

N d'ordre :

THESE DE DOCTORAT

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN PHYSIQUE

Par

Jérôme TRIN

Application de la méthode « Multiconfiguration Time-Dependent Hartree » aux processus de photodissociation des complexes ArHBr et Ar_2HBr

Soutenue le 6 novembre 2001 devant la commission d'examen :

N. Halberstadt

Rapporteur

G. Parlant

Rapporteur

H.-D. Meyer

Examineur

J.M. Robbe

Examineur

M. Monnerville

Examineur

B. Pouilly

Directrice de thèse

RESUME

Cette thèse concerne l'étude théorique, dans un formalisme quantique dépendant du temps, de la photodissociation de la molécule HBr en présence d'un ou de plusieurs atomes d'argon. On s'intéresse plus particulièrement au rôle que jouent les atomes de gaz rare sur le processus de dissociation et en particulier sur un éventuel piégeage de l'atome d'hydrogène encore appelé *effet de cage*. La méthode MCTDH (Multi Configuration Time-Dependent Hartree) utilisée pour la propagation des paquets d'ondes est une approche de champ moyen dans laquelle chaque degré de liberté est associé à plusieurs *orbitales* mono-modes qui dépendent du temps et où la fonction d'onde totale qui décrit la dynamique du processus est développée sous la forme d'une combinaison linéaire de produits de Hartree de ces *orbitales*. L'évolution temporelle des différentes *orbitales* qui s'adaptent au processus dynamique permet une réduction importante du temps de calcul par rapport à une méthode standard dépendant du temps. Un autre atout majeur de la méthode est une diminution de la place mémoire, essentielle si l'on veut s'intéresser à des systèmes à plus de trois atomes.

Dans une première partie, nous étudions, par un calcul quantique 3D, la photodissociation du complexe Ar-HBr. Les évolutions temporelles des probabilités dans les différents modes et les calculs de flux quantique nous permettent de donner une description détaillée de la dynamique du processus.

La deuxième partie concerne l'étude de la photodissociation du complexe Ar₂-HBr. Nous présentons dans un premier temps les résultats d'un calcul 5D dans lequel nous imposons une contrainte planaire. Afin d'obtenir des renseignements qualitatifs complémentaires sur la physique du processus de fragmentation, nous avons effectué des calculs 3D, en autorisant des grilles plus denses dans le mode Ar₂ ou dans le mode Ar₂-Br. Enfin nous présentons un résultat préliminaire 3D sur la dissociation du complexe Ar₃-HBr.

DISCIPLINE : Physique Moléculaire

MOTS-CLES : Photodissociation, paquets d'ondes quantiques, Multi Configuration Time-Dependent Hartree (MCTDH), section efficace, effet de cage.

Laboratoire de Physique des Lasers Atomes Molécules, bât. P5, cité scientifique,
59655 VILLENEUVE D'ASCQ

Sommaire

Introduction	p 7
Chapitre I : Généralités, la photodissociation, systèmes étudiés	p 13
Photodissociation	p 13
Section efficace de photodissociation	p 15
Molécule HBr isolée	p 17
Expériences réalisées sur les systèmes Ar_nHBr	p 18
Références chapitre I	p 21
Chapitre II : Méthodes théoriques de résolution des problèmes de dynamique moléculaire	p 22
Formalisme quantique indépendant du temps	p 22
Traitement quantique dépendant du temps	p 23
Traitements classiques et semi-classiques	p 28
Références chapitre II	p 31
Chapitre III : La méthode MCTDH	p 34
Fonction MCTDH	p 34
Evolution temporelle	p 36
Opérateur Hamiltonien	p 36
Equations de propagation MCTDH	p 37
Ecriture de l'Hamiltonien résiduel sous la forme d'une combinaison de produits d'opérateurs monodimensionnels. Algorithme « potfit »	p 38
Considérations purement numériques	p 40
Intégration CMF (Champ Moyen Constant)	p 42
Détermination de la fonction d'onde initiale sous la forme MCTDH	p 42
Applications de la méthode MCTDH	p 43
Références chapitre III	p 44
Chapitre IV : Le complexe ArHBr , cas introductif	p 46
Systèmes de coordonnées	p 46
Opérateur énergie cinétique	p 48
Opérateur énergie potentielle	p 50
Potentiel complexe absorbant (CAP)	p 54
Analyse et observables	p 55
Résultats obtenus par un calcul MCTDH	p 59
Conclusion	p 75
Références chapitre IV	p 77
Chapitre V : Ar_2HBr , un problème à plus de trois degrés de liberté	p 78
Coordonnées utilisées	p 78
Partie cinétique	p 79

Partie potentielle	p 81
Approximations et contraintes : calcul 5D	p 83
Le programme « potfit » appliqué aux potentiels associés à Ar_2HBr 5D	p 87
Paramètres de propagation pour le système Ar_2HBr 5D (planaire)	p 89
Résultats pour le système Ar_2HBr 5D (planaire)	p 91
Conclusion sur les calculs 5D avec la contrainte planaire	p 98
Conclusion générale sur la dissociation de Ar_2HBr	p 100
Calcul Ar_3HBr 3D	p 101
Ar_2HBr 6D	p 104
Résultats prévisibles d'un calcul 6D	p 106
Références chapitre V	p 108

