



**HAL**  
open science

# Contrôle par laser de la dynamique de systèmes quantiques

Mamadou Ndong

► **To cite this version:**

Mamadou Ndong. Contrôle par laser de la dynamique de systèmes quantiques. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris Sud - Paris XI, 2007. Français. NNT: . tel-00743288

**HAL Id: tel-00743288**

**<https://theses.hal.science/tel-00743288>**

Submitted on 18 Oct 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Contrôle par laser de la dynamique de systèmes quantiques

Mamadou NDONG  
Université Paris Sud XI, France

---

# REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire de Chimie Physique de l'Université Paris-Sud dirigé par Alain Fuchs puis par Mehran Mostavafi, je leur remercie de m'y avoir accueilli.

Ma thèse a été dirigée par Michèle Desouter Lecomte et Xavier Chapuisat. Je remercie très sincèrement Michèle pour sa disponibilité, ses compétences et son dévouement sans faille à vouloir partager ses connaissances scientifiques. Sans elle, ce travail n'aurait pu aboutir. Je lui suis reconnaissant du temps et de l'énergie qu'elle m'a consacrés durant ces trois années. Je remercie aussi beaucoup Xavier Chapuisat pour m'avoir permis de réaliser ce travail dans d'excellentes conditions.

J'exprime ma gratitude à David Lauvergnat, pour l'aide qu'il m'a apportée et les conseils qu'il m'a donnés tout au long de cette thèse. Je le remercie aussi pour m'avoir encadré pendant mon stage de DU d'informatique en 2004 et d'avoir attiré mon intérêt sur la dynamique quantique.

J'exprime également ma gratitude à Yves Justum pour les nombreuses aides qu'il m'a apportées lors de l'interprétation de nos champs optimaux à l'aide des transformées de Gabor. Je le remercie pour son soutien, sa disponibilité et sa patience d'écoute.

Je suis reconnaissant aux membres de mon jury d'avoir accepté d'examiner mon travail. Je remercie mes deux rapporteurs Roberto Marquardt et à Christoph Meier. Merci à Osman Atabek d'avoir présidé mon jury de thèse. Merci aussi à Dominique Sugny pour avoir participé à ce travail.

Je remercie Jacques Becar pour son soutiens amical et les sympatiques moments passés à faire de la course à pied au parc des Sceaux mais aussi pour m'avoir appris à faire vélo !

Enfin, je voudrais remercier mes parents, mes amis Cheikh, Maodo et Mansour et la famille Faye de Saint-Denis pour tout le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de mon séjour en France. Je remercie toutes les personnes physiques ou morales qui, de près ou de loin, m'ont apportés leur soutien.

Thérèse Mayé, je te remercie très sincèrement pour avoir accepté de patienter tant de mois, notre nouvelle vie à trois pourra bientôt commencer. Je dédie cette thèse au fils que nous attendons.

---

# TABLE DES MATIÈRES

<b>Introduction</b>	<b>4</b>
<b>1 Introduction à la dynamique quantique sous impulsion laser</b>	<b>8</b>
1.1 Formalisme des paquets d'ondes . . . . .	9
1.1.1 Partition des mouvements électrons-noyaux . . . . .	9
1.1.2 Propagateurs numériques : l'opérateur scindé . . . . .	12
1.2 Approche par matrice densité . . . . .	15
1.2.1 Opérateur densité dans le cas d'un état pur . . . . .	16
1.2.2 Opérateur densité dans le cas d'un mélange d'états . . . . .	18
1.2.3 Opérateur densité d'un système composite . . . . .	19
1.2.3.1 Dynamique dissipative en régime markovien . . . . .	21
1.2.3.2 Dynamique dissipative en régime non markovien . . . . .	21
1.3 Dynamique par l'approche des voies couplées adiabatiques harmoniques . .	25
1.4 Conclusion du chapitre 1 . . . . .	27
<b>2 Contrôle de systèmes quantiques</b>	<b>28</b>
2.1 Présentation du problème . . . . .	29
2.2 Formulation mathématique . . . . .	30
2.2.1 Contrôle optimal dans le formalisme des paquets d'ondes . . . . .	30
2.2.2 Contrôle optimal dans le formalisme de la matrice densité . . . . .	36
2.2.3 Contrôle local . . . . .	39
2.2.4 Contrôle optimal et portes logiques quantiques . . . . .	41
<b>3 Application à la réactivité des systèmes fermés</b>	<b>44</b>

---

3.1	Contrôle avec des impulsions laser IR . . . . .	44
3.1.1	Présentation du modèle . . . . .	44
3.1.2	Simulations et résultats du contrôle . . . . .	49
3.2	Contrôle avec des impulsions laser UV . . . . .	73
3.2.1	Présentation du modèle . . . . .	74
3.2.2	Simulation et résultats du contrôle . . . . .	76
<b>4</b>	<b>Application à la logique quantique</b>	<b>80</b>
4.1	Contrôle de dynamique dans un système ouvert . . . . .	82
4.1.1	Contrôle optimal avec dissipation markovienne et non markovienne	82
4.1.1.1	Dissipation en régime non markovien . . . . .	84
4.1.1.2	Dissipation en régime markovien . . . . .	92
4.1.2	Contrôle optimal avec voies couplées : cHAC . . . . .	97
4.2	Bilan du contrôle avec les deux approches : Dissipative et Voies Couplées .	100
4.3	Présentation et conception de quelques portes logiques quantiques . . . . .	100
4.3.1	Présentation de portes . . . . .	100
4.3.1.1	Portes à un qubit . . . . .	100
4.3.1.2	Portes à deux qubits . . . . .	102
4.3.2	implémentation de portes . . . . .	103
4.3.2.1	Porte Hadamard . . . . .	103
4.3.2.2	Porte CNOT . . . . .	106
4.4	Simulation de l'algorithme de Deutsch-Jozsa dans un double puits d'un système 2D couplé avec un environnement . . . . .	109
4.4.1	Présentation du problème . . . . .	109
4.4.2	Implémentation de l'algorithme . . . . .	112
4.5	Bilan sur les portes logiques quantiques . . . . .	118
4.6	Porte NOT dans un modèle d'isomérisation <i>cis-trans</i> . . . . .	119
4.6.1	Système fermé . . . . .	119
4.6.2	Système ouvert . . . . .	121
	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>125</b>

---

A	Modèle de surface d'énergie potentielle et de moment dipolaire	128
B	Modèle d'isomérisation du rétinol	130

---

# INTRODUCTION

## Arrière plan scientifique

La dynamique quantique est une discipline qui vise à comprendre et à prédire les processus élémentaires qui se déroulent au sein des atomes et des molécules. Aujourd'hui, avec le développement des outils informatiques, elle est devenue un partenaire à part entière de la démarche expérimentale. Elle a pour mission non seulement de lui fournir des outils d'exploitation de résultats mais de développer de nouveaux modes d'interprétation et de prédiction à travers des modèles théoriques simples. En photochimie par exemple, la dynamique quantique permet de modéliser l'action de la lumière sur la matière et d'en prédire.

L'idée d'utiliser la lumière pour manipuler l'état interne d'atomes ou de molécules est assez ancienne. Dans les années cinquante, le pompage optique proposé par A. Kastler et J. Brossel exploitait la combinaison d'excitations lumineuses par lumière polarisée pour préparer un atome dans un état interne bien défini. Plusieurs phénomènes, naturels ou artificiels, mettent en jeu des interactions entre rayonnement électromagnétique et matière. La compréhension et la maîtrise de ces interactions nécessitent un certain nombre de conditions. Il est d'abord primordial de disposer de modèles rendant correctement compte de l'interaction. Ensuite il est nécessaire de pouvoir concevoir des rayonnements répondant aux exigences de la modélisation. Dans l'étude des processus physico-chimiques par rayonnement, le laser est actuellement l'une des sources qui offre la plus grande précision sur la lumière émise. Il est prouvé expérimentalement que l'interaction d'une impulsion laser avec des molécules peut donner lieu à l'initiation d'une réaction. Il s'en suit que la modification des paramètres de l'impulsion peut favoriser un certain nombre de chemins de réaction. L'apparition des lasers picoseconde puis femtoseconde avec des intensités instantanées maximales de plus en plus élevées a permis le développement d'une nouvelle science aux temps courts et aux applications nombreuses allant de la manipulation des états internes d'un atome à celle de la dynamique des molécules ou d'agrégats plus ou moins complexes. Ces sources laser permettent d'envisager aujourd'hui le contrôle ciblé de processus quantiques au niveau atomique et moléculaire. Elles ouvrent également la possibilité de contrôler la dynamique temporelle de phénomènes très rapides caractéristiques de ces systèmes.

Historiquement les premières applications envisagées ont été la dissociation des liai-

---

sons chimiques et la séparation isotopique. Même si initialement des molécules simples (bi-atomiques) ont été considérées, les avancées théoriques et technologiques d'aujourd'hui ont permis d'aborder des systèmes plus complexes. Par exemple, Daniel et al [1] ont simulé le contrôle de la photodissociation d'une molécule organométallique  $C_pM_n(CO)_3$  grâce au décodage d'une impulsion laser générée expérimentalement par un algorithme génétique. Alors que le progrès du laser permet de contrôler de mieux en mieux des réactions chimiques, et à l'heure où le très hypothétique ordinateur quantique, assemblage de qubits soumis à des évolutions contrôlées (*portes quantiques*), enthousiasme les scientifiques du monde, il semble que la question de contrôle quantique n'a jamais été plus d'actualité. L'utilisation des outils de la dynamique quantique couplés avec des méthodes d'optimisation fondées sur la théorie du contrôle optimal permet d'étudier et de contrôler des processus nés de l'interaction entre la matière et le rayonnement lumineux.

## Contribution personnelle

Ce travail, effectué au sein de l'équipe de dynamique quantique du laboratoire de Chimie Physique de l'université Paris Sud, s'inscrit dans une suite logique de leurs thèmes de recherches. L'expertise et le savoir-faire de cette équipe vont du développement de formalismes et de méthodes de dynamique quantique (dépendante ou non du temps) à la description théorique des propriétés spectroscopiques moléculaires. De son expérience et de sa compétence, elle a mis au point des codes permettant de simuler numériquement et de manière efficace l'évolution d'un système quantique à travers l'équation de Schrödinger ou de Liouville dépendante du temps. A la suite des travaux effectués sur les deux systèmes que sont le cyclopentadiène [2, 4] et le radical  $H_3CO$  [3, 4], l'interprétation de certains processus impliqués dans leur dynamique d'isomérisation a grandement ouvert le débat de la contrôlabilité de ces derniers.

L'objectif clairement énoncé de ce travail est de simuler le contrôle de dynamique de systèmes quantiques par des rayonnements laser et la compréhension des processus impliqués lors de l'interaction entre système et champ laser. L'objectif initial était porté sur l'un des systèmes cité ci-dessus. Il consistait à trouver un rayonnement laser bien adapté qui puisse simuler le contrôle de l'isomérisation du radical méthoxyl  $H_3CO$ . L'atteinte de cet objectif est passée par la découverte du formalisme du contrôle optimal, son application à la dynamique des systèmes quantiques et l'implémentation numérique de ces algorithmes. L'équipe de dynamique quantique disposait de codes d'optimisation déjà opérationnels et notamment celui de l'algorithme de Rabitz [5] qui constitue le noyau des codes que nous avons utilisés dans la plupart de nos applications. Un tout premier travail consistait à tester ces codes sur des systèmes simples de type potentiels de Morse, harmoniques ou double puits à une dimension, ce qui nous a permis de bien comprendre le formalisme théorique et de se familiariser avec le principe de fonctionnement des algorithmes du contrôle. Et donc l'objectif de départ pouvait maintenant être abordé. Les résultats obtenus avec le système  $H_3CO$  ont été très satisfaisants. Le travail a été effectué en collaboration avec le laboratoire de Physique de l'université de Dijon. Ceci nous a

---

permis de comparer la méthode du contrôle par STIRAP (*Stimulated Raman Adiabatic Passage*) utilisée par nos collaborateurs et celle du contrôle optimal.

A la suite de cette première partie, et au vue de la corrélation étroite qui existe entre contrôle de processus quantiques et logique quantique, mon sujet de recherche a, de manière assez logique, évolué vers le calcul quantique en passant par l'étude des phénomènes de dissipation. Ce nouveau champ de recherche qu'est la logique quantique ou plus généralement l'information quantique et qui peut être situé à mi-parcours entre la physique, la chimie, l'informatique et les mathématiques, est aujourd'hui en pleine explosion. Un défi scientifique en passe d'être réalisé est par exemple la réalisation d'un nanotransistor à l'échelle quantique en actionnant un champ laser bien choisi à travers un système moléculaire. Ce manuscrit est subdivisé en deux grandes parties.

La première partie est découpée en deux chapitres. Dans le premier chapitre, nous faisons un rappel sur les formalismes et concepts mathématiques qui permettent de décrire l'évolution dynamique des systèmes quantiques sans ou avec la présence d'un rayonnement laser. La description de la dynamique est abordée sous deux angles : dynamique dans le formalisme des paquets d'ondes et dynamique dans le formalisme des matrices densité. Les systèmes en interaction avec l'environnement sont étudiés avec le formalisme de la matrice densité. En fin de chapitre, nous abordons d'une façon assez générale, les méthodes basées sur l'approximation adiabatique qui permettent de décrire la dynamique dans le formalisme des paquets d'ondes mais avec une prise en compte des degrés de liberté inactifs du système. Le second chapitre traite en détail la méthodologie du contrôle optimal et établit un lien entre ce dernier et le contrôle local.

La deuxième partie du manuscrit est consacrée aux applications. Elle aussi est découpée en deux chapitres. Dans le premier, nous étudions le contrôle de réactivité dans des systèmes supposés fermés, c'est-à-dire des systèmes qui n'interagissent avec aucun environnement. Ce sont des systèmes idéaux à 0 K. Deux systèmes modèles y sont étudiés. Le premier est celui qui décrit la migration d'un atome d'hydrogène dans  $\text{H}_3\text{CO}$  ( $\text{H}_3\text{CO} \rightarrow \text{H}_2\text{COH}$ ). Le second est un modèle très bien connu dans la littérature. Il décrit l'isomérisation *cis-trans* du rétinol dont le processus implique deux surfaces électroniques. Dans le premier modèle, le processus d'isomérisation implique une seule surface électronique et deux coordonnées actives. La topographie de sa surface d'énergie potentielle nous offre la possibilité de simuler différents types de schémas de contrôle. Le second chapitre de cette deuxième partie, c'est-à-dire le quatrième et dernier du manuscrit, est consacré au contrôle de processus dans des systèmes en interaction avec un environnement et aux applications à la logique quantique. La mise en commun de ces deux thèmes est bien justifiée. Car, tout système moléculaire ou quantique au sens large qui permettrait de coder de l'information serait en contact permanent avec l'environnement. Dans ce chapitre, toutes nos applications ont été effectuées avec la surface modèle de  $\text{H}_3\text{CO}$  et en particulier dans la région des produits, c'est-à-dire la région qui décrit la configuration  $\text{H}_2\text{COH}$ . La première section de ce chapitre est dédiée à l'analyse d'un des schémas de contrôle déjà étudié dans le chapitre consacré à la réactivité mais cette fois dans le cas d'un système supposé ouvert ou bien dans le cas où l'on tient compte de l'influence des degrés

---

de liberté inactifs. L'objectif de cette étude est de savoir si les champs laser que nous optimisons pour simuler la dynamique du système sont capables de combattre les effets de l'environnement et par conséquent les phénomènes de décohérence. Les sections 4.3 et 4.4 sont consacrées à la simulation de quelques portes logiques quantiques et en particulier à l'implémentation de l'algorithme de Deutsch-Jozsa. Ce dernier a été implémenté grâce aux états vibrationnels d'un double puits dans un système 2D. Pour analyser la stabilité de la simulation de l'algorithme de Deutsch-Jozsa, nous couplons le système avec un bain dissipatif. Ce chapitre se termine par l'étude de la faisabilité d'implémenter une porte NOT dans le système qui décrit l'isomérisation du rétinol. Cette étude entre dans l'esprit de pouvoir réaliser, avec la même impulsion laser, la double photoisomérisation *cis-trans* ou *trans-cis* de ce système ou d'un autre système possédant les mêmes caractéristiques.

Enfin, après une conclusion dans laquelle nous reprenons tous les résultats présentés dans ce manuscrit et dégageons des perspectives, nous présentons dans les deux annexes les expressions analytiques des surfaces d'énergie potentielle et de moment dipolaire des deux modèles que nous avons utilisés dans nos simulations tout au long de cette thèse.

---

# CHAPITRE 1

## INTRODUCTION À LA DYNAMIQUE QUANTIQUE SOUS IMPULSION LASER

L'objet de ce chapitre est de présenter le cadre de la dynamique quantique (non relativiste) dans une perspective d'usage pratique pour le contrôle de la dynamique de systèmes moléculaires. Nous ne chercherons pas à démontrer les équations présentées mais plutôt à donner des indications intuitives. Le but de la dynamique quantique est de prédire le comportement de tout système physique, chimique, ou biologique. Néanmoins expliquer le comportement du monde quotidien par une approche quantique est très compliqué voire même inutile. L'usage de la dynamique quantique est donc souvent limité à des systèmes microscopiques à l'échelle atomique ou moléculaire. Contrairement à la physique classique, l'espace le plus adapté pour étudier un système quantique n'est pas l'espace tridimensionnel mais un espace nommé *espace des configurations* qui présente l'ensemble des configurations possibles du système. Pour un système composé de  $N$  atomes, la dimension de l'espace des configurations est de  $3N$ . Nous noterons respectivement par  $\mathbf{R}$  et  $\mathbf{r}$  les vecteurs des coordonnées des noyaux et des électrons dans un référentiel galiléen attaché au laboratoire (Laboratory fixed). La dynamique des systèmes isolés (sans aucune interaction avec l'extérieur) a déjà fait l'objet de nombreuses études. Pour ce qui nous intéresse, après avoir donné des rappels sur la partition des mouvements électrons-noyaux, nous allons nous focaliser sur la dynamique des systèmes quantiques sous l'influence d'un champ laser. Dans un premier temps, nous considérerons des systèmes quantiques fermés (on supposera les phénomènes de l'environnement négligeables et on ne s'intéressera qu'à la dynamique du système sous l'influence du laser) puis dans un second temps, nous nous intéresserons à la dynamique des systèmes ouverts. La définition explicite d'un système ouvert sera donnée à la section 1.2.

Il existe deux formalismes équivalents permettant d'étudier la dynamique d'un système quantique : le formalisme par paquet d'ondes dont l'équation maîtresse est celle de Schrödinger et le formalisme par matrice densité qui est fondé sur l'équation de Liouville.

# 1.1 Formalisme des paquets d'ondes

## 1.1.1 Partition des mouvements électrons-noyaux

A tout instant  $t$ , un système quantique isolé peut être complètement décrit par une fonction complexe  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$  de carré intégrable et de norme égale à 1 appelée *fonction d'onde ou paquet d'ondes*. La dynamique d'un tel système peut être déterminée à travers la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t). \quad (1.1)$$

L'hamiltonien  $\hat{H}$  étant un hamiltonien coulombien moléculaire qui s'écrit sous la forme [6, 7, 8]

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}(\mathbf{R}) + \hat{H}^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (1.2)$$

où le premier terme est un opérateur différentiel représentant l'énergie cinétique des noyaux. En coordonnées cartésiennes pondérées par les masses,

$$\hat{T}(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2} \Delta_{\mathbf{R}} = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla_{\mathbf{R}} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla_{\mathbf{R}}^2,$$

et le second terme est l'hamiltonien électronique qui dépend de façon paramétrique des coordonnées des noyaux. Pour une géométrie donnée (pour  $\mathbf{R}$  fixé), les fonctions propres de l'hamiltonien électronique forment une base appelée base électronique adiabatique que l'on notera par  $\phi_n^{adia}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$

$$\hat{H}^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \phi_n^{adia}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_n^{adia}(\mathbf{R}) \phi_n^{adia}(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (1.3)$$

Les valeurs propres de  $\hat{H}^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  dépendent des coordonnées nucléaires  $\mathbf{R}$  et s'interprètent comme des champs moyens d'énergie potentielle ou paysages énergétiques ou encore surfaces d'énergie potentielle (SEP) des noyaux. Si l'on développe la fonction d'onde  $\chi$  dans la base électronique, on obtient

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_n^{n_{el}} \Psi_n(\mathbf{R}, t) \phi_n^{adia}(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (1.4)$$

où  $n_{el}$  est la dimension de la base électronique et  $\Psi_n(\mathbf{R}, t)$  les coefficients de développement. Chaque coefficient du développement dépend des coordonnées des noyaux et s'interprète dans une approximation de Born-Oppenheimer [6] comme la fonction d'onde des noyaux sur un état électronique donné. En utilisant l'équation (1.4), on peut exprimer l'équation (1.1) sous la forme :

$$i\hbar \sum_n \phi_n^{adia}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \frac{\partial}{\partial t} \Psi_n(\mathbf{R}, t) = \sum_n \left( \overbrace{\hat{T}(\mathbf{R}) + \hat{H}^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R})}^{H(\mathbf{r}, \mathbf{R})} \right) \Psi_n(\mathbf{R}, t) \phi_n^{adia}(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (1.5)$$

En multipliant à gauche l'équation (1.5) par  $\phi_m^*$  et en intégrant par rapport à la coordonnée  $\mathbf{r}$ , on obtient

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_m(\mathbf{R}, t) = \sum_n \hat{H}_{mn}(\mathbf{R}) \Psi_n(\mathbf{R}, t), \quad (1.6)$$

avec

$$\begin{aligned} \hat{H}_{mn}(\mathbf{R}) &= \langle \phi_m^{adia*} | \hat{H} | \phi_n^{adia} \rangle_{\mathbf{r}} = \int d\mathbf{r} \phi_m^{adia*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \hat{H}(\mathbf{R}) \phi_n^{adia}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \\ &= \int d\mathbf{r} \phi_m^{adia*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \hat{T}(\mathbf{R}) \phi_n^{adia}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \int d\mathbf{r} \phi_m^{adia*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \hat{H}^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \phi_n^{adia}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \\ \hat{H}_{mn}(\mathbf{R}) &= -\frac{\hbar^2}{2} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \delta_{mn} + C_{mn}^T(\mathbf{R}) + E_m(\mathbf{R}) \delta_{mn}. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Le terme  $C_{mn}^T(\mathbf{R})$  est un opérateur de couplage et il est de nature cinétique car il ne fait intervenir que des opérateurs différentiels

$$C_{mn}^T(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2} \left( \langle \phi_m^{adia} | \nabla_{\mathbf{R}}^2 | \phi_n^{adia} \rangle_{\mathbf{r}} + 2 \langle \phi_m^{adia} | \nabla_{\mathbf{R}} | \phi_n^{adia} \rangle_{\mathbf{r}} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} \right). \quad (1.8)$$

Notons qu'il est aussi possible de travailler avec une base dans laquelle le couplage cinétique est nul et dans ce cas, l'équation (1.7) fait apparaître un nouveau couplage qui est de type potentiel. Cette base est connue sous le nom de base diabatique. Dans la suite, nous travaillerons avec une base diabatique c'est-à-dire dans une base qui diagonalise la partie cinétique de l'hamiltonien nucléaire. En base diabatique, l'équation (1.7) garde la même forme

$$\hat{H}_{mn}(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2} \Delta_{\mathbf{R}} \delta_{mn} + \hat{V}_{mn}(\mathbf{R}), \quad (1.9)$$

où  $\hat{V}_{mn}(\mathbf{R})$  est un opérateur potentiel qui n'est pas diagonal dans la base diabatique. Sous forme matricielle,

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{H}_{11} & \cdots & \hat{H}_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{H}_{n1} & \cdots & \hat{H}_{nn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{T}_{11} + \hat{V}_{11} & \cdots & \hat{V}_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{V}_{n1} & \cdots & \hat{T}_{nn} + \hat{V}_{nn} \end{pmatrix}.$$

Dans la représentation ci-dessus, on pose  $n = n_{el}$ . De façon plus générale, l'équation nucléaire d'un système isolé s'écrit

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{R}, t) = \left( \hat{T}(\mathbf{R}) + \hat{V}(\mathbf{R}) \right) \Psi(\mathbf{R}, t). \quad (1.10)$$

Si le système est en interaction avec un champ électrique, un terme supplémentaire doit être introduit. Dans le cadre de l'approximation dipolaire, l'équation nucléaire est donnée :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{R}, t) = \hat{H}(\mathbf{R}, t) \Psi(\mathbf{R}, t) = \left( \hat{H}_0(\mathbf{R}) - \hat{\boldsymbol{\mu}}(\mathbf{R}) \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t) \right) \Psi(\mathbf{R}, t), \quad (1.11)$$

où  $\hat{\mathbf{H}}_0 = \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}$  que nous désignerons dans la suite par le terme hamiltonien libre (field free hamiltonian),  $\hat{\boldsymbol{\mu}}$  étant le vecteur d'opérateurs moments dipolaires modélisant l'interaction entre le champ laser et la matière et  $\boldsymbol{\epsilon}(t)$  est la forme temporelle du champ. Dans les applications physico-chimiques traitées par le contrôle, les champs électriques sont en général polarisés dans l'espace tridimensionnel. Le vecteur  $\hat{\boldsymbol{\mu}}(\mathbf{R})$  a au maximum trois composantes dont chacune agit sur la fonction d'onde  $\Psi(\mathbf{R}, \cdot)$ , de la même manière que l'opérateur  $\hat{\mathbf{V}}(\mathbf{R})$ . Leur action sur  $\Psi(\mathbf{R}, \cdot)$  est une simple multiplication.

En pratique, on travaille avec un nombre fini  $n_{el}$  d'états électroniques et donc l'équation (1.11) est en général exprimée dans une forme matricielle

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \vdots \\ \Psi_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{T}_{11} + \hat{V}_{11} - \hat{\boldsymbol{\mu}}_{11} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t) & \cdots & \hat{V}_{1n} - \hat{\boldsymbol{\mu}}_{1n} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{V}_{n1} - \hat{\boldsymbol{\mu}}_{n1} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t) & \cdots & \hat{T}_{nn} + \hat{V}_{nn} - \hat{\boldsymbol{\mu}}_{nn} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \vdots \\ \Psi_n \end{pmatrix}, \quad (1.12)$$

avec  $n = n_{el}$ . On appelle les éléments hors diagonaux de  $\hat{\boldsymbol{\mu}}$  moments dipolaires de transition et ceux de la diagonale moments dipolaires permanents.

Si  $n_{el} = 1$ , le champ n'interagit avec le système qu'à travers le moment dipolaire permanent et l'équation (1.12) se réduit à :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{R}, t) = \left( \hat{\mathbf{T}}(\mathbf{R}) + \hat{\mathbf{V}}(\mathbf{R}) - \hat{\boldsymbol{\mu}}(\mathbf{R}) \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t) \right) \Psi(\mathbf{R}, t), \quad (1.13)$$

avec  $\Psi(\mathbf{R}, t) = \Psi_1(\mathbf{R}, t)$ ,  $\hat{\mathbf{T}}(\mathbf{R}) = \hat{T}_{11}(\mathbf{R})$ ,  $\hat{\mathbf{V}}(\mathbf{R}) = \hat{V}_{11}(\mathbf{R})$  et  $\hat{\boldsymbol{\mu}}(\mathbf{R}) = \hat{\boldsymbol{\mu}}_{11}(\mathbf{R})$ . Les seules transitions possibles dans ce cas sont des transitions entre les niveaux vibrationnels. La transition d'un niveau à un autre s'effectue après absorption ou émission d'un photon dont l'énergie correspond à l'écart d'énergie qui sépare les deux états. Les écarts d'énergie entre niveaux vibrationnels appartiennent à une gamme d'énergie dont les seuls photons pouvant être absorbés ont des longueurs d'onde situées dans l'Infra-rouge (IR). Cela justifie l'utilisation de laser infra-rouge pour l'étude de processus dans le cas d'une seule surface électronique.

Si  $n_{el} > 1$ , l'influence du champ engendre deux types de transitions : les transitions vibrationnelles et les transitions électroniques. Dans la partie contrôle, si  $n_{el} > 1$ , nous négligerons les transitions vibrationnelles et ceci se justifie par le fait que l'écart d'énergie entre états électroniques reste très grand devant celui qui sépare deux niveaux vibrationnels. En tenant compte de cette hypothèse, l'équation (1.12) devient :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \vdots \\ \Psi_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{T}_{11} + \hat{V}_{11} & \cdots & \hat{V}_{1n} - \hat{\boldsymbol{\mu}}_{1n} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{V}_{n1} - \hat{\boldsymbol{\mu}}_{n1} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t) & \cdots & \hat{T}_{nn} + \hat{V}_{nn} \end{pmatrix}. \quad (1.14)$$

L'écart d'énergie entre états électroniques appartient à une gamme d'énergie dont les photons pouvant être absorbés ont des longueurs d'onde situées dans le Visible ou l'Ultra-violet (UV). Cela justifie l'usage de laser (UV) ou Visible quand on s'intéresse au contrôle de processus qui impliquent plusieurs surfaces électroniques.

---

## 1.1.2 Propagateurs numériques : l'opérateur scindé

Les équations (1.10) et (1.11) sont des équations linéaires homogènes [9]. Il s'ensuit que si l'on connaît  $|\Psi(t_0)\rangle$ , il existe un opérateur linéaire  $\hat{U}(t, t_0)$  qui transforme  $|\Psi(t_0)\rangle$  en  $|\Psi(t)\rangle$

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\Psi(t_0)\rangle. \quad (1.15)$$

On appelle  $\hat{U}$  l'opérateur d'évolution. On peut montrer que

$$\hat{U}^\dagger(t, t') = \hat{U}^{-1}(t, t') = \hat{U}(t', t). \quad (1.16)$$

voir la référence [9] P. 308-309.

