



UNIVERSITÉ GUSTAVE EIFFEL
LABORATOIRE D'ANALYSE ET DE MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES (LAMA)

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par

Chamsa-din Halidou Amadou

Spécialité : Mathématique
Option : Analyse et applications

Titre : ÉTUDE DE MÉTHODES DE CALCUL EN DYNAMIQUE
MOLÉCULAIRE QUANTIQUE

Jury :

Président	Stéphane Seuret
Examineur	Matteo D'Achille
Examineur	Stéphane Jaffard
Encadrante	Clotilde Fermmanian-kammerer

Remerciements

Mes remerciements du fond du cœur vont à l'endroit de ma promotrice le professeur *Clotilde Fermanian-Kammerer* pour son professionnalisme, sa patience Dieu sait qu'elle en a eu besoin, son suivi, son intérêt manifeste et ses conseils durant l'évolution de ce travail.

Mes remerciements vont ensuite aux membres du jury, pour l'honneur qu'ils me font d'avoir acceptés d'examiner ce mémoire.

Mes remerciements vont aussi à tous mes enseignants de tout les niveaux et particulièrement à ceux de l'université *GUSTAVE EIFFEL*.

Table des matières

1	Présentation du problème	3
1.1	Dynamique moléculaire	3
1.2	L'approximation de Born-Oppenheimer	4
2	Approximation de la transformée de Wigner	7
2.1	Transformée de Wigner	7
2.2	Théorème d'Egorov	9
2.3	Conservation de l'énergie	11
2.3.1	Erreur de propagation	12
2.4	Échantillonnage de l'espace des phases initial	13
2.4.1	Monte Carlo	15
2.4.2	Quasi Monte Carlo	16
3	Généralisation à des systèmes adiabatiques	21
3.1	Le modèle de Landau et Zener	21
3.2	Théorème d'Egorov	23
4	Perspective	25

INTRODUCTION

L'humanité a toujours été confrontée à des problèmes qu'il fallait résoudre, afin de mieux comprendre le monde dans lequel nous vivons. Plusieurs outils ont été développés à cette fin.

Les équations aux dérivées partielles proviennent pour beaucoup de la modélisation des phénomènes naturels qui nous entourent (Biologie, Chimie, Météorologie, etc). Ils nous ont permis de connaître et de comprendre un peu plus le monde. Il est cependant à noter que la résolution analytique de ces équations n'est pas toujours possible, des méthodes numériques (Déterministes et Probabilistes) ont été développées, afin d'approcher leur solutions.

Parmi ces équations, l'équation de Schrödinger, établie par le physicien Autrichien Erwin Schrödinger en 1925, pour une prise en compte des interactions entre la lumière et la matière. Parti de l'approximation de l'équation d'onde de l'optique physique (l'équation eikonale), Schrödinger se mit à la recherche de l'équation d'onde de la mécanique quantique (ou ondulatoire) dans le but d'approcher la formulation hamiltonienne de la mécanique classique.

Cette équation est à la mécanique quantique ce qu'est la deuxième loi de Newton à la mécanique classique, c'est à dire qu'elle décrit dans le temps l'évolution d'une particule massive non relativiste.

La dynamique moléculaire quantique (cadre semi-classique) fondée sur les principes de la mécanique quantique fait l'objet de notre travail dans ce mémoire.

Notre travail s'articule autour de deux grandes parties à savoir :

1. La présentation du problème, l'approximation de Born-Oppenheimer, le théorème d'Egorov, le calcul des trajectoires, méthode de Monte Carlo et quasi Monte Carlo (la représentation de la transformée de Wigner de la donnée initiale $W^\epsilon(\psi_0)$).
2. Généralisation à des systèmes dans le cadre adiabatique.

Chapitre 1

Présentation du problème

L'univers en général et le monde qui nous entoure en particulier sont en perpétuel mouvement, ce mouvement peut être atomique ou macroscopique.

À l'échelle macroscopique les lois de la mécanique Newtonienne et la relativité générale d'Einstein nous facilitent la compréhension du mouvement classique des corps ; les mouvements atomiques à leur tour sont régis par l'équation de Schrödinger. Cette dernière bien que initialement introduite à travers la physique du solide et la chimie quantique, admet désormais plusieurs champs d'application dont la biologie, les processus de diffusion, la biochimie, la physique des particules, la physique de la matière condensée.

Notre problème va consister à, échantillonner la transformée de Wigner de la fonction d'onde initiale $W(\psi_0)$ pour obtenir des points de l'espace de phase, puis transporter ces derniers par le flot hamiltonien classique afin de générer la trajectoire du système. Nous introduisons précisément ces notions dans ce qui suit.

1.1 Dynamique moléculaire

C'est une méthode de simulation numérique, qui tente de répondre à la question suivante, comment bougent les atomes et comment se comportent les molécules ?

la réponse à cette question anodine va permettre d'aller vers une chimie plus propre (sans production de déchets), cette méthode permet de modéliser l'évolution d'un système de particules au cours du temps.

La dynamique classique utilisée pour l'étude d'amas de molécules occulte un peu les aspects microscopiques, alors que la dynamique moléculaire quantique, comme son nom l'indique, prend en compte ces aspects. Il est cependant à noter qu'une approche purement quantique est limitée par la taille des systèmes.

La dynamique d'une molécule est modélisée par l'équation d'évolution de Schrödinger (dépendant du temps), linéaire, donnée par :

$$i\partial_t\psi = \hat{H}_{mol}\psi, \quad (1.1)$$

où Soient m_j, x_j, z_j , respectivement les masses, positions, et charges des électrons (les m_j sont tous égaux) et M_k, X_k, Z_k , respectivement les masses, positions, et charges des noyaux. Pour une molécule de n électrons $x = (x_1, \dots, x_n) \in \mathbb{R}^{3n}$, et p

noyaux $X = (X_1, \dots, X_p) \in \mathbb{R}^{3p}$. Le hamiltonien (opérateur d'énergie) de la molécule, avec deux termes cinétiques et trois d'interactions, est donné par :

$$\hat{H}_{mol} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2m_i} \Delta_{x_i} - \sum_{j=1}^p \frac{1}{2M_j} \Delta_{X_j} + \sum_{1 \leq j \leq k \leq p} \frac{1}{|x_j - x_k|} + \sum \frac{Z_j Z_k}{|X_j - X_k|} - \sum \frac{Z_j}{|X_j - x_k|} \quad (1.2)$$

Δ_x est l'opérateur Laplacien, $\Delta_{x_i} = \sum_{j=1}^3 \partial_{x_i^{(j)}}$, avec $x_i = (x_i^{(1)}, x_i^{(2)}, x_i^{(3)})$.

n et p représentent respectivement, le nombre de noyaux et d'électrons présents dans la molécule, ce nombre croît assez vite avec la taille de la molécule.

Pour prédire l'évolution d'une molécule dans le temps, il va nous falloir étudier la fonction d'onde $\psi(t, x, X)$ sous tous ces aspects. L'étude de cette fonction passe par la résolution de l'équation de Schrödinger qui est malgré tout très complexe à mettre en œuvre, cela à cause de la dimension assez élevée des vecteurs positions " x, X " qui y apparaissent. Pour avoir un ordre d'idée la dimension du vecteur " x " est donnée par $3 \times (n + p)$.

Plusieurs approches d'approximations sur la fonction d'onde et le hamiltonien ont vu le jour pour permettre de réduire la complexité liée à la résolution de cette équation. Parmi ces approximation celle de Born-Oppenheimer et les méthodes numériques qui en découlent.

1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

Elle permet de considérablement simplifier l'équation de Schrödinger pour le calcul de la fonction d'onde d'une molécule, en jouant sur la différence de masse entre les noyaux et les électrons et donc indirectement de leur vitesses de mouvements. Les noyaux plus lourds ont un mouvement plus lent que celui des électrons, ces derniers s'adaptent aux noyaux, on parle alors d'approche adiabatique.

Cette observation permet de simplifier l'écriture de la fonction d'onde, en découplant les mouvements nucléaires et électroniques de la molécule, cela conduit à la décomposition de la fonction d'onde du système en un produit de deux fonctions d'ondes nucléaire $\Phi(R)$ et électroniques $\Psi_R(\vec{r})$, où $R = (X_1, \dots, X_p)$ et $r = (x_1, \dots, x_n)$.