Conclusion	p 109
------------	-------

Annexes	p 111
Annexe II	p 111
Annexe III	p 114
Annexe IV-A	p 117
Annexe IV-B	p 118
Annexe V-A	p 120
Annexe V-B	p 122

Introduction

Il existe depuis quelques années, tant dans le domaine expérimental que théorique, un intérêt croissant pour les études de dissociation ou de réaction chimique mettant en jeu des petites molécules liées par des interactions faibles aux atomes d'un agrégat de gaz rare. L'attrait grandissant pour les agrégats provient surtout de l'avantage qu'ils offrent de pouvoir sonder de façon quasi-continue le passage entre l'état gazeux et la matière condensée, puisque de plus en plus, les techniques expérimentales permettent de varier et de contrôler la taille des agrégats. Sur le plan théorique, les agrégats de gaz rare sont plus simples à modéliser que d'autres formes d'agglomération de la matière et les surfaces de potentiel de la molécule dans l'agrégat, nécessaires au traitement théorique, restent pratiquement identiques aux potentiels correspondants dans la molécule isolée. Sur le plan expérimental, en raison d'une interaction faible entre les atomes du solvant et la molécule, les techniques dédiées en général à l'étude des molécules en phase gazeuse, comme les jets supersoniques, la spectroscopie laser ultra rapide, la détection par spectromètre de masse et temps de vol, peuvent souvent être utilisées.

Les molécules d'hydruure d'halogène (HX) sont des prototypes simples et bien adaptés à l'étude de la photodissociation. En effet, plusieurs états dissociatifs sont pour ces molécules accessibles par transitions électroniques dans le domaine spectral des lasers excimer. D'autre part l'hydrogène, fragment d'une éventuelle dissociation, peut être facilement détecté par spectrométrie de masse et mesure de temps de vol après ionisation multiphotonique ou excitation dans les hauts états de Rydberg.

L'une des motivations principales de l'étude de la photodissociation des complexes Rg_n -HX est de mettre en évidence le rôle joué par les atomes du solvant sur le processus de fragmentation et d'étudier un éventuel *effet de cage* en fonction de la taille de l'agrégat. En effet, au cours de la dissociation d'une molécule dans un environnement, la *cage* que forment les atomes du solvant peut *piéger* l'un des produits de la réaction, provoquant, dans le cas d'un *piégeage* temporaire, un retard dans la séparation des fragments avec ou non transfert d'énergie aux atomes de la cage, et dans le cas d'un *piégeage* permanent, une éventuelle recombinaison des produits. Dans la mesure où l'hydrogène est un atome léger, il peut, après un nombre plus ou moins important de collisions inélastiques avec les atomes de la *cage*, conserver suffisamment d'énergie cinétique pour s'échapper en franchissant les barrières de

potentiel dues aux atomes du solvant. L' *effet de cage* peut alors être détecté dans la distribution finale en énergie cinétique de l'atome d'hydrogène.

Les complexes triatomiques $Rg-HX$ sont les systèmes les plus simples pour lesquels on peut étudier un éventuel effet de *cage* et plusieurs travaux, expérimentaux et théoriques ont déjà été menés sur ces complexes. Les plus nombreux sont de A. Garcia-Vela, R.B. Gerber et collaborateurs et R. Schinke, T. Schröder et collaborateurs qui concernent l'étude quantique 3D de la photodissociation de la molécule HCl dans le système Ar-HCl [1-9]. Pour ce système le processus de fragmentation est essentiellement direct, et l'étude récente de J.C. Juanes-Marcos et A. Garcia-Vela [9] indique que 99% du processus donne lieu à une fragmentation complète du complexe ($Ar + H + Cl$). En utilisant une approche de trajectoires classiques, A. Garcia-Vela, R.B. Gerber et U. Buck ont présenté une étude comparative de la dissociation de HCl pour les systèmes Ar-HCl et Ar_2 -HCl [10]. Enfin, récemment, M. Monnerville et B. Pouilly ont réalisé une étude quantique 3D sur le complexe Ar-HBr et ont mis en évidence un processus de fragmentation directe sans transfert d'énergie conséquent aux atomes de la cage [11]. Ces résultats semblent en désaccord avec les expériences de J. Segal et collaborateurs [12], qui, par l'observation d'une partie à basse énergie dans la distribution finale en énergie cinétique des fragments H, ont déduit l'existence d'un effet de cage avec transfert d'énergie au cours de la dynamique de dissociation. Plus récemment C. Wittig et collaborateurs ont réalisé une expérience de dissociation du complexe Ar-HI et mis en évidence la formation du complexe Ar-I lors du processus de fragmentation [13].