Si  $t_0 < t_1 \cdots < t_n < t \leq t_f$  alors

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t, t_n)\hat{U}(t_n, t_{n-1}) \cdots \hat{U}(t_1, t_0). \quad (1.17)$$

Si l'hamiltonien  $\hat{H}$  ne dépend pas du temps, alors  $H = H_0$  et  $\hat{U}$  prend la forme

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-i\frac{t-t_0}{\hbar}\hat{H}_0}. \quad (1.18)$$

Si  $\hat{H}$  dépend du temps, ce qui sera le cas dans la suite, la relation [Eq. (1.17)] permet de définir des opérateurs d'évolution infinitésimaux pour lesquels  $\hat{H}(t)$  reste constant sur l'intervalle  $[t_k, t_{k+1}]$ .

En effet, nous pouvons discrétiser l'intervalle de temps  $[t_0, t_f]$  en  $n$  intervalles réguliers  $[t_k, t_{k+1}]$  de longueur  $\Delta t$  suffisamment petite pour que  $\hat{H}(t)$  puisse être supposé constant sur chacun des intervalles  $[t_k, t_{k+1}]$ ,  $k = 0, n-1$ .

Et donc

$$\forall t \in [t_k, t_{k+1}], \quad \hat{U}(t, t_k) = e^{-i\frac{t-t_k}{\hbar}\hat{H}(t)} = e^{-i\frac{t-t_k}{\hbar}\hat{H}(t_k)}.$$

Si l'on considère maintenant un temps quelconque  $t \in [t_0, t_f]$ ,  $\exists k$  tel que  $t \in [t_k, t_{k+1}]$  et donc

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t, t_k) \underbrace{\hat{U}(t_k, t_{k-1}) \cdots \hat{U}(t_1, t_0)}_{k \text{ fois}}$$

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t, t_k) e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar}\hat{H}(t_k)} \dots e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar}\hat{H}(t_1)} = \hat{U}(t, t_k) e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar} \sum_{j=1}^k \hat{H}(t_j)}$$

En pratique, on ne calcule  $\hat{U}(t, t_0)$  qu'aux points  $t = t_k$ ,  $k = 0, n-1$

$$\hat{U}(t_k, t_0) = e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar} \sum_{j=1}^k \hat{H}(t_j)}. \quad (1.19)$$

Dans la suite, nous noterons  $\hat{U}(t_k, t_{k+1}) = \hat{U}(\Delta t_k) = e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar}\hat{H}(t_k)}$  et on a  $|\Psi(t_{k+1})\rangle = \hat{U}(\Delta t_k)|\Psi(t_k)\rangle$ . Nous remarquons ainsi que tout algorithme de résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps est fondé sur la méthode d'évaluation de  $\hat{U}(\Delta t_k)|\Psi(t_k)\rangle$ .

Etant donné que l'opérateur clé de l'équation de Schrödinger est l'hamiltonien  $\hat{H}$ , il est donc intéressant d'étudier l'action de  $\hat{H}(t_k)$  sur  $|\Psi(t_k)\rangle$  et puis d'en déduire celle de  $\hat{U}(\Delta t_k)$

$$\hat{H}(\mathbf{R}, t_k)\Psi(\mathbf{R}, t) = \left( \hat{T}(\mathbf{R}) + \hat{V}(\mathbf{R}) - \hat{\boldsymbol{\mu}}(\mathbf{R}) \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t_k) \right) \Psi(\mathbf{R}, t_k).$$

La méthode la plus fréquemment utilisée pour appliquer un opérateur sur un vecteur consiste à diagonaliser cet opérateur. Pour effectuer le calcul numérique, la coordonnée spatiale  $\mathbf{R}$ , comme le temps, doit être discrétisée en un nombre  $N$  fini de points. L'ensemble des  $N$  points  $\mathbf{R}_n$  permet de définir ce que l'on appelle une DVR (Discrete Variable Representation) [10]. Une DVR définit une base de dimension finie  $N$  formée par un ensemble de vecteurs notés  $|\mathbf{R}_n\rangle$  dont la représentation conduit à des fonctions fortement localisées aux points de la grille. Nous notons par  $\Psi^{DVR}(\mathbf{R}, t_k)$  la représentation du ket  $|\Psi(t_k)\rangle$  dans la base DVR. Elle est définie par

$$\Psi^{DVR}(\mathbf{R}, t_k) = \begin{pmatrix} \langle \mathbf{R}_1 | \Psi(t_k) \rangle \\ \vdots \\ \langle \mathbf{R}_n | \Psi(t_k) \rangle \\ \vdots \\ \langle \mathbf{R}_N | \Psi(t_k) \rangle \end{pmatrix}.$$

La base DVR est utilisée avec l'approximation que toutes les fonctions multiplicatives de l'opérateur coordonnée  $\mathbf{R}$  y sont diagonales. En particulier, les représentations des opérateurs potentiel et moment dipolaire sont diagonales dans la DVR. Une conséquence très importante de ceci est que si  $|\Psi(t_k)\rangle$  est en représentation des coordonnées les opérateurs  $e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar}\hat{V}}$  et  $e^{i\frac{\Delta t}{\hbar}\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t_k)}$  s'appliquent sur  $\Psi^{DVR}(t_k)$  comme un simple produit.

Par contre, l'opérateur énergie cinétique n'est pas diagonal dans la base DVR mais il existe une autre base appelée FBR (Finite Basis Representation) dans laquelle il est diagonal. Par exemple, en coordonnées cartésiennes, l'opérateur énergie cinétique est diagonal dans une représentation des impulsions. Nous notons par  $\Psi^{FBR}(\mathbf{K}, t_k)$  la représentation du ket  $|\Psi(t_k)\rangle$  dans la base FBR. L'opérateur énergie cinétique et  $e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar}\hat{T}}$  s'appliquent sur cette  $\Psi^{FBR}(t_k)$  comme un produit. Le passage d'une représentation à une autre se fait à l'aide des méthodes de Fourier [11]. Ainsi, pour évaluer  $\hat{U}(\Delta t_k)|\Psi(t_k)\rangle$  en utilisant la stratégie FBR-DVR, compte tenu du fait que l'opérateur  $\hat{T}$  ne commute pas avec les opérateurs  $\hat{V}$  et  $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ , il suffira de séparer  $e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar}\hat{H}(t_k)}$  en des parties ne contenant que des opérateurs qui commutent entre eux. Dans la littérature [12], plusieurs méthodes consistant à développer  $\hat{U}(\Delta t_k)$  en séries ont été proposées et bien discutées. L'algorithme d'évaluation de  $\hat{U}(\Delta t_k)|\Psi(t_k)\rangle$  que nous avons utilisé dans nos calculs est celui de l'opérateur scindé ("*Split Operator*") [13, 14] qui a été adapté pour prendre en compte le terme d'interaction ( $\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t_k)$ ). Cette méthode consiste à développer  $\hat{U}(\Delta t_k)$  sous la forme de l'équation (1.20) :

$$\hat{U}(\Delta t_k) = e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar}\hat{H}(t_k)}$$

---


$$\begin{aligned}\hat{U}(\Delta t_k) &= e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar}(\hat{T} + \hat{V} - \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t_k))} \\ \hat{U}(\Delta t_k) &\approx e^{-i\frac{\Delta t}{2\hbar}\hat{T}} e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar}(\hat{V} - \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t_k))} e^{-i\frac{\Delta t}{2\hbar}\hat{T}}.\end{aligned}\quad (1.20)$$

Ce que l'on peut aussi exprimer sous la forme :

$$\hat{U}(\Delta t_k) \approx e^{-i\frac{\Delta t}{2\hbar}(\hat{V} - \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t_k))} e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar}\hat{T}} e^{-i\frac{\Delta t}{2\hbar}(\hat{V} - \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t_k))}.\quad (1.21)$$

L'erreur issue de cette approximation par rapport au pas de temps  $\Delta t$  est un  $O(\Delta t^3)$ . Une propriété importante de cette méthode est qu'elle conserve la norme de la fonction d'onde  $\Psi$  au cours du temps.

L'évaluation de  $\hat{U}(\Delta t_k)|\Psi(t_k)\rangle$  se fera selon le principe suivant :

- **cas d'une seule surface électronique** ( $n_{el} = 1$ ) D'après [Eq. (1.14),  $\hat{H} = \hat{H}_{11} = \hat{H}$  et  $|\Psi(t_k)\rangle = |\Psi_{11}(t_k)\rangle = |\Psi(t_k)\rangle$ 
  - I. développer  $|\Psi(t_k)\rangle$  dans la base DVR  $\longrightarrow \Psi^{DVR}(t_k)$ ,
  - II. calculer le produit  $e^{-i\frac{\Delta t}{2\hbar}(\hat{V} - \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t_k))} \times \Psi^{DVR}(t_k)$ ,
  - III. faire une transformée de Fourier ou une FFT (Fast Fourier Transform) pour passer  $\Psi^{DVR}(t_k)$  en base FBR  $\longrightarrow \Psi^{FBR}(t_k)$
  - IV. calculer le produit  $e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar}\hat{T}} \times \Psi^{FBR}(t_k)$ ,
  - V. faire une transformée de Fourier inverse ou une FFT inverse (FFT<sup>-1</sup>) pour revenir en base DVR,
  - VI. répéter II sur  $\Psi^{DVR}(t_k) \longrightarrow \Psi^{DVR}(t_k + 1)$
- **cas de plusieurs surfaces électroniques** ( $n_{el} > 1$ )  
 si  $n_{el} > 1$ , en plus des bases FBR-DVR, la fonction d'onde doit être représentée dans une base électronique. Notre base électronique de travail étant par défaut la base diabatique, l'opérateur  $\hat{T}$  y est déjà diagonal; ce qui n'est pas le cas pour les opérateurs  $\hat{V}$  et  $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ . En pratique, pour évaluer l'action des opérateurs  $e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar}\hat{T}}$ ,  $e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar}\hat{V}}$  et  $e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar}\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t_k)}$  sur  $|\Psi(t_k)\rangle$ , il est plus astucieux de représenter chaque opérateur dans une base électronique sur laquelle il est diagonal. Il est clair que lorsque deux opérateurs sont représentés dans une même base et que leurs matrices représentatives n'y sont pas diagonales, alors ils ne commutent pas. Dans la base diabatique, les représentations des opérateurs  $\hat{V}$  et  $\hat{\boldsymbol{\mu}}$  ne sont pas diagonales, donc ils ne sont plus commutatifs. Pour évaluer  $\hat{U}(\Delta t_k)|\Psi(t_k)\rangle$ , nous utilisons une extension de l'algorithme de split [15] avec laquelle il est possible de prendre en compte les processus non adiabatiques. Considérons  $C$  la matrice de passage de la base adiabatique (base dans laquelle  $\hat{V}$  est diagonal) vers la base diabatique, alors nous avons

$$\hat{V} = C\hat{V}^{adia}C^{-1}.$$

De même si  $A$  est la matrice de passage de base dans laquelle l'opérateur  $\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t_k)$  est diagonal vers la base diabatique, nous avons

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = A(\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t_k))^{diag} A^{-1}.$$

L'opération

$$\begin{aligned} \hat{U}(\Delta t_k)|\Psi(t_k)\rangle \approx & e^{-i\frac{\Delta t}{4\hbar}\hat{V}} e^{i\frac{\Delta t}{2\hbar}\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t_k)} e^{-i\frac{\Delta t}{4\hbar}\hat{V}} e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar}\hat{T}} \times \\ & e^{-i\frac{\Delta t}{4\hbar}\hat{V}} e^{i\frac{\Delta t}{2\hbar}\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t_k)} e^{-i\frac{\Delta t}{4\hbar}\hat{V}} |\Psi(t_k)\rangle \end{aligned}$$

peut aussi se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} \hat{U}(\Delta t)|\Psi(t_k)\rangle \approx & C e^{-i\frac{\Delta t}{4\hbar}\hat{V}^{adia}} C^{-1} A e^{i\frac{\Delta t}{2\hbar}(\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t_k))^{diag}} A^{-1} C e^{-i\frac{\Delta t}{4\hbar}\hat{V}^{adia}} C^{-1} e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar}\hat{T}} \\ & \times C e^{-i\frac{\Delta t}{4\hbar}\hat{V}^{adia}} C^{-1} A e^{i\frac{\Delta t}{2\hbar}(\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t_k))^{diag}} A^{-1} C e^{-i\frac{\Delta t}{4\hbar}\hat{V}^{adia}} C^{-1} |\Psi(t_k)\rangle. \end{aligned}$$

L'algorithme de calcul fonctionnera comme suit : après chaque opération, le résultat est remis dans  $\Psi$

- I. représenter  $|\Psi(t_k)\rangle$  dans la base DVR  $\longrightarrow \Psi^{DVR}(t_k)$
- II. calculer  $\Psi^{DVR}(t_k)$  dans la base qui diagonalise  $\hat{V}$  (la base adiabatique) en multipliant  $\Psi^{DVR}(t_k)$  par la matrice  $C^{-1}$  puis appliquer l'opérateur  $e^{-i\frac{\Delta t}{4\hbar}\hat{V}^{adia}}$  à  $\Psi^{DVR}(t_k)$  et enfin remettre  $\Psi^{DVR}(t_k)$  dans sa base diabatique initiale en multipliant par la matrice de passage  $C$ ,
- III. calculer  $\Psi^{DVR}(t_k)$  dans la base qui diagonalise  $\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t_k)$  en le multipliant par la matrice  $A^{-1}$  puis appliquer l'opérateur  $e^{i\frac{\Delta t}{2\hbar}(\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t_k))^{diag}}$  et enfin remettre  $\Psi^{DVR}(t_k)$  dans sa base diabatique initiale en multipliant par la matrice de passage  $A$
- IV. répéter II
- V. faire une FFT pour être dans la représentation FBR  $\longrightarrow \Psi^{FBR}(t_k)$  puis appliquer l'opérateur  $e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar}\hat{T}}$  et enfin faire une FFT<sup>-1</sup> pour revenir dans la représentation DVR  $\longrightarrow \Psi^{DVR}(t_k)$
- VI. répéter II
- VII. répéter III
- VIII. répéter II

## 1.2 Approche par matrice densité

L'équation de Schrödinger de la section précédente peut être reformulée en terme des matrices densité. Ce formalisme présente l'avantage, du point de vue numérique, d'être

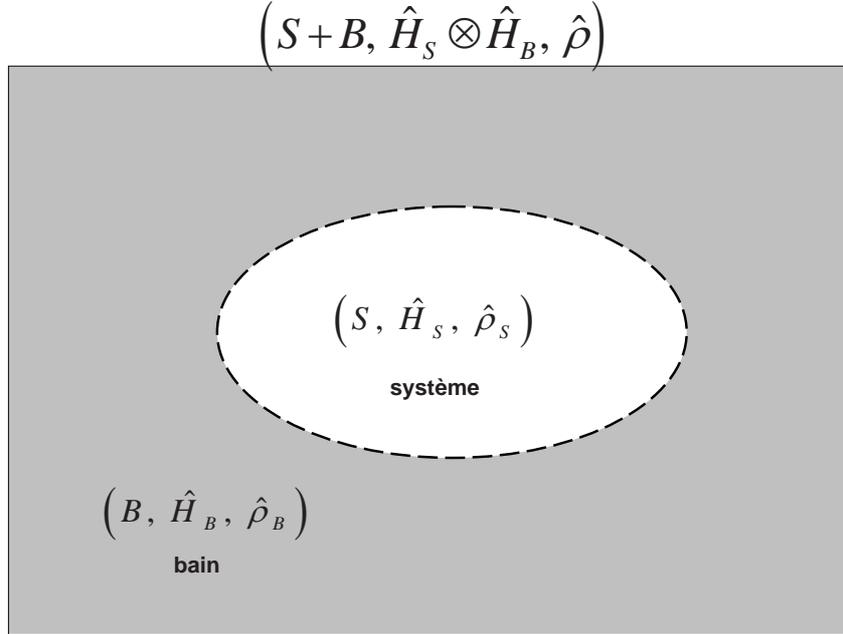


FIG. 1.1 – Description d'un système ouvert

plus adapté pour l'étude de la dynamique des systèmes ouverts. Un système ouvert est généralement constitué d'un "système" qui est celui qu'on étudie couplé avec l'environnement ; l'environnement étant considéré comme un bain d'oscillateurs, voir figure 1.1. Dans cette section, nous faisons d'abord une revue de la définition de l'opérateur densité. Nous l'introduisons tout d'abord sur des états dits "purs" puis nous l'étendrons à d'autres situations. Ensuite, nous établirons les équations pilote décrivant la dynamique d'un système ouvert en interaction avec une impulsion laser.

### 1.2.1 Opérateur densité dans le cas d'un état pur

La description d'un état pur se fait grâce à un vecteur  $|\Psi(t)\rangle$  appartenant à l'espace de Hilbert  $\mathcal{E}$  des états du système. L'opérateur densité, dans le cas d'un état pur, est défini par :

$$\hat{\rho}(t) = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|. \quad (1.22)$$

Considérons une base discrète orthonormée  $\{|\alpha_n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$  de l'espace des états, on peut développer  $|\Psi(t)\rangle$  dans cette base

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\alpha_n\rangle, \quad \text{avec} \sum_n |c_n(t)|^2 = 1. \quad (1.23)$$

---

L'opérateur densité peut ainsi se mettre sous la forme

$$\hat{\rho}(t) = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)| = \sum_{m,n} c_m^*(t)c_n(t)|\alpha_n\rangle\langle\alpha_m|. \quad (1.24)$$

A partir des équations (1.22) et (1.23), on en déduit la représentation matricielle de  $\hat{\rho}$ . Ses éléments de matrice valent

$$\rho_{nm}(t) = \langle\alpha_m|\hat{\rho}(t)|\alpha_n\rangle = c_m^*(t)c_n(t). \quad (1.25)$$

Si  $\hat{A}$  est une observable quelconque, sa valeur moyenne est définie par :

$$\langle\hat{A}\rangle(t) = Tr(\hat{\rho}(t)\hat{A}). \quad (1.26)$$

En effet

$$\begin{aligned} \langle\hat{A}\rangle(t) &= \langle\Psi(t)|\hat{A}|\Psi(t)\rangle \\ &= \sum_{m,n} c_m^*(t)c_n(t)\langle\alpha_m|\hat{A}|\alpha_n\rangle \\ &= \sum_{m,n} \rho_{nm}(t)A_{mn} \\ &= \sum_n \sum_m \rho_{nm}(t)A_{mn} \\ &= \sum_n (\hat{\rho}(t)\hat{A})_{nn} \\ &= Tr(\hat{\rho}(t)\hat{A}) \end{aligned}$$

## Propriétés

I. l'opérateur densité conserve la norme :

$$Tr(\hat{\rho}(t)) = \sum_n \rho_{nn}(t) = \sum_n |c_n(t)|^2 = 1,$$

II. il est hermitique

$$\hat{\rho}^\dagger(t) = \hat{\rho}(t),$$

III. c'est un opérateur de projection

$$\hat{\rho}^2(t) = \hat{\rho}(t)$$

cette propriété ci-dessus n'est valable que si l'on travaille avec un état pur.

IV. son évolution est donnée par l'équation de Liouville

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) = [H_0, \hat{\rho}(t)]. \quad (1.27)$$

Le crochet de l'équation (1.27) désigne le commutateur :  $[\hat{H}_0, \hat{\rho}] = \hat{H}_0 \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}_0$ . Cette équation se déduit facilement de l'équation de Schrödinger (1.10). Toutes les informations physiques d'un système quantique pouvant être obtenues à travers la fonction d'onde  $\Psi$ , peuvent aussi être obtenues à partir de l'opérateur  $\hat{\rho}$ . Si la base  $(|\alpha_n\rangle)$  est celle des états propres de l'Hamiltonien  $H_0$  du système, l'élément diagonal  $\rho_{nn}$  s'interprète comme la probabilité moyenne [9] de trouver le système dans l'état  $|\alpha_n\rangle$  et on l'appelle en général population sur l'état  $|\alpha_n\rangle$ . L'élément hors diagonal  $\rho_{mn}$ ,  $n \neq m$  traduit la moyenne des effets d'interférence entre les états  $|\alpha_m\rangle$  et  $|\alpha_n\rangle$ . Ces effets d'interférence modélisent la cohérence<sup>1</sup> qui existe dans la fonction  $\Psi(t)$ . D'où l'attribution du nom cohérence pour les éléments hors diagonaux de la matrice densité. En présence d'une impulsion électromagnétique, les propriétés I, II et III précédentes restent valables et l'équation d'évolution (1.27) devient

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) = [\hat{H}_0, \hat{\rho}(t)] - [\boldsymbol{\epsilon}(t) \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}, \hat{\rho}(t)]. \quad (1.28)$$

## 1.2.2 Opérateur densité dans le cas d'un mélange d'états

Dans l'étude des processus quantiques, il existe de nombreuses situations où l'on n'est pas en mesure de spécifier avec certitude l'état du système préparé. On peut simplement dire qu'on a préparé l'un des états  $\Psi_k$ ,  $k = 1, N$  avec une probabilité  $p_k$  où  $\sum_k p_k = 1$ . La caractérisation de tels systèmes se fait grâce à un traitement statistique. La valeur moyenne d'une observable  $\hat{A}$  mesurée dans de telles conditions sera égale à

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = \sum_k^N p_k \langle \Psi_k(t) | \hat{A} | \Psi_k(t) \rangle = \sum_k^N p_k Tr(\hat{\rho}_k(t) \hat{A}) = Tr(\hat{\rho}_{mel}(t) \hat{A}), \quad (1.29)$$

où  $\hat{\rho}_k(t) = |\Psi_k(t)\rangle \langle \Psi_k(t)|$  est l'opérateur densité associé à chaque état pur  $\Psi_k$  et  $\hat{\rho}_{mel}(t) = \sum_k p_k \hat{\rho}_k(t)$  est l'opérateur densité du mélange. Il a la forme d'une moyenne d'opérateurs relatifs à des cas purs.

L'opérateur moyen  $\hat{\rho}_{mel}$  ne peut pas s'écrire sous la forme d'un projecteur. Il a les mêmes propriétés que celui du cas pur sauf la propriété III,  $\hat{\rho}_{mel}^2 \neq \hat{\rho}_{mel}$ .

- il conserve la norme :  $Tr(\hat{\rho}(t)_{mel}) = \sum_k p_k Tr(\hat{\rho}_k(t)) = \sum_k p_k = 1$ ,
- il est hermitique  $\hat{\rho}_{mel}^\dagger(t) = \hat{\rho}_{mel}(t)$ ,
- ce n'est pas un opérateur de projection  $\hat{\rho}_{mel}^2(t) \neq \hat{\rho}_{mel}(t) \implies Tr(\hat{\rho}_{mel}^2(t)) \leq 1$ ,
- son évolution est donnée par l'équation (1.27) dans le cas d'un mélange dans un système fermé sans champ ou par l'équation (1.28) dans le cas d'un mélange dans un système fermé en interaction avec un champ électromagnétique.

<sup>1</sup>voir C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë "Mécanique quantique" tome I, p. 303

---

### 1.2.3 Opérateur densité d'un système composite

Considérons maintenant le cas d'un système composite, constitué de deux sous-espaces. Les exemples de systèmes composites qui nous intéressent ici sont constitués d'une part par le "système" étudié et d'autre part par un environnement simulé par un bain d'oscillateurs. Un système composite désignera, pour nous, un système ouvert. L'espace de Hilbert qui permet de décrire le système global est un produit tensoriel des deux sous-espaces de chacune des parties. L'Hamiltonien total  $\hat{H}$  d'un tel système peut être décomposé sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}_S \otimes \hat{I}_B + \hat{I}_S \otimes \hat{H}_B + \hat{H}_{SB}, \quad (1.30)$$

où  $\hat{I}_S(t)$  et  $\hat{I}_B(t)$  sont des opérateurs identité dans les espaces respectifs du système et du bain,  $\hat{H}_S(t)$  est l'Hamiltonien du système libre sous l'influence du champ  $\hat{H}_S(t) = \hat{H}_0 - \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t)$ ,  $\hat{H}_B$  l'Hamiltonien du bain,  $\hat{H}_{SB}$  l'Hamiltonien d'interaction système-bain. L'opérateur densité d'un système ouvert est défini par

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_{S \oplus B}(t). \quad (1.31)$$

L'état du système composite peut être un cas pur ou un mélange statistique d'états purs. Selon le cas, les propriétés de son opérateur densité global restent les mêmes que précédemment. Son équation d'évolution est celle de Liouville

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = [H(t), \hat{\rho}(t)]. \quad (1.32)$$

Les opérateurs densité réduits permettant de décrire chaque sous-système s'obtiennent en prenant la trace partielle de l'opérateur total. Soient  $\hat{\rho}_S$  et  $\hat{\rho}_B$  désignant respectivement les opérateurs associés au 'système' étudié et au bain qui l'entoure. L'état du 'système' ou du bain ne peut pas être traité comme un cas pur. On ne peut donc pas définir les opérateurs  $\hat{\rho}_S$  et  $\hat{\rho}_B$  comme des projecteurs. La dynamique de  $\hat{\rho}_S$  s'obtient par :  $\hat{\rho}_S = Tr_B(\hat{\rho})$  où  $Tr_B$  est la trace partielle suivant les degrés de liberté du bain

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho}_S(t) &= Tr_B \left[ \hat{H}(t), \hat{\rho}(t) \right] \\ &= Tr_B \left[ \hat{H}_S \otimes \hat{I}_B, \hat{\rho}(t) \right] + Tr_B \left[ \hat{I}_S \otimes \hat{H}_B, \hat{\rho}(t) \right] + Tr_B \left[ \hat{H}_{SB}, \hat{\rho}(t) \right]. \end{aligned}$$

En utilisant l'invariance de la permutation dans la trace,  $Tr_B \left[ \hat{I}_S \otimes \hat{H}_B, \hat{\rho}(t) \right] = 0$ . L'équation de la densité réduite peut se mettre sous la forme

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_S(t) = \left[ \hat{H}_S(t), \hat{\rho}_S(t) \right] + F(\hat{\rho}_S, t) \quad (1.33)$$

où  $F$  est une fonction qui modélise les effets de décohérence et de relaxation dus à l'environnement que l'on appelle aussi terme dissipatif de l'équation d'évolution du système.

---

L'équation (1.33) est l'équation formelle de la dynamique d'un système ouvert. La décohérence signifie l'existence de quelques interactions irréversibles entre les systèmes et l'environnement qui dégradent la cohérence dans les systèmes quantiques. Une expression exacte du terme dissipatif peut être construite de façon formelle via la technique de projection d'opérateurs de Zwanzig et Mori [16] mais en pratique, sa détermination dépend des hypothèses que l'on se fixe sur la fonction  $F$ . Dans la littérature, il existe plusieurs méthodes pour traiter le terme dissipatif et parmi elles, on peut citer la théorie de Bloch-Redfield [17, 18, 19] ou les équations de Fokker-Planck [20, 21, 22]. Dans la plupart de ces méthodes, on suppose en général que l'Hamiltonien d'interaction est séparable, c'est-à-dire que  $\hat{H}_{SB} = \hat{S} \cdot \hat{B}$ , où  $\hat{S}$  ne dépend que des coordonnées du système et  $\hat{B}$  que des coordonnées du bain. Dans nos applications, nous ne considérerons que des systèmes initialement non couplés avec leur environnement. Et donc l'opérateur densité total peut, dans ce cas, s'écrire comme un produit direct de  $\hat{\rho}_S$  et  $\hat{\rho}_B$ ,  $\hat{\rho}(0) = \hat{\rho}_S(0) \otimes \hat{\rho}_B(0)$ . Pour les systèmes étudiés dans ce travail, nous supposerons que l'Hamiltonien total s'écrit sous la forme [23, 24] :

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 - \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t) + \sum_k^{N_b} \left[ \frac{\hat{P}_k^2}{2} + \frac{1}{2} \omega_k^2 \left( Q_k - \frac{c_k \hat{S}(\mathbf{R})}{\omega_k^2} \right)^2 \right]. \quad (1.34)$$

L'expression de  $\hat{H}$  contient l'Hamiltonien du bain  $\hat{H}_B$  simulé par un ensemble d'oscillateurs harmoniques et exprimés en coordonnées normales

$$\hat{H}_B = \sum_k^{N_b} \frac{\hat{P}_k^2}{2} + \frac{1}{2} \omega_k^2 Q_k^2, \quad (1.35)$$

l'Hamiltonien  $\hat{H}_S$  du système avec un terme de renormalisation

$$\hat{H}_S = \hat{H}_0 - \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t) + H_{renorm} \quad (1.36)$$

avec

$$H_{renorm} = \frac{1}{2} \hat{S}^2(\mathbf{R}) \sum_k^{N_b} \frac{c_k^2}{\omega_k^2}$$

et l'Hamiltonien d'interaction  $\hat{H}_{SB}$

$$\hat{H}_{SB} = -\hat{S}(\mathbf{R}) \sum_k^{N_b} c_k Q_k. \quad (1.37)$$

En posant  $\hat{B}(\mathbf{Q}) = -\sum_k^{N_b} c_k Q_k$ , nous obtenons :

$$\hat{H}_{SB} = \hat{S}(\mathbf{R}) \hat{B}(\mathbf{Q}). \quad (1.38)$$

La dissipation pourra être traitée soit avec un ensemble fini et discret d'oscillateurs, soit avec une distribution continue d'oscillateurs harmoniques. Dans ce dernier cas, selon qu'on tienne compte des effets de mémoire de la dissipation (dynamique dissipative en régime non markovien) ou qu'on les néglige (dynamique dissipative en régime markovien), le terme dissipatif  $F(\hat{\rho}_S, t)$  est exprimé différemment. Il est possible de passer du régime non markovien au régime markovien (voir la remarque 1.2.1 qui suit).