Cette approximation nous permet aussi de simplifier le hamiltonien moléculaire en considérant les noyaux comme immobiles par rapport aux électrons, ces derniers forment un champ de potentiel autour du noyau, et s'ajustent instantanément au mouvement nucléaire, cela nous permet de ne considérer qu'un hamiltonien électronique dans lequel les positions des noyaux sont considérées comme des paramètres. L'équation à résoudre devient :

$$i\partial_t \Psi_R^{el}(\vec{r}) = \hat{H}_{el} \Psi_R^{el}(\vec{r}),$$

Où :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN},$$

désigne le hamiltonien électronique du système, avec \hat{T}_e , \hat{V}_{ee} , \hat{V}_{eN} qui représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons, l'interaction électron-électron et

l'interaction noyau-électron, d'où le terme cinétique Δ_x et le potentiel $V(x)$ qui prennent en compte les interactions.

Une analyse de la taille des paramètres physiques permet de se restreindre à l'équation

$$\begin{aligned} i\epsilon\partial_t\psi^\epsilon(t, x) &= -\frac{\epsilon^2}{2}\Delta_x\psi^\epsilon(t, x) + V(x)\psi^\epsilon(t, x) \\ \psi^\epsilon(0, x) &= \psi_0^\epsilon(x). \end{aligned} \tag{1.3}$$

Avec

$\epsilon = \sqrt{\frac{m_j}{M}}$, M comme masse moyenne des noyaux, est le paramètre semi-classique.

$\psi^\epsilon : \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{C}$ désigne la fonction d'onde, qui est une fonction de $L^2(\mathbb{R}^d)$

$V(x) : \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{R}$, est le potentiel issu de la réduction de l'hamiltonien global. On pose

$$H^\epsilon = -\frac{\epsilon^2}{2}\Delta_x + V(x)$$

L'approche semi-classique vient faire le pont entre les deux approches (classique et quantique).

Chapitre 2

Approximation de la transformée de Wigner

2.1 Transformée de Wigner

Dans la nature on n'a aucun moyen de mesurer réellement la fonction d'onde, c'est un concept mathématique qui n'a a priori aucune signification physique. Cependant, le module au carré de ψ^ϵ donne la probabilité de présence d'une particule dans une région $\Omega \subset \mathbb{R}^d$,

$$\int_{\Omega} |\psi^\epsilon(t, x)|^2 dx.$$

La transformée de Wigner joue l'équivalent du rôle de la densité de probabilité de Liouville en mécanique classique, qui pour une particule donnée, spécifie la probabilité de la trouver à une certaine position dans l'espace des phases. La fonction de Wigner représente aussi la transformée inverse de Fourier de toutes les fonctions d'autocorrélation de la fonction d'onde. En partant d'une fonction positive qui décrit les conditions (état) initiales d'un système, on utilise la transformée de Wigner pour calculer l'évolution dans le temps de cette fonction. Il existe des techniques expérimentales qui permettent de mesurer les fonctions de quasi-distribution (transformée de Wigner). Il paraît dès lors qu'avec une fonction d'onde initiale convenable, on peut utiliser la transformée de Wigner pour faire évoluer dans le temps notre fonction d'onde initiale et la mesurer.

Nous considérons l'exemple de **données initiale Gaussiennes** comme la fonction $\psi_0^\epsilon : \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{C}$

$$\psi_0^\epsilon(x) = (\pi\epsilon)^{-\frac{d}{4}} \exp\left(-\frac{1}{2\epsilon}|x - x_0|^2 + \frac{i}{\epsilon}p_0 \cdot (x - x_0)\right). \quad (2.1)$$

Cette fonction est de norme 1 dans l'espace des fonctions $L^2(\mathbb{R}^d)$,

$$\begin{aligned}
\|\psi_0^\epsilon\|_{L^2}^2 &= \int_{\mathbb{R}^d} |\psi_0^\epsilon(x)|^2 dx \\
&= \int_{\mathbb{R}^d} |(\pi\epsilon)^{-\frac{d}{4}} \exp(-\frac{1}{2\epsilon}|x-x_0|^2 + \frac{i}{\epsilon}p_0 \cdot (x-x_0))|^2 dx \\
&= \int_{\mathbb{R}^d} (\pi\epsilon)^{-\frac{d}{2}} \exp(-\frac{1}{\epsilon}|x-x_0|^2) dx \\
&= 1,
\end{aligned} \tag{2.2}$$

en posant $X = \frac{x-x_0}{\sqrt{\epsilon}}$ et en utilisant l'intégrale de Gauss.

La fonction de Wigner $W(\Psi^{\epsilonpsilon}) : \mathbb{R}^{2d} \rightarrow \mathbb{R}$ est une fonction génératrice des fonctions d'auto-corrélation spatiale d'une fonction d'onde. Elle se présente comme la transformée inverse de Fourier donnée par :

$$W(\psi)^\epsilon(x, p) = (2\pi\epsilon)^{-d} \int_{\mathbb{R}^d} \exp \frac{ip \cdot y}{\epsilon} \psi^\epsilon(x - \frac{1}{2}y) \bar{\psi}^\epsilon(x + \frac{1}{2}y) dy.$$

Ici p désigne l'impulsion. Lorsque la fonction d'onde est de carré intégrable et de norme 1, $\|\psi^\epsilon\|_{L^2} = 1$ alors,

$$\begin{aligned}
\int_{\mathbb{R}^{2d}} W(\psi^\epsilon)(x, p) dx dp &= (2\pi\epsilon)^{-d} \int_{\mathbb{R}^{3d}} \exp \frac{ip \cdot y}{\epsilon} \psi^\epsilon(x - \frac{1}{2}y) \bar{\psi}^\epsilon(x + \frac{1}{2}y) dy dx dp \\
&= (2\pi)^{-d} \int_{\mathbb{R}^{3d}} \exp(\frac{Y-X}{\epsilon}) p \psi^\epsilon(X) \bar{\psi}^\epsilon(Y) dX dY dp \\
&= 1.
\end{aligned}$$

avec

$$X = x - \frac{\epsilon}{2}y, \text{ et, } Y = x + \frac{\epsilon}{2}y$$

et en utilisant le fait que :

$$(2\pi)^{-d} \int_{\mathbb{R}^d} \exp(\frac{Y-X}{\epsilon}) p dp = \delta_{Y-X=0}.$$

La fonction de Wigner transforme le paquet d'onde Gaussien (2.4) en une Gaussienne,

$$\begin{aligned}
W(\psi_0^\epsilon)(x, p) &= (2\pi\epsilon)^{-d} \int_{\mathbb{R}^d} \exp \frac{ip \cdot y}{\epsilon} \psi_0^\epsilon(x - \frac{1}{2}y) \bar{\psi}_0^\epsilon(x + \frac{1}{2}y) dy \\
&= (2\pi\epsilon)^{-d} (\pi\epsilon)^{-\frac{d}{2}} \int_{\mathbb{R}^d} \exp \frac{ip \cdot y}{\epsilon} \exp(-\frac{1}{2\epsilon}|x-x_0-\frac{1}{2}y|^2 + \frac{i}{\epsilon}p_0 \cdot (x-x_0-\frac{1}{2}y)) \\
&\quad \times \exp(-\frac{1}{2\epsilon}|x-x_0+\frac{1}{2}y|^2 - \frac{i}{\epsilon}p_0 \cdot (x-x_0+\frac{1}{2}y)) dy, \\
&= (\pi\epsilon)^{-d} \exp(\frac{1}{\epsilon}|(x, p) - (x_0, p_0)|^2),
\end{aligned} \tag{2.3}$$

avec

$$|x - x_0 + \frac{1}{2}y|^2 = \sum_{j=1}^d (x_j - x_0 + \frac{1}{2}y_j)^2$$

$$|x - x_0 - \frac{1}{2}y|^2 = \sum_{j=1}^d (x_j - x_0 - \frac{1}{2}y_j)^2,$$

L'intégrale de la fonction de Wigner a ces quelques propriétés :

Propriétés :

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^d} W^\epsilon(\psi_0^\epsilon)(x, p) dp &= |\psi_0^\epsilon(x)|^2 \\ \int_{\mathbb{R}^d} W^\epsilon(\psi_0^\epsilon)(x, p) dx &= (2\pi)^{-d} |\hat{\psi}_0^\epsilon(p)|^2. \end{aligned}$$

