \sum_{i=1}^2 h_i(o_i) & h_i(o_i) &= \left(-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial o_i^2} + \frac{1}{2} U_{ii} o_i^2 + U_{iii} o_i^3 \right) \\
&+ V_2(o_1, o_2) & V_2(o_1, o_2) &= -\frac{1}{\mu_{12}} \frac{\partial^2}{\partial o_1 \partial o_2} + U_{12} o_1 o_2 \\
&+ V_3(o_1, o_2) & V_3(o_1, o_2) &= U_{112} o_1^2 o_2 + U_{122} o_1 o_2^2
\end{aligned} \tag{6}$$

Le paramètre a , introduit dans la transformation oblique, est choisi afin de supprimer le couplage entre les polyades¹ $\nu_1 + \nu_2 \leftrightarrow \nu_1 + \nu_2 \pm 2$ soit :

$$\langle \nu_1, \nu_2 | V_2 | \nu_1 \pm 1, \nu_2 \pm 1 \rangle = 0 \tag{7}$$

où $|\nu_1, \nu_2\rangle$ sont les vecteurs propres de deux oscillateurs harmoniques quantiques non couplés.

Cette condition (7) a été proposée par l'équipe de Zúñiga et al. [4], et est vérifiée pour $a = \tan(\alpha_0)$ où $\sin(2\alpha_0) = \frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega_1 + \omega_2}$, l'angle α_0 correspondant à l'angle d'ouverture (ou fermeture selon les paramètres de la surface d'énergie potentielle) des axes (o_1, o_2) par rapport à (r_1, r_2) .

La méthode DVR [6] est utilisée pour obtenir les états propres $\{|n_k^i\rangle\}$ de valeurs propres $\omega_{n_k^i}$ de l'hamiltonien $h_i(o_i)$. On notera que $|n_k^1\rangle = |n_k^2\rangle$ et $\omega_{n_k^1} = \omega_{n_k^2}$ car $h_1 = h_2$. Cette base sera alors utilisée pour déterminer les états propres de l'hamiltonien total à partir d'une approche variationnelle.

1.3. Hamiltonien de Pauli-Fierz : couplage lumière-matière

Le système HH isolé est supposé couplé à un seul mode ω_c du champ électromagnétique d'amplitude E_0 dans une cavité. L'intensité du couplage sera caractérisé par le paramètre adimensionné λ_c . L'évolution du système est alors décrit par l'hamiltonien de Pauli-Fierz H_{PF} . On note n_p le nombre de photons en cavité avec $|n_p\rangle$ les états de Fock, n_i le nombre d'excitations selon le mode vibrationnel d'axe o_i , et $|\mathbf{n}\rangle = |n_1, n_2\rangle$. On définit enfin l'opérateur de dipôle électrique \hat{d} où d_{ij} est l'élément de matrice entre le i -ème état excité et le j -ème état excité du système HH isolé. L'hamiltonien total s'écrit en notation de Dirac sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
H_{\text{PF}} &= \sum_{n_p, \mathbf{n}} (n_p \omega_c + \omega_{n_1} + \omega_{n_2}) |n_p, \mathbf{n}\rangle \langle n_p, \mathbf{n}| + \sum_{n_p, \mathbf{n}, \mathbf{n}'} \langle \mathbf{n} | (V_2 + V_3) | \mathbf{n}' \rangle |n_p, \mathbf{n}\rangle \langle n_p, \mathbf{n}'| \\
&+ \lambda_c \omega_c \sum_{n_p, \mathbf{n}, \mathbf{n}'} \frac{\langle \mathbf{n} | \hat{d} | \mathbf{n}' \rangle}{d_{01}} (|n_p, \mathbf{n}\rangle \langle n_p + 1, \mathbf{n}'| + |n_p + 1, \mathbf{n}\rangle \langle n_p, \mathbf{n}'|) \\
&+ \lambda_c^2 \omega_c \sum_{n_p, \mathbf{n}, \mathbf{n}'} \frac{\langle \mathbf{n} | \hat{d}^2 | \mathbf{n}' \rangle}{d_{01}^2} |n_p, \mathbf{n}\rangle \langle n_p, \mathbf{n}'|
\end{aligned} \tag{8}$$

où l'on pose $\lambda_c = \frac{E_0 d_{01}}{\omega_c}$, $\omega_c = \omega_{10}(1 + \Delta)$ avec $|\Delta| \ll 1$, un paramètre permettant de contrôler l'écart de la fréquence de cavité par rapport au premier niveau excité ω_{10} du système HH (l'énergie du fondamental étant choisie nulle).

A priori, l'hamiltonien H_{PF} se développe sur un espace de dimension infinie $\mathcal{H} = \{|n_p, n_1, n_2\rangle, (n_p, n_1, n_2) \in \mathbb{N}^3\}$. La résolution exacte n'étant pas possible, une résolution numérique est réalisée dans un sous-espace fini $\mathcal{H}' = \{|n_p, n_1, n_2\rangle, (n_p, n_1, n_2) \in \llbracket 0, N_p - 1 \rrbracket \times \llbracket 0, N_{\text{max}} - 1 \rrbracket^2\}$,

¹Pour des états propres $|\nu_1, \nu_2\rangle$, une polyade ν est composée de tous les états tels que $\nu_1 + \nu_2 = \nu$

avec $N_{\max}, N_p \in \mathbb{N}^*$. Cette approximation revient alors à sélectionner les combinaisons des N_{\max} premiers états vibrationnels de plus basse énergie avec les excitations photoniques de 0 à $N_p - 1$ photons dans la cavité. Les états propres $|P_i\rangle$ de l'hamiltonien (8), d'énergies $E_i(\lambda_c)$, sont appelés des états polaritoniques, ou plus simplement des polaritons.

Au sein de la cavité, le moment dipolaire \mathbf{d} de la molécule est supposé aligné avec le champ électrique \mathbf{E} (la rotation de la molécule est donc gelée) de telle sorte que l'on puisse approximer le moment dipolaire à l'ordre 1 avec :

$$\begin{aligned} \hat{d} = \mathbf{d} \cdot \mathbf{E} &= d_0 + c_1 q_1 + c_2 q_2 & C_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{c_1}{R'} + R' c_2 \right] \\ &= d_0 + C_1 o_1 + C_2 o_2 & C_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[-\frac{c_1}{R'} + R' c_2 \right] \end{aligned} \quad (9)$$

où l'on pose $R' = R\sqrt{\frac{1-a}{1+a}}$, d_0 correspondant au dipôle permanent et $C_i = \frac{\partial \hat{d}}{\partial o_i}$.

1.4. Etude de convergence numérique

La méthode DVR requiert de définir un intervalle spatial sur lequel l'équation de Schrödinger sera résolue. La forme particulière de la surface de potentiel impose de sélectionner soigneusement cet intervalle au risque de prendre en compte un intervalle où le potentiel diverge vers $-\infty$. Pour cela, une première étude de convergence est réalisée pour déterminer l'intervalle ($o_{\min}, o_{\max} = |o_{\min}| + 0.07$) où la méthode DVR est appliquée afin d'obtenir les états propres de $h_i(o_i)$. Le critère de convergence repose sur la stabilité de l'énergie moyenne $\langle E \rangle_n$ des n premiers états propres du système HH isolé, c'est à dire de $|n_1, n_2\rangle$.

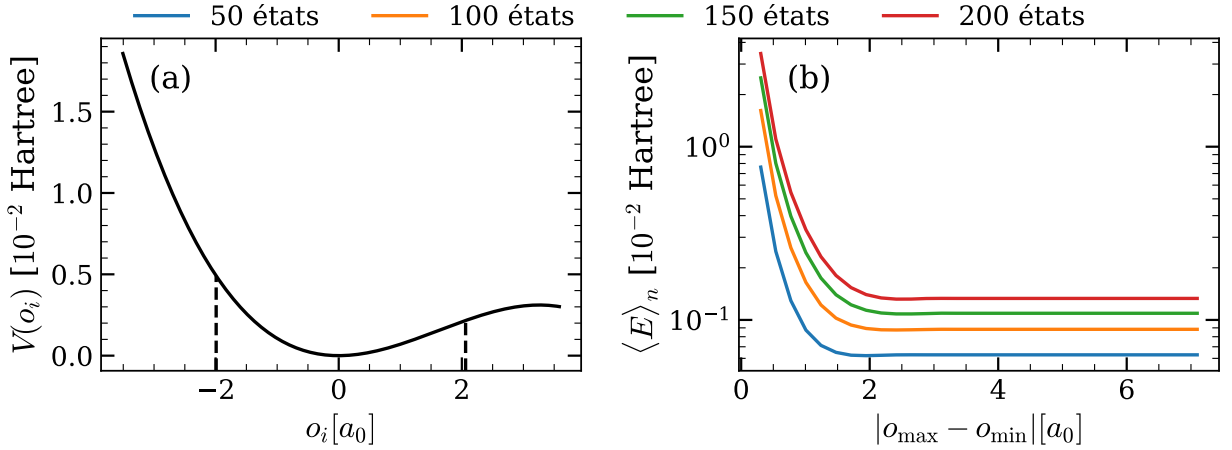


Fig. 1. – Etude de convergence selon la largeur de l'intervalle $[o_{\min}, o_{\max}]$ pour le modèle 3.