Assez peu d'expériences concernent encore les agrégats de plus grande taille. Très récemment, R. Baumfaulk, U. Buck et collaborateurs ont étudié les systèmes Ar_n -HBr avec une valeur moyenne n estimée à 130 et, où la molécule HBr est soit adsorbée à la surface de l'agrégat soit immergée dans cet agrégat [14]. Les mesures de la distribution en énergie cinétique des atomes d'hydrogène révèlent un important effet de cage lorsque la molécule est initialement immergée dans l'agrégat. Parallèlement des études théoriques, dans un formalisme semi classique, ont été entreprises sur Ar_n -HBr par Petr Slacicek, P. Jungwirth et collaborateurs [15]. Un très bon accord qualitatif avec les expériences a été obtenu. D'autres études théoriques sur le système Ar_{12} -HCl concernent soit le problème des transitions non adiabatiques au cours de la dynamique de dissociation et la recombinaison des fragments [16,17], soit l'influence du niveau rotationnel initial de la molécule HCl sur le processus de fragmentation [18,19]. Enfin, citons encore les travaux théoriques de R. Schinke, et collaborateurs qui, dans une approche semi classique ont présenté une étude détaillée des

mécanismes de dissociation dans les systèmes $\text{Ar}_n\text{-HF}$ en fonction de la taille de l'agrégat [20].

Les études théoriques sur les complexes $\text{Ar}_n\text{-HX}$, à l'exception de celles qui mettent en jeu un système triatomique du type Ar-HX ont toutes été réalisées sur la base d'un formalisme classique ou semi classique. Il est en effet bien connu que l'application des formalismes quantiques, qu'il s'agisse d'une approche dépendant du temps ou d'une approche indépendante du temps est très vite limitée par le nombre de degrés de liberté des systèmes abordés. Les méthodes classiques et semi classiques restent encore, à l'heure actuelle les seules à pouvoir décrire des systèmes à plus de quatre atomes. En revanche, les méthodes classiques ne permettent pas de rendre compte des phénomènes de résonance ou d'interférences qui interviennent dans les processus indirects et les méthodes quantiques sont indispensables pour l'interprétation de tels phénomènes.

Parce que le formalisme dépendant du temps apporte une description temporelle assez proche de la vision que avons d'un processus dynamique, il apparaît peut être mieux adapté à décrire un phénomène temporel comme la dissociation qu'un formalisme basé sur une approche indépendante du temps. Cette remarque est peut être encore davantage justifiée dans le cas d'un processus de fragmentation d'une molécule en présence d'atomes perturbateurs, qui, par leur interaction avec l'un des fragments peuvent conduire à un schéma d'interférences compliqué entre l'onde rentrante et l'onde sortante qui décrivent la fonction d'onde d'un état stationnaire dans une approche indépendante du temps.

La méthode standard de résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps passe par le développement d'un paquet d'ondes sur une base en général étendue qui décrit la totalité du processus dynamique. C'est la taille de cette base, et l'effort numérique qui en découle qui limite le nombre de degrés de liberté que l'on peut prendre en compte. Afin d'outrepasser cette limitation, un certain nombres d'approches ont été développées. En particulier, une approximation totalement quantique pour la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps est la méthode TDH (Time-Dependent-Hartree), connue aussi sous le nom de méthode TDSCF (Time-Dependent-Self-Consistent-Field) [21-25]. Les concepts de base de cette approche sont tout à fait équivalents à ceux des méthodes de la Chimie Quantique, mais ici, la variable spatiale est remplacée par la variable temporelle. Comme la méthode SCF de la Chimie Quantique, la méthode TDH est une approche de champ moyen, où chaque mode du système est décrit par une fonction mono-dimensionnelle où *orbitale* et où la fonction d'onde s'exprime sous la forme d'un produit de Hartree de ces

fonctions mono dimensionnelles. Ici encore, exactement comme en Chimie Quantique la corrélation entre les modes (les électrons en Chimie quantique) peut être prise en compte par une approche Multi-Configuration, c'est à dire que la fonction d'onde devient une combinaison linéaire de produits de Hartree [26-27]. L'approche MCTDH (Multi-Configuration-Time-Dependent-hartree) développée ces dernières années par le groupe de H.D. Meyer à l'université d'Heidelberg [28-31] permet précisément, en variant le nombre d'*orbitales* dans chaque mode, de traiter la corrélation entre les différents modes. C'est en appliquant le principe variationnel dépendant du temps que les coefficients du développement et les *orbitales* mono-modes sont déterminées à chaque instant. Parce que ces *orbitales* dépendent du temps et qu'elles s'adaptent au cours de la dynamique, leur nombre est considérablement réduit par rapport au nombre de fonctions de base dans une méthode standard et l'approche MCTDH peut réduire considérablement l'effort numérique. C'est l'application de cette méthode au problème de la dissociation des complexes Ar-HBr et Ar₂-HBr qui est le thème du travail exposé dans ce rapport.