### 1.2.3.1 Dynamique dissipative en régime markovien

En régime markovien,  $F$  est obtenu à partir de l'approximation de Redfield [19] ou celle de Lindblad [25]. Nous avons choisi de travailler avec l'approximation Lindblad car dans cette démarche, on peut montrer que la matrice  $\hat{\rho}_S$  est définie positive et vérifie les propriétés qui ont été évoquées plus haut, c'est-à-dire  $Tr(\rho_S) = 1$ ,  $Tr(\hat{\rho}_S^2) \leq 1$ . La fonction  $F$  doit avoir une structure symétrique qui résulte de l'équation de Lindblad [25, 26]

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_S(t) = \left[ \hat{H}_S(t), \hat{\rho}_S(t) \right] - i\hbar \sum_k \left( \hat{L}_k \hat{\rho}_S(t) \hat{L}_k^\dagger - \frac{1}{2} \left[ \hat{L}_k \hat{L}_k^\dagger, \hat{\rho}_S(t) \right] \right), \quad (1.39)$$

les opérateurs de Lindblad  $\hat{L}_k$  étant des opérateurs linéaires et de norme finie.

### 1.2.3.2 Dynamique dissipative en régime non markovien

Pour obtenir l'équation d'évolution de  $\hat{\rho}_S$ , dans une approximation non markovienne, il est plus simple de l'écrire d'abord en représentation d'interaction. Dans une approximation non markovienne, l'équation de  $\hat{\rho}_S$  dans une représentation d'interaction est donnée [28, 29] par :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_{S_I}(t) = - [\boldsymbol{\epsilon}(t) \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_I(t), \hat{\rho}_{S_I}(t)] - \frac{i}{\hbar} \hat{\Gamma}_{S_I}(t), \quad (1.40)$$

où

$$\hat{\rho}_{S_I}(t) = Tr_B(\hat{\rho}_I(t)); \quad (1.41)$$

avec l'hypothèse qu'il n'existe pas de couplage entre l'environnement et le système à l'instant  $t = 0$ , c'est-à-dire  $\hat{\rho}_I(t) = \hat{\rho}_{S_I}(0)\hat{\rho}_B$ , où  $\hat{\rho}_B = e^{-\beta\hat{H}_B}/Tr(e^{-\beta\hat{H}_B})$  avec  $\beta = (k_B T)^{-1}$  le facteur de Boltzman,

$$\begin{aligned} \hat{\Gamma}_{S_I}(t) = & \int_0^t d\tau \left[ \hat{S}_I(\mathbf{R}, t), \hat{S}_I(\mathbf{R}, t - \tau) \hat{\rho}_{S_I}(t - \tau) \right] C(\tau) \\ & - \int_0^t d\tau \left[ \hat{S}_I(\mathbf{R}, t), \hat{\rho}_{S_I}(t - \tau) \hat{S}_I(\mathbf{R}, t - \tau) \right] C(-\tau). \end{aligned} \quad (1.42)$$

La fonction de corrélation  $C$  de l'équation (1.42) est définie par

$$C(t - \tau) = Tr_B [B_I(\mathbf{Q}, t) B_I(\mathbf{Q}, \tau) \rho_B(0)] \quad (1.43)$$

et vérifie

$$C(-t) = C^*(t) \quad (1.44)$$

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_I(t) = e^{i\frac{t}{\hbar}\hat{H}_0}\hat{\boldsymbol{\mu}}e^{-i\frac{t}{\hbar}\hat{H}_0}, \quad (1.45)$$

$$\hat{S}_I(\mathbf{R}, t) = e^{i\frac{t}{\hbar}\hat{H}_0}\hat{S}(\mathbf{R})e^{-i\frac{t}{\hbar}\hat{H}_0}, \quad (1.46)$$

$$\hat{B}_I(\mathbf{Q}, t) = e^{i\frac{t}{\hbar}\hat{H}_B}\hat{B}(\mathbf{Q})e^{-i\frac{t}{\hbar}\hat{H}_B} \quad (1.47)$$

Le passage de la représentation d'interaction vers la représentation de Schrödinger de  $\rho_S$  s'effectue par la transformation

$$\langle \alpha_m | \hat{\rho}_{S_I}(t) | \alpha_n \rangle = e^{it\omega_{mn}} (\rho_S)_{mn}(t), \quad (1.48)$$

où  $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$ . A travers des transformations identiques, nous pouvons obtenir  $\boldsymbol{\mu}_I$ ,  $\hat{S}_I(\mathbf{R}, t)$ ,  $\hat{B}_I(\mathbf{Q}, t)$  en représentation de Schrödinger. Manz et al [29] ont montré que l'équation d'évolution des éléments de matrice de  $\rho_S$  en représentation de Schrödinger est de la forme

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_S)_{mn}(t) = -i\omega_{mn}(\rho_S)_{mn}(t) + \frac{i}{\hbar} [\boldsymbol{\epsilon}(t) \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}(t), \hat{\rho}_S(t)]_{mn} - \frac{1}{\hbar^2} [A, G(t)]_{mn}, \quad (1.49)$$

avec  $A$  une matrice dont les éléments sont définis par  $A_{mn} = \langle \alpha_m | \hat{S}(\mathbf{R}) | \alpha_n \rangle$ , la fonction  $G$  est appelée mémoire de la dissipation. Elle est définie par

$$G_{mn}(t) = \int_0^t d\tau e^{-i\tau\omega_{mn}} \{C(\tau) [A\hat{\rho}_S(t-\tau)]_{mn} - C(-\tau) [\hat{\rho}_S(t-\tau)A]_{mn}\}. \quad (1.50)$$

A partir de la fonction de corrélation, nous pouvons définir un spectre de corrélation plus connu, dans la littérature, sous le nom de fonction densité spectrale du bain

$$C(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} C(t) dt. \quad (1.51)$$

Si l'environnement est simulé par un ensemble infini d'oscillateurs harmoniques, ce qui sera le cas dans la plupart des exemples que nous traiterons ici (voir [Eq.(1.35)]), Caldeira et Legett [21] ont montré que l'on pouvait caractériser la dissipation par une fonction densité spectrale de bain

$$C(\omega) = \frac{J(\omega)}{1 - e^{-\beta\omega}},$$

avec

$$J(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_k^{N_b} \frac{c_k^2}{\omega_k} (\delta(\omega - \omega_k) - \delta(\omega + \omega_k)). \quad (1.52)$$

On peut remarquer que  $J$  est impaire ( $J(-\omega) = -J(\omega)$ ). En pratique, on peut approcher  $J$  par une fonction ohmique

$$J(\omega) = \lambda^2 \frac{\omega}{\omega_c} e^{-\frac{|\omega|}{\omega_c}}, \quad (1.53)$$

où  $\omega_c$  est une fréquence de référence en laquelle la fonction  $J$  atteint son maximum et  $\lambda$  une constante permettant d'ajuster le couplage.

C'est avec cette fonction ohmique que nous travaillerons lorsqu'il s'agira de simuler des dynamiques dissipatives. La fonction de corrélation du bain s'obtient par une transformée de Fourier de la densité spectrale de bain.

$$C(t \geq 0) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} J(\omega) / (1 - e^{-\beta\omega}).$$

La figure 1.2 montre la variation de la densité spectrale de bain et de la fonction de corrélation correspondante pour cinq valeurs de  $\omega_c$  à la température ambiante  $T = 298$  K. Les données dans les légendes représentent les valeurs de  $\omega_c$  en  $\text{cm}^{-1}$ . Dans ces graphes la valeur de  $\lambda$  est fixée à 1. Nous pouvons ainsi remarquer que la durée de l'effet mémoire est une fonction décroissante de  $\omega_c$ . A partir d'une certaine valeur de  $\omega_c$ , l'effet mémoire devient négligeable et dans ce cas, les dynamiques en régime non markovien ou markovien deviennent identiques.

**Remarque 1.2.1** *L'approximation markovienne consiste à remplacer dans [Eq.(1.50)]  $\hat{\rho}_S(t - \tau)$  par  $\hat{\rho}_S(t)$  et d'étendre la borne supérieure de l'intégrale vers l'infini.*

En régime markovien, dans une approximation Lindblad, l'équation (1.50) devient [26, 27] :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_S)_{nn}(t) &= \frac{i}{\hbar} [\boldsymbol{\epsilon}(t) \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}(t), \hat{\rho}_S(t)]_{nn} + \sum_k [\gamma(\omega_{nk}) |A_{nk}|^2 (\rho_S)_{kk} - \gamma(\omega_{kn}) |A_{kn}|^2 (\rho_S)_{nn}] \\ \frac{d}{dt} (\rho_S)_{mn}(t) &= -i \frac{\omega_{mn}}{\hbar} (\rho_S)_{mn}(t) + \frac{i}{\hbar} [\boldsymbol{\epsilon}(t) \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}(t), \hat{\rho}_S(t)]_{mn} \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_k [\gamma(\omega_{km}) |A_{km}|^2 + \gamma(\omega_{kn}) |A_{kn}|^2] (\rho_S)_{mn}, \end{aligned} \quad (1.54)$$

où

$$\gamma(\omega) = C(\omega) = \frac{J(\omega)}{1 - e^{-\beta\omega}}. \quad (1.55)$$

Analysons l'évolution des cohérences  $((\rho_S)_{mn})$  sous l'effet de la dissipation. Dans l'équation (1.54), le dernier terme de l'équation d'évolution des  $(\rho_S)_{mn}$  est celui qui conditionne la décohérence du système. Si on les considère en dynamique libre (sans champ) et dans une représentation interaction, les cohérences de l'équation (1.54) s'écrivent :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_S)_{mn}(t) = -\frac{1}{2} \sum_k [\gamma(\omega_{km}) |A_{km}|^2 + \gamma(\omega_{kn}) |A_{kn}|^2] (\rho_S)_{mn}. \quad (1.56)$$

Nous pouvons écrire l'équation ci-dessus sous la forme

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_S)_{mn}(t) = -\Omega^{mn} (\rho_S)_{mn} \quad (1.57)$$

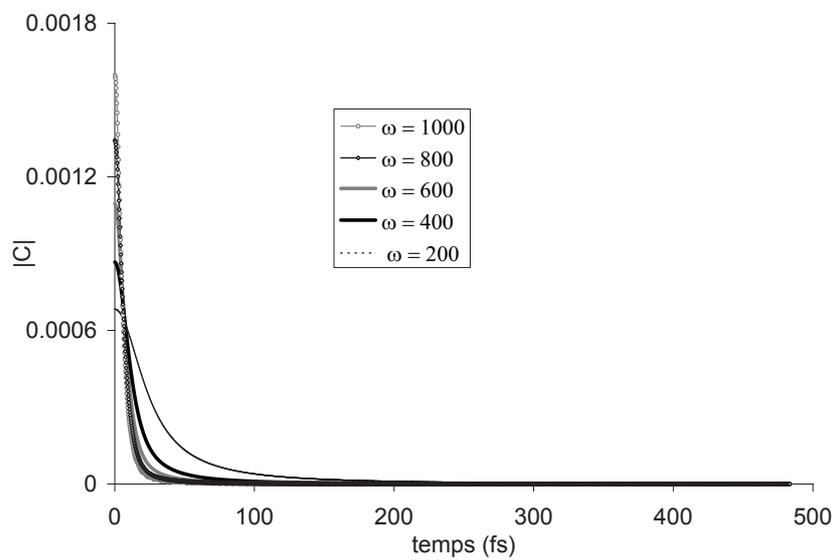
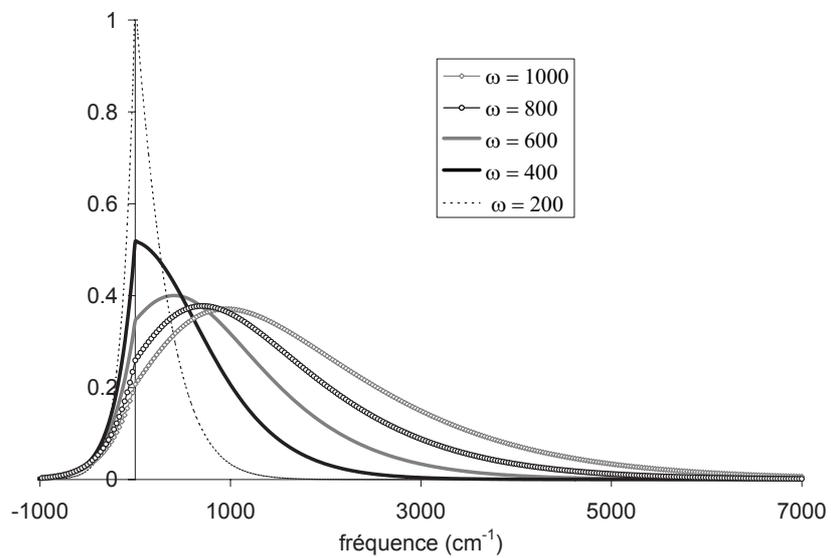


FIG. 1.2 – Variation de la densité spectrale  $C(\omega) = J(\omega)/(1 - e^{-\beta\omega})$  et de la fonction de corrélation correspondante à une température  $T = 298$  K pour différentes valeurs de  $\omega_c$  (en légende).

---

avec  $\Omega^{mn} = \frac{1}{2} \sum_k [\gamma(\omega_{km})|A_{km}|^2 + \gamma(\omega_{kn})|A_{kn}|^2]$ ,  $\Omega^{mn}$  est une fonction de  $\lambda^2$ ,  $\omega_c$  de la température  $T$  et de la matrice  $A$ . Nous savons que la dépendance de  $\Omega^{mn}$  par rapport à  $\lambda^2$  est linéaire (voir [Eq. (1.53)]). Donc nous pouvons écrire  $\Omega^{mn} = \lambda^2 g^{mn}(\omega_c, T, A)$ . Dans nos applications, la matrice  $A$  sera fixe, une fois qu'elle sera choisie. L'évolution de la cohérence  $(\rho_S)_{mn}$  peut donc se mettre sous la forme

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_S)_{mn}(t) = -\Omega^{mn}(\rho_S)_{mn}. \quad (1.58)$$

La solution de cette équation est

$$(\rho_S)_{mn}(t) = \rho_0^{mn} e^{-t\lambda^2 g^{mn}} \quad (1.59)$$

La fonction  $(\rho_S)_{mn}(t)$  calculée à partir de [Eq. (1.59)] est une exponentielle décroissante. Elle appartient à une famille de fonctions possédant une décroissance très rapide. Elle tend vers zéro lorsque  $t$  tend vers l'infini. La période où elle reste non nulle représente le temps caractéristique de la relaxation  $\tau_R$ . Ce temps  $\tau_R$  représente également la durée de vie de la cohérence entre les états  $\alpha_m$  et  $\alpha_n$ . En application, pour déterminer la durée de vie de la cohérence entre deux états, nous effectuons une propagation libre avec dissipation de leur état superposé et nous estimons  $\tau_B$  par une valeur du temps où la fonction  $(\rho_S)_{mn}(t)$  devient très petite (quasiment nulle). Si l'on considérait que l'effet de la dissipation est une grandeur mesurable, il serait alors une fonction décroissante de  $\tau_R$ , moins les effets dissipatifs sont importants, plus  $\tau_R$  est grand et donc moins la décohérence est rapide. Nous pouvons donc contrôler la vitesse de décohérence, ou autrement dit  $\tau_R$ , à travers  $\lambda^2$  et/ou par  $g(\omega_c, T, A)$ . Puisque  $(\rho_S)_{mn}(t)$  décroît très rapidement, il faudra des valeurs de  $\lambda^2$  et de  $g(\omega_c, T, A)$  très faibles au risque de ne pouvoir rien contrôler. Etant donnés deux états  $\alpha_m$  et  $\alpha_n$ , nous pouvons approcher la valeur de  $\tau_R$  par  $1/(\lambda^2 g^{mn})$ .

### 1.3 Dynamique par l'approche des voies couplées adiabatiques harmoniques

La plupart des processus chimiques (réaction, isomérisation ...) sont associés à quelques degrés de liberté actifs. Les autres modes inactifs sont généralement spectateurs et n'entrent pas directement en jeu dans le processus étudié. Les méthodes utilisées pour l'étude de la dynamique de tels systèmes peuvent différer selon l'hypothèse que l'on fait sur ces coordonnées inactives. L'approximation adiabatique (ADA, *Adiabatic Approximation*) [30, 31] est une technique bien connue qui permet de prendre en compte, de façon implicite, les modes inactifs.

Notre but est de donner ici une description générale permettant juste de comprendre l'idée des méthodes basées sur l'approximation adiabatique. Donc nous ne rentrerons pas dans les détails. Le lecteur intéressé par une étude plus approfondie sur l'approche ADA peut consulter les références [30, 31, 32]. Dans les méthodes fondées sur l'approximation adiabatique, on suppose que le mouvement des coordonnées actives est découplé de celui

des coordonnées inactives. La fonction d'onde totale s'exprime comme le produit d'une fonction d'onde qui décrit le mouvement des coordonnées actives et d'une autre qui décrit le mouvement des coordonnées inactives. Cette approximation est analogue à celle de Born-Oppenheimer sur le mouvement des électrons et de celui des noyaux. La prise en compte des modes inactifs nécessite la connaissance du potentiel, au moins localement, pour ces degrés de libertés. L'approche "voies couplées adiabatiques harmonique" cHAC (*coupled Harmonic Adiabatic Channels*) [32] consiste à approcher les coordonnées inactives par des oscillateurs harmoniques. Pour chacune de ces coordonnées, le potentiel est approché par le terme du second ordre d'un développement de Taylor le long du chemin de réaction. La fonction d'onde totale  $\Psi$  est décomposée dans une base séparable avec une partie active  $\Phi_k$  et une partie inactive  $\chi_l$  qui dépend des coordonnées inactives mais aussi dépend, de façon paramétrique, des coordonnées actives

$$\Psi(\mathbf{R}^a, \mathbf{R}^i, t) = \sum_{k,l} C_{k,l}(t) \Phi_k(\mathbf{R}^a) \chi_l(\mathbf{R}^i; \mathbf{R}^a) \quad (1.60)$$

où  $\mathbf{R}^a$  est l'ensemble des coordonnées actives,  $\mathbf{R}^i$  l'ensemble des coordonnées inactives. La dépendance paramétrique des fonctions  $\chi_l(\mathbf{R}^i; \mathbf{R}^a)$  par rapport aux coordonnées actives permet de les interpréter comme des voies adiabatiques le long de la coordonnée  $\mathbf{R}^a$ . Etant donné que les modes inactifs sont traités sous l'hypothèse d'une approximation harmonique, les fonctions  $\chi_l(\mathbf{R}^i; \mathbf{R}^a)$  sont les fonctions propres d'une somme de  $N_b$  Hamiltoniens harmoniques 1D. En d'autres termes, les  $\chi_l(\mathbf{R}^i; \mathbf{R}^a)$  sont les fonctions propres du dernier terme de l'équation (1.34)  $\left( \sum_k^{N_b} \left[ \frac{\hat{p}_k^2}{2} + \frac{1}{2} \omega_k^2 \left( Q_k - \frac{c_k \hat{S}(\mathbf{R})}{\omega_k^2} \right)^2 \right] \right)$ , dans lequel  $N_b$  est le nombre de modes inactifs,  $\mathbf{R}^i = \mathbf{Q}$  et  $\mathbf{R}^a = \mathbf{R}$ .

Dans les applications que nous traiterons plus tard, ce ne sera pas exactement les modes inactifs du système qui seront considérés mais plutôt nous choisirons des modes dont les fréquences sont calculées à partir de la fonction ohmique  $J(\omega)$ . L'objectif est d'effectuer des études comparatives entre la dynamique dissipative et la dynamique des voies couplées adiabatiques. Les coefficients  $c_k$  sont calculés à partir de la fonction densité spectrale  $J$  de l'équation (1.53)

$$c_k = \frac{2}{\pi} \omega_k \frac{J(\omega_k)}{d(\omega_k)} \quad (1.61)$$

où la fonction  $d(\omega)$  est estimée par [33]

$$d(\omega) = \frac{N_b}{\omega_c} \frac{e^{-\omega/\omega_c}}{1 - e^{-\omega_m/\omega_c}}, \quad (1.62)$$

$\omega_m$  étant la plus grande fréquence du bain harmonique considéré. Les fréquences des oscillateurs considérés seront choisies par rapport à la fréquence de référence  $\omega_c$ .

Etant donné que les méthodes de contrôle de dynamique quantique sont assez limitées en terme du nombre de degrés de liberté actifs, l'approche ADA permet d'aborder le contrôle de systèmes de taille plus élevée comme la méthode OCT-MCTDH (*Optimal*

---

*Control Theory in Multiconfiguration Time-Dependent Hartree*) [34] qui peut prendre en compte un grand nombre d'oscillateurs [33, 35].

L'idée principale que nous voulons mettre en évidence ici est la suivante : la prise en compte des degrés de liberté inactifs dans l'étude de la dynamique d'un système sera interprétée, dans nos applications, comme l'étude de la dynamique d'un système ouvert dans un environnement constitué par les coordonnées inactives.

## 1.4 Conclusion du chapitre 1

Dans ce chapitre, nous avons essayé de résumer les outils théoriques de la dynamique quantique dont nous aurons besoin dans l'application du contrôle optimal. Nous avons fait un rappel des équations d'évolution qui permettent d'étudier un système quantique. Nous nous sommes polarisés sur le cas où l'Hamiltonien dépend du temps par l'intermédiaire d'un champ électrique traité de façon classique. C'est le cas qui nous préoccupera par la suite. Lorsque le système étudié est supposé fermé, les équations sont données dans le formalisme des paquets d'ondes. Sinon, les équations d'évolution sont formulées dans une approche par matrice densité. L'approche des voies couplées est abordée, dans l'objectif de pouvoir comparer des dynamiques dissipatives avec des dynamiques où l'on tient compte des degrés de liberté inactifs du système.

---

## CHAPITRE 2

# CONTRÔLE DE SYSTÈMES QUANTIQUES

Les recherches sur le contrôle des phénomènes quantiques ont débuté vers les années 80 et sont aujourd'hui d'une importance capitale pour le développement des futures technologies de pointes. De tels problèmes se présentent en effet en nanotechnologie et en informatique quantique. Au vue de l'intérêt grandissant du thème, plusieurs méthodes ont été développées. Et parmi celles-ci, nous pouvons sans être exhaustifs, citer :

- **Le contrôle cohérent** développé par M. Shapiro et son collègue, P. Brumer. Ensemble, ils ont tenté de démontrer leur théorie du contrôle cohérent selon laquelle la phase relative entre deux sources de lumière cohérentes pouvait être ajustée pour contrôler la formation d'une certaine substance au cours d'un processus microscopique [36] .
- **Le contrôle par pompe-sonde** A la même période que M. Shapiro et P. Brumer, Tannor et Rice développent l'idée de briser une liaison chimique bien ciblée à l'aide de deux impulsions laser ultracourtes [37]. En considérant une molécule triatomique ABC, leur principe était basé sur le contrôle du délai qui sépare les deux impulsions (pompe et sonde). Ils ont montré que le contrôle de ce délai permettait de casser la liaison AB pour obtenir un produit A+BC ou la liaison BC pour avoir un produit AB+C.
- **Le contrôle STIRAP** (**ST**Imulated **R**aman-**A**diabatic **P**assage) Cette méthode a été développée par Bergmann et ses collaborateurs [39, 40, 41, 42]. C'est une technique pompe-sonde sur un système à trois niveaux dont le schéma mis en jeu est dit schéma contre-intuitif. Car l'impulsion de sonde doit précéder celle de la pompe. Le lecteur qui voudrait avoir plus de détail sur la méthode STIRAP peut aussi consulter les références [43, 44].
- **Le contrôle optimal** En 1986, Tannor et al. [38] avaient formulé le problème de recherche d'impulsions optimales, sous un certain nombre de contraintes, comme un problème variationnel. Leur formulation était basée sur la théorie des perturbations. C'est en 1988 que Rabitz et al. [45, 46, 47] ont eu l'idée d'utiliser les méthodes du contrôle optimal pour calculer des champs électromagnétiques qui puissent guider la dynamique d'un paquet d'ondes. Des variétés de contributions et d'extensions de

---

cette méthode ont été apportées, par la suite, par d'autres groupes parmi lesquels nous pouvons citer celui de Manz [48, 49]. Dans le domaine du contrôle des processus quantiques, la démarche du contrôle optimal fait partie, aujourd'hui des méthodes les plus utilisées.

- **Le contrôle local** Cette méthode [50] est très proche de celle du contrôle optimal. Même si différentes par la démarche, des études récentes [51] ont montré que ces deux méthodes présentent des caractéristiques communes.

Dans une dynamique contrôlée, le champ laser assiste toute la dynamique. Il est optimisé pour créer des interférences constructives dirigeant le paquet d'ondes vers les seules régions des surfaces d'énergie potentielle correspondant aux produits désirés. Le champ canalise l'énergie du paquet d'ondes pour l'orienter vers un autre paquet d'ondes cible ou vers une vallée de dissociation précise ou, au contraire, pour lui en interdire l'accès. Le champ gère la compétition entre les processus de redistribution d'énergie électronique et vibrationnelle. Dans ce chapitre, nous présenterons en détail les méthodes et les algorithmes de contrôle avec lesquels nous avons travaillé. En fonction des besoins dans nos applications, si nécessaire, nous décrirons ces méthodes dans le formalisme des paquets d'ondes et dans celui des matrices densité. La première section pose le contexte dans lequel se situe le problème. Dans la seconde nous apportons la formulation mathématique sous différents aspects avec, à chaque fois, la solution qui en découle et son algorithme de résolution numérique.

## 2.1 Présentation du problème

Considérons un système quantique décrit par un vecteur d'état  $|\Psi(t)\rangle$  et dont l'évolution est décrite par l'équation (1.10) du chapitre précédent plus une condition initiale

$$\begin{cases} i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle &= [\hat{H}_0 - \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t)] |\Psi(t)\rangle \\ |\Psi(0)\rangle &= |\Phi_0\rangle, \end{cases} \quad (2.1)$$

où  $|\Phi_0\rangle$  est l'état initial, le champ électrique  $\boldsymbol{\epsilon}(t)$  est un paramètre extérieur au système sur lequel il est possible d'agir. Dans le vocabulaire de la théorie du contrôle optimal, on l'appelle une variable de commande ou *contrôle* tout court. Supposons que l'on souhaite que le système soit dans un certain état  $|\Phi_f\rangle$  au temps  $T$ . Pour cela, un expérimentateur peut agir sur la commande  $\boldsymbol{\epsilon}(t)$  à laquelle il soumet le système. Nous nous limiterons aux problèmes de contrôle sur des intervalles de temps bornés  $[0, T]$  car les processus auxquels nous nous intéressons ont une durée de vie limitée voire même très courte. Nos échelles de temps varient de quelques centaines de femtosecondes ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ) à quelques dizaines de picosecondes ( $1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$ ).

## 2.2 Formulation mathématique

Pour simplifier l'écriture de nos équations, nous travaillerons en unité atomique,  $\hbar = 1$  u.a. La table 2.2 donne les équivalences entre l'unité atomique et les unités souvent rencontrées dans la littérature. Les méthodes de contrôle quantique que nous avons utilisées

Grandeurs physiques	unité atomique (u.a)	équivalence unités courantes
Masse	1 m	$9.1096 \cdot 10^{-31}$ kg
Charge	1 e	$1.6022 \cdot 10^{-19}$ C
Moment cinétique	$\hbar$	$1.0646 \cdot 10^{-34}$ J.s
Longueur	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$	$5.2918 \cdot 10^{-11}$ m = $0.529177$ Å
Energie	1	27.21138 eV
Amplitude champ	$\frac{m^2 e^5}{\hbar^4}$	$5.142 \cdot 10^9$ V/cm
Temps	$\frac{\hbar}{H_\infty}$	$2.4189 \cdot 10^{-17}$ s
Moment dipolaire	$ea_0$	$8.4784 \cdot 10^{-30}$ C.m = $2.5418$ debye
Densité de charge	$\frac{e}{a_0^3}$	$1.082 \cdot 10^{12}$ C/m <sup>3</sup>
Température	1	$3.15777 \cdot 10^5$ K
Intensité champ	$E_0$	$3.5095 \cdot 10^{16} E_0^2$ W/cm <sup>2</sup>

TAB. 2.1 – Equivalence unités atomiques unités courantes

sont fondées sur le principe de la théorie du contrôle optimal et du contrôle local. La méthode du contrôle optimal sera présentée dans les deux formalismes, paquet d'ondes et matrice densité, tandis que le contrôle local ne sera présenté que dans le formalisme des paquets d'ondes. Dans la partie matrice densité, nous mettrons en évidence le contrôle des systèmes ouverts.