(a) Potentiel 1D avec intervalle choisi (ligne pointillée) pour la méthode DVR.

(b) Energie moyenne $\langle E \rangle_n$ des 50, 100, 150 et 200 premiers états du système 2D.

Pour le modèle 2, la méthode DVR est appliquée sur un intervalle $[-1.30, 1.38]$ et $[-2.02, 2.09]$ pour le modèle 3, les valeurs étant en unité atomique (a.u.). Pour le modèle 3, l'intervalle sélectionné n'inclut pas l'ensemble du potentiel jusqu'au maximum local autour de 2.3 u.a (voir figure 1.(a)). Cependant, la convergence de $\langle E \rangle_n$ est atteinte sur cet intervalle où $|o_{\max} - o_{\min}| = 4.11$ a.u., et cela pour les 200 premiers états du système HH isolé (voir figure 1.(b)).

Une dernière étude de convergence complète la base \mathcal{H}' en fixant le nombre d'états vibrationnels N_{\max} ainsi que le nombre de photons en cavité N_p . Pour comparer les convergences, on introduit la valeur moyenne des écarts d'énergies des n premiers polaritons, notée $\langle E(N_{\max}; N_p) \rangle$, ainsi que l'écart relatif entre $\langle E(N_{\max}; N_p) \rangle$ et la valeur $\langle E(N_{\max} = 14; N_p = 17) \rangle$, noté $\Delta \langle E(N_{\max}; N_p) \rangle$. Ces deux paramètres d'études sont définis par :

$$\begin{aligned} \langle E(N_{\max}; N_p) \rangle &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n E_i(\lambda_c = \lambda_{\max}) - E_0(\lambda_c = 0) \\ \Delta \langle E(N_{\max}; N_p) \rangle &= \frac{\langle E(N_{\max}; N_p) \rangle - \langle E(N_{\max} = 14; N_p = 17) \rangle}{\langle E(N_{\max} = 14; N_p = 17) \rangle} \end{aligned} \quad (10)$$

où $E_i(\lambda_c)$ est l'énergie du i -ème polariton de plus basse énergie à un couplage λ_c .

Seulement les 10 premiers polaritons seront étudiés pour un couplage λ_c de 0 jusqu'à 0.15; les paramètres introduits dans (10) seront donc pris à la valeur maximale du couplage, soit $\lambda_c = 0.15$, et on choisit de rechercher une convergence pour les $n = 70$ premiers polaritons.

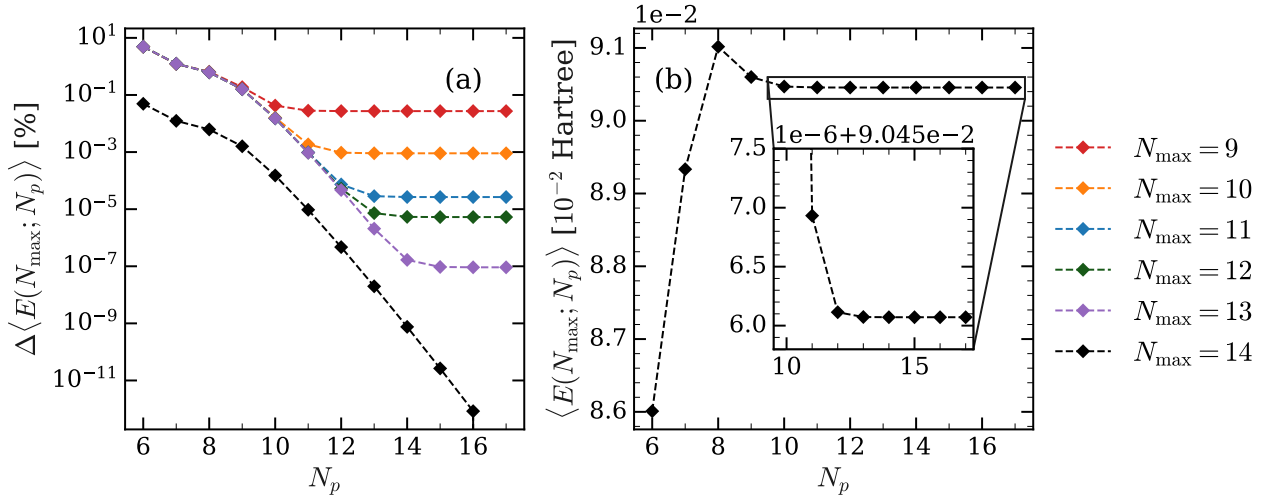


Fig. 2. – Etude de convergence sur N_p de H_{PF} pour les 70 premiers polaritons avec le modèle 3.

(a) Convergence relative de la moyenne de l'énergie $\langle E(N_{\max}; N_p) \rangle$ par rapport à $N_{\max} = 14$.

(b) Convergence absolue de la moyenne de l'énergie $\langle E(N_{\max}; N_p) \rangle$ pour $N_{\max} = 14$.

La figure 2.(b) montre que pour $N_{\max} = 14$, les écarts d'énergies des 70 premiers polaritons convergent vers une valeur fixe de $E = 9.046 \cdot 10^{-4}$ Hartree². Pour réduire le temps de calcul, il est favorable de réduire autant que possible la taille de la base en minimisant N_{\max} et N_p , tout en conservant un degré de précision satisfaisant.

Pour cela, la figure 2.(a) compare relativement la convergence des écarts d'énergies à d'autres N_{\max} par rapport à $N_{\max} = 14$. Comme attendu, l'écart relatif est d'autant plus faible que N_{\max} s'approche de 14, allant de 0.1% pour $N_{\max} = 9$ à $10^{-7}\%$ d'écarts pour $N_{\max} = 13$. Cet écart dans chaque cas se stabilise autour d'une valeur fixe, suggérant que y compris pour les autres valeurs de N_{\max} , la moyenne des écarts d'énergies converge vers une valeur fixe proche de la valeur vraie.

²Le Hartree est l'unité d'énergie dans le système d'unités atomiques et se définit comme $1 \text{ Hartree} = 2E_I$, où E_I est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène.

Dans la suite de ce travail, nous avons choisi de prendre $N_{\max} = N_p = 11$ afin de réaliser les simulations statiques et dynamiques qui seront présentées dans les prochaines sections.

Des études de convergence similaires furent réalisées pour déterminer les paramètres N_{\max} , N_p , et sont reportés dans la table 1 de la section suivante.

1.5. Paramètres des modèles, surface de potentiel et fonction d'ondes

Paramètres	Modèle 1	Modèle 2	Modèle 3
μ_1	1.0	1.0	1.0
μ_2	1.0	1.0	1.0
k_{112}	-0.078	-0.078	-0.039
k_{222}	-0.0078	-0.0078	-0.0078
k_{11}	0.3081	0.0829	0.0829
k_{22}	0.0893	0.3318	0.3318
$\omega_1(\text{cm}^{-1})$	2853.17	1480.45	1480.45
$\omega_2(\text{cm}^{-1})$	1536.32	2960.90	2960.90
N_{bs}	83	13	196
N_{max}	17	11	11
N_p	12	12	11
$\alpha_0(^{\circ})$	-8.73	9.74	9.74
μ	0.9539	0.9428	0.9428
μ_{12}	-3.1798	2.8284	2.8284
$U_{11} = U_{22}$	0.1759	0.1759	0.9652
U_{12}	0.1739	0.0586	0.3217
$U_{111} = U_{222}$	-0.0279	-0.0344	-0.0231
$U_{112} = U_{122}$	0.0104	0.0278	0.0147
d_0	0	0	0
c_1	0.1	0.1	0.1
c_2	0.05	0.05	0.05
C_1	0.114	0.103	0.124
C_2	-0.031	-0.043	-0.074

Table 1. – Paramètres en unité atomique (a.u) de l'hamiltonien pour les trois modèles considérés.

Pour les modèles 2 et 3, la structure nodale est difficilement interprétable car chaque fonction d'onde est une combinaison linéaire de différentes excitations vibrationnelles pures du fait du couplage de Fermi. Seule la fonction d'onde sans excitation et la première fonction d'onde excitée sont identifiables car elles préservent des décompositions quasiment pures sur un seul état vibrationnel.

L'ensemble des paramètres pour les trois modèles considérés dans ce travail est reporté dans la table 1. Pour le modèle 1, la fréquence de cavité $\omega_c = \omega_2$ est en résonance avec le second mode d'excitations vibrationnelles, et avec le premier mode d'excitations vibrationnelles pour les modèles 2 et 3 : $\omega_c = \omega_1$.

Ici, seul le cas d'une molécule non polaire est considéré ($d_0 = 0$), avec des excitations sur les deux modes ($c_1, c_2 \neq 0$). Entre le modèle 2 et 3, seule la constante de force k_{112} est divisée par 2, réduisant le couplage entre le premier mode selon o_1 et le second mode selon o_2 .

Dans les trois cas, le potentiel $V(o_1, o_2)$ est symétrique selon l'axe $o_2 = o_1$ (voir figure 3), le minimum en O et le maximum en A sur l'axe de symétrie, et les points selles S_1, S_2 symétriques.