Grâce à une interaction soutenue que nous avons développée avec le groupe de H. D. Meyer à l'université d'Heidelberg, nous possédons à présent un programme performant utilisant la méthode MCTDH et toute une série de programmes d'analyse permettant une interprétation détaillée des résultats. Afin d'illustrer les capacités de la méthode et l'intérêt des outils d'analyse, nous présentons, dans un premier temps, une étude très détaillée du processus de photodissociation du complexe Ar-HBr dans l'approche MCTDH et pour lequel nous possédons déjà plusieurs résultats théoriques obtenus dans le cadre de la méthode quantique standard dépendant du temps [11]. Au delà d'une comparaison entre l'approche MCTDH et la méthode standard, il s'agit ici aussi de compléter l'étude des mécanismes mis en jeu lors du processus de fragmentation. Dans un deuxième temps, nous présentons la première étude quantique du processus de dissociation du système Ar₂-HBr dans l'approche MCTDH.

Le premier chapitre de ce rapport est une courte introduction au problème de la photodissociation en particulier celle des complexes Ar_n-HBr. Le deuxième chapitre donne un aperçu rapide des différentes méthodes théoriques employées dans le traitement des processus dynamiques. L'essentiel de la méthode MCTDH est résumé dans le troisième chapitre et les résultats concernant les systèmes Ar-HBr et Ar₂-HBr sont détaillés dans les chapitres IV et V de ce manuscrit.

Conclusion

Cette thèse a d'abord été l'occasion de faire un travail méthodologique. La compréhension du formalisme de la méthode MCTDH a nécessité un travail rigoureux qui nous a permis de mieux appréhender la méthode et d'en utiliser au mieux les diverses fonctionnalités. La variété et la richesse des moyens d'analyse disponibles nous ont aussi été très utiles. Nous avons d'ailleurs utilisé des outils très performants tels que l'analyse des flux. De plus, il faut souligner que nous avons été parfois confrontés aux limites actuelles de la méthode MCTDH ce qui nous a permis d'en cerner les faiblesses tout comme les avantages énormes qu'elle apporte dans l'étude de certains systèmes.

Plus concrètement, dans un premier temps, nous avons appliqué l'approche MCTDH au problème de la photodissociation du complexe Ar-HBr. Nous avons pu confirmer que le processus de fragmentation est essentiellement direct et nous avons montré l'importance des calculs théoriques pour une analyse fine des mécanismes mis en jeu. C'est en étudiant, d'une part, les transferts d'énergie lors de la collision de l'atome d'hydrogène et du solvant et, d'autre part les évolutions temporelles dans les différents modes que nous avons pu déduire quelle part du paquet d'ondes initial conduit à une dissociation totale du système. Dans cette étude, la méthode MCTDH s'est révélée particulièrement performante puisque le temps de calcul CPU et la place mémoire nécessaire sont nettement réduits par rapport à la méthode standard.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié la photodissociation du complexe Ar₂HBr. L'ajout d'un atome nous a conduit à un système nettement plus difficile à traiter de façon complète et soignée. En raison de la difficulté de combiner les modes angulaires, et parce que notre intérêt premier dans la dissociation de Ar₂HBr était d'étudier la possibilité qu'a l'atome d'hydrogène de franchir la barrière Ar₂, nous avons, dans une première étape, effectué un calcul 5D en imposant à la dissociation une contrainte de planéité. Malgré cette limitation, le calcul reste très difficile. En effet, en raison des faibles liaisons de type van der Waal entre d'une part, les atomes d'argon, et, d'autre part un atome d'argon et l'atome de brome, les collisions successives de l'atome d'hydrogène et de la cage peuvent provoquer une dissociation complète du complexe. Pour tenir compte des transferts d'énergie lors des collisions, il faut nécessairement que les grilles dans *tous* les

modes soient suffisamment denses. La limitation d'un tel calcul ne se situe pas dans la méthode MCTDH mais dans le potentiel qui doit obligatoirement être initialement exprimé sur tous les points de grille. Parce que nous avons du, pour des raisons d'allocation de place mémoire limiter la densité des grilles, le calcul 5D que nous avons présenté n'est correct que pour les 40 premières femtosecondes du processus, temps pour lequel les transferts d'énergie restent encore limités. Nous avons ensuite effectué deux calculs 3D, en autorisant une grille dense sur la liaison Ar_2 ou sur Br-Ar_2 . Nous avons pu conclure de ces calculs que l'hydrogène ne peut s'échapper de la cage en passant entre les deux atomes d'argon sans qu'il y ait cassure de la liaison Ar_2 . Enfin, un calcul préliminaire 3D sur $\text{Ar}_3\text{-HBr}$ indique que la dissociation où H passe au centre du triangle équilatéral formé par les trois atomes d'argon est importante. Ce résultat confirme que dans Ar_{12}HBr , où les atomes d'argon sont distribués au sommet de triangles équilatéraux, l'effet de cage doit être faible puisque l'atome d'hydrogène peut s'échapper par les « fenêtres » de la cage sans qu'il y ait nécessairement de cassure de cette cage.

Pour ce qui est des perspectives, l'évolution incessante de l'algorithme MCTDH, et plus précisément, le développement récent de nouvelles DVR permettant de combiner les modes angulaires, nous permet déjà d'envisager un calcul quantique 6D sur la dissociation du complexe Ar_2HBr . Mais, nous voulons surtout, avant de quitter le laboratoire, partager l'expérience que nous avons acquise à Heidelberg et à Lille sur le formalisme MCTDH et en faire profiter les différents chercheurs de notre équipe. Des calculs quantiques, utilisant l'approche MCTDH, sur la photodissociation de la molécule HBr sur des surfaces ioniques et sur la glace sont déjà en cours de réalisation.