### 2.2.1 Contrôle optimal dans le formalisme des paquets d'ondes

Dans un problème de contrôle quantique, on s'intéresse en général à maximiser ou à minimiser un critère portant sur une observable ou sur l'écart entre un état initial et un état cible prescrit à l'avance. Ainsi pour transformer ce problème en un problème d'optimisation, il devient naturel d'introduire une fonctionnelle mesurant la qualité du contrôle. Dans ce travail de thèse, nous allons introduire deux types de fonctionnelles [5, 54, 55] à maximiser qui sont les plus fréquemment rencontrées.

$$\begin{aligned}
 J_1(\Psi, \lambda, \epsilon) = & |\langle \Psi(T) | \Phi_f \rangle|^2 - \int_0^T \alpha(t) \epsilon^2(t) dt \\
 & - 2\Re \left[ \langle \Psi(T) | \Phi_f \rangle \int_0^T \langle \lambda(t) | \frac{\partial}{\partial t} + i[\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] | \Psi(t) \rangle dt \right], \quad (2.2)
 \end{aligned}$$

---


$$\begin{aligned}
J_2(\Psi, \lambda, \epsilon) = & \left| \langle \Psi(T) | \hat{O} | \Psi(T) \rangle \right|^2 - \int_0^T \alpha(t) \epsilon^2(t) dt \\
& - 2\Re \left[ \int_0^T \langle \lambda(t) | \frac{\partial}{\partial t} + i[\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] | \Psi(t) \rangle dt \right]
\end{aligned} \tag{2.3}$$

Nous supposons qu'il existe une seule polarisation ( $\epsilon = \epsilon$ ). Dans le cas de plusieurs polarisations, les différentes composantes du vecteur  $\epsilon$  devront être optimisées simultanément par la même technique. L'opérateur  $\hat{O}$  est associé à une observable, il est supposé défini positif. Dans chacune des fonctionnelles ci-dessus, le premier terme que l'on appelle, dans le langage du contrôle optimal, *objectif* ou *index de performance*, sert à mesurer la qualité du contrôle, le second terme est une contrainte imposée par l'expérimentateur sur l'énergie du champ pour qu'elle soit physiquement raisonnable et le dernier terme est la contrainte sur l'équation (2.1) de Schrödinger formulée en terme d'intégrale. La fonction  $\lambda$  étant un multiplicateur de Lagrange. La fonction  $\alpha$  est une fonction positive que nous ne chercherons pas à optimiser. Elle permet de pénaliser l'intensité du champ de contrôle car, dans certaines applications physiques, il est souvent préférable que le champ soit nul au début et à la fin du contrôle. Elle nous permet également de contrôler l'intensité du champ pour ne pas dépasser une certaine limite, appelée intensité de Keldish [52], afin d'éviter l'ionisation du système considéré. Dans nos application, nous avons choisi

$$\begin{cases} \alpha(t) = \frac{\alpha_0}{s(t)} & \text{si } t \in ]0, T[ \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}, \tag{2.4}$$

où  $s(t)$  est la fonction de lissage proposée dans [57]

$$s(t) = \sin^2\left(\frac{\pi t}{T}\right). \tag{2.5}$$

Le contrôle de l'intensité se fera à travers la constante  $\alpha_0$ . L'intensité d'ionisation d'un système donné peut être calculée par la formule [53] :

$$I_{keldh} = \frac{\epsilon_0 c}{2} \left[ \frac{4\pi\epsilon_0 c}{e^3} \right]^2 \frac{E_s^4}{16Z^2} \tag{2.6}$$

$$I_{keldh}/Wcm^{-2} = 4 \cdot 10^9 (E_s/eV)^4 / Z^2, \tag{2.7}$$

où  $E_s$  est l'énergie d'ionisation et  $Z$  la charge du système. Les systèmes avec lesquels nous travaillerons ont une intensité de Keldish qui ne dépasse pas  $10^{14} W/cm^2$ . Cela nous contraint à optimiser des champs dont les intensités sont inférieures à cette valeur.

Le facteur  $\langle \Psi(T) | \Phi_f \rangle$  introduit dans la contrainte de l'équation de Schrödinger ne sert qu'à découpler les conditions aux limites de la solution. Le champ qui maximise  $J_1$  ou  $J_2$  est obtenu par le principe variationnel

$$\delta J = 0.$$

Calculons la variation de  $J_1$  par rapport à  $\lambda$

$$\delta_\lambda J_1 = -2\Re \left[ \langle \Psi(T) | \Phi_f \rangle \int_0^T \langle \delta\lambda(t) | \frac{\partial}{\partial t} + i[\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] | \Psi(t) \rangle dt \right]. \quad (2.8)$$

Comme  $\delta\lambda$  est quelconque, l'équation [(2.8)] est nulle si et seulement si

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} | \Psi(t) \rangle + i[\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] | \Psi(t) \rangle &= 0, \\ i \frac{\partial}{\partial t} | \Psi(t) \rangle &= [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] | \Psi(t) \rangle \end{aligned} \quad (2.9)$$

On reconnait l'équation de Schrödinger satisfaite par  $\Psi$  avec la condition initiale  $|\Psi(0)\rangle = |\Phi_0\rangle$ . Calculons la variation de  $J_1$  par rapport à  $\Psi$

$$\begin{aligned} \delta_\Psi J_1 &= \langle \delta\Psi(T) | \Phi_f \rangle \langle \Phi_f | \Psi(T) \rangle + \langle \Psi(T) | \Phi_f \rangle \langle \Phi_f | \delta\Psi(T) \rangle \\ &\quad - 2\Re \left[ \langle \delta\Psi(T) | \Phi_f \rangle \int_0^T \langle \lambda(t) | \frac{\partial}{\partial t} + i[\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] | \Psi(t) \rangle dt \right] \\ &\quad - 2\Re \left[ \langle \Psi(T) | \Phi_f \rangle \int_0^T \langle \lambda(t) | \frac{\partial}{\partial t} + i[\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] | \delta\Psi(t) \rangle dt \right] \\ \delta_\Psi J_1 &= 2\Re \left[ \langle \Psi(T) | \Phi_f \rangle \langle \Phi_f | \delta\Psi(T) \rangle \right. \\ &\quad \left. - 2\Re \left[ \langle \delta\Psi(T) | \Phi_f \rangle \int_0^T \langle \lambda(t) | \frac{\partial}{\partial t} + i[\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] | \Psi(t) \rangle dt \right] \right. \\ &\quad \left. - 2\Re \left[ \langle \Psi(T) | \Phi_f \rangle \int_0^T \langle \lambda(t) | \frac{\partial}{\partial t} + i[\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] | \delta\Psi(t) \rangle dt \right] \right] \end{aligned} \quad (2.10)$$

Compte tenu de [Eq. (2.9)] le second terme de [Eq. (2.10)] est nul

$$\delta_\Psi J_1 = 2\Re \left[ \langle \Psi(T) | \Phi_f \rangle \left( \langle \Phi_f | \delta\Psi(T) \rangle - \int_0^T \langle \lambda(t) | \frac{\partial}{\partial t} + i[\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] | \delta\Psi(t) \rangle dt \right) \right].$$

Etant donné que  $\delta\Psi$  est quelconque, prenons  $\delta\Psi(T) = \delta\Psi(t) = \delta\Psi$ . Ce qui conduit à

$$\delta_\Psi J_1 = 2\Re \left[ \langle \Psi(T) | \Phi_f \rangle \left( \langle \Phi_f | \delta\Psi \rangle - \int_0^T \left( i \langle \lambda(t) | [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] | \delta\Psi \rangle + \langle \lambda(t) | \frac{\partial}{\partial t} | \delta\Psi \rangle \right) dt \right) \right]. \quad (2.11)$$

Comme  $\delta\Psi$  est une constante, le dernier terme dans l'intégrale est nul. Une condition nécessaire et suffisante pour que  $\delta_\Psi J_1 = 0$  est alors

$$\begin{cases} i \langle \lambda(t) | [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] &= \frac{\partial}{\partial t} \langle \lambda(t) | \\ \langle \lambda(T) | &= \langle \Phi_f |. \end{cases} \quad (2.12)$$

L'équation (2.12) n'est rien d'autre que l'équation de Schrödinger sur  $\lambda$  appelée équation adjointe avec une condition finale. Elle peut aussi s'écrire

$$\begin{cases} i \frac{\partial}{\partial t} | \lambda(t) \rangle &= [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] | \lambda(t) \rangle \\ | \lambda(T) \rangle &= | \Phi_f \rangle. \end{cases} \quad (2.13)$$

---

**Remarque 2.2.1** *Le produit scalaire  $\langle \Psi(t)|\lambda(t) \rangle$  ne dépend pas du temps. En effet à partir de [Eq. (2.9)] et [Eq. (2.13)], on en déduit*

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi(t)|\lambda(t) \rangle = i \langle \Psi(t)|[\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)]|\lambda(t) \rangle - i \langle \Psi(t)|[\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)]|\lambda(t) \rangle = 0.$$

D'où

$$\langle \Psi(t)|\lambda(t) \rangle = \langle \Psi(T)|\lambda(T) \rangle = \langle \Psi(T)|\Phi_f \rangle.$$

Calculons la variation de  $J_1$  par rapport à  $\epsilon$

$$\delta_\epsilon J_1 = -2 \int_0^T \alpha(t) \epsilon(t) \delta \epsilon(t) dt + 2i \Re \left[ \langle \Psi(T)|\Phi_f \rangle \int_0^T \langle \lambda(t)|\hat{\mu}|\Psi(t) \rangle \delta \epsilon(t) dt \right]. \quad (2.14)$$

Pour que  $\delta_\epsilon J_1 = 0 \quad \forall \delta \epsilon$ , il faut et il suffit que

$$-\alpha(t) \epsilon(t) + i \Re [\langle \Psi(T)|\Phi_f \rangle \langle \lambda(t)|\hat{\mu}|\Psi(t) \rangle] = 0.$$

C'est-à-dire

$$\epsilon(t) = -\Im [\langle \Psi(T)|\Phi_f \rangle \langle \lambda(t)|\hat{\mu}|\Psi(t) \rangle] / \alpha(t), \quad (2.15)$$

ou encore

$$\epsilon(t) = -\frac{S(t)}{\alpha_0} \Im [\langle \Psi(t)|\lambda(t) \rangle \langle \lambda(t)|\hat{\mu}|\Psi(t) \rangle]. \quad (2.16)$$

Lorsque le nombre d'états électroniques  $n$  du système considéré est supérieur à un, nous pouvons écrire l'expression du champ de manière plus explicite sous la forme

$$\epsilon(t) = -\frac{S(t)}{\alpha_0} \Im \left[ \sum_k^n \langle \Psi_k(t)|\lambda_k(t) \rangle \sum_l^n \langle \lambda_k(t)|\mu_{kl}|\Psi_l(t) \rangle \right], \quad (2.17)$$

où  $\Psi_k$  et  $\lambda_k$ ,  $k = 1, \dots, n$  sont les composantes respectives les fonctions  $\Psi$  et  $\lambda$  sur les différents états électroniques,  $\mu_{kl}$  étant les composantes de la matrice moment dipolaire.

Par la même démarche, on obtient les solutions qui rendent  $J_2$  maximale. Nous les donnons directement ci-dessous sans chercher à redémontrer les résultats. Ainsi, si l'on résume, trouver  $\max_\epsilon J_1$  revient à résoudre ces trois équations couplées :

$$\begin{cases} i \frac{\partial}{\partial t} |\lambda(t) \rangle &= [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] |\lambda(t) \rangle, & |\lambda(T) \rangle = |\Phi_f \rangle \\ i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t) \rangle &= [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] |\Psi(t) \rangle, & |\Psi(0) \rangle = |\Phi_0 \rangle \\ \epsilon(t) &= -\frac{S(t)}{\alpha_0} \Im [\langle \Psi(t)|\lambda(t) \rangle \langle \lambda(t)|\hat{\mu}|\Psi(t) \rangle]. \end{cases} \quad (2.18)$$

Trouver  $\max_\epsilon J_2$  revient à résoudre ces trois équations couplées :

$$\begin{cases} i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t) \rangle &= [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] |\Psi(t) \rangle, & |\Psi(0) \rangle = |\Phi_0 \rangle \\ i \frac{\partial}{\partial t} |\lambda(t) \rangle &= [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] |\lambda(t) \rangle, & |\lambda(T) \rangle = \hat{O} |\Psi(T) \rangle \\ \epsilon(t) &= -\frac{S(t)}{\alpha_0} \Im [\langle \lambda(t)|\hat{\mu}|\Psi(t) \rangle]. \end{cases} \quad (2.19)$$

En pratique pour résoudre les équations [(2.18)] et [(2.19)], nous devons faire des propagations simultanées des fonctions  $\Psi$  et  $\lambda$  et puis en déduire à chaque étape le calcul du champ. La méthode de propagation que nous utiliserons est celle du *split operator* présentée au chapitre précédent. Le maximum de chaque fonctionnelle est calculé à travers un algorithme itératif.

### Méthodes de résolution numérique : schémas monotones

Historiquement, les premiers algorithmes avec lesquels on a tenté de résoudre l'équation [(2.18)] ou [(2.19)] sont des méthodes de type gradient. Ces méthodes se sont avérées peu efficaces dans certaines applications physiques. Plus tard, Tannor et al [58], en s'appuyant sur les travaux de Krotov, et Rabitz et al [5, 54] introduisent une nouvelle famille d'algorithmes dits *schémas monotones* ou *algorithmes monotones*. Cette appellation est due au fait qu'à chaque itération, le champ calculé avec l'algorithme augmente la valeur de la fonctionnelle. Les applications traitées dans cette thèse sont basées sur le principe des algorithmes monotones que nous présentons ici en détail. Le lecteur intéressé par la preuve de la monotonie de tels schémas, peut consulter les références [54, 59, 55]. L'algorithme numérique que nous suivrons est celui proposé dans [5, 54] avec l'amélioration apportée par Kosloff et al [56].

#### Algorithme de $J_1$

Si l'intervalle de temps  $[0, T]$  est discrétisé en  $n + 1$  points distants de longueur  $\Delta t$ , l'équation [(2.18)] sera résolue par le principe itératif suivant :

- **Étape 1** : On commence par propager  $|\lambda(t)\rangle$  de  $T$  à  $0$  avec un champ initial  $\overleftarrow{\epsilon}^{(0)}$  que nous désignerons par champ d'essai dans la suite,

$$|\lambda^{(1)}(T)\rangle = |\Phi_f\rangle, \quad |\lambda^{(1)}(t_{j-1})\rangle = \hat{U}(-\Delta t, \{\overleftarrow{\epsilon}^{(0)}(t_j)\})|\lambda^{(1)}(t_j)\rangle, \quad j = n \dots 1.$$

La flèche dirigée vers la gauche indique un champ qui sert pour une propagation arrière (de  $T$  à  $0$ ) ; quand elle sera dirigée vers la droite, ce sera un champ servant pour une propagation avant (de  $0$  à  $T$ ). Après avoir propagé  $|\lambda(t)\rangle$  de  $T$  à  $0$  avec  $\overleftarrow{\epsilon}^{(0)}$ , tous les  $|\lambda^{(1)}(t_j)\rangle \quad j = n, 0$  sont connus et  $|\Psi(0)\rangle = |\Phi_0\rangle$  donc on calcule  $\overrightarrow{\epsilon}^{(1)}$

$$\overrightarrow{\epsilon}^{(1)}(t_j) = \overleftarrow{\epsilon}^{(0)}(t_j) - \frac{S(t_j)}{\alpha_0} \Im [\langle \Psi^{(1)}(t_j) | \lambda^{(1)}(t_j) \rangle \langle \lambda^{(1)}(t_j) | \hat{\mu} | \Psi^{(1)}(t_j) \rangle],$$

avec

$$|\Psi^{(1)}(t_{j+1})\rangle = \hat{U}(\Delta t, \{\overrightarrow{\epsilon}^{(1)}(t_j)\})|\Psi^{(1)}(t_j)\rangle, \quad j = 0, n - 1.$$

- **Étape 2** : Après l'étape 1, nous sommes au temps  $T$  ; tous les  $|\Psi^{(1)}(t_j)\rangle \quad j = 0, n$ , sont connus et  $|\lambda^{(2)}(T)\rangle = |\Phi_f\rangle$  donc on calcule  $\overleftarrow{\epsilon}^{(2)}$

$$\overleftarrow{\epsilon}^{(2)}(t_j) = \overrightarrow{\epsilon}^{(1)}(t_j) - \frac{S(t_j)}{\alpha_0} \Im [\langle \Psi^{(1)}(t_j) | \lambda^{(2)}(t_j) \rangle \langle \lambda^{(2)}(t_j) | \hat{\mu} | \Psi^{(1)}(t_j) \rangle]$$

avec

$$|\lambda^{(2)}(t_{j-1})\rangle = \hat{U}(-\Delta t, \{\overleftarrow{\epsilon}^{(2)}(t_j)\})|\lambda^{(2)}(t_j)\rangle, \quad j = n, 1.$$

Après avoir propagé  $|\lambda^{(2)}(t)\rangle$  de  $T$  à 0 avec  $\overleftarrow{\epsilon}^{(2)}$ , tous les  $|\lambda^{(2)}(t_j)\rangle$   $j = n, 0$  sont connus et  $|\Psi(0)\rangle = |\Phi_0\rangle$  donc on calcule  $\overrightarrow{\epsilon}^{(2)}$

$$\overrightarrow{\epsilon}^{(2)}(t_j) = \overleftarrow{\epsilon}^{(2)}(t_j) - \frac{S(t_j)}{\alpha_0} \mathfrak{Im} [\langle \Psi^{(2)}(t_j) | \lambda^{(2)}(t_j) \rangle \langle \lambda^{(2)}(t_j) | \hat{\mu} | \Psi^{(2)}(t_j) \rangle],$$

avec une propagation avant de  $|\Psi^{(2)}(t)\rangle$

$$|\Psi^{(2)}(t_{j+1})\rangle = \hat{U}(\Delta t, \{\overrightarrow{\epsilon}^{(2)}(t_j)\})|\Psi^{(2)}(t_j)\rangle, \quad j = 0, n-1.$$

- **Etape 3** : On mesure la qualité du contrôle en calculant l'*index de performance*  $|\langle \Psi^{(2)}(T) | \Phi_f \rangle|^2$ . Si l'on est satisfait, on arrête ; le champ optimal est  $\overrightarrow{\epsilon}^{(2)}$ , sinon on recommence l'étape 1 avec un champ  $\overleftarrow{\epsilon}^{(0)} = \overleftarrow{\epsilon}^{(2)}$ .

### Algorithme de $J_2$

Le principe de résolution de l'équation [(2.19)] diffère un peu de celui de l'équation [(2.18)] et se fait selon le schéma suivant :

- **Etape 1** : On se fixe un champ d'essai  $\overrightarrow{\epsilon}^{(0)}$ , on propage  $|\Psi(t)\rangle$  vers l'avant (de 0 à  $T$ )

$$|\Psi^{(0)}(0)\rangle = |\Phi_0\rangle, \quad |\Psi^{(0)}(t_{j+1})\rangle = \hat{U}(\Delta t, \{\overrightarrow{\epsilon}^{(0)}(t_j)\})|\Psi^{(0)}(t_j)\rangle, \quad j = 0, n-1.$$

- **Etape 2** : Calculer  $|\lambda^{(1)}(T)\rangle = \hat{O}|\Psi^{(0)}(T)\rangle$  puis

$$\overleftarrow{\epsilon}^{(1)}(t_j) = \overrightarrow{\epsilon}^{(0)}(t_j) - \frac{S(t_j)}{\alpha_0} \mathfrak{Im} [\langle \lambda^{(1)}(t_j) | \hat{\mu} | \Psi^{(0)}(t_j) \rangle]$$

avec une propagation arrière de  $|\lambda^{(1)}(t)\rangle$

$$|\lambda^{(1)}(t_{j-1})\rangle = \hat{U}(-\Delta t, \{\overleftarrow{\epsilon}^{(1)}(t_j)\})|\lambda^{(1)}(t_j)\rangle, \quad j = n, 1,$$

enfin calculer  $\overrightarrow{\epsilon}^{(1)}$  par une propagation avant de  $|\Psi(t)\rangle$

$$\overrightarrow{\epsilon}^{(1)}(t_j) = \overleftarrow{\epsilon}^{(1)}(t_j) - \frac{S(t_j)}{\alpha_0} \mathfrak{Im} [\langle \lambda^{(1)}(t_j) | \hat{\mu} | \Psi^{(1)}(t_j) \rangle]$$

avec

$$|\Psi^{(1)}(t_{j+1})\rangle = \hat{U}(\Delta t, \{\overrightarrow{\epsilon}^{(1)}(t_j)\})|\Psi^{(1)}(t_j)\rangle, \quad j = 0, n-1.$$

- **Etape 3** : Mesurer la qualité du contrôle en calculant l'*index de performance*  $|\langle \Psi^{(1)}(T) | \hat{O} | \Psi^{(1)}(T) \rangle|^2$ . Si elle est satisfaisante, arrêter sinon recommencer l'étape 0 avec  $\overrightarrow{\epsilon}^{(0)} = \overrightarrow{\epsilon}^{(1)}$ .

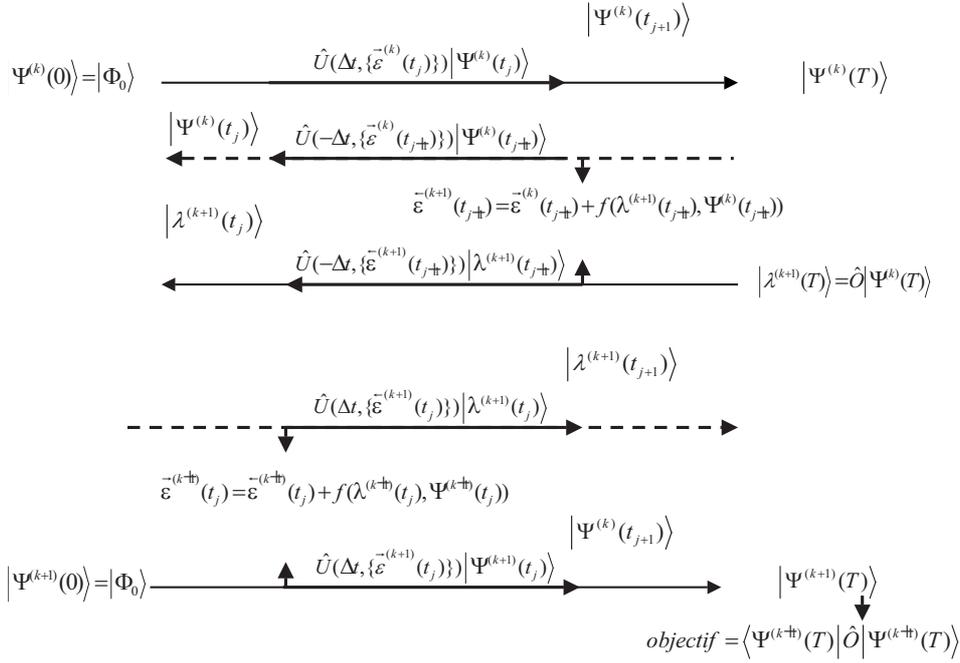


FIG. 2.1 – schéma descriptif de l’algorithme de résolution du problème  $J_2$ .

**Remarque 2.2.2** *Pour éviter les problèmes d’espace disque qui sont fréquents si le nombre de points de grille et le temps  $T$  sont élevés, il est plus commode de ne pas stocker le paquet d’ondes à propager mais de le recalculer par une propagation inverse.*

La figure fig. 2.1 est un schéma descriptif de l’algorithme d’optimisation de  $J_2$  dans le cas où l’on ne stocke pas les paquets d’ondes lors de la propagation. Un schéma équivalent peut être réalisé pour l’algorithme d’optimisation de  $J_1$ .

## 2.2.2 Contrôle optimal dans le formalisme de la matrice densité

Dans la partie précédente, nous venons d’examiner le contrôle optimal sur des systèmes isolés. Nous pensons donc qu’étendre cette étude sur des systèmes ouverts peut être très intéressant, car ces systèmes, du point de vue physique, représentent des situations plus réalistes. Comme nous l’avons déjà annoncé au chapitre 1, c’est le formalisme de la matrice densité que nous emploierons dans toutes les dynamiques dissipatives. Mais avant d’aborder le contrôle proprement dit, dans le but de simplifier l’écriture de nos équations, nous introduirons une nouvelle notation proposée par Ohtsuki et al [60]. D’abord revenons sur la définition de l’opérateur densité en nous limitant au cas pur

$$\hat{\rho}(t) = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|$$

où  $|\Psi(t)\rangle$  appartient à  $\mathcal{E}$  l'espace des états. Nous pouvons ainsi définir un nouvel espace, l'espace de Liouville, noté  $\mathcal{L}$  dans lequel  $\hat{\rho}$  devient un vecteur noté  $|\hat{\rho}\rangle\rangle$ . Dans  $\mathcal{E}$ ,  $\hat{\rho}$  est un opérateur c'est-à-dire qu'il appartient à  $\mathcal{E} \otimes \mathcal{E}^*$  où  $\mathcal{E}^*$  est le dual de  $\mathcal{E}$ . On en déduit ainsi la structure de  $\mathcal{L}$

$$\mathcal{L} = \mathcal{E} \otimes \mathcal{E}^* \quad (2.20)$$

Soit  $\hat{L}$  un super opérateur défini sur  $\mathcal{L}$  par

$$\hat{L}\hat{\rho}(t) = [H(t), \hat{\rho}(t)],$$

alors  $\hat{L}$  apparaît comme un opérateur dans l'espace  $\mathcal{L}$ . Avec cette nouvelle notation, l'équation d'évolution du système peut se mettre sous la forme :

$$i \frac{d}{dt} |\hat{\rho}_S(t)\rangle\rangle = \hat{L}_S |\hat{\rho}_S(t)\rangle\rangle. \quad (2.21)$$

**Definition 2.2.3** *L'ensemble des opérateurs de  $\mathcal{E}$  formé par le produit  $|\varphi_a\rangle\langle\varphi_b|$ , les fonctions  $|\varphi\rangle$  étant des fonctions propres de  $\mathcal{E}$ , définit une base pour  $\mathcal{L}$  notée  $|\varphi_a\varphi_b^\dagger\rangle\rangle$ . L'espace dual de  $\mathcal{L}$  a pour base  $\langle\langle\varphi_a^\dagger\varphi_b|$  qui est définie par  $|\varphi_b\rangle\langle\varphi_a|$*

Dès lors tout opérateur  $\hat{A}$  de  $\mathcal{E}$  est un vecteur de  $\mathcal{L}$  et peut être développé sur cette base

$$|\hat{A}\rangle\rangle = \sum_{a,b} A_{ab} |\varphi_a\varphi_b^\dagger\rangle\rangle, \quad (2.22)$$

où  $A_{ab} = \langle\varphi_a|\hat{A}|\varphi_b\rangle$ . On définit le produit scalaire entre deux vecteurs  $|\hat{A}\rangle\rangle$  et  $|\hat{B}\rangle\rangle$  par

$$\langle\langle\hat{A}|\hat{B}\rangle\rangle = Tr(\hat{A}^\dagger\hat{B}); \quad (2.23)$$

en effet on a

$$\begin{aligned} \langle\langle\varphi_a^\dagger\varphi_b|\varphi_c\varphi_d^\dagger\rangle\rangle &= \langle\varphi_a|\varphi_c\rangle\langle\varphi_d|\varphi_b\rangle \\ &= \delta_{ac}\delta_{db}, \end{aligned}$$

en développant  $|\hat{A}\rangle\rangle$  et  $|\hat{B}\rangle\rangle$  dans la base  $|\varphi_a\varphi_b^\dagger\rangle\rangle$ ,

$$\langle\langle\hat{A}| = \sum_{a,b} \langle\langle\varphi_a^\dagger\varphi_b| A_{ba}^*, \quad (2.24)$$

$$|\hat{B}\rangle\rangle = \sum_{c,d} B_{cd} |\varphi_c\varphi_d^\dagger\rangle\rangle, \quad (2.25)$$

nous obtenons donc

$$\begin{aligned} \langle\langle\hat{A}|\hat{B}\rangle\rangle &= \sum_{a,b,c,d} \langle\langle\varphi_a^\dagger\varphi_b|\varphi_c\varphi_d^\dagger\rangle\rangle A_{ba}^* B_{cd} \\ &= \sum_{a,b,c,d} \delta_{ac}\delta_{db} A_{ba}^* B_{cd} \\ &= \sum_{b,a} A_{ba}^* B_{ab} = Tr(\hat{A}^\dagger\hat{B}) \end{aligned}$$

Dans cette nouvelle notation, l'équation d'évolution s'écrit :

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\hat{\rho}_S(t)\rangle\rangle = \hat{L}_S |\hat{\rho}_S(t)\rangle\rangle + |F(\hat{\rho}_S(t))\rangle\rangle, \quad (2.26)$$

où  $\hat{L}_S = \hat{L}_0 - \epsilon \hat{M}$  ; avec  $\hat{M}$  un super opérateur défini par  $\hat{M} |\hat{\rho}_S\rangle\rangle = [\hat{\mu}, \hat{\rho}_S]$ . la valeur moyenne d'un opérateur  $\hat{A}$  sera définie par

$$\langle\langle \hat{A} \rangle\rangle = \langle\langle \hat{\rho}_S | \hat{A} \rangle\rangle = Tr(\hat{\rho}_S^\dagger \hat{A}) = Tr(\hat{\rho}_S \hat{A}). \quad (2.27)$$

Pour définir le contrôle optimal en terme de matrice densité, considérons un opérateur cible  $\hat{W}$  dont on souhaite que la valeur moyenne soit maximale au temps  $T$ . Nous pouvons alors définir, dans le formalisme de la matrice densité, une fonctionnelle équivalente à la fonctionnelle  $J_1$  [Eq. (2.2)] [27]

$$J = |\langle\langle \hat{W}^\dagger | \hat{\rho}_S(T) \rangle\rangle|^2 - \int_0^T \alpha(t) \epsilon^2(t) dt - 2\Re \left[ \langle\langle \hat{\rho}_S(T) | \hat{W}^\dagger \rangle\rangle \int_0^T dt \left( \langle\langle \hat{\xi}(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{L}_S | \hat{\rho}_S(t) \rangle\rangle - \langle\langle \hat{\xi}(t) | F(\hat{\rho}_S, t) \rangle\rangle \right) \right], \quad (2.28)$$

où  $|\hat{\xi}\rangle\rangle$  est un multiplicateur de Lagrange et  $|\hat{W}\rangle\rangle$  l'opérateur cible. Le premier terme représente l'*objectif* appelé encore *fidélité* que l'on doit maximiser. Plus récemment, il a été proposé une nouvelle démarche [61] qui consiste à minimiser  $Tr(D^2)$  où  $D = \rho_S(T) - W$ . En application du principe variationnel à la fonctionnelle  $J$  de l'équation (2.28) ( $\delta_\epsilon J = 0$ ), nous obtenons une expression du champ analogue à celle explicitée dans l'équation (2.18)

$$\epsilon(t) = -\Im \left[ \langle\langle \hat{\rho}_S(t) | \hat{\xi}(t) \rangle\rangle \langle\langle \hat{\xi}(t) | \hat{M} | \hat{\rho}_S(t) \rangle\rangle \right] / \alpha(t). \quad (2.29)$$

Numériquement, le champ optimal est calculé à l'aide de l'algorithme monotone [5] présenté dans la partie précédente qui sera adapté pour prendre en compte les effets dissipatifs [27, 62]. Dans nos applications, la propagation est faite avec la méthode de Runge-Kutta.

