

Effet tunnel quantique en physique moléculaire : introduction à l'approche RPMD

Responsable de stage : Yohann Scribano, Duncan Bossion
Equipe Astrophysique Stellaire, LUPM, Montpellier

Contexte :

Les scientifiques ont découvert pour la première fois l'effet tunnel en mécanique quantique à travers la désintégration radioactive à la fin du XIXe siècle. Cependant, c'est Friedrich Hund qui a présenté la première approche mathématique pour expliquer cet effet en 1927 [1]. L'effet tunnel a un impact important sur de nombreuses réactions et spectres moléculaires. Une manifestation importante est l'effet de la séparation des niveaux quantiques par effet tunnel qui peut influencer les données spectroscopiques pour diverses molécules. L'impact le plus important de cet effet a été observé dans le malonaldéhyde. Cette caractéristique rend particulièrement intéressant le transfert intramoléculaire d'hydrogène, responsable de l'extraordinaire dédoublement des niveaux par effet tunnel dans cette molécule [2].

Au cours des deux dernières décennies, un certain nombre de méthodes quantiques approchées, qui évitent les complications de la formulation quantique en terme de fonction d'onde, ont été proposées. L'une de ces méthodes approximatives - la méthode RPMD (Ring Polymer Molecular Dynamics) - a été récemment développée comme une alternative efficace aux méthodes de la théorie des états de transition [3]. Elle a notamment été appliquée avec succès pour le calcul des écartements des états quantiques par effet tunnel [4].

Objectif du stage :

Durant ce stage, l'étudiant(e) se formera au formalisme de la méthode RPMD. Une partie de ce travail consistera à développer un code numérique capable de déterminer ces éclatements par effet tunnel quantique. Il sera illustré sur un système benchmark unidimensionnel pour lequel des calculs de références sont disponibles. Une extension au traitement des systèmes multidimensionnels pourra également être envisagée.

Pré-requis : Physique moléculaire, intégrales de chemin, méthodes numériques en physique, langage de programmation Fortran 90/95, système d'exploitation Linux/Unix.

Références :

1. F. Hund, Z. Phys. 40, 742 (1927)
2. D. W. Firth, K. Beyer, M. A. Dvorak, S.W. Reeve, A. Grushov, K. R. Leopold, J. Chem. Phys. 94, 1812 (1991)
3. J O Richardson and S C Althorpe J. Chem. Phys. 131, 214106 (12 pgs) (2009)
4. J O Richardson and S C Althorpe J. Chem. Phys. 134, 054109 (11 pgs) (2011)