Références introduction

- [1] A. Garcia-Vela, R.B. Gerber, D. G. Imre, J. Chem. Phys. 97, 1992, 7242
- [2] A. Garcia-Vela, R. B. Gerber, J. Chem. Phys. 98, 1993, 427
- [3] A. Garcia-Vela, R. B. Gerber, D. G. Imre, J. J. Valentini, Chem. Phys. Lett. 202, 1993, 473
- [4] A. Garcia-Vela, R. B. Gerber, D. G. Imre, J. J. Valentini, Phys. Rev. Lett. 71, 1993, 931
- [5] T. Schröder, R. Schinke, J. Chem. Phys. 100(10), 1994, 7239
- [6] T. Schröder, R. Schinke, Z. Bačić, Chem. Phys. Lett. 235, 1995, 316
- [7] A. Garcia-Vela, R.B. Gerber, J. Chem. Phys. 103, 1995, 3463
- [8] A. Garcia-Vela, J. Chem. Phys. 108, 1998, 5755
- [9] J. C. Juanes-Marcos, A. Garcia-Vela, J. Chem. Phys. 112, 2000, 4983
- [10] A. Garcia-Vela, R.B. Gerber, U. Buck, J. Chem. Phys. 98, 1994, 3518
- [11] M. Monerville, B. Pouilly, Chem. Phys. Lett. 294, 1998, 473
- [12] J. Segall, Y. Wen, R. Singer, C. Wittig, A. Garcia-Vela, R.B. Gerber, Chem. Phys. Lett. 207, 1993, 504
- [13] C. Jacques, I. Valachovic, S. Ionov, Y. Wen, E. Böhmer, J. Segall, C. Wittig, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 89, 1993, 1419
- [14] R. Baumfalk, N. H. Nalher, U. Buck, M. Y. Niv, R. B. Gerber, J. Chem. Phys. 113(1), 2000, 329
- [15] P. Slavíček, P. Žďánská, P. Jungwirth, R. Baumfalk, U. Buck, J. Chem. Phys. A 104, 2000, 7793
- [16] M. Y. Niv, A. I. Krylov, R. B. Gerber, U. Buck, 110, 1999, 11047
- [17] M. Y. Niv, A. I. Krylov, R. B. Gerber, Faraday Discuss. 108, 1997, 243
- [18] B. Schmidt, P. Jungwirth, Chem. Phys. Lett. 259, 1996, 62
- [19] B. Schmidt, Chem. Phys. Lett. 301, 1999, 207
- [20] T. Schröder, R. Schinke, S. Liu, Z. Bacic, J. W. Moskowitz, J. Chem. Phys. 103(21), 1995, 9228
- [21] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26, 1930, 376
- [22] A.D. McLachlan, Mol. Phys. 8, 1964, 39
- [23] P. Jungwirth, R. B. Gerber, J. Chem. Phys. 102(15), 1995, 6046
- [24] P. Jungwirth, R. B. Gerber, J. Chem. Phys. 102(22), 1995, 8855
- [25] P. Jungwirth, E. Fredj, R. B. Gerber, J. Chem. Phys. 104(23), 1996, 9332
- [26] N. Makri, W.H. Miller, J. Chem. Phys. 87, 1987, 5781

- [27] R. Kosloff, A.D. Hammerich, M.A. Ratner, dans 'Large finite systems : Proceedings of the twentieth Jerusalem Symposium of Quantum Chemistry and Biochemistry', édité par J. Jorter et B. Pullman (Reidel, Dordrecht, 1987).
- [28] H.-D. Meyer, U. Manthe, L.S. Cederbaum, Chem. Phys. Lett. 165, 1990, 97
- [29] U. Manthe, H.-D. Meyer, L.S. Cederbaum, J. Chem. Phys. 97, 1992, 3199
- [30] H.-D. Meyer, U. Manthe, L.S. Cederbaum, dans 'Numerical Grid Methods and their Application to Schrödinger's Equation', édité par C. Cerjan (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993), pp. 141-152
- [31] H.-D. Meyer, dans 'Encyclopedia of Computational Chemistry, édité par P. v. R. Schleyer, N.L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P.A. Kollman, H.F. Schaefer III, et P.R. Schreiner (John Wiley and Sons, Chichester, 1998), pp. 3011-3018