Dans une approximation markovienne,  $|\hat{\rho}_S\rangle\rangle$  et  $|\hat{\xi}\rangle\rangle$  satisfont l'équation (1.54) avec, respectivement, une condition initiale ( $|\hat{\rho}_S(0)\rangle\rangle = |\hat{\rho}_0\rangle\rangle$ ) et une condition finale ( $|\hat{\xi}(T)\rangle\rangle = |\hat{W}^\dagger\rangle\rangle$ ).

En régime non markovien,  $|\hat{\rho}_S\rangle\rangle$  et  $|\hat{\xi}\rangle\rangle$  satisfont les équations suivantes [62] :

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\hat{\rho}_S(t)\rangle\rangle = \hat{L}_S |\hat{\rho}_S(t)\rangle\rangle - \int_0^t d\tau \Gamma(t - \tau) |\hat{\rho}_S(\tau)\rangle\rangle, \quad (2.30)$$

avec la condition initiale  $|\hat{\rho}_S(0)\rangle\rangle = |\hat{\rho}_0\rangle\rangle$ ,

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\hat{\xi}(t)\rangle\rangle = \hat{L}_S |\hat{\xi}(t)\rangle\rangle + \int_t^T d\tau \Gamma^\dagger(t - \tau) |\hat{\xi}(\tau)\rangle\rangle, \quad (2.31)$$

avec la condition finale  $|\hat{\xi}(T)\rangle\rangle = |\hat{W}^\dagger\rangle\rangle$ , où  $\Gamma$  est le coeur de convolution défini dans l'équation (1.50).

### 2.2.3 Contrôle local

Les équations du contrôle local, comme nous les verrons, sont très proches de celles du contrôle optimal de la section précédente. Cependant le principe d'optimisation n'est pas le même. Avec la méthode du contrôle optimal, on ne mesure la qualité du contrôle qu'au temps final  $T$ . Le principe du contrôle local peut être formulé de la manière suivante [63, 64] : étant donnée une observable ou un ensemble d'observables, quel champ laser permet d'assurer la monotonie de leur valeur moyenne au cours du temps ? Pour répondre à cette question, considérons une observable  $\hat{O}(t)$  et supposons par exemple que l'on désire augmenter la valeur moyenne de  $\hat{O}$  au cours du temps. Soit  $y(t)$  le critère de contrôle défini par :

$$y(t) = \langle \Psi(t) | \hat{O}(t) | \Psi(t) \rangle. \quad (2.32)$$

Contraindre la valeur moyenne de  $\hat{O}(t)$  à augmenter au cours du temps revient à imposer que la fonction  $y(t)$  reste croissante  $\forall t$ . Une condition nécessaire et suffisante pour satisfaire cela est que

$$\frac{dy(t)}{dt} \geq 0. \quad (2.33)$$

D'après le théorème d'Ehrenfest

$$\frac{dy(t)}{dt} = i \langle \Psi(t) | [\hat{H}_0, \hat{O}(t)] | \Psi(t) \rangle - i\epsilon(t) \langle \Psi(t) | [\hat{\mu}, \hat{O}(t)] | \Psi(t) \rangle + \langle \Psi(t) | \frac{d\hat{O}(t)}{dt} | \Psi(t) \rangle. \quad (2.34)$$

Il est clair que le choix du champ pour que la condition [Eq. (2.33)] soit vérifiée dépend fortement de la nature de l'observable  $\hat{O}$ . Nous proposons d'étudier ici deux cas.

#### A. Contrôle de l'énergie moyenne du système : $\hat{O}(t) = \hat{H}_0$

Dans ce cas de figure, on s'intéresse à augmenter l'énergie moyenne du système non perturbé (chauffer le système) jusqu'à ce qu'elle atteigne une certaine valeur [64]. Si  $\hat{O}(t) = \hat{H}_0$ , les premier et dernier termes de l'équation (2.34) deviennent nuls et on a

$$\begin{aligned} \frac{dy(t)}{dt} &= -i\epsilon(t) \langle \Psi(t) | [\hat{\mu}, \hat{H}_0] | \Psi(t) \rangle \\ &= -i\epsilon(t) (\langle \Psi(t) | \hat{\mu} \hat{H}_0 | \Psi(t) \rangle - \langle \Psi(t) | \hat{H}_0 \hat{\mu} | \Psi(t) \rangle) \\ &= i\epsilon(t) (\langle \Psi(t) | \hat{H}_0 \hat{\mu} | \Psi(t) \rangle - \langle \Psi(t) | \hat{\mu} \hat{H}_0 | \Psi(t) \rangle)^* \\ &= -2\epsilon(t) \Im \left[ \langle \Psi(t) | \hat{H}_0 \hat{\mu} | \Psi(t) \rangle \right]. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Donc, pour que la condition [Eq. (2.33)] soit vraie, il suffit de prendre

$$\epsilon(t) = -\alpha_0 \Im \left[ \langle \Psi(t) | \hat{H}_0 \hat{\mu} | \Psi(t) \rangle \right], \quad (2.36)$$

avec  $\alpha_0 > 0$ . Dans le cas où l'on souhaite diminuer l'énergie moyenne (refroidir le système), il suffira de choisir  $\epsilon(t)$  de sorte que  $dy(t)/dt \leq 0$ , c'est-à-dire

$$\epsilon(t) = \alpha_0 \Im \left[ \langle \Psi(t) | \hat{H}_0 \hat{\mu} | \Psi(t) \rangle \right]. \quad (2.37)$$

---

**B. Contrôle de population sur un état cible  $|\Psi_f\rangle$  :  $\hat{O}(t) = |\Psi_f(t)\rangle\langle\Psi_f(t)|$  [63]**

Plaçons nous dans la situation où l'on désire augmenter la population sur un état cible  $|\Psi_f(T)\rangle$  que l'on connaît au temps  $T$ . Cette situation est identique à celle qui a conduit à la définition de la fonctionnelle  $J_1$ . Par définition,  $\hat{O}$  est un projecteur et par conséquent le premier terme de l'équation (2.34) est nul car  $H_0$  commute avec les opérateurs de projection,

$$\frac{dy(t)}{dt} = -i\epsilon(t)\langle\Psi(t)|[\hat{\mu}, \hat{O}]\Psi(t)\rangle + \langle\Psi(t)|\frac{d\hat{O}(t)}{dt}|\Psi(t)\rangle. \quad (2.38)$$

Etant donné que la cible n'est soumise à aucune interaction extérieure, sa dynamique est déterminée à travers l'Hamiltonien libre  $\hat{H}_0$  ;

$$|\Psi_f(t)\rangle = e^{-iH_0(t-T)}|\Psi_f(T)\rangle. \quad (2.39)$$

Ce qui permet d'écrire  $\hat{O}(t)$  sous la forme

$$\hat{O}(t) = |\Psi_f(t)\rangle\langle\Psi_f(t)| = e^{-iH_0(t-T)}|\Psi_f(T)\rangle\langle\Psi_f(T)|e^{iH_0(t-T)},$$

et

$$\langle\Psi(t)|\frac{d\hat{O}(t)}{dt}|\Psi(t)\rangle = 0.$$

Nous obtenons alors

$$\begin{aligned} \frac{dy(t)}{dt} &= -i\epsilon(t)\langle\Psi(t)|[\hat{\mu}, \hat{O}(t)]|\Psi(t)\rangle \\ &= -2\epsilon(t)\mathfrak{Im} [\langle\Psi(t)|\Psi_f(t)\rangle\langle\Psi_f(t)|\hat{\mu}|\Psi(t)\rangle]. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Pour que  $dy(t)/dt \geq 0$ , il suffit de prendre

$$\epsilon(t) = -\alpha_0\mathfrak{Im} [\langle\Psi(t)|\Psi_f(t)\rangle\langle\Psi_f(t)|\hat{\mu}|\Psi(t)\rangle] \quad (2.41)$$

avec  $\alpha_0 > 0$ .

**Remarque 2.2.4** *En identifiant  $|\Psi_f(t)\rangle$  de [Eq. (2.41)] du contrôle local à  $|\lambda(t)\rangle$  de [Eq. (2.16)] du contrôle optimal, nous obtenons, à un facteur près, des résultats identiques.*

La conséquence que nous en tirons est que si la cible est décrite par une fonction d'état connue à l'avance, la méthode du contrôle local se résume à l'**Étape 1** de la méthode du contrôle optimal avec un champ initial  $\overleftarrow{\epsilon}^{(0)} = 0$

## 2.2.4 Contrôle optimal et portes logiques quantiques

Les champs optimaux des équations (2.18) et (2.19) peuvent être généralisés pour pouvoir guider un ensemble de  $N$  états initiaux vers un ensemble de  $N$  états cibles ou bien vers un ensemble de  $N$  opérateurs cibles [66, 67, 68, 69]. La méthode qui permet de réaliser cela passe par une redéfinition de la fonctionnelle  $J_1$  de [Eq. (2.2)] ou  $J_2$  de [Eq. (2.3)] afin de prendre en compte tous les états que l'on doit contrôler. Considérons par exemple la fonctionnelle  $J_1$ , pour déterminer un champ capable de guider un ensemble de  $N$  états initiaux vers un ensemble de  $N$  états cibles, la nouvelle fonctionnelle à considérer est de la forme :

$$J_1^N(\Psi, \lambda, \epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N |\langle \Psi^k(T) | \Phi_f^k \rangle|^2 - \int_0^T \alpha(t) \epsilon^2(t) dt - 2\Re \sum_{k=1}^N \left[ \langle \Psi^k(T) | \Phi_f^k \rangle \int_0^T \langle \lambda^k(t) | \frac{\partial}{\partial t} + i[\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] | \Psi^k(t) \rangle dt \right] \quad (2.42)$$

où  $\Psi = (\Psi^1, \dots, \Psi^N)^t$  et  $\lambda = (\lambda^1, \dots, \lambda^N)^t$ . La fonctionnelle  $J_1^N$  se présente comme une moyenne de  $N$  *objectifs* (premier terme) et de contraintes (troisième terme) que doit satisfaire chacun des  $N$  états au cours du temps mais avec un seul champ laser dont l'optimum permet de transférer chaque élément de l'ensemble de départ, représenté par les états initiaux, vers un élément de l'ensemble d'arrivée qui est l'ensemble des états cibles. En calculant la différentielle  $\delta J_1^N$  de  $J_1^N$  par rapport à chacune de ses variables et en posant  $\delta J_1^N = 0$ , on obtient  $2N + 1$  équations couplées. Les  $\Psi^k$   $k = 1, N$  vérifient l'équation de Schrödinger avec une condition initiale

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi^k(t)\rangle = [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] |\Psi^k(t)\rangle, \quad |\Psi^k(0)\rangle = |\Phi_0^k\rangle, \quad k = 1, N \quad (2.43)$$

et les  $\lambda^k$   $k = 1, N$  vérifient l'équation de Schrödinger avec une condition finale

$$\frac{\partial}{\partial t} |\lambda^k(t)\rangle = [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] |\lambda^k(t)\rangle, \quad |\lambda^k(T)\rangle = |\Phi_f^k\rangle, \quad k = 1, N \quad (2.44)$$

$\delta_\epsilon J_1^N = 0$  entraîne

$$\epsilon(t) = -\frac{s(t)}{\alpha_0} \Im \sum_{k=1}^N [\langle \Psi^k(t) | \lambda^k(t) \rangle \langle \lambda^k(t) | \hat{\mu} | \Psi^k(t) \rangle]. \quad (2.45)$$

Cette généralisation est appelée *Multitarget Optimal Control Theory (MTOCT)* ou contrôle optimal à plusieurs cibles. Ce qui est remarquable dans cette généralisation, c'est le fait de pouvoir construire une seule impulsion capable de réaliser simultanément  $N$  transformations.

Le système d'équations couplées [Eq. (2.43)]-[Eq. (2.45)] est résolu numériquement par l'algorithme itératif de  $J_1$  que nous avons présenté à la section **3.2.1**. Le champ optimal

que l'on obtient permet ainsi de construire un opérateur unitaire noté  $\hat{U}_{gate}$  plus connu sous le nom de porte quantique ("quantum gate") qui prend en entrée  $N$  états pour les transformer en  $N$  autres états. Nous donnons ci-dessous trois représentations descriptives de l'opérateur  $\hat{U}_{gate}$ . En utilisant les notations de Dirac, nous pouvons écrire de manière formelle

$$\underbrace{|\Phi_f\rangle}_{\text{sortie}} = \underbrace{\hat{U}_{gate}}_{\text{opérateur unitaire}} \underbrace{|\Phi_0\rangle}_{\text{entrée}}, \quad (2.46)$$

sous forme matricielle

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \Phi_f^1 \\ \vdots \\ \Phi_f^N \end{pmatrix}}_{\text{vecteur de sortie}} = \underbrace{\begin{pmatrix} \hat{U}_{gate}^{11} & \dots & \hat{U}_{gate}^{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{U}_{gate}^{N1} & \dots & \hat{U}_{gate}^{NN} \end{pmatrix}}_{\text{matrice unitaire}} \underbrace{\begin{pmatrix} \Phi_0^1 \\ \vdots \\ \Phi_0^N \end{pmatrix}}_{\text{vecteur d'entrée}} \quad (2.47)$$

L'opérateur  $\hat{U}_{gate}$  peut être également interprété comme une boîte qui effectue un traitement sur une entrée  $|\Phi_0\rangle$  pour en sortir un résultat  $|\Phi_f\rangle$ . De ce point de vue, nous pouvons la schématiser de la façon suivante :

$$\underbrace{|\Phi_0\rangle}_{\text{entrée}} \rightarrow \boxed{\hat{U}_{gate}} \rightarrow \underbrace{|\Phi_f\rangle}_{\text{sortie}}. \quad (2.48)$$

Dans nos applications, pour mesurer la qualité de la porte implémentée, nous calculerons les *objectifs* individuels  $|\langle \Psi^k(T) | \Phi_f^k \rangle|^2$ ,  $k = 1, \dots, N$  que l'on appelle encore fidélité ou index de performance. Leur moyenne nous servira d'indicateur global.

Il est aussi possible de définir une fonctionnelle équivalente à celle de l'équation (2.42) dans le formalisme des matrices densité par :

$$J^N(\hat{\rho}_S, \hat{\xi}, \epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N |\langle \langle \hat{W}^\dagger \rangle^k | \hat{\rho}_S^k(T) \rangle \rangle|^2 - \int_0^T \alpha(t) \epsilon^2(t) dt - 2\Re \sum_{k=1}^N \left[ \langle \langle \hat{\rho}^k(T) | \hat{W}^\dagger \rangle^k \rangle \int_0^T dt \langle \langle \hat{\xi}^k(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{L}_S | \hat{\rho}_S^k(t) \rangle \rangle - \langle \langle \hat{\xi}^k(t) | F(\hat{\rho}_S^k, t) \rangle \rangle \right], \quad (2.49)$$

avec  $\hat{\rho}_S = (\hat{\rho}_S^1, \dots, \hat{\rho}_S^N)^t$  et  $\hat{\xi} = (\hat{\xi}^1, \dots, \hat{\xi}^N)^t$ . Le champ optimal dans ce formalisme est donné par :

$$\epsilon(t) = -\frac{s(t)}{\alpha_0} \Im \sum_{k=1}^N \left[ \langle \langle \hat{\rho}_S^k(t) | \hat{\xi}^k(t) \rangle \rangle \langle \langle \hat{\xi}^k(t) | \hat{M} | \hat{\rho}_S^k(t) \rangle \rangle \right], \quad (2.50)$$

chacun des opérateurs  $|\hat{\rho}_S^k\rangle\rangle$   $k = 1, N$  et  $|\hat{\xi}^k(t)\rangle\rangle$   $k = 1, N$  vérifiant l'équation d'évolution (1.54) lorsqu'on travaille dans une approximation markovienne ou respectivement les équations (2.30) et (2.31) quand on travaille en dynamique dissipative non markovienne. Nous verrons au chapitre 4 qu'il est possible d'utiliser l'algorithme du contrôle optimal,

---

pour construire des portes logiques quantiques permettant de coder de l'information en utilisant des bits quantiques. A chaque itération, le champ sera calculé à l'aide de l'équation (2.45). Nous donnerons des exemples de portes et nous montrerons, à travers quelques simulations, comment les construire. L'ordinateur quantique tel imaginé par les scientifiques ne serait qu'une combinaison de portes logiques élémentaires construites à travers des transformations unitaires  $U_{gate}$  [65].

**Remarque 2.2.5** *Le champ optimal du MTOCT permet aussi de faire la transformation inverse, c'est-à-dire, si l'on applique à un des états cible, on obtient l'état initial qui lui correspond. C'est une transformation réversible.*

---

## CHAPITRE 3

# APPLICATION À LA RÉACTIVITÉ DES SYSTÈMES FERMÉS

Le contrôle de la dynamique des molécules et les conséquences qui en découlent sur la réactivité continuent d'attirer l'attention de beaucoup de chercheurs. Dans ce chapitre, nous ne considérons que des systèmes fermés. En appliquant les méthodes de contrôle présentées au chapitre précédent, nous effectuons des simulations sur des systèmes modèle chimiques pour contrôler leur réactivité avec des impulsions laser. Dans un premier temps, nous allons travailler avec un modèle 2D sur lequel nous simulons des processus qui n'impliquent que la surface électronique fondamentale. Ensuite, nous considérons un modèle 1D avec deux surfaces électroniques couplées entre elles.

### 3.1 Contrôle avec des impulsions laser IR

Compte tenu des études récentes qui ont été effectuées au laboratoire sur l'isomérisation du système radicalaire  $\text{H}_3\text{CO} \rightarrow \text{H}_2\text{COH}$  [3, 4], il nous a paru intéressant de voir s'il était possible, en utilisant un champ laser, d'orienter et de contrôler entièrement la dynamique d'un tel système. Le choix de notre système ne découle pas d'un intérêt chimique particulier mais viendrait du fait que la topographie de la surface d'énergie potentielle ouvre plusieurs possibilités de contrôle.

#### 3.1.1 Présentation du modèle

L'isomérisation du réactif  $\text{H}_3\text{CO}$  implique essentiellement deux degrés de liberté : un angle polaire décrivant le basculement d'un hydrogène de C vers O dans le plan  $C_s$  et un angle dièdre de torsion qui caractérise la rotation du **H** transféré autour de la liaison CO. L'influence des autres degrés de liberté étant supposée négligeable, nous nous retrouvons donc, du point de vue dynamique, avec un système 2D dont la surface d'énergie potentielle

présente une région de bifurcation. Cette région connecte trois puits de potentiel non équivalents : un puits caractérisant le réactif est connecté à un double puits qui décrit les deux isomères produit. Les deux isomères produits ont la même énergie et ne se distinguent que par la position du **H** par rapport au plan  $C_s$ .

Considérons un référentiel dont l'origine est fixée au milieu de la liaison CO, les deux coordonnées actives peuvent être décrites dans ce référentiel comme des angles sphériques  $\theta \in [0, \pi]$  et  $\phi \in [-\pi, \pi]$  (voir [Fig. (3.1)]). Pour plus de détails sur la définition des angles  $\theta$  et  $\phi$ , on peut consulter la référence [4]. Si  $\theta > \pi/2$ , l'hydrogène mobile se trouve dans la région du réactif c'est-à-dire que nous avons la configuration  $H_3CO$ , si  $\theta < \pi/2$ , il est du côté des produits et nous obtenons la configuration  $H_2COH$ . Nous supposons que notre

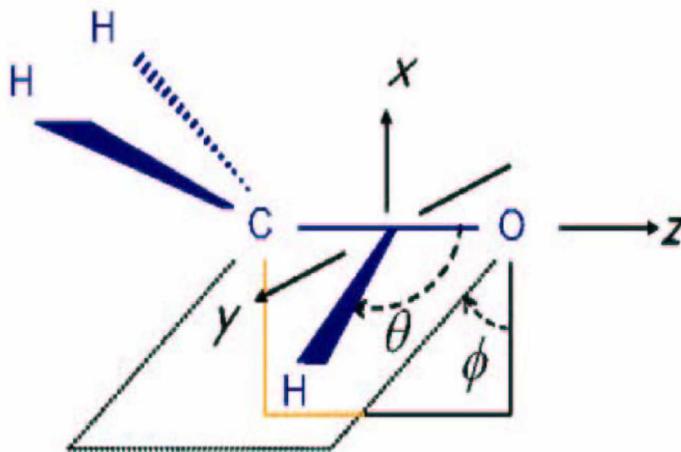


FIG. 3.1 – Coordonnées actives  $\theta$  et  $\phi$  lors l'isomérisation de  $H_3CO \rightarrow H_2COH$  et directions de polarisation.

molécule est bien orientée tout au long de la dynamique, avec la liaison CO qui reste parallèle à l'axe  $Z$  du repère. Nous considérerons deux polarisations linéaires du champ laser suivant les directions de l'axe  $X$  dans le plan  $C_s$  et de l'axe  $Y$  perpendiculaire au plan  $C_s$ . On en conclut donc que les composantes du champ qui influenceront le système sont  $\epsilon_x$  et  $\epsilon_y$ .

Pour les fonctions d'énergie potentielle et moment dipolaire, nous utilisons des expressions analytiques proposées dans [3] pour le potentiel et dans [70] pour les moments dipolaires. Ces fonctions reproduisent correctement les topographies des surfaces d'énergie minimale et moment dipolaire évaluées par le calcul *ab initio*. Leurs expressions analytiques sont définies dans l'annexe A. Les paramètres de ces modèles analytiques ont été ajustés de sorte que la valeur de chaque point stationnaire coïncide avec le résultat *ab initio* calculé au niveau QCISD/6-31G\*\*. La surface d'énergie potentielle dans le sous-espace constitué des deux principales coordonnées actives contient quatre points stationnaires, le

réactif ( $R$ ) connecté aux deux produits ( $P$  et  $P'$ ) à travers un état de transition ( $TS1$ ) et un autre état de transition  $TS2$  plus bas en énergie que  $TS1$  qui connecte  $P$  et  $P'$  (voir [Fig. (3.2)]). Le minimum de la surface est pris égal à zéro et coïncide avec les points  $P$  et  $P'$ . Les énergies des autres points stationnaires par rapport au minimum sont :  $E(R) = 0.181$  eV,  $E(TS1) = 1.854$  eV et  $E(TS2) = 0.195$  eV. Dans le plan  $C_s$  ( $\phi = 0$ ), la

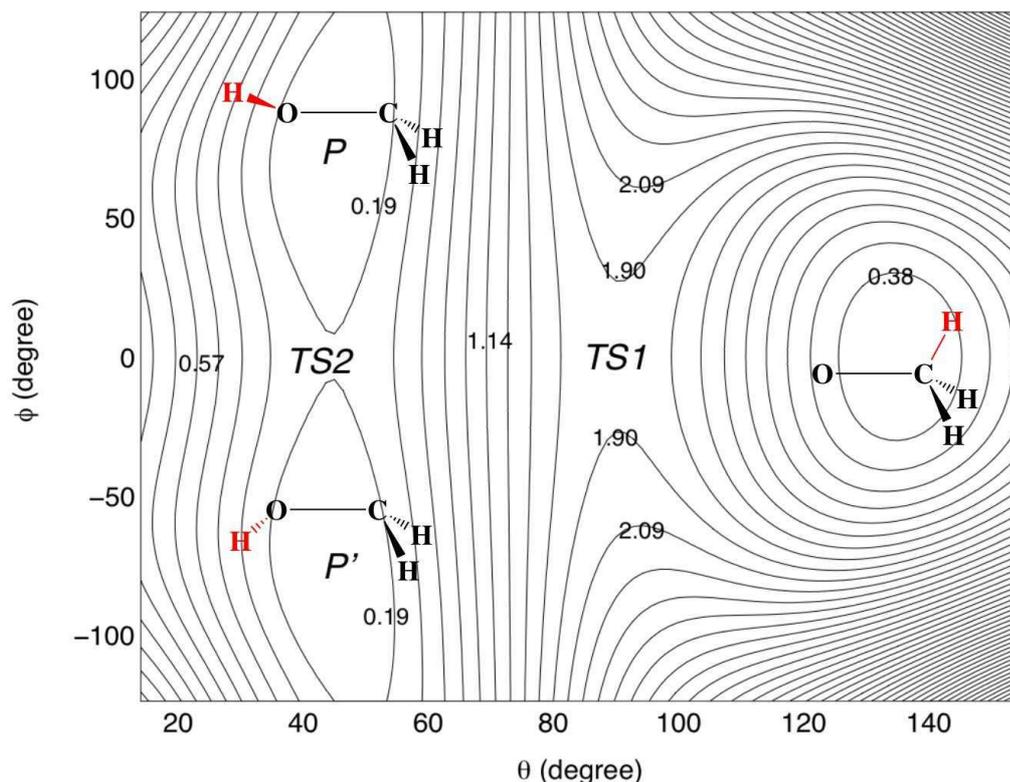


FIG. 3.2 – Contours d'isoénergie (en eV) de la surface d'énergie potentielle caractérisant l'isomérisation  $\text{H}_3\text{CO} \rightarrow \text{H}_2\text{COH}$ .

coordonnée active est  $\theta$ . Elle connecte le réactif  $R$  au  $TS2$  à travers une barrière haute de 1.673 eV et dont le maximum est le premier état de transition  $TS1$ . La dynamique montre que la variation de l'angle  $\theta$  est très faible voire même négligeable une fois que le système est dans la région des produits. Le mouvement du  $\text{H}$  mobile dans cette région ne dépend essentiellement que de la coordonnée  $\phi$ . Les puits  $P$  et  $P'$  sont séparés par une barrière de 0.195 eV dont le sommet est  $TS2$ . La figure 3.3 donne, à travers une coupe  $C_s$  et une coupe dans la région des produits, une vision plus claire du chemin de la réaction. Les positions et les énergies des points stationnaires sont reportées dans la table 3.1. Les valeurs prises aux points stationnaires nous donnerons des indications sur la dynamique

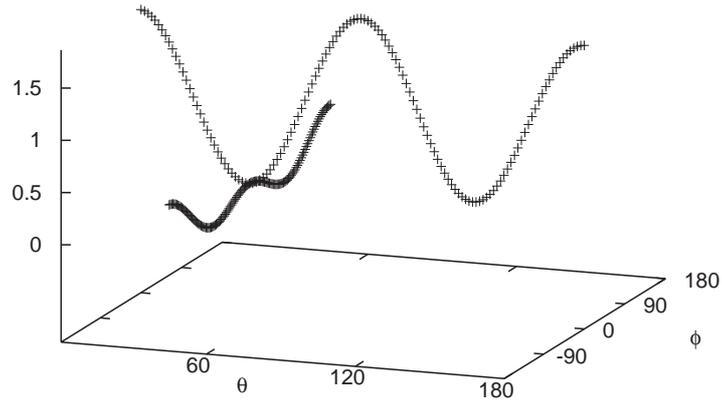


FIG. 3.3 – Coupes de la surface d'énergie potentielle, en croix claires la coupe  $C_s$  ( $\phi = 0^\circ$ ) et en pointillés sombres, coupe suivant l'angle de torsion dans la région des produits ( $\phi = 45^\circ$ ).

Réactif ( $R$ )	$\theta_R = 135.4^\circ$	$\phi_R = 0^\circ$	$E_R = 0.181eV$
TS de migration ( $TS1$ )	$\theta_{TS1} = 90^\circ$	$\phi_{TS1} = 0^\circ$	$E_{TS1} = 1.854eV$
TS de torsion ( $TS2$ )	$\theta_{TS2} = 44.6^\circ$	$\phi_{TS2} = 0^\circ$	$E_{TS2} = 0.195eV$
Produit gauche ( $P'$ )	$\theta_{P'} = 44.6^\circ$	$\phi_{P'} = -75.5^\circ$	$E_{P'} = 0$
Produit droit ( $P$ )	$\theta_P = 44.6^\circ$	$\phi_P = 75.5^\circ$	$E_P = E_{P'}$

TAB. 3.1 – Energies et positions des points stationnaires.

---

du système pendant et après le contrôle. Elles nous permettront par exemple de savoir si le paquet d’ondes initial a atteint la position du paquet d’ondes cible ou de combien le système devra absorber de l’énergie pour pouvoir traverser un TS.