Les premières fonctions d'ondes excitées sont présentées dans l'annexe B. Pour le modèle 1, le décompte des noeuds selon chaque axe permet de déterminer le nombre de quantas d'excitations selon chaque mode à la manière des orbitales atomiques $1s, 2s, 3s, \dots$

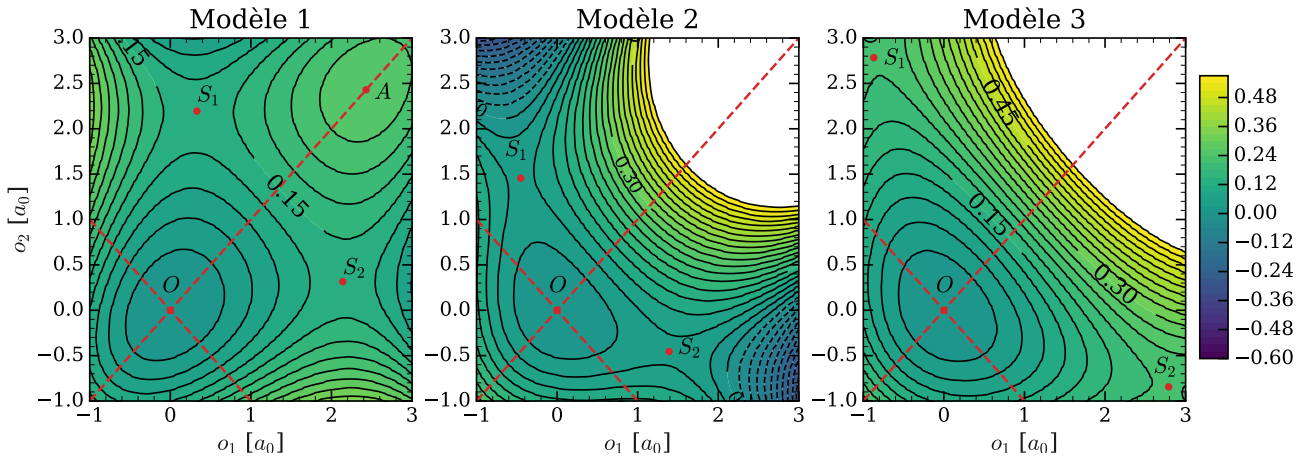


Fig. 3. – Surface d'énergie potentielle des modèles 1 à 3.

1.6. Propriétés du système en statique et dynamique

Les états polaritoniques $|P_i\rangle$ se décomposent dans \mathcal{H}' tels que :

$$|P_i\rangle = \sum_{n_p=0}^{N_p-1} \sum_{n_1}^{N_{\max}-1} \sum_{n_2}^{N_{\max}-1} c_{n_p, n_1, n_2}^{(i)} |n_p, n_1, n_2\rangle \quad (11)$$

Le nombre moyen de photons $\langle n_p \rangle_i$, les moments $\langle o_1^n o_2^m \rangle_i$ et la probabilité de présence $\langle P_n \rangle_i$ dans une polyade³ $n = n_1 + n_2$ sont ainsi définis :

$$\langle P_n \rangle_i = \sum_{n_p} \sum_{n_1}^n |c_{n_p, n_1, n-n_1}^{(i)}|^2 \quad (12)$$

$$\langle n_p \rangle_i = \langle P_i | a^\dagger a | P_i \rangle = \sum_{n_p, n_1, n_2} n_p |c_{n_p, n_1, n_2}^{(i)}|^2 \quad (13)$$

$$\langle o_1^n o_2^m \rangle_i = \langle P_i | o_1^n o_2^m | P_i \rangle = \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}', n_p} c_{n_p, n_1, n_2}^{(i)} c_{n_p, n'_1, n'_2}^{(i)} \langle n_1 | o_1^n | n'_1 \rangle \langle n_2 | o_2^m | n'_2 \rangle \quad (14)$$

Comme mentionné dans la section précédente 1.5., les fonctions d'ondes propres se répartissent en grande partie le long des axes $o_1 = \pm o_2$, ce qui motive l'introduction des paramètres $\langle o_\pm \rangle_i$ et $\langle \Delta_\pm \rangle_i$:

$$\langle o_\pm \rangle_i = \langle o_1 \rangle_i \pm \langle o_2 \rangle_i \quad \langle \Delta_\pm \rangle_i = \sqrt{\langle o_\pm^2 \rangle_i - \langle o_\pm \rangle_i^2} \quad (15)$$

Soit un état quantique non stationnaire $|\Psi(t=0)\rangle = |0, n_1, n_2\rangle$ préparé à $t=0$ et $\lambda_c = 0$ avec :

$$|\Psi(t=0)\rangle = \sum_i b_i(0) |P_i\rangle \quad (16)$$

L'hamiltonien (8) ne dépendant pas explicitement du temps, l'intégration de l'équation de Schrödinger dépendante du temps mène directement à l'expression de $|\Psi(t)\rangle$:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_i b_i(0) e^{-E_i t} |P_i\rangle = \sum_{n_p, \mathbf{n}} \underbrace{\sum_i b_i(0) e^{-i E_i t} c_{n_p, \mathbf{n}}^{(i)}}_{c_{n_p, \mathbf{n}}(t)} |n_p, \mathbf{n}\rangle \quad (17)$$

De l'expression de $|\Psi(t)\rangle$, les paramètres statiques précédemment définis sont obtenus en dynamique :

$$\begin{aligned} \langle n_p \rangle(t) &= \sum_i b_i^2(0) \langle n_p \rangle_i + 2 \sum_i \sum_{j>i} b_i(0) b_j^*(0) \cos((E_j - E_i)t) \langle P_i | a^\dagger a | P_j \rangle \\ \langle o_1^n o_2^m \rangle(t) &= \sum_i b_i^2(0) \langle o_1^n o_2^m \rangle_i + 2 \sum_i \sum_{j>i} b_i(0) b_j^*(0) \cos((E_j - E_i)t) \langle P_i | o_1^n o_2^m | P_j \rangle \\ \langle P_n \rangle(t) &= \sum_{n_p}^{N_p-1} \sum_{n_1}^n |c_{n_p, n_1, n-n_1}(t)|^2 \\ &= \sum_{n_p}^{N_p-1} \sum_{n_1}^n \sum_i b_i^2(0) |c_{n_p, n_1, n-n_1}^{(i)}|^2 \\ &\quad + 2 \sum_{n_p}^{N_p-1} \sum_{n_1}^n \sum_i \sum_{j>i} b_i(0) c_{n_p, n_1, n-n_1}^{(i)} b_j^*(0) c_{n_p, n_1, n-n_1}^{(j)} \cos((E_j - E_i)t) \end{aligned} \quad (18)$$

³Les états $|0, 2, 3\rangle$ et $|2, 1, 4\rangle$ sont deux exemples d'états appartenant la polyade $n = 5$

2. Résonance de Fermi ($\Delta = 0$)

2.1. Système Hénon-Heiles isolé ($N_p = 0$)

Dans la table 2, les modes propres des polyades $\nu = \nu_1 + \nu_2$ pour $\nu = 0 - 4$ sont reportés ainsi que les probabilités de présence dans chaque polyade pour chaque mode propre. Les attributions des couples (ν_1, ν_2) sont guidées par les probabilités $\langle P_\nu \rangle_i$ pour les quatres premiers modes propres, et par $\langle \Delta_\pm \rangle$ pour les modes restants.

Dans le cas du modèle 1, l'attribution a pu être réalisée par décompte des noeuds sur les fonctions d'ondes propres, selon chaque axe o_i . Pour les modèle 2 et 3, les fonctions d'ondes propres étant des mélanges d'excitations vibrationnelles pures, l'attribution par les fonctions d'ondes n'est plus efficace, et devient donc arbitraire pour les derniers modes.

(ν_1, ν_2)	Energie (10^{-2} Hartree)	$\langle P_0 \rangle_i$	$\langle P_1 \rangle_i$	$\langle P_2 \rangle_i$	$\langle P_3 \rangle_i$	$\langle P_4 \rangle_i$	$\langle \Delta_- \rangle_i$ (a_0)	$\langle \Delta_+ \rangle_i$ (a_0)
(0, 0)	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.240	0.240
(1, 0)	0.670	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.417	0.240
(2, 0)◁	1.310	0.000	0.441	0.559	0.000	0.000	0.448	0.327
(0, 1)◁	1.375	0.000	0.557	0.442	0.000	0.000	0.387	0.352
(3, 0)◁	1.952	0.000	0.000	0.472	0.527	0.000	0.566	0.331
(1, 1)◁	2.065	0.000	0.000	0.525	0.474	0.000	0.516	0.349
(4, 0)◁	2.582	0.000	0.000	0.086	0.497	0.416	0.637	0.362
(0, 2)◁	2.687	0.000	0.001	0.728	0.015	0.255	0.426	0.478
(2, 1)◁	2.768	0.000	0.000	0.179	0.490	0.330	0.544	0.402

Table 2. – Energies propres des neufs premiers états liés du système HH libre (modèle 3) pour $N_1 = N_2 = 11$ avec attribution des états, probabilité $\langle P_\nu \rangle_i$ et $\langle \Delta_\pm \rangle_i$.