Bibliographie chapitre I

- [1] R. Schinke, Photodissociation Dynamics, Cambridge Univ., Cambridge, 1993
- [2] H. Lefebvre-Brion, R. W. Field, Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules, Academic Press, New York, 1986
- [3] G. Péoux, thèse de doctorat, Lille (1997)
- [4] B. Pouilly, M. Monnerville, Chem. Phys. Lett. 238, 1998, 437
- [5] P. Slavíček, P. Žd'ánka, P. Jungwirth, R. Baumfalk, U. Buck, J. Chem. Phys. A104, 2000, 7793-7802
- [6] R. Baumfalk, U. Buck, C. Frischkorn, S. R. Gandhi, C. Lauenstein, Phys. Chem. 101, 1997, 606-613
- [7] U. Buck, H. Meyer, J. Chem. Phys. 84(9), 1986, 4854-4861
- [8] R. Baumfalk, U. Buck, C. Frischkorn, S. R. Gandhi, C. Lauenstein, Chem. Phys. Lett. 269, 1997, 321-326
- [9] R. Baumfalk, U. Buck, C. Frischkorn, N. H. Nalher, L. Hüwel, J. Chem. Phys. 111(6), 1999, 2595-2605
- [10] R. Baumfalk, N. H. Nalher, U. Buck, M. Y. Niv, R. B. Gerber, J. Chem. Phys. 113(1), 2000, 329-337
- [11] P. M. Regan, S. R. Langford, A. J. Orr-Ewing, M. N. R. Ashfold, J. Chem. Phys. 110(1), 1999, 281-288
- [12] J. Segall, Y. Wen, R. Singer, C. Wittig, A. Garcia-Vela, R. B. Gerber, Chem. Phys. Lett. 207 (4,5,6), 1993, 504-509

Références du Chapitre II

- [1] R. Schinke, "Photodissociation Dynamics", Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1993
- [2] W.A. Lester Jr., "The N coupled-channel problem" dans "Dynamics of Molecular Collisions", Part A, ed. W.H. Miller (Plenum Press, New York, 1976)
- [3] J.C. Light, "Inelastic scattering cross sections I : Theory" dans "Atom-Molecule Collision Theory", ed. R.B. Bernstein (Plenum Press, New York, 1979)
- [4] A. Arthurs, A. Dalgarno, Proc. R. Soc. London Ser. A 256, 1960, 540
- [5] D. Secrest, dans "Atom-Molecule Collision Theory : A guide for the Experimentalist, édité par R.B. Bernstein (Plenum, New York, 1979), p. 265
- [6] L.D. Thomas, M.H. Alexander, B.R. Johnson, W.A. Lester Jr., J.C. Light, K.D. McLenithan, G.A. Parker, M.J. Redmon, T.G. Schmalz, D. Secrest, R.B. Walker, J. Comp. Phys. 41(2), 1981, 407
- [7] M. Shapiro, J. Phys. Chem. 90, 1986, 3664
- [8] G.G. Balint-Kulti, M. Shapiro, Adv. Chem. Phys. 60, 1985, 403
- [9] Y.B. Band, K.F. Freed, D.J. Kouri, J. Chem. Phys. 74, 1981, 4380
- [10] M.H. Alexander, B. Pouilly, T. Duhoo, J. Chem. Phys. 99(3), 1993, 1752
- [11] M.H. Alexander, D.E. Manolopoulos, J. Chem. Phys. 86, 1987, 2044
- [12] M.H. Alexander, J. Chem. Phys. 95(12), 1991, 8931
- [13] D.E. Manolopoulos, M.H. Alexander, J. Chem. Phys. 97, 1992, 2527
- [14] M.H. Alexander, C. Rist, D.E. Manolopoulos, J. Chem. Phys. 97, 1992, 4836
- [15] G.G. Balint-Kulti, R.N. Dixon, C.C. Marsten, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86, 1990, 1741
- [16] E.J. Heller, "The semiclassical way to molecular spectroscopy", Acc. Chem. Res. 14, 1981, 368-375, E.J. Heller, "Potential surface properties and dynamics from molecular spectra : A time-dependent picture", dans " Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations, ed. D.G. Truhlar (Plenum Press, New York, 1981)
- [17] R.B. Gerber, R. Kosloff, M. Berman, "Time-dependent wavepacket calculations of molecular scattering surface from surface", Comp. Phys. Rep. 5, 1986, 59-114
- [18] R. Kosloff, "Time-dependent quantum-mechanical methods for molecular dynamics", J. Chem. Phys. 92, 1988, 2087-2100
- [19] C. Leforestier, "Grid representation of rotating triatomics", J. Chem. Phys. 94, 1991, 6388-6397