La transformée de Wigner $W^\epsilon(\psi_0^\epsilon)$ étant une fonction de quasi-distribution, on introduit une fonction $a(x, p) \in \mathcal{S}(\mathbb{R}^{2d})$ comme fonction test et on définit l'opérateur pseudodifférentiel semi-classique $op_\epsilon(a)$ grâce au calcul suivant

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^{2d}} W^\epsilon(\psi^\epsilon) a(x, p) dx dp &= \int_{\mathbb{R}^{2d}} (2\pi\epsilon)^{-d} \int_{\mathbb{R}^d} e^{\frac{ip \cdot y}{\epsilon}} \psi^\epsilon(x - \frac{1}{2}y) \bar{\psi}^\epsilon(x + \frac{1}{2}y) dy a(x, p) dx dp \\ &= (2\pi\epsilon)^{-d} \int_{\mathbb{R}^{3d}} e^{\frac{ip \cdot y}{\epsilon}} \psi^\epsilon(x - \frac{1}{2}y) \bar{\psi}^\epsilon(x + \frac{1}{2}y) a(x, p) dy dx dp \\ \text{on pose} \quad Y &= x - \frac{1}{2}y, \quad X = x + \frac{1}{2}y, \\ &= \int_{\mathbb{R}^d} (2\pi\epsilon)^{-d} \int_{\mathbb{R}^{2d}} e^{ip \frac{(Y-X)}{\epsilon}} a\left(\frac{X+Y}{2}, p\right) \psi(Y) dY dp \bar{\psi}^\epsilon(X) dX \\ &= \int_{\mathbb{R}^d} op_\epsilon(a) \psi^\epsilon(X) \bar{\psi}^\epsilon(X) dX. \end{aligned} \tag{2.4}$$

avec

$$op_\epsilon(a) \psi^\epsilon(X) = (2\pi\epsilon)^{-d} \int_{\mathbb{R}^{2d}} e^{ip \frac{(Y-X)}{\epsilon}} a\left(\frac{X+Y}{2}, p\right) \psi^\epsilon(Y) dY dp.$$

L'opérateur $op_\epsilon(a)$ est linéaire et uniformément borné sur $L^2(\mathbb{R}^{2d})$ (preuve voir [5]). Il est obtenu comme la quantification de Weyl de la fonction a . On appelle a un observable résultat de l'expérience, qui vient de l'observation $\langle op_\epsilon(a) \psi^\epsilon, \psi^\epsilon \rangle_{L^2}$.

2.2 Théorème d'Egorov

Le théorème d'Egorov permet de relier l'évolution quantique au transport classique (trajectoire classique), il permet aussi d'analyser le terme d'erreur.

Soit $\Phi^t : \mathbb{R}^{2d} \rightarrow \mathbb{R}^{2d}$ le flot Hamiltonien (flot classique) du système,

$$\Phi^t : (x, p) \rightarrow \Phi^t(x, p) = (q(t), \xi(t))$$

$$\dot{q}(t) = \xi(t), \quad q(0) = x$$

$$\dot{\xi}(t) = -\nabla V_x(t), \quad \xi(0) = p$$

L'opérateur de Schrödinger est donné par

$$op_\epsilon(h) = -\frac{\epsilon^2}{2}\Delta_x + V(x)$$

avec comme symbole $h(x, p) = \frac{1}{2}|p|^2 + V(x)$. La solution de l'équation (1.1) est donnée par

$$\psi^\epsilon(t) = e^{-iop_\epsilon(h)\frac{t}{\epsilon}}\psi_0^\epsilon.$$

on se propose d'étudier la différence suivante

$$\langle op_\epsilon(a)\psi^\epsilon, \psi^\epsilon \rangle_{L^2} - \langle op_\epsilon(a \circ \Phi^t)\psi_0^\epsilon, \psi_0^\epsilon \rangle_{L^2}$$

En analysant les observables quantiques

$$e^{iop_\epsilon(h)\frac{t}{\epsilon}}op_\epsilon(a)e^{-iop_\epsilon(h)\frac{t}{\epsilon}} - op_\epsilon(a \circ \Phi^t).$$

Pour tout $t \in \mathbb{R}$

$$\begin{aligned} e^{iop_\epsilon(h)\frac{t}{\epsilon}}op_\epsilon(a)e^{-iop_\epsilon(h)\frac{t}{\epsilon}} - op_\epsilon(a \circ \Phi^t) &= \int_0^t \frac{d}{ds}(e^{iop_\epsilon(h)\frac{s}{\epsilon}})op_\epsilon(a \circ \Phi^{t-s})e^{-iop_\epsilon(h)\frac{s}{\epsilon}}ds \\ &\quad + \int_0^t e^{iop_\epsilon(h)\frac{s}{\epsilon}} \frac{d}{ds}(op_\epsilon(a \circ \Phi^{t-s})e^{-iop_\epsilon(h)\frac{s}{\epsilon}})ds \\ &= \int_0^t e^{iop_\epsilon(h)\frac{s}{\epsilon}} \frac{i}{\epsilon} [op_\epsilon(h), op_\epsilon(a \circ \Phi^{t-s})] e^{iop_\epsilon(h)\frac{s}{\epsilon}} ds \\ &\quad + \int_0^t e^{iop_\epsilon(h)\frac{s}{\epsilon}} op_\epsilon\left(\frac{d}{ds}(a \circ \Phi^{t-s})\right) e^{-iop_\epsilon(h)\frac{s}{\epsilon}} ds \end{aligned}$$

Le calculs pseudo-différentiels (voir [5]) donne

$$op_\epsilon(a)op_\epsilon(b) = op_\epsilon(ab) + \frac{\epsilon}{2i}op_\epsilon(\{a, b\}) + O(\epsilon^2).$$

Considérons le commutateur

$$[op_\epsilon(h), op_\epsilon(a \circ \Phi^{t-s})] = op_\epsilon(h)op_\epsilon(a \circ \Phi^{t-s}) - op_\epsilon(a \circ \Phi^{t-s})op_\epsilon(h)$$

en utilisant l'expression du calcul pseudo-différentiel on a :

$$[op_\epsilon(h), op_\epsilon(a \circ \Phi^{t-s})] = \frac{\epsilon}{i}op_\epsilon(\{h, a \circ \Phi^{t-s}\}) + \theta(\epsilon^2).$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{ds}(a \circ \Phi^{t-s}) &= \frac{d}{ds}\Phi^{t-s} \cdot \frac{d}{ds}a(\Phi^{t-s}) \\
&= -\dot{\Phi}^{t-s} \cdot \nabla a \circ \Phi^{t-s} \\
&= -(\nabla_p h(\phi^{t-s}), -\nabla_x h(\phi^{t-s})) \cdot (\nabla_x a \circ \Phi^{t-s}, \nabla_x a \circ \Phi^{t-s}) \\
&= -\nabla_p h(\phi^{t-s}) \nabla_x a \circ \Phi^{t-s} + \nabla_x h(\phi^{t-s}) \nabla_x a \circ \Phi^{t-s} \\
&= -(\nabla_p h \nabla_x a - \nabla_p a \nabla_x h) \circ \Phi^{t-s} \\
&= -\{h, a\} \circ \Phi^{t-s},
\end{aligned}$$

Or $-\{h, a\} \circ \Phi^{t-s} = -\{h, a \circ \Phi^{t-s}\}$ d'où :

$$\frac{d}{ds}(a \circ \Phi^{t-s}) = -\{h, a \circ \Phi^{t-s}\}$$

Par conséquent

$$\begin{aligned}
e^{iop_\epsilon(h)\frac{t}{\epsilon}} op_\epsilon(a) e^{-iop_\epsilon(h)\frac{t}{\epsilon}} - op_\epsilon(a \circ \Phi^t) &= \int_0^t e^{iop_\epsilon(h)\frac{s}{\epsilon}} \theta(\epsilon) e^{-iop_\epsilon(h)\frac{s}{\epsilon}} \\
&= O(|t|\epsilon^2)
\end{aligned}$$

$O(\epsilon)$ désigne le reste ou l'erreur de notre différence et est de la forme

$$\sum_{j=0}^{\infty} \epsilon^{2j+1} b_{2j+1}$$

avec

$$b_j(x, p) = 2 \cdot (2i)^{-j} \sum_{|\alpha|+|\beta|=j} \frac{(-1)^{|\alpha|}}{\alpha!} \partial_x^\alpha \partial_p^\beta h(x, p) \partial_x^\beta \partial_p^\alpha (a \circ \Phi^{t-s})(x, p).$$

Lorsque le potentiel est harmonique, c'est à dire que $V(x)$ est polynomial de degré inférieur ou égale 2, le reste $\theta(\epsilon)$ est nul. On dit alors que l'évolution quantique est parfaitement décrite par le transport classique.