Le niveau fondamental (0, 0) et le premier niveau excité (1, 0) sont attribués par décompte des noeuds sur leurs fonctions d'ondes (voir figure 8) ayant respectivement aucun et un seul noeud. Les attributions se confirment par les valeurs de $\langle P_0 \rangle \approx 1$ pour (0, 0) et $\langle P_1 \rangle \approx 1$ pour (1, 0) (voir table 2). Ces deux derniers états sont donc totalement découplés des autres états.

L'ensemble des autres états se décomposent sur différentes polyades avec au minimum deux valeurs $\langle P_n \rangle$ non nulles, ce qui est l'effet de la résonance de Fermi dans le système. Les deux états suivants (2, 0)◁ et (0, 1)◁ se décomposent sur les polyades $n = 1$ et 2 ($\langle P_1 \rangle \neq 0$ et $\langle P_2 \rangle \neq 0$). Ces deux états se décomposent principalement sur (2, 0) et (0, 1), ce qui a mené à introduire la notation $(n, m)'$ pour préciser que l'état est un mélange de différentes excitations. Des observations analogues se répètent pour les états suivants, à l'exception de la répartition sur les polyades qui changent.

Il est à noter que plus l'énergie est grande, plus la probabilité de se décomposer sur une polyade à n grand est probable. Naturellement, plus l'énergie augmente, plus un état peut être excité et donc être dans une polyade supérieure.

Des observations identiques ont été relevées dans le cas du modèle 2. Pour le modèle 1, l'ensemble des états sont quant à eux presque purs, comme le montre la figure 8 (annexe B) où la structure nodale est nettement identifiable, à l'inverse des modèles 2 et 3.

2.2. Système Hénnon-Heiles en cavité ($N_p \neq 0$)

Dans la table 3, pour $\lambda_c = 0$, les treizes premiers états polaritoniques sont attribués en utilisant leurs valeurs $\langle \Delta_{\pm} \rangle$ que l'on compare aux attributions vibrationnelles de la table 2.

Etat polaritonique	$ n_p, n_1, n_2\rangle$	$(E_i - E_0)/\omega_c$
$ P_0\rangle$	$ 0, 0, 0\rangle$	0.000
$ P_1\rangle$	$ 0, 1, 0\rangle$	1.000
$ P_2\rangle$	$ 1, 0, 0\rangle$	1.000
$ P_3\rangle$	$ 0, (2, 0)'\rangle$	1.954
$ P_4\rangle$	$ 2, 0, 0\rangle$	2.000
$ P_5\rangle$	$ 1, 1, 0\rangle$	2.000
$ P_6\rangle$	$ 0, (0, 1)'\rangle$	2.052
$ P_7\rangle$	$ 0, (3, 0)'\rangle$	2.912
$ P_8\rangle$	$ 1, (2, 0)'\rangle$	2.954
$ P_9\rangle$	$ 3, 0, 0\rangle$	3.000
$ P_{10}\rangle$	$ 2, 1, 0\rangle$	3.000
$ P_{11}\rangle$	$ 1, (0, 1)'\rangle$	3.052
$ P_{12}\rangle$	$ 0, (1, 1)'\rangle$	3.081

Table 3. – Attribution des treizes premiers états polaritoniques et énergies propres relatives sans champ ($\lambda_c = 0$).

Ces treize premiers polaritons se construisent sur des excitations vibrationnelles des polyades $n = 0$ à 3, et des états photoniques à 3 photons au maximum. Les énergies de ces polaritons se répartissent de 0 à $3\omega_c$.

Le niveau fondamental $|P_0\rangle$ est comme attendu un état sans aucune excitation photonique ou vibrationnelle. Les deux états polaritoniques suivants, $|P_1\rangle$ et $|P_2\rangle$, sont dégénérés à une énergie ω_c . $|P_1\rangle$ est un état purement vibrationnel $(1, 0)$ et $|P_2\rangle$ un état purement photonique. La dégénérescence de ces deux états est due au choix de prendre le premier niveau excité $(1, 0)$ d'énergie ω_1 en résonance avec la cavité (voir section 1.5.).

Pour chaque modèle de potentiel, nous nous sommes concentrés sur les états polaritoniques autour de $2\omega_c$, c'est à dire les états polaritoniques $|P_3\rangle$ à $|P_6\rangle$. Cet intervalle d'énergie est d'intérêt pour observer des interactions entre les différents modes d'excitations vibrationnelles. Le mode où le premier niveau excité $|0, 1, 0\rangle$ est en résonance avec ω_c apparaîtra autour de $2\omega_c$ sous une forme simple avec un seul photon de même énergie $|1, 1, 0\rangle$ mais également sous une seconde forme doublement excitée $|0, (2, 0)'\rangle$. Un état photonique se dévoile également avec deux photons $|2, 0, 0\rangle$ à $2\omega_c$. Enfin, le premier niveau excité $|0, 0, 1\rangle$ du second mode apparaît, ce dernier ayant été choisi pour être rigoureusement à une énergie $2\omega_c$.

Dans une telle configuration, et sans interaction avec la cavité ($\lambda_c = 0$), les quatre états $|0, 2, 0\rangle$, $|2, 0, 0\rangle$, $|1, 1, 0\rangle$ et $|0, 0, 1\rangle$ devraient être quatre états à la même énergie $2\omega_c$: chaque photon et chaque excitation selon le premier mode ayant une énergie ω_c , et $2\omega_c$ pour chaque excitation dans le second mode.

Au lieu d'obtenir quatre états dégénérés à $\lambda_c = 0$, la table 3 donne deux états dégénérés $|P_4\rangle = |2, 0, 0\rangle$ et $|P_5\rangle = |1, 1, 0\rangle$ à une même énergie $2\omega_c$, et deux états $|P_3\rangle = |0, (2, 0)'\rangle$ et $|P_6\rangle = |0, (0, 1)'\rangle$ à des énergies respectives de $1.954 \omega_c$ et $2.052 \omega_c$ soit un écart d'environ $0.05 \omega_c$ de la valeur attendue $2\omega_c$. Ces deux derniers états sont des mélanges d'excitations vibrationnelles : $(2, 0)$, $(0, 2)$, $(0, 1)$ et $(1, 1)$. Ce mélange permet alors aux états affectés de s'éloigner positivement comme négativement de $2\omega_c$ selon l'intensité de la résonance.

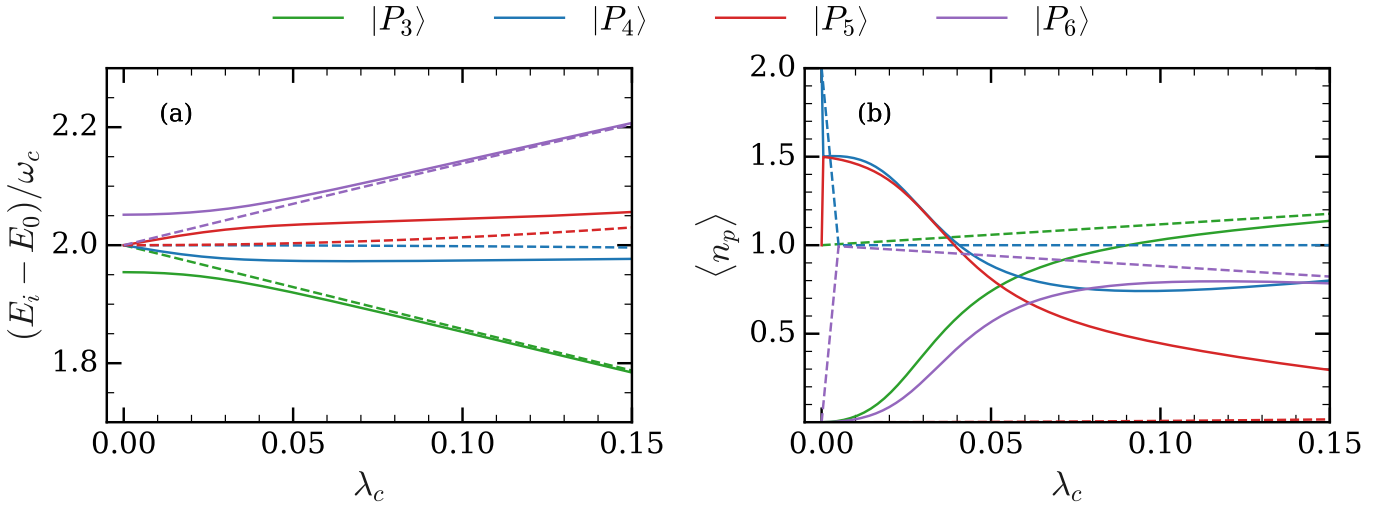


Fig. 4. – Evolution des polaritons $|P_i\rangle$ pour le modèle 3 et dans la limite harmonique (ligne pointillée).

(a) Energies propres des polaritons $|P_i\rangle$; (b) Nombre moyen de photons $\langle n_p \rangle$ selon λ_c .

Cette structure d'écartement est assimilable à une résonance de Fermi, où la forte proximité en énergie des deux états sans couplage ainsi que la symétrie du potentiel autorisent la manifestation d'une telle résonance. Le système réduit de cette manière son niveau de dégénérescence autour de $2\omega_c$ par cet éloignement en énergie des états.