- [20] K. C. Kulander, "Time-dependent methods for quantum dynamics", *Computer Phys. Comm.* 63, 1991, 1-577
- [21] J. V. Lill, G. A. Parker, J. C. Light, *Chem. Phys. Lett.* 89, 483 (1982)
- [22] J. C. Light, I. P. Hamilton, J. V. Lill, *J. Chem. Phys.* 82, 1400 (1985)
- [23] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, « *Numerical Recipes* », 2nd ed., 3rd printing (Cambridge University, Cambridge 1994)
- [24] R. Schinke, "The rotational reflection principle in the direct photodissociation of triatomic molecules. Close-coupling and classical calculations, *J. Chem. Phys.* 85, 1986, 5049-5060
- [25] E.J. Heller, "Quantum corrections to classical photodissociation models, *J. chem. Phys.* 68, 1978, 3891-3896
- [26] R.C. Brown, E.J. Heller, "Classical trajectory approach to photodissociation : The Wigner method", *J. Chem. Phys.* 75, 1981, 186-188
- [27] H. Goldstein, "Classical Mechanics" (Addison-Wesley Press, Reading, Mass. 1951)
- [28] V.I. Arnold, "Mathematical Methods of Classical Mechanics" (Springer, New York, 1978)
- [29] E. Wigner, "On the quantum correction for thermodynamic equilibrium", *Phys. Rev.* 40, 1932, 749-759
- [30] Y.A. Schreider, "The Monte Carlo Method" (Pergamon Press, Elmsford, NY, 1966)
- [31] R.N. Porter, L.M. Raff, "Classical trajectory methods in molecular collisions", dans "Dynamics of Molecular Collisions", partie B, ed. W.H. Miller (Plenum Press, New York, 1976)
- [32] M.D. Pattengill, "Rotational excitation III : Classical trajectory methods" dans "Atom-Molecule Collision Theory", ed. R.B. Bernstein (Plenum Press, New York, 1979)
- [33] J.C. Tully, R.K. Preston, "Trajectory surface hopping approach to nonadiabatic molecular collisions : the reaction of H^+ with D_2 ", *J. Chem. Phys.* 55, 1971, 562
- [34] G. Parlant, E.A. Gislason, "An exact trajectory surface hopping procedure : Comparison with exact quantal calculations", *J. Chem. Phys.* 91, 1989, 4416
- [35] G. Parlant, M.H. Alexander, "Trajectory surface-hopping study of electronically inelastic collisions of $CN(A^2\pi)$ with He : Comparison with exact quantum calculations", *J. Chem. Phys.* 92, 1990, 2287
- [36] J.C. Tully, "Mixed quantum-classical dynamics", *Faraday Discuss.* 110, 1998
- [37] E.E. Nikitin, "Theory of Elementary Atomic and Molecular Processes in Gases (Clarendon, Oxford, 1974)

- [38] G.D. Billing, "Classical path method in inelastic and reactive scattering", *International Reviews in Physical Chemistry* 13, 1994, 309
- [39] J.C. Tully, "Molecular dynamics with electronic transitions", *J. Chem. Phys.* 93, 1990, 1061
- [40] S. Fernández-Alberti, N. Halberstadt, J.A. Beswick, J. Echave, "A theoretical study of photofragmentation and geminate recombination of ICN in solid Ar", *J. Chem. Phys.* 109, 1998, 2844

Références chapitre III

- [1] H.-D. Meyer, Physics Report 324, 2000, 1-105
- [2] H. D. Meyer, U. Manthe, Cederbaum L.S., Chem. Phys. Lett. 165, 1990, 73
- [3] H. D. Meyer, In "The Encyclopedia of computational Chemistry" (Chichester, 1998), P.v.R. Schleyer et. al., Eds John Wiley and sons.
- [4] H.-D. Meyer, Manthe U., Cederbaum L.S., "Numerical Grid Methods and their Applications to Schrödinger's Equation (Dordrecht 1993), C.Cerjan, Ed., Kluwer Academic Publishers, 141-152
- [5] P. O. Löwdin, P. K. Mukherjee, Chem. Phys. Lett. 14(1), 1972, 1-7
- [6] H. Tal-Ezer R. Kosloff, J. Chem. Phys. 81, 1984, 3967
- [7] T. J . Park, J. C. Light J. Chem. Phys. 85, 1986, 5870
- [8] A. Jäckle, H.-D. Meyer, J. Chem. Phys. 104(20), 1996, 7974-7984
- [9] A. Jäckle, H.-D. Meyer, J. Chem Phys. 109(10), 1998, 3772-3779
- [10] U. Manthe, J. Chem. Phys. 105(16), 1996, 6989-6994
- [11] U. Manthe, F. Matzkies, Chem. Phys. Lett. 252, 1996, 71
- [12] T. Gerdts, U. Manthe, J. Chem. Phys. 107, 1997, 6584
- [13] F. Matzkies, U. Manthe, J. Chem. Phys. 108, 1998, 4228
- [14] F. Matzkies, U. Manthe, J. Chem. Phys. 110, 1999, 88
- [15] U. Manthe, H.-D. Meyer, Cederbaum L.S., J. Chem. Phys. 97, 1992, 3199
- [16] M. H. Beck, H.-D. Meyer, Z Phys. D 42, 1997, 113-129
- [17] R. Kosloff, H. Tal-Ezer, Chem. Phys. Lett. 127(3), 1986, 223-230
- [18] U. Manthe, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, J. Chem Phys. 97, 1992, 3199
- [19] U. Manthe, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. 97, 1992, 9062
- [20] U. Manthe, A. D. Hammerich, Chem. Phys. Lett. 211, 1993, 7
- [21] A. D. Hammerich, U. Manthe, R. Kosloff, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. 101, 1994, 5623
- [22] L. Liu, J. -Y. Fang, H. Guo, J. Chem. Phys. 102, 1995, 2404
- [23] J.-Y. Fang, H. Guo, J. Mol. Struct. (Theochem) 341, 1995, 201
- [24] T. Gerdts, U. Manthe, J. Chem. Phys. 107, 1997, 6584
- [25] J.-Y. Fang, H. Guo, J. Chem. Phys. 102, 1995, 1944
- [26] C. Meier, U. Manthe, J. Chem. Phys. 115, 2001
- [27] G. Worth, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. 105, 1996, 4412
- [28] G. Worth, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. 109, 1998, 3518