2.3 Conservation de l'énergie

L'énergie totale du système gouverne l'évolution dans le temps du système, l'équation de Schrödinger cadre avec la conservation de la norme c'est à dire que la fonction d'onde reste normalisée à chaque instant et cela est indispensable pour l'interprétation de la fonction d'onde comme densité de probabilité de présence.

Lorsque $a = h$, op_ϵ et $e^{-iop_\epsilon(h)\frac{t}{\epsilon}}$ commutent et on a :

$$\begin{aligned}
\langle op_\epsilon(a) \psi^\epsilon(t), \psi^\epsilon(t) \rangle_{L^2} &= \langle op_\epsilon(h) e^{-iop_\epsilon(h)\frac{t}{\epsilon}} \psi_0, e^{-iop_\epsilon(h)\frac{t}{\epsilon}} \psi_0 \rangle_{L^2} \\
&= \langle e^{iop_\epsilon(h)\frac{t}{\epsilon}} op_\epsilon(h) e^{-iop_\epsilon(h)\frac{t}{\epsilon}} \psi_0, \psi_0 \rangle_{L^2} \\
&= \langle op_\epsilon(h) \psi_0, \psi_0 \rangle_{L^2}.
\end{aligned}$$

Cela reste aussi valide pour l'énergie classique $h = h \circ \Phi^t$,

$$\langle op_\epsilon(a)\psi^\epsilon(t), \psi^\epsilon(t) \rangle_{L^2} = \langle op_\epsilon(a \circ \Phi^t)\psi_0^\epsilon, \psi_0^\epsilon \rangle_{L^2}$$

2.3.1 Erreur de propagation

L'estimation de l'erreur évoquée dans le théorème d'Egorov traite dans un cadre continu la différence entre l'évolution quantique et le transport classique.

Dans cette partie on va traiter le cadre numérique. Quand on parle d'approximation, on sous-entend déjà que la fonction est remplacée par une autre avec une certaine marge d'erreur.

La résolution numérique de ces approximations fait appel à la discrétisation de l'espace d'étude et cela engendre des erreurs dites de discrétisation, qui sont plus ou moins élevées selon le pas du maillage choisit.

Pour estimer ces erreurs on se propose d'étudier l'expression suivante :

$$e^{iop_\epsilon(h)\frac{t}{\epsilon}} op_\epsilon(a) e^{-iop_\epsilon(h)\frac{t}{\epsilon}} - op_\epsilon(\tilde{a} \circ \Phi^t).$$

Avec \tilde{a} l'observable obtenue numériquement aux points de discrétisation.

Soit $a_{t,s} = a + \frac{t-s}{t}(\tilde{a} - a)$ avec $a_{t,t} = a$ et $a_{t,0} = \tilde{a}$,

$$\begin{aligned} e^{iop_\epsilon(h)\frac{t}{\epsilon}} op_\epsilon(a) e^{-iop_\epsilon(h)\frac{t}{\epsilon}} - op_\epsilon(\tilde{a} \circ \Phi^t) &= \int_0^t \frac{d}{ds} \left(e^{iop_\epsilon(h)\frac{t}{\epsilon}} op_\epsilon(a_{t,s} \circ \Phi^{t-s}) e^{-iop_\epsilon(h)\frac{t}{\epsilon}} \right) ds \\ &= \int_0^t e^{iop_\epsilon(h)\frac{s}{\epsilon}} \frac{i}{\epsilon} [op_\epsilon(h), op_\epsilon(a_{t,s} \circ \Phi^{t-s})] e^{-iop_\epsilon(h)\frac{s}{\epsilon}} ds \\ &\quad + \int_0^t e^{iop_\epsilon(h)\frac{s}{\epsilon}} op_\epsilon(\partial_s(a_{t,s} \circ \Phi^{t-s})) e^{-iop_\epsilon(h)\frac{s}{\epsilon}} ds. \end{aligned}$$

En utilisant le même principe que dans le théorème d'Egorov.

On utilise le développement de Taylor sur la fonction $a_{s+h}(x) = a_s(x) + h\partial_s a_s(x) + \theta(h^2)$, tout en allégeant notre écriture en omettant la variable t . On se propose d'estimer $\frac{a_{s+h}(\Phi^{s+h}) - a_s(\Phi^s)}{h}$ lorsque h tend vers zero.

$$\frac{a_{s+h}(\Phi^{s+h}) - a_s(\Phi^s)}{h} \rightarrow \frac{d}{ds}(a_s(\Phi^s)) + \left(\frac{d}{ds}a_s\right)\Phi^s,$$

avec $\frac{d}{ds}(a_{t,s}(\Phi^{t-s})) = -\{h, a_{t,s} \circ \Phi^{t-s}\}$ et $\frac{d}{ds}(a_{t,s}(\Phi^{t-s})) = -\frac{1}{t}(\tilde{a} - a) \circ \Phi^{t-s}$.

Le commutateur $[op_\epsilon(h), op_\epsilon(a_{t,s} \circ \Phi^{t-s})] = \frac{\epsilon}{i} op_\epsilon(\{h, a_{t,s} \circ \Phi^{t-s}\}) + \epsilon\theta(\epsilon)$, avec $\theta(\epsilon) = O(\epsilon)$

Par conséquent

$$e^{iop_\epsilon(h)\frac{t}{\epsilon}} op_\epsilon(a) e^{-iop_\epsilon(h)\frac{t}{\epsilon}} - op_\epsilon(\tilde{a} \circ \Phi^t) = \int_0^t op_\epsilon(i\theta(\epsilon))dt + \int_0^t op_\epsilon\left(\frac{1}{t}(\tilde{a} - a) \circ \Phi^{t-s}\right) dt.$$

La stabilité d'un système dépend de l'évolution dans le temps de l'erreur de discrétisation d'un point du maillage à un autre.

Remarquons que ϵ est assez petit et que $\int_0^t op_\epsilon\left(\frac{1}{t}(\tilde{a} - a) \circ \Phi^{t-s}\right) dt$ est un opérateur borné. Notre erreur est petite si $\tilde{a} - a$ est petit. Elle dépend donc fortement du choix de la méthode d'approximation et de l'échantillon initial. Plus ce dernier cadre avec

l'expérience, plus la méthode est stable, et plus il s'éloigne de l'expérience, plus la méthode est instable.

2.4 Échantillonnage de l'espace des phases initial

Notre algorithme basé sur la représentation semi-classique de la valeur initiale (méthode de propagation de paquet d'onde gaussienne) est très sensible au choix de la donnée initiale comme vu dans la section précédente. La grande majorité des méthodes de représentation semi-classiques élaborées ces derniers temps sont basées sur la représentation de Herman-Kluk, et les paquets d'ondes gaussiens sont à la base de cette dernière.