Disposant maintenant des surfaces d’énergie potentielle et de moment dipolaire, il nous reste à déterminer la partie cinétique pour obtenir l’expression de l’Hamiltonien total. Les coordonnées,  $\theta$  et  $\phi$  n’étant pas cartésiennes, la partie cinétique ne sera pas l’opérateur usuel  $-\frac{\hbar^2}{2}\Delta_{\mathbf{R}}$ , avec  $\mathbf{R} = (\theta, \phi)$ . Il s’écrira sous une forme plus générale

$$\hat{T}^{nD} = \sum_{i,j}^n f_2^{ij}(\mathbf{R})\partial_i\partial_j + \sum_i^n f_1^i(\mathbf{R})\partial_i + \nu(\mathbf{R}), \quad (3.1)$$

où  $n$  est le nombre de degrés de liberté actifs (ici  $n = 2$ ) et  $\nu(\mathbf{R})$  est un terme extrapotentiel qui dépend de la convention choisie pour normer les fonctions d’onde. Les coefficients des opérateurs différentiels de l’équation (3.1) peuvent être calculés de façon exacte par l’algorithme TNUM [71]. Dans une convention de normalisation de Wilson pour laquelle l’élément de volume est  $d\theta d\phi$ , l’opérateur énergie cinétique de notre système peut être exprimé, en unité atomique, par

$$\hat{T}^{2D} = -\frac{1}{2I_\theta}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} - \frac{1}{2I_\phi\sin^2(\theta)}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \nu(\theta), \quad (3.2)$$

où les constantes d’inertie  $I_\theta = 6160$  u.a et  $I_\phi = 4430$  u.a sont estimées par les grilles de TNUM. Les calculs sortant de TNUM montrent que les coefficients des différentielles premières ( $f_1^i$ ,  $i = 1, 2$ ) sont négligeables. Dans l’équation (3.2), chaque coefficient de  $\partial^2/\partial R_k^2$ ,  $k = 1, 2$  est indépendant de  $R_k$ ; ce qui rend l’expression bien adaptée à l’usage du propagateur split operator pour la résolution numérique. Chacune des coordonnées sera discrétisée sur une grille régulière de 128 points. En diagonalisant l’Hamiltonien  $\hat{H}_0(\theta, \phi) = \hat{T}(\theta, \phi) + \hat{V}(\theta, \phi)$ . Les huit premiers états propres de  $H_0$  sont bien localisés du côté des produits et le neuvième est l’état fondamental du réactif. Nous adoptons la notation  $|n_\phi, m_\theta\rangle$ , ou simplement  $|n, m\rangle$ , avec  $m$  désignant le nombre quantique selon la coordonnée  $\theta$  et  $n$  le nombre quantique selon la coordonnée  $\phi$ . Tous les états localisés du côté du réactif sont notés par  $|n, m\rangle_R$ . Par exemple l’état fondamental du réactif est noté par  $|0, 0\rangle_R$  pour signifier que c’est un état localisé dans le puits du réactif avec zéro excitation suivant  $\phi$  et zéro excitation suivant  $\theta$ . Quant aux états localisés du côté des produits, nous avons deux possibilités pour  $n_\phi$ . Dans la première, en plus de l’excitation, on tient compte de la parité des états en fonction de  $\phi$ ; les états sont notés par  $|n[\pm], m\rangle$ . La deuxième reste la notation standard où on ne regarde que l’excitation. Dans le tableau qui suit, en guise d’exemple, nous donnons les équivalences de ces deux notations sur quatre états. Dans toute cette partie, nous suivons la première notation.

L’état fondamental des produits  $|0+, 0\rangle$  correspond à une fonction localisée à 50% en  $P$  et 50% en  $P'$ . Cela laisse prédire que lors de l’isomérisation non contrôlée, il est équiprobable d’obtenir l’isomère  $P$  que l’isomère  $P'$ . L’un des objectifs de cette étude est de briser la symétrie pour changer ce rapport de branchement, en imposant l’obtention d’un seul des deux isomères.

première notation : excitation-parité	deuxième notation : excitation
$ 0+, m\rangle$	$ 0, m\rangle$
$ 0-, m\rangle$	$ 1, m\rangle$
$ 1+, m\rangle$	$ 2, m\rangle$
$ 1-, m\rangle$	$ 3, m\rangle$

TAB. 3.2 – Convention de notation pour les états localisés du côté des produits.

### 3.1.2 Simulations et résultats du contrôle

Avec la double polarisation, nous allons optimiser simultanément les deux composantes  $\epsilon_x$  et  $\epsilon_y$  du champ  $\epsilon$ . Mais avant d'entamer l'isomérisation à proprement parler, nous commençons d'abord par étudier le contrôle de la position du **H** mobile dans la configuration  $\text{H}_2\text{COH}$ , c'est-à-dire dans la région des produits. Nous savons que dans cette configuration, le mouvement du **H** ne dépend que de l'angle de torsion  $\phi$ . La symétrie de la surface dans la partie des produits entraîne une délocalisation de tous les états liés de cette région. Un état localisé à gauche (dans le puits  $P'$ ) ou à droite (dans le puits  $P$ ) peut être construit par une combinaison linéaire de deux fonctions de type  $|n+, 0\rangle$  et  $|n-, 0\rangle$ . Les fonctions localisées à gauche à droite seront notées respectivement par  $|n, 0\rangle_G$ ,  $|n, 0\rangle_D$  et sont définies comme suit

$$|n, 0\rangle_G = \frac{1}{\sqrt{2}} (|n+, 0\rangle + |n-, 0\rangle), \quad (3.3)$$

$$|n, 0\rangle_D = \frac{1}{\sqrt{2}} (|n+, 0\rangle - |n-, 0\rangle). \quad (3.4)$$

La fréquence du mouvement d'un état qui est une superposition linéaire des états  $|n+, 0\rangle$  et  $|n-, 0\rangle$ , est donnée par la fréquence de Bohr<sup>1</sup>  $\nu_n = |E_{n+,0} - E_{n-,0}|/h$  avec  $E_{n+,0}$  et  $E_{n-,0}$  les énergies propres respectives de  $|n+, 0\rangle$  et  $|n-, 0\rangle$ . Dans certains articles de la littérature, on appelle aussi cette fréquence la fréquence du splitting. Le temps caractéristique de l'effet tunnel  $\tau$  ou encore temps de tunneling s'en déduit par la relation

$$\tau_n = \frac{1}{\nu_n}. \quad (3.5)$$

Le fréquence du splitting des deux premiers états  $|0+, 0\rangle$  et  $|0-, 0\rangle$  est donc de  $4.3 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ , soit un temps de tunneling de 48 ps. Concernant le contrôle de la torsion, nous examinons les deux schémas ci-dessous :

- I. localisation du paquet d'ondes  $|0+, 0\rangle$  qui décrit l'état fondamental des produits. Ce schéma est inspiré de l'étude de la séparation d'énantiomères menée sur  $\text{H}_2\text{POSH}$

<sup>1</sup>voir C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Lalœ "Mécanique quantique" en deux tomes, Hermann 1977 p. 274-275.

[72, 73],

$$|0+, 0\rangle \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|0+, 0\rangle + |0-, 0\rangle), \quad (3.6)$$

$$\begin{array}{c} \text{ou bien} \\ |0+, 0\rangle \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|0+, 0\rangle - |0-, 0\rangle), \end{array} \quad (3.7)$$

II. isomère  $P$  vers isomère  $P'$  ou en d'autres termes paquet d'ondes localisé à droite vers paquet d'ondes localisé à gauche (schéma Droite-Gauche) ou *vice versa* (schéma Gauche-Droite). Ce schéma est dans le même esprit que le principe de réarrangement du Cope [29] ou la sélection d'énantiomères [74]

$$|0, 0\rangle_G = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0+, 0\rangle + |0-, 0\rangle) \longrightarrow |0, 0\rangle_D = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0+, 0\rangle - |0-, 0\rangle). \quad (3.8)$$

Sur notre premier schéma de contrôle, nous allons comparer les résultats obtenus avec les deux algorithmes que nous avons présentés au chapitre 2. Nous attribuerons à ces algorithmes les mêmes noms que les fonctionnelles dont ils découlent. L'algorithme construit à partir de la fonctionnelle  $J_1$  sera appelé algorithme  $J_1$  tout court et idem pour celui obtenu avec la fonctionnelle  $J_2$ . L'application du contrôle local sera aussi examinée sur le premier schéma. Après avoir analysé les résultats de ces deux schémas de contrôle, nous aborderons un troisième et dernier schéma qui est celui du contrôle de l'isomérisation. En partant de l'état initial du réactif qui est un paquet d'ondes localisé dans le puits  $R$ , nous essaierons de briser la symétrie afin d'obtenir un paquet d'ondes localisé soit en  $P'$  soit en  $P$ . Ce processus correspond au schéma suivant :

$$|0, 0\rangle_R \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|0+, 0\rangle + |0-, 0\rangle) = |0, 0\rangle_G, \quad (3.9)$$

ou bien

$$|0, 0\rangle_R \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|0+, 0\rangle - |0-, 0\rangle) = |0, 0\rangle_D. \quad (3.10)$$

Les travaux sur les deux schémas de contrôle que nous avons définis ci-dessus ont été effectués en collaboration avec le laboratoire de physique de Dijon. Le but était de comparer la méthode STIRAP et à celle du contrôle optimal. Les résultats que nous avons obtenus ont fait l'objet d'une publication [70]. Ici, nous allons présenter d'abord des résultats obtenus avec des impulsions de courte durée de l'ordre de 480 fs puis sur une durée longue d'environ 4.5 ps. Dans chacun des cas, le temps que durera l'impulsion laser reste largement inférieur au temps de tunneling.

### Schéma I. : Localisation de l'état fondamental des produits

Nous commençons d'abord par les temps courts. Dans un premier temps, la durée de l'impulsion est fixée à  $T = 20000$  u.a soit 480 fs. Nous profitons de cet exemple pour

effectuer une étude comparative des algorithmes  $J_1$  et  $J_2$ . Les résultats obtenus par la méthode du contrôle local seront comparés avec ceux obtenus par l'algorithme  $J_1$ . A travers une coupe 1D suivant la coordonnée  $\phi$  [Fig. (3.4)], nous illustrons les conditions initiale et finale. Les simulations sont effectuées sur le système modèle 2D. A l'instant

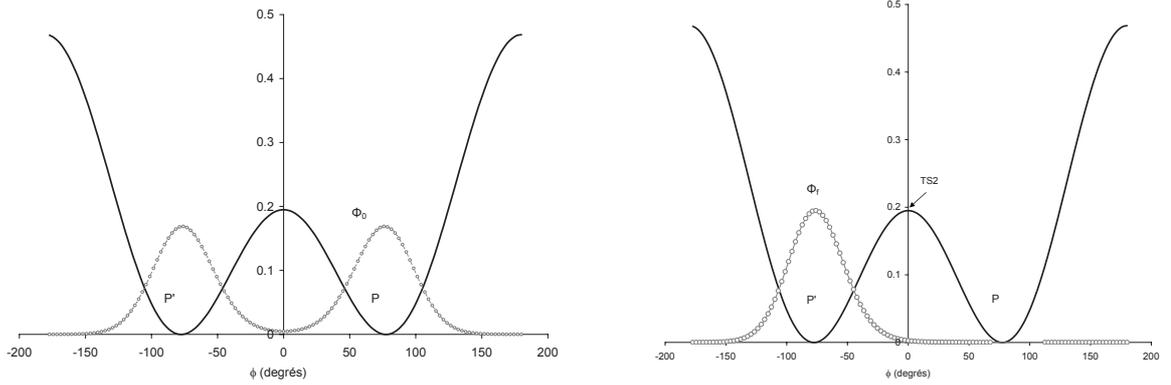


FIG. 3.4 – conditions initiale et finale dans une coupe 1D par rapport à l'angle de torsion.

$t = 0$ ,  $|\Psi(0)\rangle = |0+, 0\rangle = |\Phi_0\rangle$  (paquet d'ondes délocalisé). L'objectif est qu'à l'instant  $t = T$ ,  $|\Psi(T)\rangle \approx (|0+, 0\rangle + |0-, 0\rangle) / \sqrt{2} = |\Phi_f\rangle$  (paquet d'ondes localisé).

#### i) Comparaison des algorithmes $J_1$ et $J_2$

Notre problème se prête bien à l'application de l'algorithme  $J_1$ . L'algorithme  $J_2$  sera utilisé dans le cas particulier où l'opérateur  $\hat{O}$  est le projecteur sur l'état  $|\Phi_f\rangle$  c'est-à-dire  $\hat{O} = |\Phi_f\rangle\langle\Phi_f|$ . Le critère servant à mesurer la qualité du contrôle avec l'algorithme  $J_2$  devient identique au critère défini sur  $J_1$ . Nous rappelons que dans chacune des fonctionnelles [Eq. (2.2)] et [Eq. (2.3)], le premier terme représente le critère qui sert à mesurer la qualité du contrôle.

$$objectif_{J_2} = \langle\Psi(T)|\hat{O}|\Psi(T)\rangle = \langle\Psi(T)|\Phi_f\rangle\langle\Phi_f|\Psi(T)\rangle = |\langle\Psi(T)|\Phi_f\rangle|^2 = objectif_{J_1}.$$

Les résultats que nous avons obtenus [Tab. (3.3)] montrent que, sur notre exemple, l'algorithme  $J_1$  converge plus vite que l'algorithme  $J_2$ . Cependant dans certaines situations, l'usage de l'algorithme  $J_2$  peut être plus adapté et plus efficace. Il présente l'avantage de donner plus de liberté sur le choix de l'objectif (la cible). L'opérateur  $\hat{O}$  à maximiser peut par exemple être une somme de projecteurs ou une région bien délimitée de l'espace que l'on souhaite peupler [75]. La table 3.3 contient l'évolution de l'objectif en fonction du nombre d'itérations. Les champs optimaux qui résultent des deux algorithmes sont assez différents, voir figure 3.5. Cela permet de prédire que les chemins suivis par le système ne sont pas les mêmes dans les deux cas. Bien que les champs soient différents, l'objectif final

Iterations	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$objectif_{J_1}$	0.517	0.521	0.527	0.540	0.583	0.889	0.999		...	
$objectif_{J_2}$	0.505	0.507	0.509	0.510	0.512	0.514	0.516	0.519	0.524	0.533
Itérations	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$objectif_{J_2}$	0.556	0.662	0.907	0.961	0.980	0.989	0.993	0.996	0.997	0.998

TAB. 3.3 – Evolution de l'*objectif* en fonction du nombre d'itérations dans le cas des algorithmes  $J_1$  et  $J_2$ .

est atteint aussi bien avec l'algorithme  $J_1$  qu'avec l'algorithme  $J_2$ . Une première conclusion que nous pouvons tirer de cette différence est la non unicité de la solution. Pour avoir plus

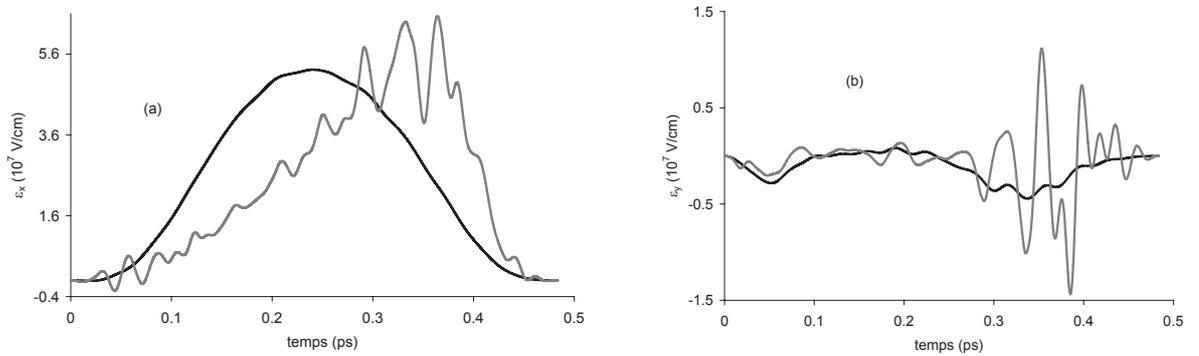


FIG. 3.5 – Champs optimaux calculés avec les deux algorithmes. En noir champ optimisé avec  $J_1$  et en gris champ optimisé avec  $J_2$ ; (a) : composante suivant l'axe  $X$ , (b) : composante suivant l'axe  $Y$ .

de renseignements sur le comportement du système au cours du contrôle, nous calculons les populations sur les états propres, la position moyenne et l'énergie moyenne au cours du temps. Ces grandeurs mesurables nous permettront de connaître le chemin suivi par le paquet d'ondes, l'énergie qu'il a acquise pour traverser la barrière et les différents états propres qu'il a peuplés au cours de son évolution. Les états localisés du côté du réactif ne sont pas impliqués dans la simulation de ce schéma de contrôle. Les seuls états mis en jeu sont ceux qui sont localisés du côté des produits et de la forme  $|n+, 0\rangle$  ou  $|n-, 0\rangle$ . Les populations sur les états  $|n+, 0\rangle$  et  $|n-, 0\rangle$  sont respectivement notées par  $P_{n+,0}(t)$ ,  $P_{n-,0}(t)$  et sont définies par

$$P_{n+,0}(t) = |\langle n+, 0 | \Psi(t) \rangle|^2. \quad (3.11)$$

$$P_{n-,0}(t) = |\langle n-, 0 | \Psi(t) \rangle|^2. \quad (3.12)$$

L'énergie moyenne du paquet d'ondes au cours du temps est donnée par la moyenne de l'Hamiltonien libre  $\hat{H}_0$ ,

$$\langle H_0 \rangle(t) = \langle \Psi(t) | \hat{H}_0 | \Psi(t) \rangle. \quad (3.13)$$

La position du paquet est obtenue en calculant la moyenne des positions sur chacune des coordonnées. Dans notre cas, la coordonnée est spatiale  $\mathbf{R} = (\theta, \phi)$ . La moyenne sur  $\mathbf{R}$  est donc définie par

$$\langle \mathbf{R} \rangle(t) = (\langle \theta \rangle(t), \langle \phi \rangle(t)) \quad (3.14)$$

où

$$\langle \theta \rangle(t) = \langle \Psi(t) | \theta | \Psi(t) \rangle, \quad (3.15)$$

$$\langle \phi \rangle(t) = \langle \Psi(t) | \phi | \Psi(t) \rangle. \quad (3.16)$$

Que ce soit avec l'algorithme  $J_1$  ou  $J_2$ , l'évolution de l'énergie moyenne [Fig. (3.6)] montre que le paquet d'ondes passe au-dessus de la barrière. Il transite par des états délocalisés qui se trouvent au-dessus du  $TS2$  avant de se "refroidir" dans le puits de sa cible. La cible

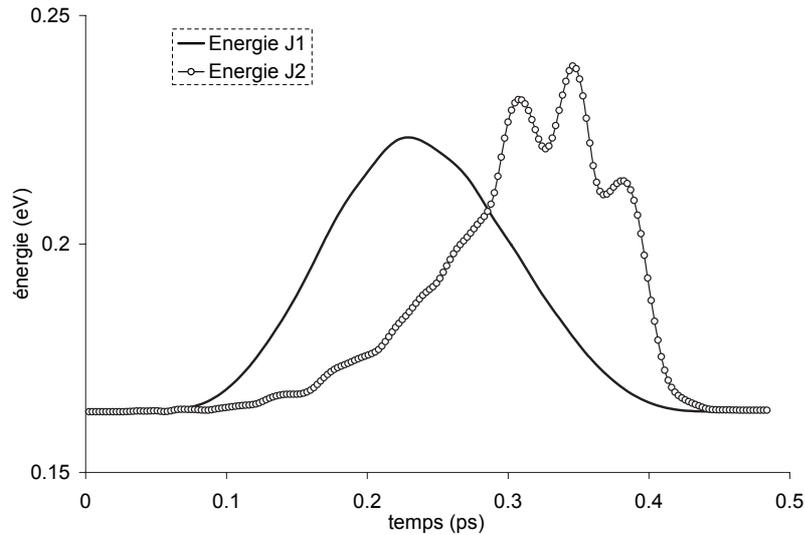


FIG. 3.6 – Evolution de l'énergie moyenne (en eV) du système sous l'influence du champ. En traits pleins résultat obtenu avec l'algorithme  $J_1$ , en traits circulaires résultat obtenu avec l'algorithme  $J_2$ .

a une énergie de 0.163 eV et l'énergie au point  $TS2$  est de 0.195 eV. Avec l'algorithme  $J_1$ , le paquet d'ondes traverse la barrière à mi-parcours alors qu'avec l'algorithme  $J_2$ , la

barrière n'est atteinte que vers la fin du contrôle. Cette évolution confirme l'hypothèse selon laquelle le paquet d'ondes n'a pas suivi le même chemin dans les deux cas. Le décalage observé sur l'évolution des énergies moyennes prouve que l'étape de la localisation commence plus tôt dans le cas de l'algorithme  $J_1$ . A l'instant  $t = 0$ , le paquet d'ondes initial est délocalisé : 50% en  $P$  et 50% en  $P'$ . La table 3.4 donne les valeurs de la position moyenne et de l'énergie moyenne du paquet d'ondes cible  $\Phi_f$  et du paquet d'ondes  $\Psi$  aux instants  $t = 0$ ,  $t = T/2$  et  $t = T$ , où  $T$  est la durée de l'impulsion. La localisation est

Etat	Energie moyenne	Position moyenne
Cible $ \Phi_f\rangle$	0.163 eV	$(44.9^\circ, -75.5^\circ)$
$ \Psi(0)\rangle$	0.162 eV	$(44.9^\circ, 0^\circ)$
$ \Psi(T/2)\rangle$ avec $J_1$	0.222 eV	$(44.7^\circ, -33.2^\circ)$
$ \Psi(T/2)\rangle$ avec $J_2$	0.189 eV	$(44.5^\circ, -4.8^\circ)$
$ \Psi(T)\rangle$ avec $J_1$	0.163 eV	$(44.9^\circ, -75.5^\circ)$
$ \Psi(T)\rangle$ avec $J_2$	0.163 eV	$(44.9^\circ, -75.4^\circ)$

TAB. 3.4 – Energies et positions moyennes de la cible et du paquet d'ondes  $\Psi$  aux instants 0,  $T/2$  et  $T$ .

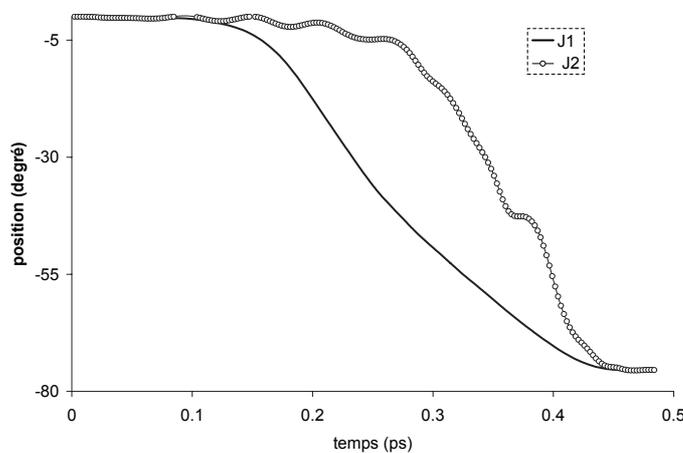


FIG. 3.7 – Evolution de la position moyenne de la coordonné  $\phi$  lorsque le système est en interaction avec le champ. En traits pleins résultat obtenu avec l'algorithme  $J_1$ , en traits circulaires résultat obtenu avec l'algorithme  $J_2$ .

un processus au cours duquel la variation de la position en  $\theta$  reste très faible. Elle est

négligeable devant celle de  $\phi$ . La figure 3.7 montre l'évolution de la position moyenne en  $\phi$  en fonction du temps. L'analyse de cette figure permet de constater que la localisation se fait de façon plus directe avec l'algorithme  $J_1$  qu'avec  $J_2$ . A l'instant  $t = 0.3$  ps, avec l'algorithme  $J_1$ , la position moyenne du paquet d'ondes en  $\phi$  est de  $-49.3^\circ$  soit une localisation de plus de 75% dans le puits  $P'$ , alors qu'avec l'algorithme  $J_2$  à cet instant, la position moyenne en  $\phi$  n'est que de  $-13.8^\circ$  soit une localisation de moins de 20%.

Comme l'énergie et la position moyenne, le calcul des populations est un autre indicateur qui permet de connaître les états propres discrets qui ont servi d'échelle au paquet d'ondes  $|\Psi\rangle$  pour monter au delà de la barrière et puis pour redescendre dans le puits  $P'$ . La figure 3.8 montre la décomposition de  $|\Psi\rangle$  sur les états propres du système au cours du temps. Si nous raisonnons en terme de population, la cible  $\Phi_f$  est constituée de  $P_{0+,0} = 0.5$  (50% de la population sur l'état  $|0+, 0\rangle$ ) et de  $P_{0-,0} = 0.5$  (50% de la population sur l'état  $|0-, 0\rangle$ ). C'est ainsi que l'analyse de la figure 3.8.a pourrait donner l'impression que la cible est atteinte avant 100 fs. Car vers 80 fs nous observons une distribution quasi égale de la population sur ces deux premiers niveaux. Cependant, la position moyenne du paquet d'ondes à cet instant reste encore nulle. Donc à  $t = 100$  fs, le paquet d'ondes est encore délocalisé de part et d'autre du double puits. La localisation ne commence qu'après avoir peuplé des états plus hauts en énergie, situés au-dessus de  $TS2$ . Ce phénomène confirme encore, comme nous l'avons déjà constaté sur le graphe de l'énergie moyenne [Fig. (3.6)], que le paquet d'ondes passe par les états situés juste au-dessus de la barrière. Les populations de la figure 3.8.b suivent une évolution plutôt séquentielle. L'état initial se dépeuple de façon progressive et les états  $|0-, 0\rangle$ ,  $|1+, 0\rangle$ ,  $|1-, 0\rangle$ ,  $|2+, 0\rangle$  et  $|2-, 0\rangle$  se peuplent successivement avec, de temps en temps, de petites oscillations. Cette tendance prend fin vers 350 fs, à l'instant où le paquet d'ondes traverse la barrière (voir [Fig. (3.6)]).

Les résultats que nous venons de présenter ont été obtenus dans le cas où le champ initial est pris égal à zéro dans chacun des deux algorithmes. Il est possible, comme dans tout algorithme itératif, d'atteindre l'objectif avec moins d'itérations si le champ d'essai est bien choisi. Concernant le choix du champ d'essai, il n'existe pas de stratégie universelle mais le but est de pouvoir perturber l'état initial tout en l'orientant dans le bon sens afin que l'algorithme puisse trouver rapidement un chemin. En considérant le cas de l'algorithme  $J_2$  dont la convergence, comparée à celle de  $J_1$ , est plus lente, voir [Tab. (3.3)], nous avons effectué une nouvelle optimisation mais en partant cette fois-ci d'un champ initial non nul. Notre champ d'essai est construit en fonction de la matrice du moment dipolaire dont les éléments sont définis par

$$\mu_{mn} = \langle \alpha_m | \mu | \alpha_n \rangle, \quad (3.17)$$

où  $|\alpha_n\rangle$   $n \in \mathcal{N}$  est la base des états propres. Dans notre cas, les deux polarisations conduisent à deux matrices de moment dipolaire. La parité des états propres et les propriétés de symétrie des composantes du moment dipolaire suivant la coordonnée  $\phi$  font que  $\mu_{01}^x$  est nul et  $\mu_{01}^y$  non nul. Avec la notation que nous avons adoptée,

$$\mu_{01}^x = \langle 0+, 0 | \mu_x | 0-, 0 \rangle = 0$$

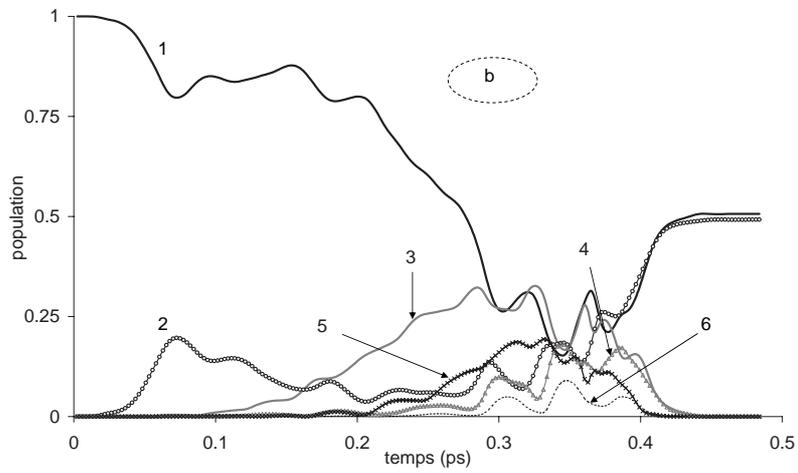
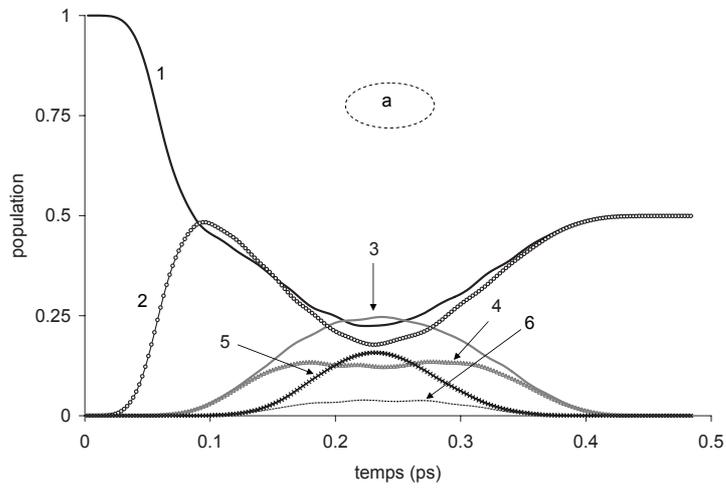


FIG. 3.8 – Evolution de la population au cours du temps. *a* : avec champ optimal  $J_1$ , *b* : avec champ optimal  $J_2$ . Par rapport à la notation que nous utilisons,  $1 = P_{0+,0}(t)$ ,  $2 = P_{0-,0}(t)$ ,  $3 = P_{1+,0}(t)$ ,  $4 = P_{1-,0}(t)$ ,  $5 = P_{2+,0}(t)$ ,  $6 = P_{2-,0}(t)$  .

et

$$\mu_{01}^y = \langle 0+, 0 | \mu_y | 0-, 0 \rangle = 0.7173 \text{ ua.}$$

Puisque notre paquet d'ondes initial est l'état fondamental, nous donc avons fixé un champ d'essai  $\epsilon_y$  sous la forme :

$$\vec{\epsilon}_y^{(0)}(t) = \epsilon_0 s(t) \cos(\omega_{0+0-} t), \quad (3.18)$$

où  $\epsilon_0$  est l'amplitude maximale attribuée au champ d'essai,  $s(t)$  l'enveloppe [Eq. (2.5)] et  $\omega_{0+0-} = E_{0+,0} - E_{0-,0} = 1.58 \cdot 10^{-6}$  u.a. Notre but est de soumettre au système un champ d'essai qui puisse créer un échange de population entre les états  $|0+, 0\rangle$  et  $|0-, 0\rangle$ . Pour cela, la stratégie des "π-pulse" [76, 77, 78, 79] est une technique bien connue et très efficace pour l'inversion des populations sur un système à deux niveaux. Elle est basée sur le théorème de l'aire ("area theorem") [80] dont nous reprenons la formulation ici.