Lorsque λ_c augmente, les polaritons $|P_3\rangle$ à $|P_6\rangle$ interagissent progressivement augmentant par conséquent l'écart énergétique de la résonance de Fermi (voir figure 4.(a)). Pour λ_c grand, les énergies du système dans le cas anharmonique tendent vers les énergies du cas harmonique (représentées en ligne pointillée). Compte-tenu de l'hamiltonien (8) du système en cavité, à faible λ_c , le système est dominé par les excitations vibrationnelles et photoniques ainsi que les potentiels V_2 et V_3 . Inversement, à haut λ_c , les interactions dipolaires dominent le système, et les énergies tendent alors à s'approcher du cas harmonique, ce qui est en accord avec l'observation précédemment faite sur la figure 4.(a).

Dans la figure 4.(b), les décroissances du nombre moyen de photons $\langle n_p \rangle$ pour $|P_4\rangle$ et $|P_5\rangle$ sont associées aux croissances du nombre de photons pour $|P_3\rangle$ et $|P_6\rangle$ avec une conservation quasi-exacte de trois photons quelle que soit λ_c (une légère variation continûment croissante de 0.3% du nombre moyen total est relevée entre $\lambda_c = 0$ et $\lambda_c = 0.15$). Le cas harmonique est également représenté en ligne pointillée et souligne le rôle majeur que joue l'anharmonicité de la surface de potentiel sur les états propres du système. En particulier, elle annule la structure de Fermi.

Cette évolution énergétique et photonique où les états interagissent entre eux est indicatrice que l'évolution de ces derniers se réalisent majoritairement au sein de l'espace formé par ces états.

Dans le modèle 2, qui est un modèle similaire où l'anharmonicité est plus marquée (k_{112} étant deux fois plus grand que pour le modèle 3), la structure de Fermi dans le cas du modèle 3 présente un écartement en énergie plus faible que pour le modèle 2. Le paramètre k_{112} définit alors l'intensité de la résonance de Fermi : plus k_{112} est grand, plus l'écartement en énergie sera grand. Enfin, le modèle 3 a été étudié dans le cas où ω_c n'est pas en résonance exacte avec le premier niveau excité ($\Delta \neq 0$). Comme pour le modèle 1, aucun croisement des énergies des polaritons n'a pu être recensé pour toutes les valeurs de Δ étudiées (voir figure 9 de l'annexe C).

2.3. Comportement dynamique

Après une étude de l'évolution statique des états propres du système en fonction du couplage avec la cavité, les états formant le doublet de Fermi sont étudiés dynamiquement. Deux simulations quantiques sont réalisées en préparant deux systèmes dans des états respectifs $|\Psi(t=0)\rangle = |0, (2, 0)'\rangle$ et $|\Psi(t=0)\rangle = |0, (0, 1)'\rangle$, et cela pour $\lambda_c = 0.01, 0.05$ et 0.09 . Ces états à $t = 0$ sont définis à $\lambda_c = 0$, ils ne sont donc pas des états propres du système pour les valeurs de λ_c considérées. Dans chaque cas, les problèmes de décohérences quantiques sont négligés, et l'on supposera qu'aucune perturbation ou interaction soient présentes. Ces simulations sont représentées dans les figures 5 et 6.

Dans les figures 5 et 6, pour un faible niveau de couplage $\lambda_c = 0.01$, la trajectoire quantique des deux systèmes reste confinée autour de leurs états vibrationnels de départ. Dans les deux cas, le nombre moyen de photons en cavité $\langle n_p \rangle$ reste autour de zéro, confirmant l'absence de transitions d'états pour ces deux systèmes. Le faible couplage des excitations vibrationnelles avec le champ électromagnétique ne permet pas de redistribuer les excitations vibrationnelles sur la molécule, ni de réaliser des émissions-absorptions de photons.

Dans la figure 5, pour un couplage intermédiaire $\lambda_c = 0.05$, une période d'oscillations des transitions d'états d'environ 475 fs est relevée. Au cours d'une trajectoire quantique de 4ps, le système est apte à transiter quasi intégralement vers l'état $(0, 1)'$ comme le montre la figure 5.(a). Des transitions vers des mélanges où $(0, 0)$ et $(1, 0)$ sont équiprobables sont relevés avec la trajectoire atteignant le milieu du segment entre ces deux états. Une transition équivalente vers un mélange $(1, 0)$ et $(3, 0)$ est présente avec un poids plus fort sur l'état $(1, 0)$, la trajectoire étant sur le segment reliant les deux états, mais plus proche de $(1, 0)$. Pour le plus fort couplage considéré $\lambda_c = 0.09$, une période d'oscillations de transition similaire de 475 fs est relevée. Le système réalise des transitions vers les mêmes états vibrationnels que pour $\lambda_c = 0.05$ à la différence que le système réalise désormais des transitions complètes pour $(0, 1) \leftarrow (0, 0)$ et $(1, 0)$.

Dans la figure 6, pour $\lambda_c = 0.05$, une période d'oscillation de 1000 fs est relevée contre 250 fs pour $\lambda_c = 0.09$. Pour le couplage intermédiaire, une seule transition quasi complète est observée, où le système oscille entre un état $(0, 1) \leftarrow$ pur (l'état de départ) et vers un mélange équiprobable de $(0, 0)$ et $(1, 0)$. Pour réaliser cette transition, le système doit émettre un photon pour passer de $(0, 1) \leftarrow$ à $(1, 0)$ et deux photons pour passer à $(0, 0)$, soit un nombre moyen de photons de un et demi sachant que la transition vers $(1, 0)$ ou $(0, 0)$ est équiprobable. Dans le cas de la transition inverse, le système doit alors absorber les photons de la cavité pour revenir à $(0, 1) \rightarrow$. La figure 6.(b) pour $\lambda_c = 0.05$ est en accord avec la précédente affirmation, avec une oscillation du nombre moyen de photons entre zéro et un et demi. Pour $\lambda_c = 0.09$, le système ne parvient plus à transiter intégralement vers d'autres états.

Pour chaque trajectoire quantique, les transitions respectent la conservation d'énergie soit par émission ou par absorption de photons lors d'échanges d'énergies vibrationnelles.

Dans les deux cas, et pour des couplages λ_c suffisamment grand, des redistributions d'énergies vibrationnelles entre les modes sont observées. Ces redistributions permettraient alors de contrôler sélectivement des chemins réactifs où la préparation d'une molécule dans un état bien défini, et soumis

à un couplage et un potentiel bien choisi permettrait de contrôler les transitions vibrationnelles comme le cas $\lambda_c = 0.05$ de la figure 6, où l'état oscille entre deux états définis. Cependant, ces résultats de dynamique obtenus sur des échelles de temps de l'ordre de la picoseconde ne sont valides que si ce temps est court devant le temps de décohérence lié aux collisions ainsi que la perte de photons dans la cavité Fabry-Perot.

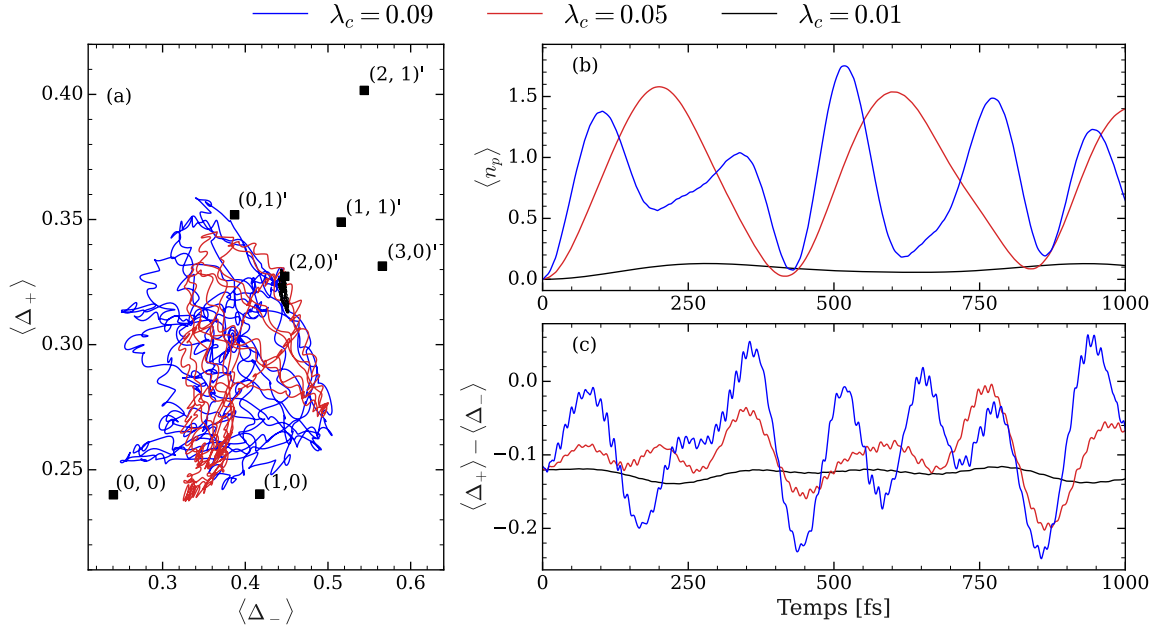


Fig. 5. – Evolution temporelle du système à partir de $|P_3\rangle = |0, (2, 0)'\rangle$.