Soient $(x_0, p_0) \in \mathbb{R}^{2d}$ et D désigne la diagonale d'une matrice $d \times d$,

$$D = \text{diag}(d_1, \dots, d_d) \in \mathbb{R}^{d \times d}.$$

Soit $g_0^\epsilon : \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{C}$

$$g_0^\epsilon(x) = (\pi\epsilon)^{-\frac{d}{4}} \det(D)^{\frac{1}{4}} \exp \left(-\frac{1}{2\epsilon} (x - x_0) \cdot D (x - x_0) + \frac{i}{\epsilon} p_0 \cdot (x - x_0) \right) \quad (2.5)$$

$$(x - x_0) \cdot D (x - x_0) = \sum_{j=1}^d d_j (x_j - x_0)^2$$

On se propose de calculer la fonction de Wigner de la donnée initiale (2.5),

$$\begin{aligned} W(g_0^\epsilon)(x, p) &= (2\pi\epsilon)^{-d} \int_{\mathbb{R}^d} e^{i \frac{py}{\epsilon}} \overline{g_0^\epsilon(x + \frac{y}{2})} g_0^\epsilon(x - \frac{y}{2}) dy \\ &= (2\pi\epsilon)^{-d} (\pi\epsilon)^{-\frac{d}{2}} \det(D)^{\frac{1}{2}} \int_{\mathbb{R}^d} \left(e^{i \frac{py}{\epsilon}} e^{-\frac{1}{2\epsilon} \sum_{j=0}^d d_j (x_j + \frac{y_j}{2} - x_0)^2 - \sum_{j=0}^d \frac{i}{\epsilon} p_0 (x_j + \frac{y_j}{2} - x_0)} \right) \\ &\quad \times \left(e^{-\frac{1}{2\epsilon} \sum_{j=0}^d d_j (x_j - \frac{y_j}{2} - x_0)^2 - \sum_{j=0}^d \frac{i}{\epsilon} p_0 (x_j - \frac{y_j}{2} - x_0)} \right) dy \\ &= (2\pi\epsilon)^{-d} (\pi\epsilon)^{-\frac{d}{2}} \det(D)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{\epsilon} (x - x_0) D (x - x_0)} \prod_{j=1}^d \int_{\mathbb{R}} e^{\frac{i}{\epsilon} (p - p_0) y_j} e^{-\frac{1}{\epsilon} d_j \frac{y_j^2}{4}} dy_j \\ &= (2\pi\epsilon)^{-d} (\pi\epsilon)^{-\frac{d}{2}} \det(D)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{\epsilon} (x - x_0) D (x - x_0)} e^{-\frac{1}{\epsilon} (p - p_0) D^{-1} (\xi - p_0)} \\ &\quad \times \prod_{j=1}^d \int_{\mathbb{R}} e^{-\frac{d_j}{4\epsilon} \left(y_j - \frac{2i}{d_j} (p - p_0) \right)^2} dy_j, \\ &\int_{\mathbb{R}} e^{-\frac{d_j}{4\epsilon} \left(y_j - \frac{2i}{d_j} (p - p_0) \right)^2} dy_j \sim \int_{\mathbb{R}} e^{-\frac{d_j}{4\epsilon} y_j^2} dy_j \text{ sur un chemin fermé.} \end{aligned}$$

En utilisant l'intégrale de Gauss on a :

$$\int_{\mathbb{R}} e^{-\frac{d_j}{4\epsilon} y_j^2} dy_j = \sqrt{\frac{4\epsilon\pi}{d_j}},$$

d'où

$$W(g_0^\epsilon)(x, p) = (\pi\epsilon)^{-d} e^{-\frac{1}{\epsilon}((x, p) - (x_0, p_0))D_2((x, p) - (x_0, p_0))},$$

avec $D_2 = \text{diag}(d_1, \dots, d_d, d_1^{-1}, \dots, d_d^{-1})$.

Herman et Kluk sont arrivés à la conclusion que la superposition de paquets d'onde Gaussiens approximent mieux un système quantique, qu'un simple paquet d'onde. Le principe de superposition dit que toute combinaison linéaire de fonctions d'onde possibles d'un système est aussi une fonction d'onde du système.

On considère la superposition de deux paquets d'onde Gaussien $n^\epsilon(g_1^\epsilon + g_2^\epsilon)$, centrés respectivement en z_1 et z_2 , $n^\epsilon > 0$ est la constante de normalisation, et D est la même diagonale définie dans la première partie.

En utilisant la linéarité de l'intégrale on a :

$$W(g_1^\epsilon + g_2^\epsilon)(x, p) = W(g_1^\epsilon) + W(g_2^\epsilon) + 2C(x, p),$$

où $C(x, p)$ est la fonction de Wigner de corrélation entre g_1^ϵ et g_2^ϵ

$$\begin{aligned} W(g_1^\epsilon, g_2^\epsilon)(x, p) &= (2\epsilon\pi)^{-d} \int_{\mathbb{R}^d} e^{i\frac{yp}{\epsilon}} g_1(x - \frac{y}{2}) \bar{g}_2(x + \frac{y}{2}) dy \\ &= (\pi\epsilon)^{-\frac{d}{2}} (\det D)^{\frac{1}{2}} (2\pi\epsilon)^{-d} \int_{\mathbb{R}^d} e^{i\frac{yp}{\epsilon}} e^{-\frac{1}{2\epsilon} \sum_{j=1}^d d_j (|x_j - \frac{y_j}{2} - x_1|^2 + |x_j + \frac{y_j}{2} - x_2|^2)} \\ &\quad \times e^{\frac{i}{\epsilon} (p_1(x - \frac{y}{2} - x_1) - p_2(x + \frac{y}{2} - x_2))} dy, \end{aligned}$$

où

$$|x - \frac{y}{2} - x_1|^2 + |x + \frac{y}{2} - x_2|^2 = |x - x_1|^2 + |x - x_2|^2 + \frac{1}{2}|y|^2 + y(x_1 - x_2)$$

et

$$p_1(x - \frac{y}{2} - x_1) - p_2(x + \frac{y}{2} - x_2) = p_1(x - x_1) - p_2(x - x_2) - p_1\frac{y}{2} - p_2\frac{y}{2}.$$

On pose

$$y(\frac{p_1 + p_2}{2}) = yp_+ \text{ et } x_1 - x_2 = x_-$$

Alors

$$\begin{aligned} W(g_1^\epsilon, g_2^\epsilon)(x, p) &= (\pi\epsilon)^{-\frac{d}{2}} (\det D)^{\frac{1}{2}} (2\pi\epsilon)^{-d} e^{-\frac{1}{2\epsilon}((x - x_1)D(x - x_1) - (x - x_2)D(x - x_2))} \\ &\quad e^{\frac{i}{\epsilon}(p_1(x - x_1) - p_2(x - x_2))} \prod_{j=1}^d \int_{\mathbb{R}} \left(e^{i\frac{y_j p}{\epsilon}} e^{-\frac{d_j}{2\epsilon}(\frac{y_j^2}{2} + y_j x_-)} e^{-y_j p_+} \right) dy_j. \end{aligned}$$

En utilisant l'intégrale de Gauss comme pour le premier cas, et le fait que

$$-\frac{1}{2}|x - x_1|^2 - \frac{1}{2}|x - x_2|^2 + \frac{1}{4}|x_-|^2 = -|x - x_+|^2,$$

$$p_1(x - x_1) - p_2(x - x_2) - (p - p_+)x_- = ((x, p) - z_+) \wedge z_- - p_+x_-$$

on a :

$$W(g_1^\epsilon, g_2^\epsilon)(x, p) = (\pi\epsilon)^{-d} e^{-\frac{1}{\epsilon}(z-z_+)D_2(z-z_+)} e^{\frac{i}{\epsilon}(p_+x_- - ((x, p) - z_+) \wedge z_-)},$$

et par analogie

$$W(g_2^\epsilon, g_1^\epsilon)(x, p) = (\pi\epsilon)^{-d} e^{-\frac{1}{\epsilon}(z-z_+)D_2(z-z_+)} e^{-\frac{i}{\epsilon}(p_+x_- - ((x, p) - z_+) \wedge z_-)}.$$

D'où

$$\begin{aligned} C(x, p) &= \frac{1}{2}(W(g_1^\epsilon, g_2^\epsilon) + W(g_2^\epsilon, g_1^\epsilon))(x, p) \\ &= (\pi\epsilon)^{-d} e^{-\frac{1}{\epsilon}(z-z_+)D_2(z-z_+)} \cdot \cos\left(\frac{1}{\epsilon}(p_+x_- - ((x, p) - z_+) \wedge z_-)\right) \end{aligned}$$

Ce terme de croisement est localisé autour de $z_+ = \frac{1}{2}(z_1 + z_2)$ et oscille avec une fréquence proportionnelle à distance $z_- = z_1 - z_2$. Pour conclure sur la transformée de Wigner de la donnée initiale, on a

$$\begin{aligned} W(n^\epsilon(g_1^\epsilon + g_2^\epsilon))(x, p) &= (2\pi\epsilon)^{-d} \int_{\mathbb{R}^d} e^{i\frac{yp}{\epsilon}} n^\epsilon(g_1^\epsilon + g_2^\epsilon)(x - \frac{y}{2}) \overline{n^\epsilon(g_1^\epsilon + g_2^\epsilon)(x + \frac{y}{2})} dy \\ &= (n^\epsilon)^2 W(g_1^\epsilon + g_2^\epsilon)(x, p) \end{aligned}$$

Les méthodes déterministes pour la dynamique moléculaire ont l'avantage de pouvoir générer les positions et les vitesses d'une particule au fil du temps, mais restent toutefois assez limitées pour des espaces de phases avec une dimension d élevée (couteuses en temps de calcul et en mémoire), le nombre de nœuds du maillage croît exponentiellement avec d .