**Théorème 3.1.1** *Pour un système à deux niveaux, une inversion complète de la population est obtenue lorsque la surface de l'enveloppe, multipliée par l'élément de matrice  $\mu_{01}$ , multipliée par l'amplitude maximale  $\epsilon_0$  et divisée par la constante de Planck, est égale à  $\pi$ .*

Dans cette même référence, il est précisé que la forme de l'enveloppe n'a pas d'importance, il n'y a que son aire qui joue. Donc dans la suite, pour des problèmes d'inversion de population, nous pourrions choisir d'autres formes d'enveloppes différentes de celle donnée par [Eq. (2.5)], par exemple des enveloppes gaussiennes. Ce théorème découle de la formule de Rosen-Zener [81]. Considérons un système à deux niveaux en interaction avec un champ électrique de la forme

$$\epsilon(t) = F(t) \cos(\omega_{01} t),$$

où  $F(t)$  une enveloppe et  $\omega_{01}$  la fréquence de résonance entre le niveau 0 et le niveau 1. Rosen et Zener ont démontré que, si le système est initialement pris dans l'un de ses niveaux, par exemple le niveau 0, la population transférée sur le second niveau au bout d'une durée  $T$  est obtenue par

$$P_1 = \sin^2(A/2) \quad (3.19)$$

où

$$A = \int_0^T \mu_{01} F(t) dt \quad (3.20)$$

Sur l'exemple de contrôle qui nous intéresse ici, l'état initial étant  $|0+, 0\rangle$  et l'état cible une superposition de  $|0+, 0\rangle$  et de  $|0-, 0\rangle$ , nous choisirons donc nos paramètres de sorte que la population transférée sur l'état  $|0-, 0\rangle$  avec le champ d'essai soit égale à 1/2. La fonction  $F(t)$  de la formule de Rosen-Zener [Eq. (3.20)] correspond dans notre cas à

$$F(t) = \epsilon_0 s(t) = \epsilon_0 \sin^2\left(\pi \frac{t}{T}\right)$$

Ce qui donne une surface

$$A = \mu_{01}^y \epsilon_0 \int_0^T \sin^2\left(\pi \frac{t}{T}\right) dt = \frac{\mu_{01}^y \epsilon_0 T}{2}.$$

---

D'après l'équation (3.19), pour transférer la moitié de la population  $|0+, 0\rangle$  vers  $|0-, 0\rangle$ , il suffit d'avoir une surface  $A = \pm\pi/2$ . Ce qui revient à fixer une intensité

$$\epsilon_0 = \pm \frac{\pi}{\mu_{01}^y T}. \quad (3.21)$$

L'effet d'un  $\pi/2$  - *pulse* est illustré au niveau de la figure 3.9. Nous pouvons remarquer que si nous considérons le champ d'essai

$$\begin{cases} \vec{\epsilon}_x^{(0)}(t) = 0 \\ \vec{\epsilon}_y^{(0)}(t) = \frac{\pi}{\mu_{01}T} s(t) \cos(\omega_{0+0-t}), \end{cases} \quad (3.22)$$

le système se comporte comme un système à deux niveaux. Au temps final  $T$  50% de la population de  $|0+, 0\rangle$  a été transféré sur  $|0-, 0\rangle$ . La table 3.5 donne la nouvelle évolution de l'*objectif*. Comparée à la table 3.3, nous constatons que le nombre d'itérations nécessaires

Itérations	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>objectif</i> <sub><math>J_2</math></sub>	0.510	0.512	0.514	0.518	0.523	0.533	0.562	0.703	0.983	0.999

TAB. 3.5 – évolution de l'*objectif* en fonction du nombre d'itérations dans le cas de algorithme  $J_2$  avec un champ d'essai.

pour atteindre la cible dans le cas de l'algorithme  $J_2$  a été réduit de moitié.

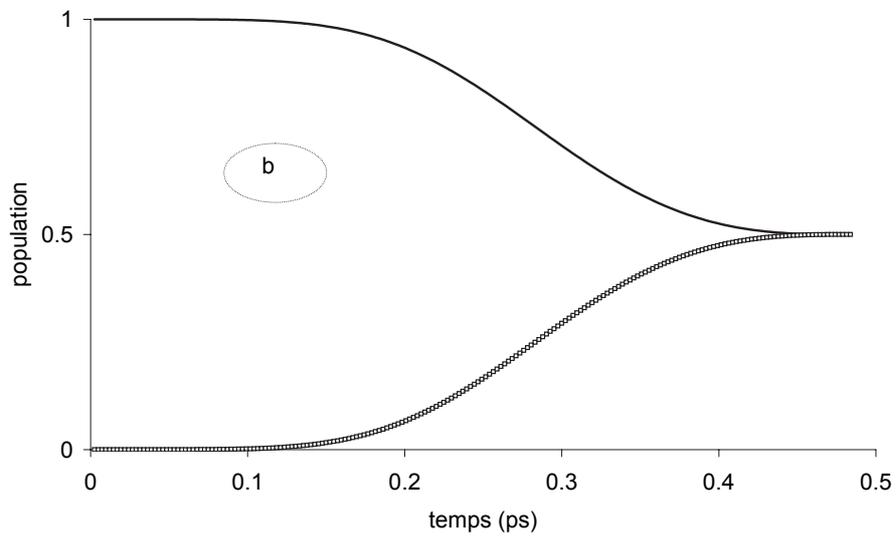
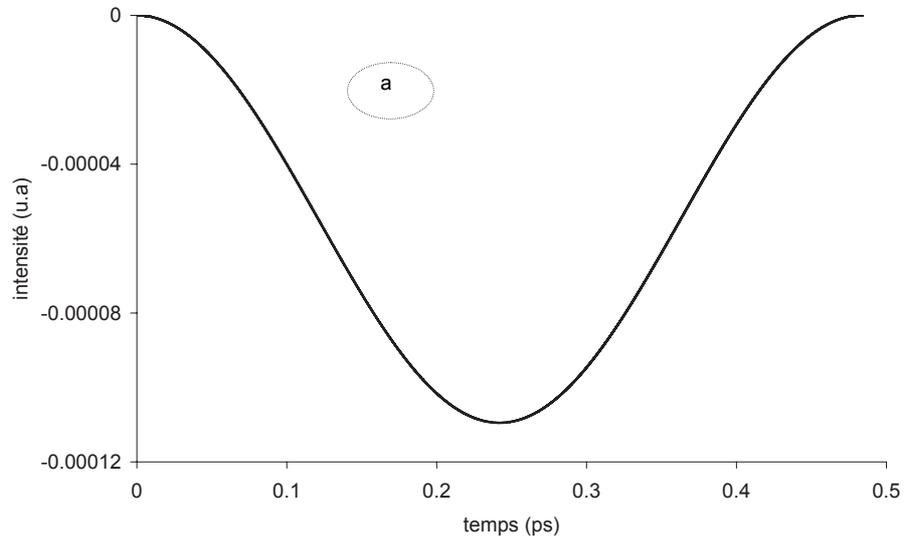


FIG. 3.9 – (a) : " $\pi/2$ -pulse" suivant l'axe Y ; (b) : évolution de la population sous l'influence d'un " $\pi/2$ -pulse". Sur le graphe (a), traits pleins population sur l'état  $|0+, 0\rangle$  et en carreaux ouverts population sur l'état  $|0-, 0\rangle$ .

---

ii) *Comparaison des résultats obtenus par les méthodes locale et optimale*

Nos tentatives avec la méthode du contrôle local sur une durée courte n'a pas donné des résultats concluants. Les bons résultats avec cette méthode sont obtenus avec une dynamique à temps long. Dans ce schéma de localisation, nous appliquons la méthode du contrôle local dans le cas du contrôle de population sur un état cible  $|\Psi_f(T)\rangle = |0, 0\rangle_G$ . Un champ optimal calculé avec cette méthode permet de vérifier que la valeur moyenne  $y(t)$  [Eq.(2.32)] de l'opérateur  $\hat{O}(t) = |\Psi_f(t)\rangle\langle\Psi_f(t)|$  est monotone. Comme nous l'avons fait remarquer dans la dernière section du chapitre 2, cette situation de contrôle local correspond à la première étape de l'algorithme  $J_1$  du contrôle optimal. Le champ optimal est calculé en utilisant l'équation (2.41)

$$\epsilon_x(t) = \alpha_{0x} \mathfrak{Im} [\langle\Psi(t)|\Psi_f(t)\rangle\langle\Psi_f(t)|\hat{\mu}_x|\Psi(t)\rangle], \quad (3.23)$$

$$\epsilon_y(t) = \alpha_{0y} \mathfrak{Im} [\langle\Psi(t)|\Psi_f(t)\rangle\langle\Psi_f(t)|\hat{\mu}_y|\Psi(t)\rangle], \quad (3.24)$$

avec  $\alpha_{0x}$  et  $\alpha_{0y}$  des réels positifs et  $|\Psi(0)\rangle = |0+, 0\rangle$ . L'évolution de  $|\Psi_f(t)\rangle$  ne dépend que de l'Hamiltonien libre  $\hat{H}_0$  et est décrite par l'équation (2.39). Nous fixons  $T = 180000 \text{ u.a}$  soit 4.5 ps. Ce temps correspond à la durée minimale où la méthode STIRAP permettait d'atteindre l'optimum. Dans [70], avec  $\alpha_{0x} = 8$  et  $\alpha_{0y} = 1.2$  l'index de performance obtenu est de 91%. Dans de nouveaux tests que nous avons effectués, en essayant d'optimiser les paramètres  $\alpha_{0x}$  et  $\alpha_{0y}$ , nous avons obtenu un *objectif* de 99% avec  $\alpha_{0x} = 10$  et  $\alpha_{0y} = 2.3$ . Nous avons vérifié que la valeur moyenne de l'opérateur  $\hat{O}$  est bien une fonction croissante, voir [Fig. (3.10)]. En contrôle optimal avec l'algorithme  $J_1$  en fixant  $\alpha_{0x} = \alpha_{0y} = 1.2$ , nous atteignons la cible avec un *objectif* de 99% en 4 itérations. Au bout de 10 itérations, l'index de performance est quasiment à 100% (99.99%). Etant donné que dans notre situation, le contrôle local n'est qu'une étape du contrôle optimal, on peut se poser la question de savoir pourquoi faire 4 itérations de plus en contrôle optimal pour arriver au même stade que le contrôle local. La réponse à cette question est très simple. Avec la méthode du contrôle local, les paramètres  $\alpha_{0x}$  et  $\alpha_{0y}$  ont été optimisés. Ce qui n'est pas le cas dans celle du contrôle optimal. Avec  $\alpha_{0x} = \alpha_{0y} = 1.2$ , l'index de performance en contrôle local n'est que de 65%. Le problème avec le contrôle local est que nous ne disposons pas de méthodes efficaces permettant de trouver les paramètres optimaux  $\alpha_{0x}$  et  $\alpha_{0y}$ . Ceux que nous avons trouvés ici ont été obtenus par des tests essais-erreurs. Le contrôle optimal présente alors l'avantage de donner plus de souplesse sur le choix des paramètres. Le temps de calcul nécessaire pour faire quelques itérations avant d'atteindre l'optimum en contrôle optimal serait compensé par le temps mis pour trouver des paramètres optimaux en local. L'évolution des populations et de la position de l'opérateur  $\phi$  montrant la localisation en  $P'$  ( $\phi = -75.5^\circ$ ) sont représentées sur la figure 3.11 ainsi que le champ optimal calculé par la méthode du contrôle optimal. Le champ obtenu par la méthode du local lui est quasi identique. Le champ optimal est constitué de deux pulses, un suivant l'axe des  $X$  ( $\epsilon_x$ ) et un suivant l'axe des  $Y$  ( $\epsilon_y$ ). Ce dernier ne dure que 0.24 ps et est à l'origine du transfert de la moitié de la population de  $|0+, 0\rangle$  vers  $|0-, 0\rangle$  à  $t = 0.24$  ps. Le calcul de son aire nous a permis d'en déduire que c'est un " $\pi/2$  - pulse". Le pulse  $\epsilon_y$  a une aire

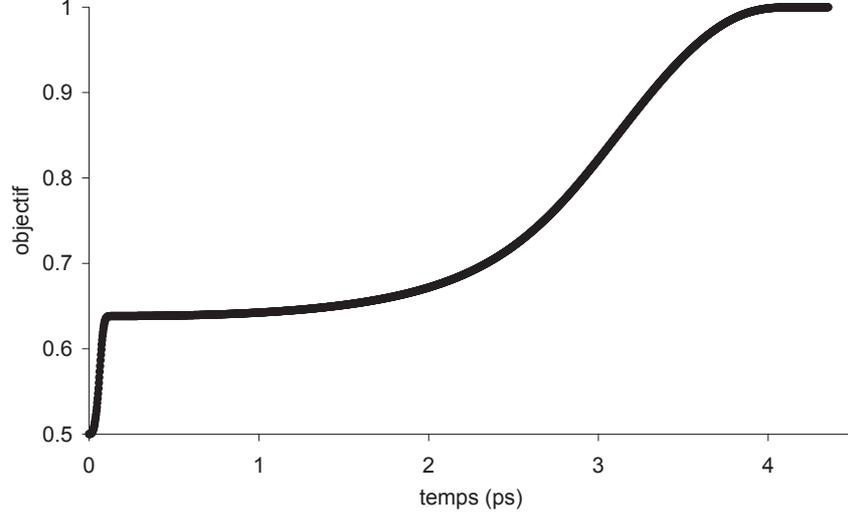


FIG. 3.10 – Valeur moyenne de l’opérateur  $\hat{O}(t) = |\Psi_f(t)\rangle\langle\Psi_f(t)|$ ,  $\Psi_f(T) = |0, 0\rangle_G = |0+, 0\rangle + |0-, 0\rangle$ .

proche de  $\pi/4$ . Soit  $A_y$  l’aire de  $\epsilon_y$  multipliée par  $\mu_{01}^y$  et  $t_{fy} = 0.24$  ps

$$A_y = \int_0^{t_{fy}} \mu_{01}^y \epsilon_y(t) dt = 1.5706 \approx \frac{\pi}{2}. \quad (3.25)$$

A la fin du pulse  $\epsilon_y$ , les populations du paquet d’ondes sont identiques à celles de la cible mais il n’y a pas encore de localisation comme le montre la position moyenne [Fig. (3.11)]. Ce comportement, nous l’avons déjà rencontré dans le cas à temps courts avec l’algorithme  $J_1$  [Fig. (3.8)].a. La composante  $\epsilon_x$  crée un effet Stark qui modifie la barrière du potentiel pour faciliter le passage du paquet d’ondes. Dans l’hamiltonien total  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} - \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t)$ , les deux derniers termes représentent le potentiel effectif dépendant du temps. La figure 3.12 illustre la modification de ce potentiel au cours du temps. Nous y représentons les coupes 1D en eV du potentiel aux instants  $t = 0$ ,  $t = 1.5$  ps,  $t = 2.2$  ps,  $t = 3.2$  ps. Le pulse  $\epsilon_x$  atteint sa valeur maximale vers  $t = 2.2$  ps correspondant à l’instant où l’on assiste à une chute maximale de la barrière (75%). Cette chute de la barrière rend favorable le passage du paquet d’ondes d’un puits à l’autre. La forte variation de la position moyenne vers  $t = 2.2$  ps [Fig. (3.11)] confirme que cet instant correspond à l’instant où la partie  $P$  du paquet d’ondes passe de la droite vers la gauche en transitant par les états  $|1+, 0\rangle$ ,  $|1-, 0\rangle$ ,  $|2+, 0\rangle$  et  $|2-, 0\rangle$ . Une fois que le passage est terminé, la barrière retrouve sa hauteur initiale (voir quatrième graphe [Fig. (3.12)]) pour piéger le paquet d’ondes et empêcher un nouveau retour dans  $P$ .

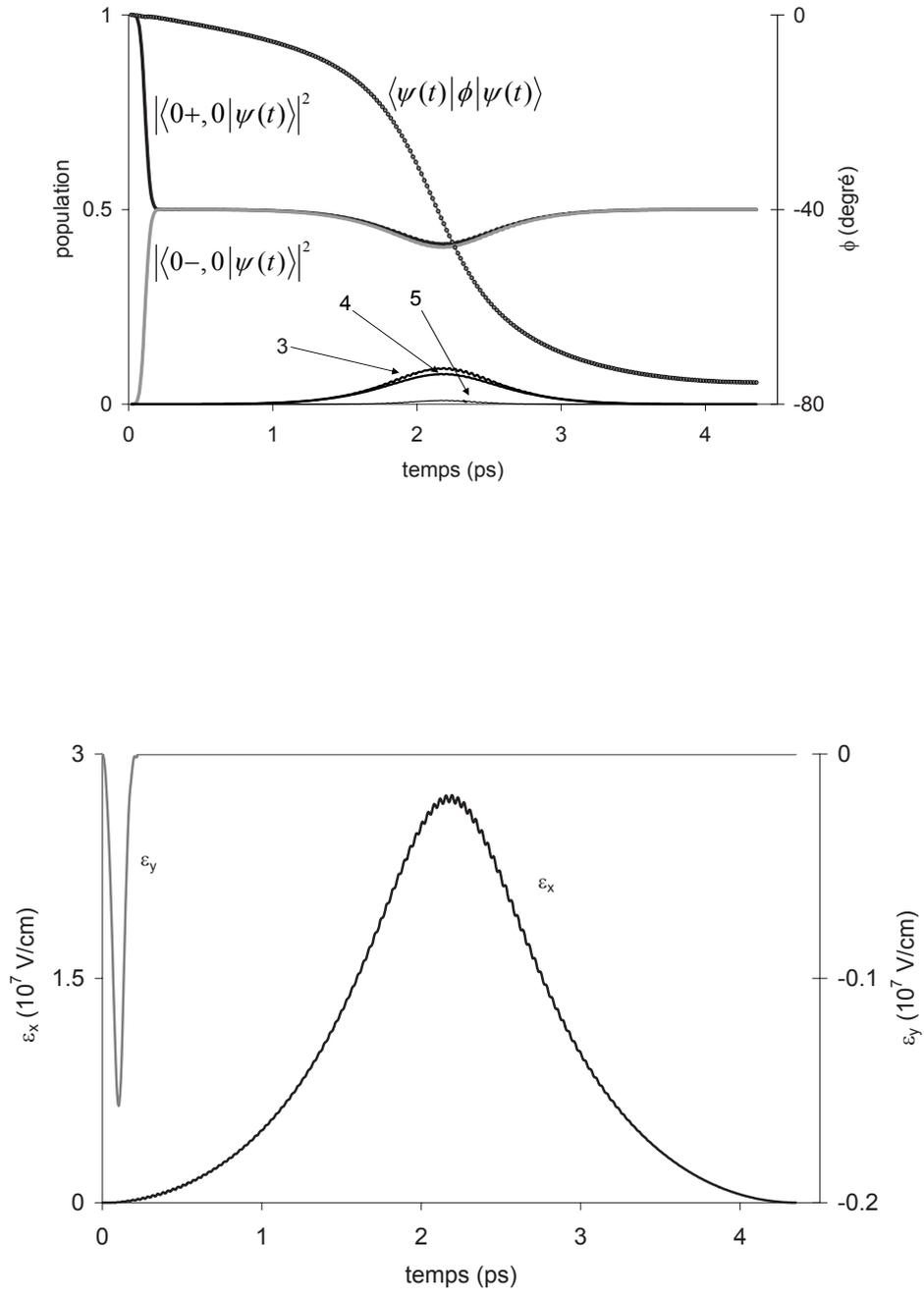


FIG. 3.11 – Population et position moyenne sous une dynamique contrôlée (graphe d'en haut) par un champ optimal (graphe d'en bas) pour la préparation de  $|0, 0\rangle_G$ . 3 =  $P_{1+,0}(t)$ , 4 =  $P_{1-,0}(t)$ , 5 =  $P_{2+,0}(t)$  .

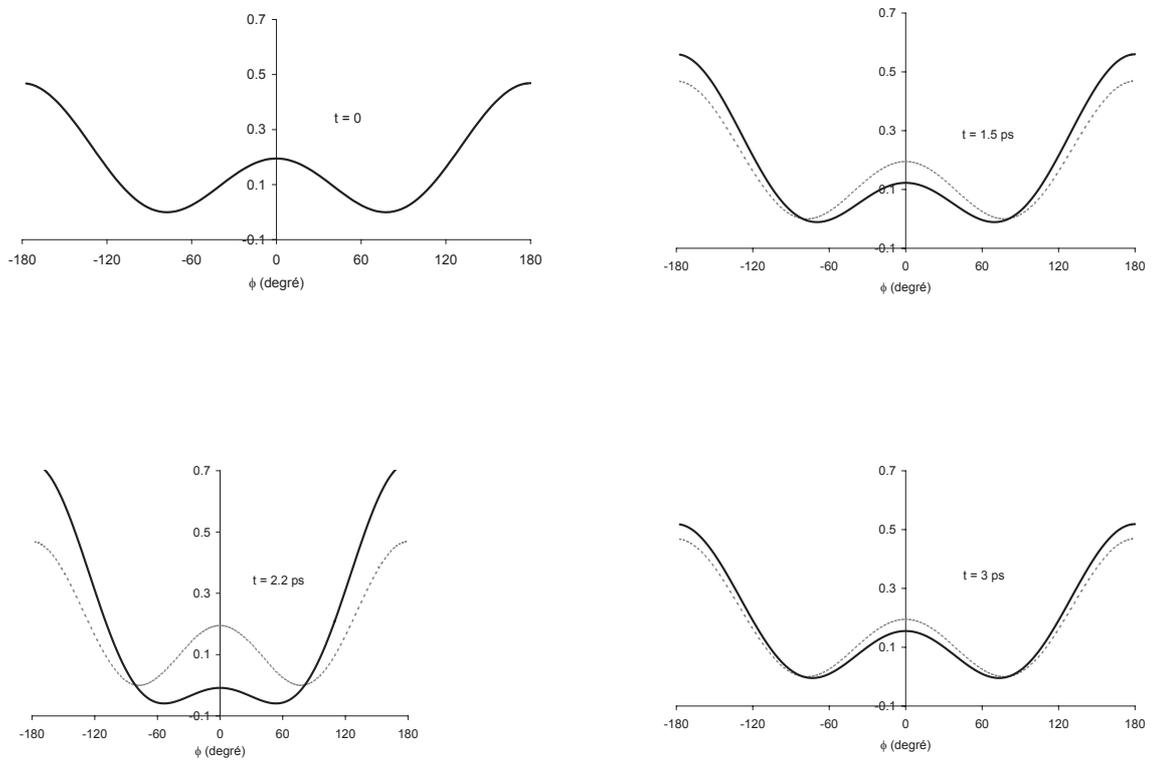


FIG. 3.12 – Modification du potentiel sous l'effet Stark engendré par le champ  $\epsilon_x$ . Potentiel initial en gris pointillé sur les trois derniers graphes.

Nous avons procédé à un test de robustesse de nos champs optimaux. Ce test consiste à perturber le champ optimal par un bruit aléatoire noté ici par  $\delta(t)$  et de vérifier s'il reste encore un bon candidat permettant d'atteindre la cible. La perturbation  $\delta$  est définie de  $[0, T]$  et d'amplitude maximale égale à 1. En pratique, nous générons  $\delta(t)$  par un tirage aléatoire de valeurs sur  $[-1/2, 1/2]$ . L'intervalle  $[-1/2, 1/2]$  est préféré à  $[0, 1]$  car il nous permet de générer un bruit avec autant de valeurs positives que négatives. Après génération du bruit, nous effectuons une nouvelle propagation sous un champ perturbé noté  $\epsilon^p$  et défini par :

$$\epsilon^p(t) = \epsilon(t) [1 + \eta\delta(t)], \quad (3.26)$$

où  $\epsilon$  est le champ optimal et  $\eta$  le poids attribué au bruit,  $0 \leq \eta < 1$ . Si  $\eta$  tend vers zéro,  $\epsilon^p$  tend vers le champ optimal. A la fin de la propagation, un nouveau calcul de l'*objectif*  $= |\langle \Psi(T) | \Phi_f \rangle|^2$  permet de savoir, pour un  $\eta$  donné, si  $\epsilon^p$  reste une solution acceptable. Plus  $\eta$  est élevé et que  $\epsilon^p$  reste une solution acceptable, plus le champ  $\epsilon$  est robuste.

$\eta$	0	0.1	0.15	0.2	0.3
<i>objectif</i> %	99.999	99.996	99.95	98	95

TAB. 3.6 – Test de robustesse : *objectif* en fonction du poids attribué à la perturbation.

La table 3.6 montre la variation de l'*objectif* en fonction de  $\eta$  dans l'exemple que nous traitons ici.

## Schéma II. : Droite-Gauche

Le schéma Droite-Gauche est le processus exprimé par [Eq. (3.8)],  $|\Phi_i\rangle = |0+, 0\rangle - |0-, 0\rangle$ , et  $|\Phi_f\rangle = |0+, 0\rangle + |0-, 0\rangle$ . Cette situation de contrôle est similaire aux problèmes d'isomérisation dans un double puits antisymétrique [85, 29]. La figure 3.13 montre sur une coupe  $1D$  le paquet d'ondes initial et le paquet d'ondes cible. Sur ce schéma de contrôle, il faudra trouver un champ qui transforme l'isomère  $P$  en l'isomère  $P'$ . Les champs sont optimisés à l'aide de l'algorithme  $J_1$ . Nos essais avec un champ d'essai nul n'ont pas abouti à de bons résultats. Nous présentons les résultats obtenus dans une dynamique à temps long ( $T = 4.35$  ps). Le schéma Droite-Gauche a aussi été traité par la méthode du STIRAP sur une durée beaucoup plus longue (20 ps) [70]. Le contrôle du processus Droite-Gauche est un peu plus difficile que celui du schéma I. Sur ce dernier, l'*objectif* initial était de 0.5 alors qu'ici il est initialement nul. Nous savons, d'après le schéma I [Fig. (3.11)], qu'au cours de la localisation, le paquet d'ondes transite par des états excités qui sont  $|1+, 0\rangle$ ,  $|1-, 0\rangle$  et  $|2+, 0\rangle$ . Ce qui nous donne l'idée de considérer un champ d'essai qui permettrait de peupler l'état  $|1-, 0\rangle$  dont l'énergie est au-dessus de celle du  $TS2$ . Compte tenu de la parité par rapport à la coordonnée  $\phi$  de cet état et de celle des deux composantes  $\mu_x$  et  $\mu_y$  du moment dipolaire, nous définissons le champ d'essai  $\overleftarrow{\epsilon}^{(0)}$  par :

$$\begin{cases} \overleftarrow{\epsilon}_x^{(0)}(t) = \epsilon_0^x s(t) \cos(\omega_{1+,0+} t) \\ \overleftarrow{\epsilon}_y^{(0)}(t) = \epsilon_0^y s(t) \cos(\omega_{1+,0-} t), \end{cases} \quad (3.27)$$

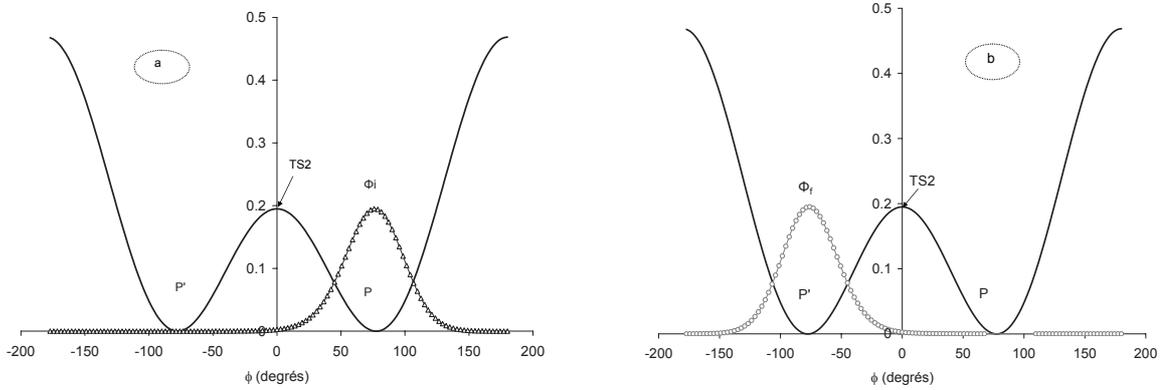


FIG. 3.13 – Conditions initiale et finale du schéma Droite-Gauche sur une coupe 1D par rapport à l'angle de torsion.

où  $\omega_{1+,0+}$  est la fréquence de résonance entre  $|0+,0\rangle$  et  $|1+,0\rangle$  ( $\omega_{1+,0+} = E_{1+,0} - E_{0+,0}$ ),  $\omega_{1+,0-}$  est celle entre  $|0-,0\rangle$  et  $|1+,0\rangle$  ( $\omega_{1+,0-} = E_{1+,0} - E_{0-,0}$ ). Les intensités  $\xi_x^{(0)}$  et  $\xi_y^{(0)}$  sont fixées à une même valeur égale à  $510^{-4} ua = 2.5710^6 Vcm^{-1}$ ,  $\alpha_{0x} = \alpha_{0y} = 1.2$ . Après 20 itérations, nous obtenons un *objectif* de 99.91%. Nous montrons sur la figure 3.14 l'évolution des populations et de la position. Le paquet d'ondes transite essentiellement par les états  $|1+,0\rangle$  et  $|1-,0\rangle$ . On peut remarquer sur [Fig. (3.14b)] que le passage de  $P$  vers  $P'$  est constitué de trois grandes étapes :

- si  $t \in [0, 1]$ ,  $57^\circ \leq \langle \phi \rangle(t) \leq 80^\circ$ , la paquet d'ondes est encore localisé dans le puits  $P$  et ne fait qu'osciller dans ce dernier.
- si  $t \in [1, 2.6]$ ,  $-57^\circ \leq \langle \phi \rangle(t) \leq 57^\circ$ , nous sommes en présence d'un paquet d'ondes entièrement délocalisé. Dans cet intervalle de temps, le paquet d'ondes se décompose majoritairement sur les états  $|1+,0\rangle$  et  $|1-,0\rangle$  se trouvant au-dessus du  $TS2$ .
- si  $t \in [2, 4.35]$ ,  $-80^\circ \leq \langle \phi \rangle(t) \leq -57^\circ$ , nous assistons à une nouvelle localisation mais cette fois-ci dans le puits cible  $P'$ .