- (a) Trajectoire du système sur 2ps toutes les 0.5fs avec position des états connus.
- (b) Moyenne du nombre de photon dans le système sur 1ps.
- (c) Ecart des dispersions $\langle \Delta_+ \rangle - \langle \Delta_- \rangle$ du système sur 1ps.

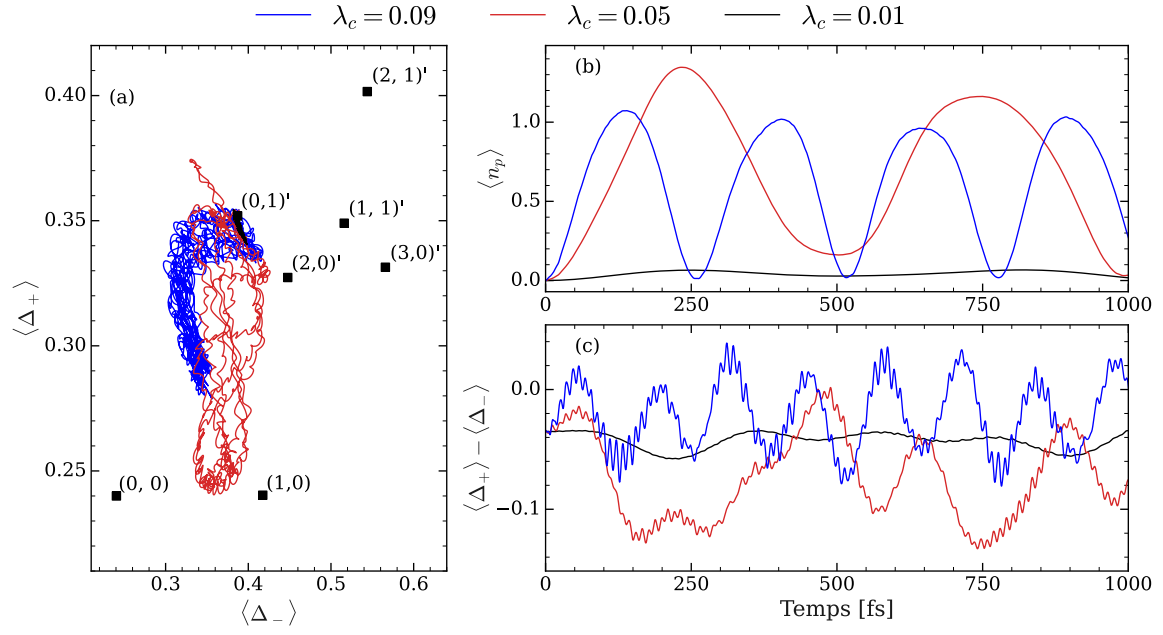


Fig. 6. – Evolution temporelle du système à partir de $|P_6\rangle = |0, (0, 1)'\rangle$.

- (a) Trajectoire du système sur 2ps toutes les 0.5fs avec position des états connus.
- (b) Moyenne du nombre de photon dans le système sur 1ps.
- (c) Ecart des dispersions $\langle \Delta_+ \rangle - \langle \Delta_- \rangle$ du système sur 1ps.

3. Extension du système à N molécules

3.1. Hamiltonien à N molécules

Après une étude des deux modes de résonance possible pour une molécule à deux degrés de liberté sur la première moitié de ce stage, un travail théorique est proposé pour étendre le modèle à N molécules. Chaque molécule conserve son hamiltonien H_{PF} , mais des termes d'échanges photoniques, et de couplage entre les dipôles des molécules doivent être ajoutés.

L'hamiltonien d'un système polaritonique composé de N molécules est donné par :

$$H = \sum_{i=1}^N H_{\text{HH}}^{(i)} + \omega_c a^\dagger a + \frac{\lambda_c \omega_c}{d_{01}} D(a^\dagger + a) + \frac{\lambda_c^2 \omega_c}{d_{01}^2} D^2 \quad (19)$$

où l'on définit $a = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i a_i$ ainsi que son adjoint a^\dagger avec le préfacteur $\frac{1}{\sqrt{N}}$ afin de conserver la relation de commutation de l'opérateur d'échelle, et $D = \sum_i d_i$ l'opérateur dipolaire total du système. Les a_i sont les opérateurs d'échelles et d_i les opérateurs dipolaire pour la i -ème molécule.

En développant les termes, l'hamiltonien H s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N H_{\text{PF}}^{(i)} + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N V^{(i,j)}, \quad V^{(i,j)} = \frac{\omega_c}{N} a_i^\dagger a_j + \frac{\lambda_c \omega_c}{d_{01} \sqrt{N}} d_i (a_j^\dagger + a_j) + \frac{\lambda_c^2 \omega_c}{d_{01}^2} d_i d_j \quad (20)$$

avec :

$$H_{\text{PF}}^{(i)} = H_{\text{HH}}^{(i)} + \frac{\omega_c}{N} a_i^\dagger a_i + \frac{\lambda_c \omega_c}{d_{01} \sqrt{N}} d_i (a_i^\dagger + a_i) + \frac{\lambda_c^2 \omega_c}{d_{01}^2} d_i^2 \quad (21)$$

où $H_{\text{PF}}^{(i)}$ est l'hamiltonien de Pauli-Fierz de la i -ème molécule considérée individuellement. Les termes croisés, issus des développements de $a^\dagger a$, $D(a^\dagger + a)$ et D^2 , sont intégrés dans $V^{(i,j)}$ et représentent les termes d'échanges photoniques et vibrationnelles entre les molécules.

Les vecteurs propres $|P_k^{(i)}\rangle$ et valeurs propres $\varepsilon_k^{(i)}$ de $H_{\text{PF}}^{(i)}$ sont calculés. Pour un système de N particules identiques, on considère la base $|p_1 p_2 \dots p_N\rangle \equiv |P_{p_1}^{(1)}\rangle \otimes |P_{p_2}^{(2)}\rangle \otimes \dots \otimes |P_{p_N}^{(N)}\rangle$ où $p_i \in \llbracket 0; N_{\text{pol}} \rrbracket$.

La taille de la base de l'hamiltonien H est classiquement de $(N_{\text{max}}^2 N_p)^N$. L'explosion de la taille de base avec le nombre de molécules N amène l'introduction du précédent paramètre N_{pol} . Ce dernier permet de ne tenir compte que des N_{pol} premiers polaritons des hamiltoniens individuels pour la base à N molécules, réduisant la taille à $(N_{\text{pol}})^N$, où $N_{\text{pol}} \in \llbracket 1; N_{\text{max}}^2 N_p \rrbracket$.

Pour poursuivre la réduction de la taille du problème, deux contraintes sont ajoutées sur l'énergie ainsi que le nombre d'excitations totales sur l'état à N molécules. Seuls les états $|p_1, p_2, \dots, p_N\rangle$ ayant une énergie $\varepsilon = \sum_k \varepsilon_{p_k}$ inférieure à ε_c et dont le nombre d'excitations photoniques et vibrationnelles cumulées soit inférieur à un paramètre n_c sont conservés dans la base finale.

Les éléments de matrice de l'hamiltonien final à N molécules se déduisent alors :

$$\begin{aligned} \langle p_1 p_2 \dots | H | p'_1 p'_2 \dots \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle p_1 p_2 \dots | H_{\text{PF}}^{(i)} | p'_1 p'_2 \dots \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \langle p_1 p_2 \dots | V^{(i,j)} | p'_1 p'_2 \dots \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \left(\varepsilon_{p_i} \prod_{j \neq i} \delta(p_j, p'_j) \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \langle p_1 p_2 \dots | V^{(i,j)} | p'_1 p'_2 \dots \rangle \end{aligned} \quad (22)$$

Les éléments de matrice du couplage $V^{(i,j)}$ s'écrivent :

$$\begin{aligned}\langle p_1 p_2 \dots | V^{(i,j)} | p'_1 p'_2 \dots \rangle &= \frac{\omega_c}{N} \langle p_i p_j | a_i^\dagger a_j | p'_i p'_j \rangle I(i, j) \\ &+ \frac{\lambda_c \omega_c}{d_{01} \sqrt{N}} \langle p_i p_j | d_i (a_j + a_j^\dagger) | p'_i p'_j \rangle I(i, j) \\ &+ \frac{\lambda_c^2 \omega_c}{d_{01}^2} \langle p_i p_j | d_i d_j | p'_i p'_j \rangle I(i, j)\end{aligned}\quad (23)$$

où

$$I(i, j) = \prod_{k \neq i, j} \delta(p_k, p'_k) \quad (24)$$

pour assurer la colinéarité des autres vecteurs des molécules non couplées.

Les différents éléments de matrices pour $V^{(i,j)}$ peuvent s'obtenir⁴ à partir de :

$$\begin{aligned}\langle p_i | a_i^\dagger | p'_i \rangle &= \sum_{n'_p, n'_1, n'_2} c_{n'_p+1, n'_1, n'_2}^k c_{n'_p, n'_1, n'_2}^{k'} \sqrt{n'_p + 1} \\ \langle p_i | a_i | p'_i \rangle &= \sum_{n'_p, n'_1, n'_2} c_{n'_p-1, n'_1, n'_2}^k c_{n'_p, n'_1, n'_2}^{k'} \sqrt{n'_p}\end{aligned}\quad (25)$$

Les éléments de matrice de moment dipolaire sont quant à eux calculés numériquement, les états n'étant pas décomposés dans la base des vecteurs propres de l'oscillateur harmonique, aucun calcul analytique n'est donc possible.