L'approche Monte Carlo vise le même objectif que les méthodes déterministe, mais ici en échantillonnant aléatoirement l'espace des configurations, pour générer les positions. Cela permet de considérablement réduire le coût de calcul et le problème des nœuds évoqués pour la méthode déterministe.

2.4.1 Monte Carlo

Notre méthode est basée sur l'algorithme de Metropolis qui est utilisé pour l'échantillonnage aléatoire de distributions dans des espaces de dimension élevé, quand l'échantillonnage direct n'est pas possible.

On choisit un pas de maillage constant $r_j \in [0, 1]$, pour discrétiser $W(\psi_0^\epsilon)$. L'objectif c'est de générer un nombre r avec la loi uniforme sur $[0, 1]$, tel que si $r_j < r$ on a $(x_1, p_1) = (x_0, p_0) + \tau$ où τ est un vecteur aléatoire, puis voir si le nouveau est acceptable ou non. Pour $\psi_0^\epsilon = g_0^\epsilon$, en considérant $W(\psi_0^\epsilon)$ comme une densité de probabilité, et en prenant un échantillonnage indépendant de N variables x_1, \dots, x_N on a :

$$\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N a \circ \Phi^t(x_j, p_j) \approx \int_{\mathbb{R}^{2d}} a \circ \Phi^t(x, p) W(\psi_0^\epsilon) dx dp.$$

Le théorème central limite qui stipule que la somme d'une suite de variables aléatoires converge en loi vers la loi normale donne : Pour tout $c > 0$ on a :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \mathbb{P} \left(\left| \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (a \circ \Phi^t)(x_j) - \langle a \circ \Phi^t \rangle_{\psi_0^\epsilon} \right| \leq \frac{c\sigma(a \circ \Phi^t)}{\sqrt{N}} \right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-c}^c e^{-\frac{t^2}{2}} dt,$$

où $\sigma(a \circ \Phi^t)$ désigne l'écart type de la fonction $a \circ \Phi^t$,

$$\sigma(a \circ \Phi^t) = \int_{\mathbb{R}^{2d}} ((a \circ \Phi^t)(x, p) - \langle a \circ \Phi^t \rangle_{\psi_0^\epsilon})^2 W(\psi_0^\epsilon)(x, p) dx dp.$$

Cette méthode a un taux de convergence de l'ordre de $N^{-\frac{1}{2}}$ que est indépendant de la dimension de l'espace des configurations.

Pour la superposition de paquets d'onde Gaussiens, $\psi_0^\epsilon = n^\epsilon(g_1^\epsilon + g_2^\epsilon)$, on utilise un échantillonnage par niveau. Pour chaque niveau, un échantillonnage de N variables indépendantes est généré, soit alors 3 ensembles centrés respectivement en z_1 , z_2 , pour les deux premiers termes Gaussiens et z_+ pour le terme oscillant. On note $z = (x, p)$ les points de l'espace des phases,

$$x_1(z_1), \dots, x_N(z_1)$$

$$x_1(z_2), \dots, x_N(z_2)$$

$$x_1(z_+), \dots, x_N(z_+)$$

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^{2d}} a \circ \Phi^t(x, p) W(\psi_0^\epsilon) dx dp &\approx \frac{(n^\epsilon)^2}{N} \sum_{j=1}^N ((a \circ \Phi^t)(x_j(z_1)) + (a \circ \Phi^t)(x_j(z_2)) \\ &\quad + (a \circ \Phi^t)(x_j(z_+)). 2c(x_j(z_+))). \end{aligned}$$

On a utilisé le théorème central limite comme pour le cas de simple paquet d'onde Gaussien pour estimer le taux d'erreur, à la différence qu'il faut tenir compte de l'apport du terme d'oscillation qui peut être positif ou négatif.

Les méthodes Monte Carlo utilisent une approche pseudo aléatoire pour générer les points de l'échantillonnage, d'autres approches utilisent des processus quasi aléatoire pour échantillonner l'espace des configurations, parmi eux la méthode de quasi Monte Carlo.

2.4.2 Quasi Monte Carlo

Dans le souci d'améliorer la convergence de notre méthode numérique en réduisant la marge d'erreur, l'approche dite de quasi Monte Carlo utilise des suites à faible descrepance (la discrepance mesure l'écart maximal entre la répartition de la suite donnée et l'équirépartition) comme la suite de Halton, et de Sobol. Cela permet

une convergence plus rapide de la méthode de quasi Monte Carlo avec un taux de convergence de l'ordre de N^{-1} .

L'estimation de l'erreur d'approximation de la méthode de quasi Monte Carlo est donnée par l'inégalité de Koksma-Hlawka.

Théorème :

Si f est une fonction périodique continue sur $\mathbb{T}^d = \frac{\mathbb{R}^d}{\mathbb{Z}^d} = [0, 1]^d$, si Ω est borélien borné de \mathbb{R}^d , et si $1 \leq p, q \leq +\infty$ avec $\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1$, alors

$$\left| \int_{\Omega} f(x) \overline{d\mu(x)} \right| \leq D_q(\Omega, \mu) V_p(f),$$

où $D_q(\Omega, \mu)$ est la discrétion dans L^q

$$D_q(\Omega, \mu) = \int_{[0,1]^d} \left\{ \int_{\mathbb{T}^d} \left| \sum_{n \in \mathbb{Z}^d} \mu((x + n - I(t)) \wedge \Omega) \right|^q dx \right\}^{\frac{1}{q}} dt,$$

$t = (t_1, \dots, t_d)$, $0 \leq t_k \leq 1$, $I(t) = [0, t_1] \times \dots \times [0, t_d]$, $x + n - I(t)$ est l'ensemble de tous les points y tels que $x + n - y \in I(t)$ et $V_p(f)$ désigne la variation totale de f dans L^p ,

$$V_p(f) = \sum_{\alpha \in \{0,1\}^d} 2^{d-|\alpha|} \left\{ \int_{\mathbb{T}^d} \left| \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^\alpha f(x) \right|^p dx \right\}^{\frac{1}{p}},$$

α désigne le multi-indice à d composantes prises $\{0, 1\}$ et $(\frac{\partial}{\partial x})^\alpha = (\frac{\partial}{\partial x_1})^{\alpha_1} \dots (\frac{\partial}{\partial x_d})^{\alpha_d}$.

Rémarque Cette méthode nous donne une meilleure approximation de l'erreur que celle obtenue avec la méthode de Monte Carlo, est cela tant que la variation totale de notre fonction reste bornée.

La preuve de ce théorème se base sur les trois lemmes (voir [4]) que nous allons admettre sans les démontrer

Lemme 1 :

Soit ϕ une fonction complexe sur le tore \mathbb{T}^d , tels que ϕ et $\frac{1}{\phi}$ soient des fonctions à croissances tempérées sur \mathbb{Z}^d , soit f une fonction régulière sur \mathbb{T}^d . On définit

$$g(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}^d} \overline{\phi(n)^{-1}} e^{2\pi i n x},$$

$$Df(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}^d} \phi(n) \hat{f}(n) e^{2\pi i n x},$$

soit μ une mesure finie sur \mathbb{T}^d , alors

$$\int_{\mathbb{T}^d} f(x) \overline{d\mu(x)} = \int_{\mathbb{T}^d} Df(x) \overline{g * \mu(x)} dx$$

Lemme 2 :

Soit $g \in \mathbb{R}^n$ une superposition de fonctions caractéristiques de tous les intervalles périodiques $I(t) = [0, t_1] \times \dots \times [0, t_d]$ avec $0 \leq t_k \leq 1$,

$$g(x) = \int_{[0,1]^d} \chi_{I(t)}(x) dt,$$

alors g a une décomposition de Fourier donnée par :

$$g(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}^d} \left(\prod_{k=1}^d (2\delta(n_k) + 2\pi i n_k)^{-1} \right) e^{2\pi i n \cdot x}$$

où $n = (n_1, \dots, n_d)$, $\delta(n_k) = 1$ si $n_k = 0$ et $\delta(n_k) = 0$ sinon.