- [29] A. Raab, G. Worth, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. 110, 1999, 936
- [30] G. Worth, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, Chem. Phys. Lett. 299, 1999, 451
- [31] A. P. J. Jansen, J. Chem. Phys. 99, 1993, 4055
- [32] J.-Y. Fang, H. Guo, J. Chem. Phys. 101, 1994, 5831
- [33] J.-Y. Fang, H. Guo, Chem. Phys. Lett. 235, 1995, 341
- [34] A. P. J. Jansen, H. Burghgraef, Surf. Sci. 344, 1995, 149
- [35] A. Capellini, A. P. J. Jansen, J. Chem. Phys. 104, 1996, 3366
- [36] M. Ehara, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. 105, 1996, 8865
- [37] R. Milot, A. P. J. Jansen, J. Chem. Phys. 109, 1998, 1966
- [38] A. Jäckle, H.-D. Meyer, J. Chem. Phys. 102, 1995, 5605
- [39] A. Jäckle, H.-D. Meyer, J. Chem. Phys. 105, 1996, 6778
- [40] F. Matzkies, U. Manthe, J. Chem. Phys. 106, 1997, 2646
- [41] A. Jäckle, H.-D. Meyer, J. Chem. Phys. 109, 1998, 2614
- [42] A. Jäckle, M. C. Heitz, H.-D. Meyer, J. Chem. Phys. 110, 1999, 241
- [43] F. Matzkies, U. Manthe, J. Chem. Phys. 108, 1998, 4828
- [44] J. Stoer, R. Burlisch, "Introduction to Numerical Analysis (New York : Springer-Verlag, 1980)

Références chapitre IV

- [1] J. Zúñiga, M. Alacid, A. Bastida, F.J. Carjaval, A. Requena, J.Chem.Phys. 110, 13, 1999, 6339-6351
- [2] B.T. Sutcliffe, J. Tennyson, Mol. Phys. 58, 6, 1986, 1053-1066
- [4] R.N. Zare « Angular Momentum », Wiley (New York, 1988)
- [5] G. Péoux, M. Monnerville, B. Pouilly, communications privées
- [6] J. M. Hutson, J. Chem. Phys. 96, 1992, 4237-4247
- [7] K. T. Tang, J. P. Toennis, Chem. Phys. 156, 1991, 413-425
- [7] A. Garcia-Vela, R. B. Gerber, J. J. Valentini, Chem. Phys. Lett. 186(2,3), 1991, 223-228
- [8] N. Chabert, communications privées
- [9] H.-D. Meyer, Physics Report 324, 2000, 1-105
- [11] C. Leforestier, R. E. Wyatt, J. Chem. Phys. 78, 1983, 2334
- [12] R. Kosloff, D. Kosloff, J. Comp. Phys. 63, 1986, 363
- [13] R. Schinke, Photodissociation Dynamics (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1993)
- [14] A. Jäckle, H.-D. Meyer, J. Chem. Phys. 105(16), 1996, 6778-6786
- [15] M. Monnerville, B. Pouilly, Chem. Phys. Lett. 294, 1998, 473-479
- [16] J. Segall, Y. Wen, R. Singer, C. Wittig, A. Garcia-Vela, R.B. Gerber, Chem.Phys.Lett. 207, 1993, 504-509
- [17] A. Garcia-Vela, J. Chem. Phys., 108(14), 1998, 5755-5766
- [18] R. B. Gerber, A. Garcia-Vela, J. Chem. Phys. 103(9), 1995, 3463-3473
- [19] J. C. Juanes-Marcos, A. Garcia-Vela, J. Chem. Phys. 112(11), 2000, 4983-4993
- [20] D. Lemoine, J. Chem. Phys. 101(5), 1994, 3936-3944

Références chapitre V

- [1] F. Gatti, C. Iung, M. Menou, Y. Justum. A. Nauts, X. Chapuisat, J. Chem. Phys. 108(21), 1998, 8804-8820
- [2] F. Gatti, C. Iung, M. Menou, X. Chapuisat, J. Chem. Phys. 108(21), 1998, 8821-8829
- [3] M. Menou, thèse de doctorat, Paris-Sud, 1995
- [4] F. Gatti, Y. Justum, M. Menou, A. Nauts, X. Chapuisat, J. Mol. Spec. 181, 1997, 403-423
- [5] R. A. Aziz, H. H. Chen, J. Chem. Phys. 67, 1977, 5719
- [6] R. A. Aziz, M. J. Slaman, Molecular Physics 58, 1986, 679
- [7] A. Garcia-Vela, R. B. Gerber, U. Buck, J. Phys. Chem. 98, 1994, 3515-3526
- [8] P. Slavicek, P. Zdanska, P. Jungwirth, R. Baumfalk, U. Buck, J. Phys. Chem. A 104, 2000, 7793-7802