La seconde partie du travail était d'implémenter les calculs de l'ensemble des éléments de matrices précédemment introduit, et d'adapter la base de code Fortran déjà existante de M. Pascal Parneix pour réaliser les simulations à une molécule pour obtenir des simulations à N molécules.

Le travail majeur était de vérifier individuellement que les routines calculant les éléments de matrices retournent les résultats attendus.

Des premières simulations pour différents nombres de molécules N ont pu être menées dans lesquelles un comportement similaire à ce qui est attendu a été observé. En fixant le paramètre $\varepsilon_c = 1.1$ pour se concentrer sur le premier bloc de polaritons, chaque simulation retourne $N - 1$ états non physiques (antisymétriques sous l'échange de photons), 2 états symétriques, ainsi que $N - 1$ états appelés « dark states » qui sont non couplés à la cavité. Ces résultats sont cohérents sachant qu'il existe bien plus de combinaisons pour réaliser un état antisymétrique que symétrique. Expérimentalement, les dark states sont également bien plus nombreux que les états physiques, ce qui complexifie nettement l'observation des états physiques.

Malheureusement, des problèmes de convergence subsistent, où en limitant $\varepsilon_c = 1.1$ pour étudier le premier bloc de polaritons, et en passant à $\varepsilon_c = 2.2$ pour passer au second bloc de polaritons, nous avons observé que les énergies des états propres du système à N molécules variaient significativement. Un travail à ce sujet reste à poursuivre pour s'assurer de la validité des routines que j'ai programmé.

⁴En notant l'orthonormalisation des états de Fock où $\langle n_p | n'_p \rangle = \delta_{n_p, n'_p}$, et de même pour les excitations vibrationnelles : $\langle n_i | n'_i \rangle = \delta_{n_i, n'_i}$. Ces propriétés sont satisfaites dans nos simulations, où $\langle n_i | n'_i \rangle \approx 10^{-27}$.

4. Conclusion et perspectives de travail

Le couplage lumière-matière entre un mode ω_c du champ électromagnétique d'une cavité Fabry-Perot et une molécule linéaire triatomique modélisée par un potentiel Hénnon-Heiles a mené à la formation et l'étude des états polaritoniques, c'est à dire des états hybrides liant lumière et matière. Différentes formes de résonance ont pu être investigués sous différents modèles (1, 2 et 3), dont le modèle 1 et 2 qui devraient faire l'objet d'un futur article de M. Pascal Parneix, et du modèle 3 qui était l'objet de ce rapport.

La résonance de la cavité avec le premier mode vibrationnel a mis en évidence l'apparition d'une structure de Fermi, communément observée dans le cadre de la spectroscopie infrarouge sondant les modes vibrationnels des molécules.

Les états polaritoniques constituant la structure de Fermi ont pu être étudiés en préparant des systèmes dans ces états, et en suivant l'évolution de ces systèmes au cours du temps. La mise en évidence de différentes redistributions de l'énergie vibrationnelle entre les modes pour un même état de départ a montré l'influence du couplage λ_c sur l'évolution temporelle du système. Ces redistributions pourraient alors permettre de contrôler la réactivité de molécules au sein de micro-cavité Fabry-Perot.

Finalement, le modèle a été étendu pour un système à N molécules, et la base de code de simulation à une molécule a été adapté pour N molécules. Des résultats préliminaires qui restent à valider ont été obtenus et semblent être dans une direction prometteuse. Cependant, des problèmes de convergence ont été soulevés lors de la dernière semaine, et ces derniers n'ont pas pu être résolus jusque là. La suite du travail serait alors de poursuivre les vérifications du programme à N molécules et la validité des hypothèses proposées pour restreindre la dimension du problème.

Sur une note plus personnelle, ce stage était ma première interaction avec le monde de la recherche, et bien que cela serait exagéré de pouvoir pleinement mesurer ce qu'est un travail de recherche, cette expérience ne peut que me conforter dans mon envie de poursuivre et espérer un jour pouvoir contribuer à mon tour à la compréhension et d'étendre les connaissances de la Physique. Au cours de ces quelques semaines, les oscillations entre la satisfaction d'avancer, comprendre un peu plus que la veille le sujet d'étude, puis les creux où j'ai peiné à comprendre certaines notions, les multiples heures à chercher l'origine d'une erreur d'un code Fortran, ou encore de devoir débogger une erreur de segmentation pouvaient sembler dures, mais la satisfaction de finalement réussir à comprendre ou débloquent le programme valent bien les quelques difficultés pour y parvenir. Ce stage aura été l'occasion de sortir de mes langages habituels et de rencontrer un des langages les plus atypiques⁵ que j'ai eu l'occasion de rencontrer jusque là : le Fortran. Ce dernier s'ajoutera aux autres langages qui m'accompagnent dans les études jusqu'ici comme le C, Python et Julia.

Sur le plan humain, encore merci aux personnes que j'ai rencontrés au cours de ce stage, et plus particulièrement pour Pascal Parneix de m'avoir encadré au cours de ce stage, mais aussi pour son accueil chaleureux et la confiance qu'il m'a accordé. Merci pour tout.

⁵Atypique pour sa syntaxe différente des autres langages et parfois 'surprenante'

Annexe A

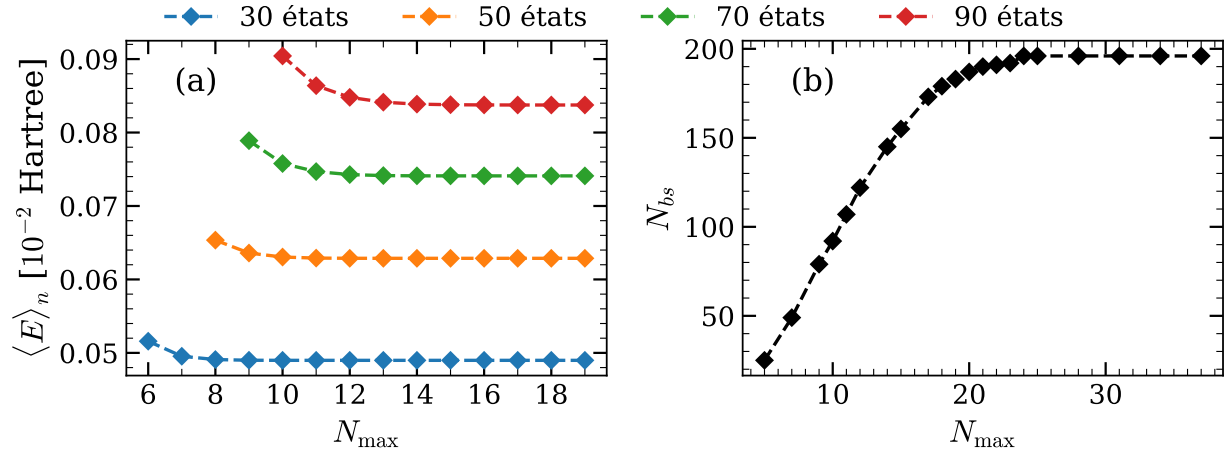


Fig. 7. – Etude de convergence sur N_{\max} du système HH isolé pour le modèle 3 ($k_{112} = -0.05$).

(a) Convergence de l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ des 30, 50, 70 et 90 premiers états du système 2D.

(b) Convergence du nombre d'états liés N_{bs} .