Lemme 3 :

Si f est une fonction régulière on a :

$$\begin{aligned} Df(x) &= \sum_{n \in \mathbb{Z}^d} \left(\prod_{k=1}^d (2\delta(n_k) + 2\pi i n_k) \right) \hat{f}(n) \cdot e^{2\pi i n \cdot x} \\ &= \sum_{\alpha, \beta \in \{0,1\}^d} (1)^{|\alpha|} 2^{|\beta|} \int_{[0,1]^d} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^\alpha f(x + y^\beta) dy^\beta, \end{aligned}$$

où $\left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^\alpha = \frac{\partial^{\alpha_1}}{\partial x_1} \dots \frac{\partial^{\alpha_d}}{\partial x_d}$, $y^\beta = \sum_{j=1}^d y_j^{\beta_j} e_j$, $\{e_j\}_{j=1}^d$ étant la base canonique de \mathbb{R}^d , et $dy^\beta = dy_1^{\beta_1} \dots dy_d^{\beta_d}$.

Pour $p = \{x_1, \dots, x_N\}$ un ensemble d'échantillons aléatoire, la discrédance est définie par

$$D_N(p) = \sup_{I \wedge \Omega \in J} \left| \frac{\sharp(I \wedge \Omega, p)}{N} - |I \wedge \Omega| \right|$$

$\sharp(I \wedge \Omega, p)$ est le nombre de points de p qui tombent dans $I \wedge \Omega$,
 J est l'ensemble des pavés de dimension d

$$J = \prod_{j=1}^d [a_j, b_j[= \{x \in \mathbb{R}^d : a_j \leq x_j < b_j\}$$

avec $0 \leq a_j < b_j \leq 1$.

Comme notre méthode est basée sur la donnée initiale, on réadapte notre écriture de la discrédance en changeant la borne inférieure des pavés de J en 0 et on note la discrédance correspondante $D_N^*(x_1, \dots, x_N)$, dans ces conditions les suites à faible discrédance sont majorées par

$$D_N^*(x_1, \dots, x_N) \leq C \frac{(\log N)^d}{N}$$

.

Soit f une fonction définie sur un ensemble ordonné T et à valeurs dans un espace métrique et soient x_0, \dots, x_N les nœuds du maillage d'un intervalle (pas σ) quelconque de T

$$V(f, \sigma) = \sum_{j=1}^d |f(x_{i-1}) - f(x_i)|;$$

La variation totale de f est alors définie par

$$V_T(f) = \sup_{\sigma} V(f, \sigma)$$

Notre fonction $a \circ \Phi^t$ n'appartient pas à l'espace T , cependant les expériences numériques montrent un taux de convergence pour l'échantillonnage initial qui est d'ordre un peu plus faible que $\frac{1}{N}$.

Pour $R = \theta((\log N)^{\frac{1}{2}})$, on pose $f_R(z) = (a \circ \Phi^t)(z)$, pour $z \in Q_R$

et $f_R(z) = (a \circ \Phi^t)(\pi_R(z))$, pour $z \notin Q_R, f(z) = f(\pi_R(z))$.

Alors

$$V_T(f) \leq \theta((\log N)^d),$$

d'où l'amélioration de l'erreur.

Chapitre 3

Généralisation à des systèmes adiabatiques

Il arrive qu'on ait dans une molécule un mélange d'atomes ayant des niveaux d'énergie différents. Dans ces conditions l'équation scalaire traitée dans la première partie ne suffit pas à modéliser un système à plusieurs niveaux d'énergie. De plus pour les système il y a perte de l'adiabaticité, les atomes peuvent passer d'un niveau d'énergie à un autre et cela perturbe l'équilibre du système.

3.1 Le modèle de Landau et Zener

On considère le système d'équation de Schrodinger à deux composantes suivant

$$\begin{cases} i\epsilon\partial_t\psi^\epsilon &= -\frac{\epsilon^2}{2}\Delta_x\psi^\epsilon + V(x)\psi^\epsilon \\ \psi^\epsilon|_{t=0} &= \psi_0^\epsilon \in L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C}^2) \end{cases} \quad (3.1)$$

Où $V(x, \delta) = \begin{pmatrix} x & \delta \\ \delta & -x \end{pmatrix}$ désigne le potentiel, et $\delta \in]0, 1]$. Lorsque $\delta \gg \sqrt{\epsilon}$ On peut adapter la méthode précédente. Sinon, il faut utiliser des méthodes de surface hopping [6]. Ces méthodes dites de surface hopping sont des approches très populaires dans la simulation des système quantique, sont nécessaires pour l'étude et la compréhension du problème.

Là encore on travaille dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer : le paramètre ϵ est petit et on cherche à utiliser des quantités classiques. On se pose cependant la question de savoir quels flot classique considérer pour la propagation des paquets d'ondes? Pour cela on se propose d'étudier les valeurs propres du potentiel $V(x, \delta)$, on a

$$\det(V - \lambda I_d) = 0,$$

les valeurs propres de $V(x, \delta)$ sont données par

$$\lambda_1 = \sqrt{x^2 + \delta^2},$$

$$\lambda_2 = -\sqrt{x^2 + \delta^2}.$$

Les valeurs propres λ_1 et λ_2 sont reliés aux niveaux d'énergie sur lesquels évoluent les deux composantes de notre paquet d'onde initial à travers les flots classiques $\Phi_-^t : \mathbb{R}^{2d} \rightarrow \mathbb{R}^{2d}$ et $\Phi_+^t : \mathbb{R}^{2d} \rightarrow \mathbb{R}^{2d}$ qui sont donnés par :

$$\begin{aligned} \Phi_+^t : (x_+, p_+) &\rightarrow \Phi_+^t(x_+, p_+) = (q_+(t), \xi_+(t)) \\ \begin{cases} \dot{q}_+(t) &= \xi_+(t) \\ \dot{\xi}_+(t) &= -\nabla(\sqrt{x^2 + \delta^2})|_{q_+(t)} = -\frac{q_+}{\sqrt{q_+^2 + \delta^2}} \end{cases} \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$\Phi_-^t : (x_-, p_-) \rightarrow \Phi_-^t(x_-, p_-) = (q_-(t), \xi_-(t))$$

$$\begin{cases} \dot{q}_-(t) &= \xi_-(t) \\ \dot{\xi}_-(t) &= -\nabla(-\sqrt{x^2 + \delta^2})|_{q_-(t)} = \frac{q_-}{\sqrt{q_-^2 + \delta^2}} \end{cases} \quad (3.3)$$

Dans l'algorithme ces trajectoires sont utilisées lorsque $\lambda_1 \neq \lambda_2$. Pour $\lambda_1 = \lambda_2$ c'est à dire $x = 0$ le flot classique est remplacé par une marche aléatoire utilisant la dynamique de transition d'un système quantique à deux niveaux d'énergie de Landau-Zener, le taux de saut calculé par Landau et Zener dans les années 1930 est donné par la probabilité,

$$T(\delta, \xi) = e^{-\frac{\pi}{\epsilon|\xi|}\delta^2},$$

Lorsque $\delta^2 \gg \epsilon$, ce coefficient est exponentiellement petit.

L'énergie du système, donnée par $h = \frac{|p|^2}{2} \pm \sqrt{x^2 + \delta^2}$, est conservée le long des flots Φ_+ et Φ_- .

Soit

$$\psi_0^\epsilon(x) = a_1(\pi\epsilon)^{-\frac{d}{4}} \left(e^{-\frac{1}{2\epsilon}(x-x_1)^2 + \frac{i}{\epsilon}p_1(x-x_1)} \right) \vec{V}_1 + a_2(\pi\epsilon)^{-\frac{d}{4}} \left(e^{-\frac{1}{2\epsilon}(x-x_2)^2 + \frac{i}{\epsilon}p_2(x-x_2)} \right) \vec{V}_2$$

avec $\vec{V}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $\vec{V}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, on a

et a_1, a_2 deux constantes de normalisation telles que $a_1^2 + a_2^2 = 1$.

On se propose de calculer $\|\psi_0^\epsilon\|_{L^2}^2$,

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^d} |\psi_0^\epsilon|^2 dx &= \int_{\mathbb{R}^d} |a_1(\pi\epsilon)^{-\frac{d}{4}} \left(e^{-\frac{1}{2\epsilon}(x-x_1)^2 + \frac{i}{\epsilon}p_1(x-x_1)} \right) \vec{V}_1 \\ &\quad + a_2(\pi\epsilon)^{-\frac{d}{4}} \left(e^{-\frac{1}{2\epsilon}(x-x_2)^2 + \frac{i}{\epsilon}p_2(x-x_2)} \right) \vec{V}_2|^2 dx \end{aligned}$$

en utilisant le fait que $\vec{V}_1 \cdot \vec{V}_2 = 0$ on a

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^d} |\psi_0^\epsilon|^2 dx &= a_1^2(\pi\epsilon)^{-\frac{d}{2}} \int_{\mathbb{R}^d} e^{-\left(\frac{x-x_{01}}{\sqrt{\epsilon}}\right)^2} dx + a_2^2(\pi\epsilon)^{-\frac{d}{2}} \int_{\mathbb{R}^d} e^{-\left(\frac{x-x_{02}}{\sqrt{\epsilon}}\right)^2} dx \\ &= a_1^2 + a_2^2 \\ &= 1 \end{aligned}$$

Soit

$$\pi_+(x, \delta) = \frac{1}{2} \left(Id + \frac{1}{\sqrt{x^2 + \delta^2}} V(x, \delta) \right) \text{ et } \pi_-(x, \delta) = \frac{1}{2} \left(Id - \frac{1}{\sqrt{x^2 + \delta^2}} V(x, \delta) \right)$$

tels que $\pi_+ + \pi_- = Id_{2 \times 2}$ deux projecteurs orthogonaux sur les espaces propres de la matrice $V(x, \delta)$. Leur utilisation permet d'étudier la dynamique quantique des observables sans la construction de leurs états énergétiques propres, ils sont de rang 1 et $\pi_{\pm}^2 = \pi_{\pm}$.

On réécrit le potentiel dans la base des projecteurs

$$V(x, \delta) = \sqrt{x^2 + \delta^2} \pi_+(x) - \sqrt{x^2 + \delta^2} \pi_-(x).$$

La transformée de Wigner est dans ce cas matricielle et est donnée par

$$W(\psi^\epsilon) = \begin{pmatrix} W(\psi_1^\epsilon, \psi_1^\epsilon) & W(\psi_1^\epsilon, \psi_2^\epsilon) \\ W(\psi_2^\epsilon, \psi_1^\epsilon) & W(\psi_2^\epsilon, \psi_2^\epsilon) \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} W(\psi^\epsilon) &= (\pi_+ + \pi_-) W(\psi^\epsilon) (\pi_+ + \pi_-) \\ &= \pi_+ W(\psi^\epsilon) \pi_+ + \pi_- W(\psi^\epsilon) \pi_- + \pi_+ W(\psi^\epsilon) \pi_- + \pi_- W(\psi^\epsilon) \pi_+. \end{aligned}$$

Les termes intéressants sont les deux premiers comme dans le principe de superposition. On utilisera le fait que si

$$\pi_+ W(\psi^\epsilon) \pi_+ = W(\psi^\epsilon) \text{ alors } W(\psi^\epsilon) = (tr W(\psi^\epsilon)) \pi_+$$

Soit l'observable $a \in C_0^\infty(\mathbb{R}^{2d}, \mathbb{C}^{2 \times 2})$,
 $a = a^+ \pi^+ + a^- \pi^-$

En s'inspirant des calculs de la première partie, on applique la fonction test $a = \pi^\pm a^\pm \pi^\pm$ à la transformée de Wigner de ψ^ϵ . Nous décrivons dans la section suivante ce qui remplace le théorème d'Egorov.

3.2 Théorème d'Egorov

Soit $U \subset \mathbb{R}^d / \lambda_2 < \lambda_1, (\lambda_1, \pi_+), (\lambda_2, \pi_-)$ qui sont des systèmes de valeurs et vecteurs de projections propres. On a alors

$$1. \forall \theta \in C_0^\infty(\mathbb{R}), a \in C_0^\infty(\mathbb{R})^{2d}, \exists C = C(a, \theta) /$$

$$\left| \int_{\mathbb{R}} \theta(t) \langle \pi_\pm(x) W(\psi^\epsilon) \pi_\pm, a \rangle dt \right| \leq C \left(\|\theta\|_{L^1} + \|\theta'\|_{L^1} \right)$$

2. $(x_0, p_0) \in \omega \subset U \times \mathbb{R}^d$, $\tau > 0$ / $\Phi_{\pm}^t \subset U$, $\forall t \in [0, \tau]$, alors $\forall a \in C_0^\infty(\omega, \mathbb{C}^{2 \times 2})$, $\exists C = c(a, \tau)$ on a :

$$|\langle \pi_{\pm} W(\psi^\epsilon) \pi_{\pm}, a \rangle - \langle \pi_{\pm} W(\psi_0^\epsilon) \pi_{\pm}, a \circ \Phi_{\pm}^t \rangle| \leq C\epsilon.$$

(pour la preuve voir [5]).

Lorsque $\delta \neq 0$, on a donc l'approximation suivante pour les observables diagonaux $a = a^+ \pi^+ + a^- \pi^-$, avec $a^\pm \in C_0^\infty(\mathbb{R}^{2d} \setminus \{x = 0\}, \mathbb{C}^2)$.

$$\begin{aligned} tr \int_{\mathbb{R}^{2d}} W(\psi^\epsilon(t))(x, p) \pi_{\pm}(x) a^\pm(x, p) dx dp = \\ tr \int_{\mathbb{R}^{2d}} (\pi_{\pm} W(\psi_0^\epsilon) \pi_{\pm} \circ \Phi_{\pm}^t)(x, p) a^\pm(x, p) dx dp + O_\delta(\epsilon). \end{aligned}$$

Ce calcul reste très similaire au cas scalaire. On notera que le reste dépend de δ . Lorsque δ est petit, ce reste n'est plus négligeable si δ décroît trop vite par rapport à ϵ . On retrouve la problématique abordée au sujet du coefficient de transition de Landau-Zener.

Les termes non diagonaux d'un symbole quelconques peuvent être négligés après une moyennisation en temps (voir [5]). On a donc la description suivante pour un observable a quelconque

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R} \times \mathbb{R}^{2d}} \theta(t) tr(a(x, p) W(\psi^\epsilon)(x, p)) dt dx dp = \\ \int_{\mathbb{R} \times \mathbb{R}^{2d}} \theta(t) (a^\pm \circ \Phi_{\pm}^t tr(\pi_{\pm} W(\psi_0^\epsilon) \pi_{\pm})) dt dx dp + O_\delta(\epsilon). \end{aligned}$$

Cette quantité est un peu différente de celle obtenue dans le cas classique, on a ici une moyenne en temps de notre approximation et non ponctuelle.

Chapitre 4

Perspective

On aimerait dans un premier temps pouvoir travailler sur la partie du domaine ou il y a croisement entre les surfaces d'énergies et voir comment va évoluer le système, puis aussi arriver à implémenter numériquement les solutions. On aimerait également comparer les méthodes utilisant les trajectoires classiques avec d'autres approches qui utilisent les méthodes variationnelles [7].

Bibliographie

- [1] C. LASSER AND S. RÖBLITZ, *Computing expectation values for molecular quantum dynamics*, SIAM J. SCI. COMPUT. Vol. 32, No. 3 (2010), pp. 1465-1483.
- [2] S. KUBE, C. LASSER, M. WEBER, *Monte Carlo sampling of Wigner functions and surface hopping quantum dynamics*, J. of Computational Physics 228 (2009), pp.1947-1962.
- [3] C. LASSER, D. SATTLEGGGER, *Discretising the Herman-Kluk propagator*, Num. Math., 137 (1) (2017), pp.119-157.
- [4] L. BRANDOLINI, L. COLZANI, G. GIGANTE, G. TRAVAGLINI, *On the Koksma-Hlawka inequality*, J. of . Complexity 29 (2013), pp.158-172.
- [5] C. FERMANIAN-KAMMERER, *Multi-scale analysis and Schrödinger operators*, january 2021, Poly du cours.
- [6] C. FERMANIAN-KAMMERER AND C. LASSER, *Propagation through generic level crossings : a surface hopping semi-group*, SIAM J. of Math. Anal., 140 (1)(2008), pp.103-133.
- [7] C. LASSER, Ch. LUBICH, *Computing quantum dynamics in the semiclassical regime*, Acta Numerica 29 (2020), pp. 229-401.