Annexe B

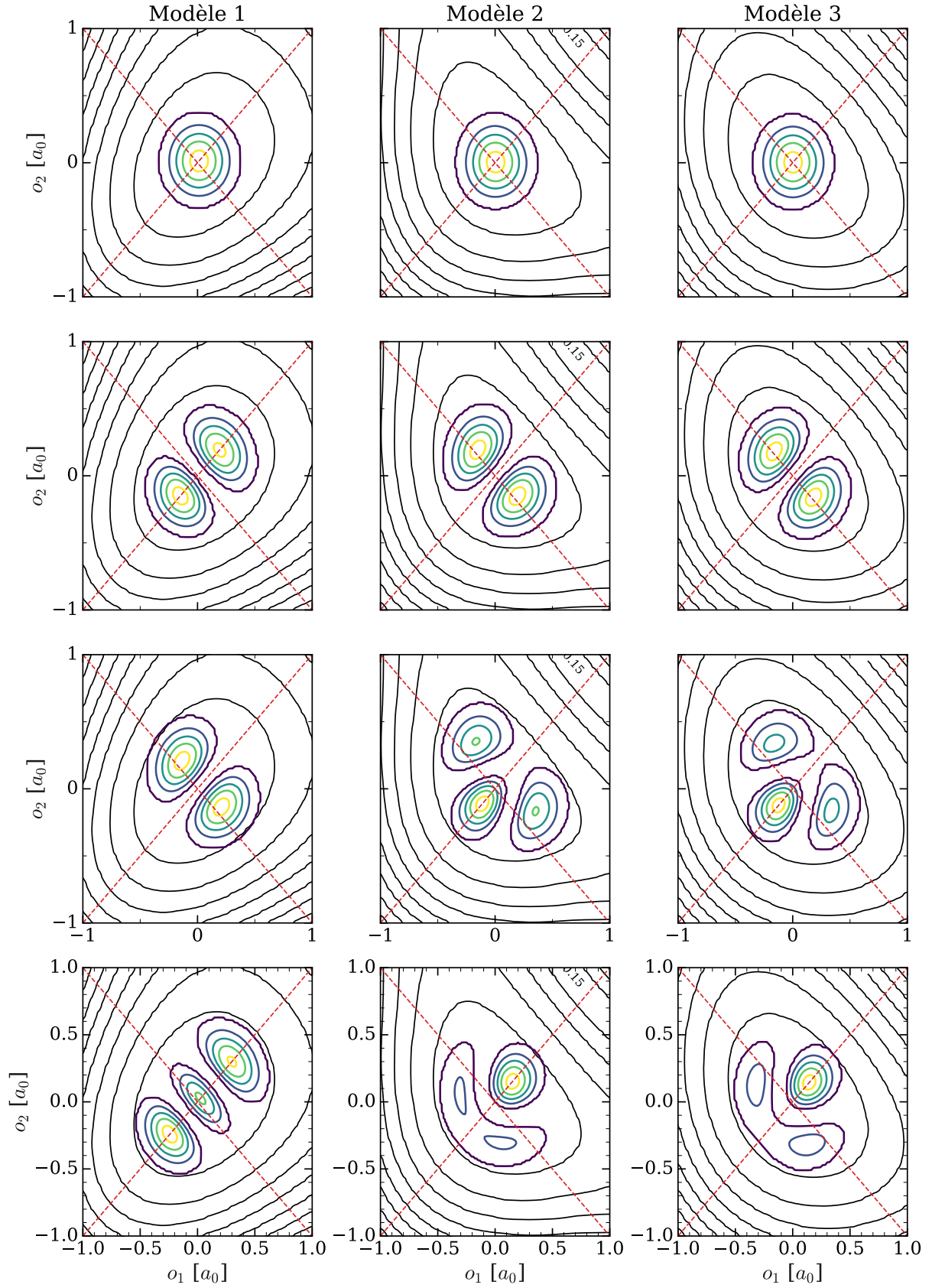


Fig. 8. – SEP autour du minimum O des modèles 1 à 3 et fonctions d'ondes des quatres premiers états vibrationnels du système HH isolé.

Du haut vers le bas, l'énergie des états vibrationnels est croissante.

Annexe C

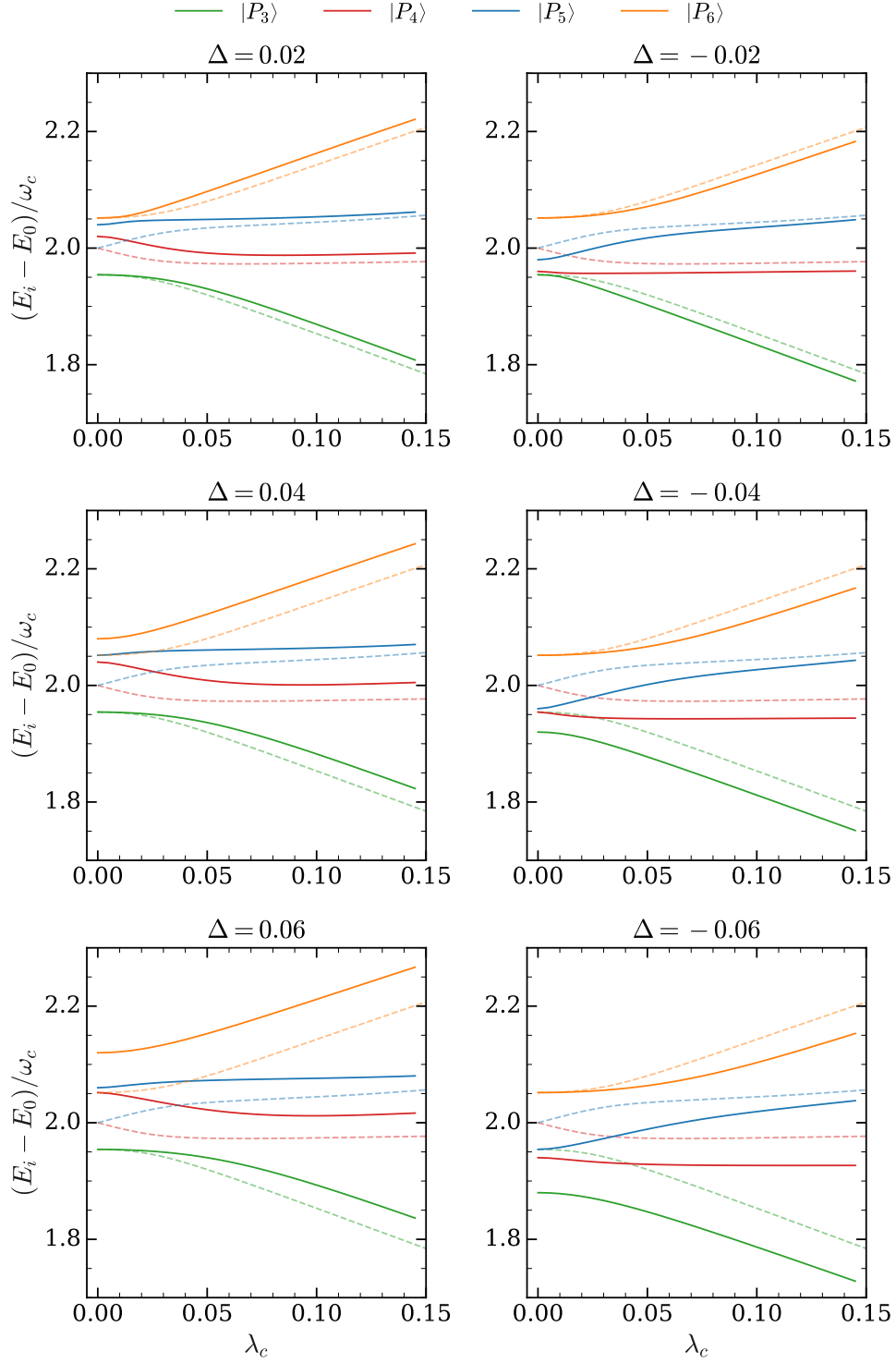


Fig. 9. – Décalage de la fréquence de cavité de Δ par rapport au premier niveau excité pour $|\Delta| = 0.02, 0.04$ et 0.06 . En ligne pleine, les énergies dans le cas avec décalage Δ ; les énergies du cas sans décalage en ligne pointillée. Des inversions d'ordres énergétiques interviennent sur ces figures, $|P_3\rangle$ à $\Delta = -0.02$ ($|P_3\rangle = |0, (2, 0)'\rangle$) n'est pas le même état pour $\Delta = -0.06$ où $|P_3\rangle = |2, 0, 0\rangle$. Une remarque analogue pour $\Delta > 0$ avec une inversion entre $|P_4\rangle$ et $|P_6\rangle$ est observable.

Bibliographie

- [1] J. George, A. Shalabney, J. A. Hutchison, C. Genet, et T. W. Ebbesen, « Liquid-Phase Vibrational Strong Coupling. », *The journal of physical chemistry letters*, p. 1027-1031, 2015, [En ligne]. Disponible sur: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:206658857>
- [2] L. Attal, F. Calvo, C. Falvo, et P. Parneix, « Coherent state switching using vibrational polaritons in an asymmetric double-well potential », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 26, n° 9, p. 7534-7544, 2024, doi: [10.1039/D3CP05568J](https://doi.org/10.1039/D3CP05568J).
- [3] L. Attal, F. Calvo, C. Falvo, et P. Parneix, « Out-of-equilibrium dynamics of polaritonic states in a 2D Hénon-Heiles system (non publié en date du rendu) », 2024.
- [4] J. Zúñiga, A. Bastida, et A. Requena, « Quantum treatment of Hénon–Heiles systems using oblique coordinates », *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 50, n° 2, p. 25101, déc. 2016, doi: [10.1088/1361-6455/aa5082](https://doi.org/10.1088/1361-6455/aa5082).
- [5] J. Zúñiga, A. Bastida, et A. Requena, « Quantum Dynamics of Oblique Vibrational States in the Hénon–Heiles System », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 127, n° 41, p. 8663-8675, 2023, doi: [10.1021/acs.jpca.3c03122](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.3c03122).
- [6] D. T. Colbert et W. H. Miller, « A novel discrete variable representation for quantum mechanical reactive scattering via the S-matrix Kohn method », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 96, n° 3, p. 1982-1991, 1992, doi: [10.1063/1.462100](https://doi.org/10.1063/1.462100).
- [7] G. Van Rossum et F. L. Drake, *Python 3 Reference Manual*. Scotts Valley, CA: CreateSpace, 2009.
- [8] J. D. Hunter, « Matplotlib: A 2D graphics environment », *Computing in Science & Engineering*, vol. 9, n° 3, p. 90-95, 2007, doi: [10.1109/MCSE.2007.55](https://doi.org/10.1109/MCSE.2007.55).
- [9] M. Curcic *et al.*, « Toward Modern Fortran Tooling and a Thriving Developer Community », *CoRR*, 2021, [En ligne]. Disponible sur: <https://arxiv.org/abs/2109.07382>