Le champ optimal est représenté dans la figure 3.15. Il apparait plus complexe que celui obtenu sur le schéma I. Pour connaître les fréquences contenues dans le champ optimal, nous avons calculé sa transformée de Gabor [82]. Par définition, la transformée de Gabor est une transformée de Fourier locale qui s'effectue à l'aide d'une "fenêtre". Une fenêtre est définie par une fonction régulière, lentement variable et bien localisée, ce qui signifie qu'elle est nulle en dehors d'une certaine zone, qui constitue son support. Dans la littérature, certains l'appellent aussi une Gaborette. L'ensemble des transformées de Fourier localisées constituent la transformée de Gabor, elle fournit donc une analyse en fréquences locales. L'analyse par ondelettes plus récente, proposée par J. Morlet, serait plus efficace pour l'analyse de signaux complexes mais la mise en oeuvre de cette technique nous aurait

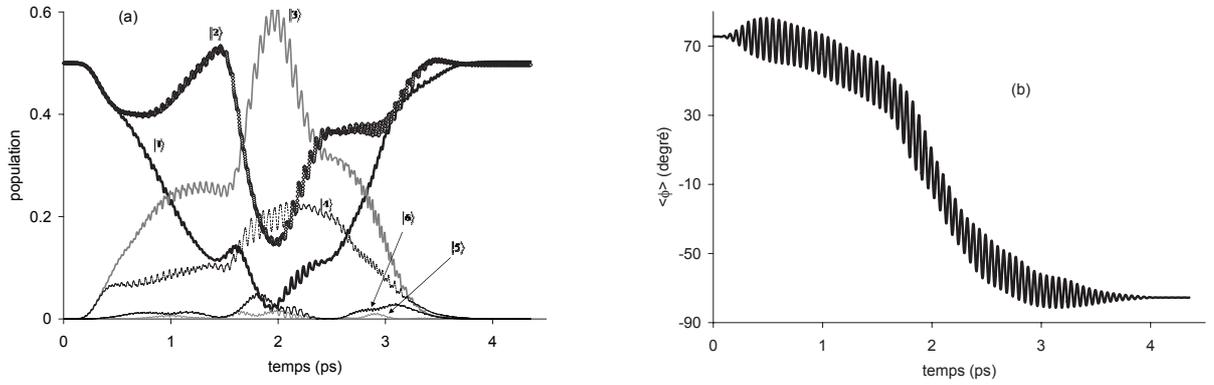


FIG. 3.14 – (a) : évolution des populations sur les états propres,  $|1\rangle = |0+, 0\rangle$ ,  $|2\rangle = |0-, 0\rangle$ ,  $|3\rangle = |1+, 0\rangle$ ,  $|4\rangle = |1-, 0\rangle$ ,  $|5\rangle = |2+, 0\rangle$  et  $|6\rangle = |2-, 0\rangle$ . (b) : position moyenne en  $\phi$ .

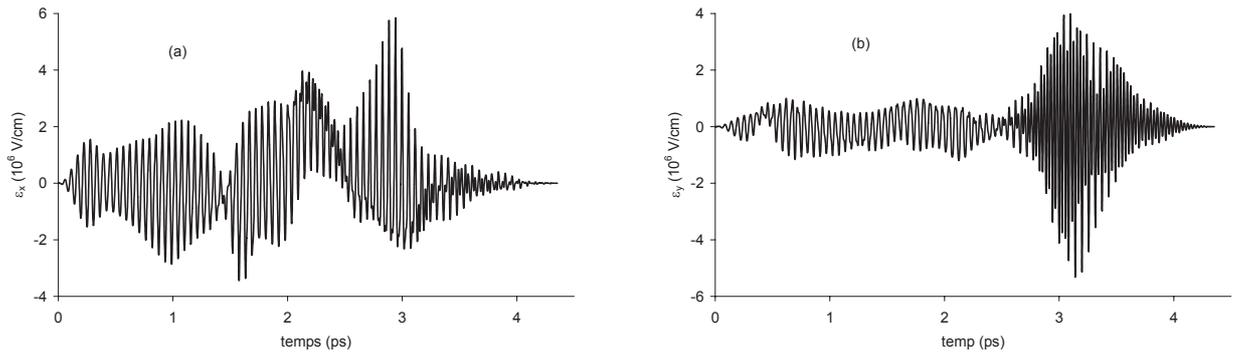


FIG. 3.15 – Champ optimal calculés avec l' algorithme  $J_1$ . (a) : composante suivant l'axe X, (b) : composante suivant l'axe Y .

demandé plus d'investissement. Une transformée de Gabor d'un signal  $\epsilon$  est définie par

$$F(\omega, t) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} H(s-t, \tau) \epsilon(s) e^{i\omega s} ds \right|^2, \quad (3.28)$$

où  $\tau$  est la largeur de la "fenêtre" et  $H(s, \tau)$  est la fonction "fenêtre". Nous avons choisi de travailler avec la fonction "fenêtre" de Blackman proposée dans [83] et définie par

$$\begin{cases} H(s, \tau) = 0.08 \cos\left(\frac{4\pi}{\tau}s\right) + 0.5 \cos\left(\frac{2\pi}{\tau}s\right) + 0.42 & \text{si } |s| \leq \frac{\tau}{2} \\ H(s, \tau) = 0 & \text{sinon.} \end{cases}$$

Nous montrons sur la figure 3.16 la transformée de Gabor du champ optimal du schéma Droite-Gauche [Fig. (3.15)]. La table des différences d'énergie [Tab. (3.7)] nous sert de support pour l'interprétation de la transformée de Gabor. Comme  $\mu_x$  et  $\mu_y$  sont des fonc-

j	2	3	4	5	6	7
$E_j - E_1$	0.3	598.1	607.2	1061.6	1140.5	1438.4
j	8	9	10	11	12	13
$E_j - E_1$	1635.9	1710.3	1881.6	1961.2	1961.8	2111.4

TAB. 3.7 – Différences d'énergie en  $\text{cm}^{-1}$  entre l'état fondamental et les douze premiers états excités.

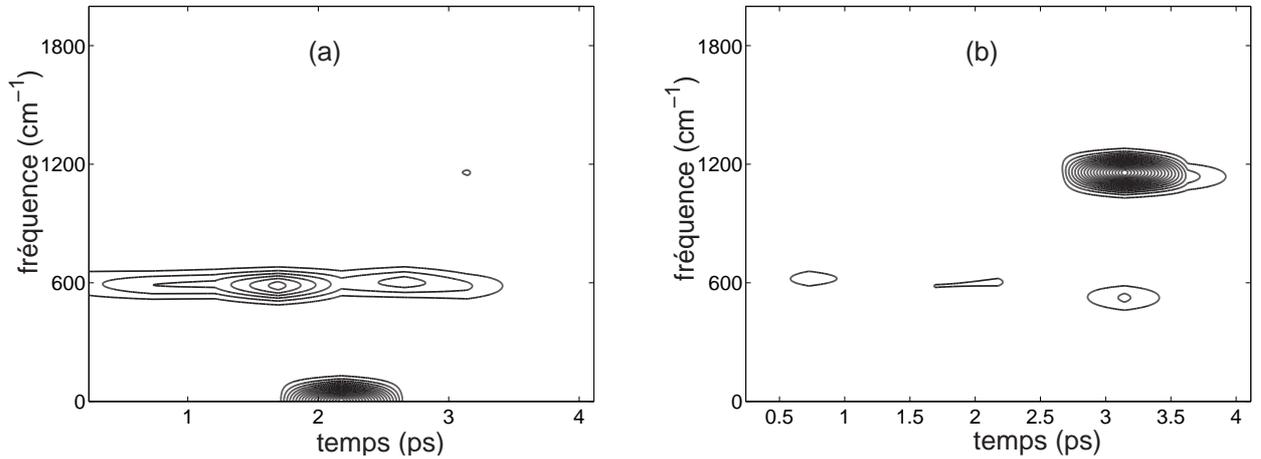


FIG. 3.16 – Transformée de Gabor du champ optimal de la figure 3.15. (a) : composante suivant l'axe  $X$ , (b) : composante suivant l'axe  $Y$ .

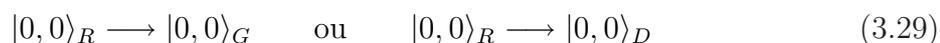
tions respectivement paires et impaires par rapport à  $\phi$ , les transitions possibles avec le champ  $\epsilon_x$  sont des transitions entre états de même parité et inversement avec le champ  $\epsilon_y$ . Le champ  $\epsilon_x$  [Fig. (3.15)] est constitué de trois sous pulses dont chacun dure environ 1.45 ps soit une fréquence de  $2.33 \text{ cm}^{-1}$  par sous pulse. Dans sa transformée, on retrouve cette

---

basse fréquence qui reste centrée en  $T/2$ . Sur les deux premiers sous pulses, on trouve une fréquence centrée autour de  $600\text{ cm}^{-1}$  et dure environ 3 ps. Cette fréquence peut être associée à la transition  $|0+, 0\rangle = |1\rangle \longleftrightarrow |3\rangle = |1+, 0\rangle$  ou bien  $|0-, 0\rangle = |2\rangle \longleftrightarrow |4\rangle = |1-, 0\rangle$ . Le dernier sous pulse contient, en plus de la fréquence retrouvée sur les deux premiers, une fréquence centrée autour de  $1150\text{ cm}^{-1}$  moins intense et qui est en gros la fréquence de transition entre  $|0-, 0\rangle$  et  $|2-, 0\rangle$ . On peut remarquer sur la figure 3.15a que la fréquence  $1150\text{ cm}^{-1}$  apparaissait déjà dans le second sous pulse mais la transformée de Gabor ne nous a pas permis de la détecter à cet instant. Dans le champ  $\epsilon_y$ , nous retrouvons encore la fréquence de transition  $600\text{ cm}^{-1}$  au début du pulse puis vers la fin une fréquence de  $1580\text{ cm}^{-1}$  pouvant être associée à transition  $|2-, 0\rangle = |6\rangle \longleftrightarrow |1\rangle = |0+, 0\rangle$  et une autre autour de  $580\text{ cm}^{-1}$  associée à la transition  $|1+, 0\rangle = |3\rangle \longleftrightarrow |2\rangle = |0-, 0\rangle$ .

### Schéma III. : Réactif vers Produits

Nous nous intéressons maintenant à la possibilité de contrôler l'isomérisation complète  $\text{H}_3\text{CO} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}$ . Notre paquet d'ondes initial est l'état fondamental du réactif  $|0, 0\rangle_R$  et notre cible est un paquet d'ondes localisé en  $P$   $|0, 0\rangle_G$  ou en  $P'$   $|0, 0\rangle_D$ . Ceci correspond au schéma suivant :



La durée totale de l'impulsion est fixée à 4.35 ps. Le problème de contrôle d'isomérisation entre deux puits a été déjà discuté dans la littérature [64, 84, 85]. Cependant la particularité de notre système par rapport aux études précédentes est l'existence d'une région de bifurcation au niveau de la surface d'énergie potentielle [Fig. (3.2)]. Ce scénario de contrôle implique une brisure de symétrie après la traversée de la barrière séparant la région du réactif à celle des produits. Du point de vue dynamique, on peut se poser la question de savoir quel chemin suivra le paquet d'ondes contrôlé. Bifurquera-t-il juste après le passage au niveau du  $TS1$  ou bien la bifurcation se fera-t-elle que lorsque le paquet d'ondes aura entièrement exploré la région des produits? Il convient de noter que cet exemple illustre la sensibilité extrême du contrôle quantique en fonction des paramètres du modèle. La topographie de la surface entre  $TS1$  et  $TS2$  avec le changement de courbure le long de  $\phi$  entraîne des états propres délocalisés et fortement couplés par le moment dipolaire. Cette situation n'est pas favorable à la méthode du STIRAP qui a besoin d'états intermédiaires bien découplés de tous les autres. La méthode du contrôle optimal n'a pas non plus donné de bons résultats avec ce présent modèle. L'algorithme trouve un chemin impliquant des états très hauts en énergie. La hauteur de la barrière qui sépare les régions du réactif et des produits est de 1.67 eV mais l'énergie moyenne au cours du contrôle  $\langle \hat{H}_0 \rangle = \langle \Psi(t) | \hat{H}_0 | \Psi(t) \rangle$  dépasse 7 eV, ce qui est complètement irréaliste lorsque l'on ne s'intéresse qu'à des excitations vibrationnelles. Nous avons donc remplacé notre surface d'énergie potentielle par une nouvelle surface ajustée à partir des points du calcul *ab initio* au niveau MP2. La figure 3.17 montre les coupes  $C_s$  des deux surfaces.

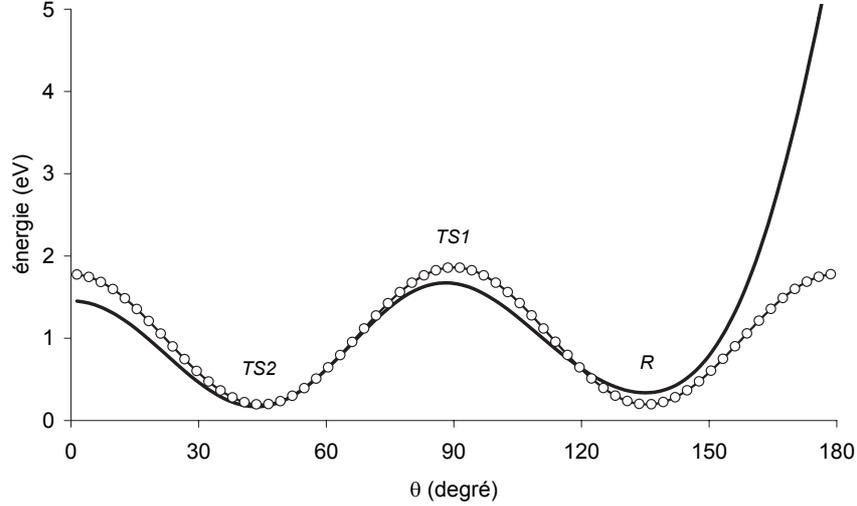


FIG. 3.17 – Comparaison des coupes  $C_s$  ; en trait plein coupe  $C_s$  de la nouvelle surface ajustée sur les points *ab initio* et en cercles ouverts coupe  $C_s$  de la surface représentée par [Fig. (3.2)].

Même si les coupes suivant le chemin de réaction (coupes  $C_s$ ) présentent peu de différences [Fig. (3.17)], il n'en est pas de même pour certaines coupes suivant la coordonnée  $\phi$  [Fig. (3.18)]. Sur la figure 3.18, on note une différence importante des coupes réalisées au niveau de la région de transition (aux alentours de  $TS1$ ). Et c'est de cette différence que pourraient venir des comportements non identiques pendant le contrôle.

Pour ce qui concerne la nouvelle surface, nous remarquons que l'énergie du réactif [Fig. (3.17)] est un peu plus haute et la hauteur de la barrière est moins élevée par rapport au modèle précédent. La hauteur de la barrière passe de 1.67 eV à 1.56 eV. Nous gardons le même modèle de moment dipolaire. En travaillant avec ce nouveau modèle, le contrôle optimal a trouvé un champ plus raisonnable permettant au paquet d'ondes de transiter à travers des états qui se trouvent juste au dessus de  $TS1$  comme le montre l'évolution de son énergie moyenne, [Fig. (3.19a)]. Le champ initial considéré est non nul et est défini de la façon suivante :

$$\begin{cases} \vec{\epsilon}_x^{(0)}(t) = \epsilon_0^x s(t) \cos(\omega_0^\theta t) \\ \vec{\epsilon}_y^{(0)}(t) = \epsilon_0^y s(t) \cos(\omega_0^\phi t), \end{cases} \quad (3.30)$$

où  $\omega_0^\phi$  et  $\omega_0^\theta$  sont les différences d'énergie respectives entre l'état fondamental et le premier état excité qui possède un noeud en  $\phi$  et entre l'état fondamental et le second état excité qui possède un noeud en  $\theta$ ,  $\epsilon_0^x = \epsilon_0^y = 2 \cdot 10^{-2}$  u.a. La figure 3.19b montre l'évolution de

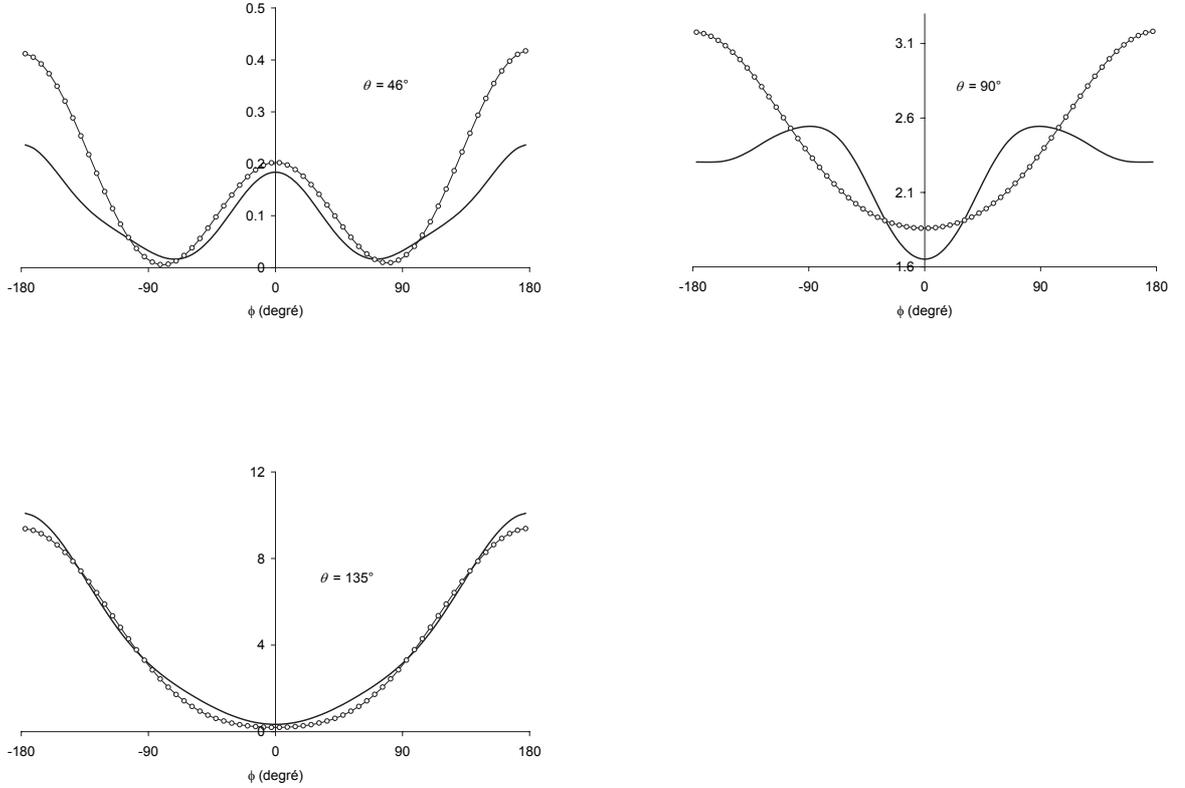


FIG. 3.18 – Comparaison des coupes suivant la coordonnée  $\phi$ ; en trait plein coupes effectuées sur la nouvelle surface ajustée sur les points *ab initio* et en cercles ouverts coupes effectuées sur la surface de [Fig. (3.2)], l'axe des ordonnées est en eV.

la position des deux coordonnées actives  $\theta$  et  $\phi$ . La brisure de la symétrie ne se produit pas très tôt et se fait de façon séquentielle. La position moyenne du paquet d'ondes en  $\theta$  atteint *TS2* avant la brisure de la symétrie et le refroidissement se produit dans le double puits. Le champ optimal et sa transformée de Gabor sont représentés sur la figure 3.20. Les transformées de Gabor de  $\epsilon_x$  et de  $\epsilon_y$  sont dominées respectivement par la fréquence  $\omega_0^\theta = 1715 \text{ cm}^{-1}$  et  $\omega_0^\phi = 1578 \text{ cm}^{-1}$  du champ d'essai  $\vec{e}^{(0)}$  de [Eq. (3.30)]. Beaucoup de fréquences sont utilisées entre 0.8 et 1.5 ps. Elles servent à "chauffer" le système pour lui permettre d'acquérir une énergie moyenne  $\langle \hat{H}_0 \rangle$  qui dépasse celle du *TS1*. Les états les plus peuplés pendant la période de "chauffage" sont les quatre premiers états excités, un état possédant une excitation en  $\phi$  ( $|1, 0\rangle_R$ ) et trois autres possédant des excitations en  $\theta$  ( $|0, 1\rangle_R$ ,  $|0, 2\rangle_R$ ,  $|0, 3\rangle_R$ ). Les différences d'énergie entre l'état fondamental du réactif *R* et les quatre premiers états excités localisés en *R* sont données dans la table 3.8. Entre 1.5 et 3 ps, période de transition entre la région du réactif et celle des produits [Fig.(3.19a)] et [Fig.(3.19b)], beaucoup d'états délocalisés sont peuplés mais avec chacun

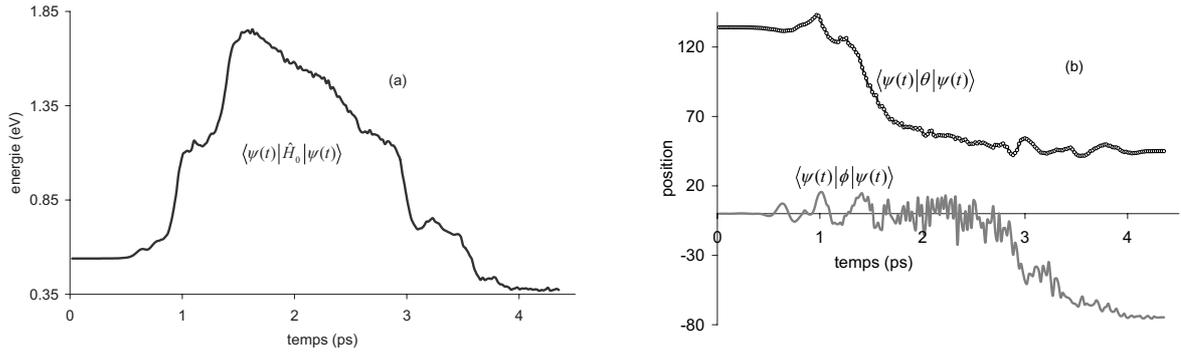


FIG. 3.19 – (a) : énergie moyenne  $\langle \hat{H}_0 \rangle(t)$ , (b) : position moyenne en  $\phi$  en traits pleins et position moyenne en  $\theta$  en cercles ouverts.

$E_{ 0,0\rangle_R} - E_{ 1,0\rangle_R}$	$E_{ 0,0\rangle_R} - E_{ 0,1\rangle_R}$	$E_{ 0,0\rangle_R} - E_{ 0,2\rangle_R}$	$E_{ 0,0\rangle_R} - E_{ 0,3\rangle_R}$
1578.3	1714.9	3275.6	3403.4

TAB. 3.8 – Différences d'énergie en  $cm^{-1}$  entre l'état fondamental et les quatre premiers états excités localisés en  $R$ .

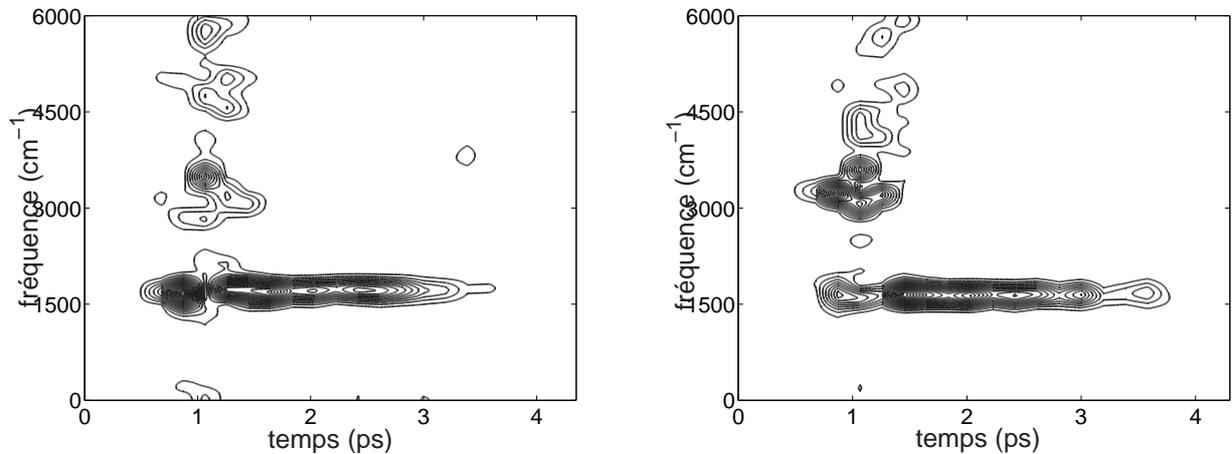
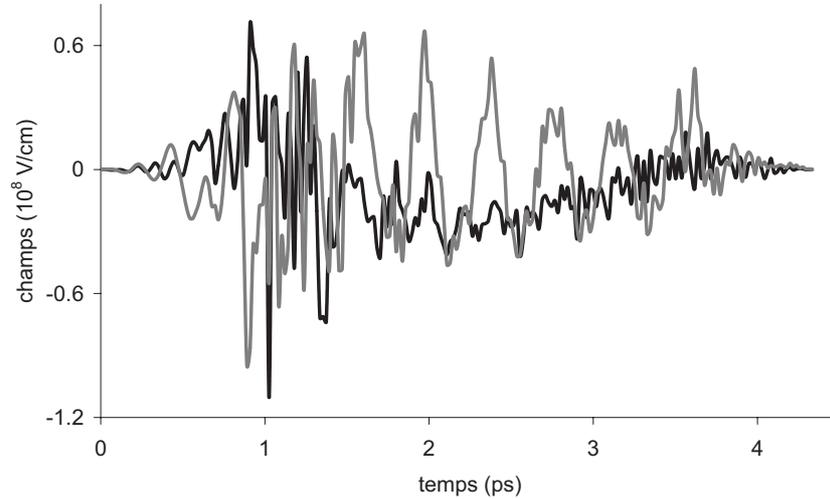


FIG. 3.20 – Champ optimal qui contrôle l'isomérisation,  $\epsilon_x$  en noir et  $\epsilon_y$  en gris en bas la transformée de Gabor correspondante (a) : transformée de Gabor du champ  $\epsilon_x$ , (b) : transformée de Gabor du champ  $\epsilon_y$ .

un poids qui ne dépasse pas 5%. En ce moment, le chemin tracé par le contrôle optimal implique un grand nombre d'états intermédiaires. Précisons que ceci est l'opposé extrême d'une situation favorable pour appliquer la technique de STIRAP. Le "refroidissement" du paquet d'ondes dans le puits cible  $P'$ , comme le montre la figure (3.19b), a lieu entre 3 ps et la fin de l'impulsion. Le graphe des populations que nous n'avons pas montré ici montre que, durant cette période, le système transite par des états délocalisés du double puits ( $|0+, 1\rangle$  et  $|0-, 1\rangle$ ) avant d'atteindre la cible avec un *objectif* de 0.95. Dans

---

cet exemple, la dernière étape semble être moins difficile que les deux premières car les champs [Fig. (3.20)] deviennent moins intenses et dans leurs transformées de Gabor, on trouve dans chacune une fréquence dominant qui correspond en gros à la fréquence de transition  $|0+, 0\rangle \longleftrightarrow |0+, 1\rangle$ ,  $|0-, 0\rangle \longleftrightarrow |0+, 1\rangle$ ,  $|0+, 0\rangle \longleftrightarrow |0-, 1\rangle$  ou  $|0-, 0\rangle \longleftrightarrow |0-, 1\rangle$  ( $\approx 1767 \text{ cm}^{-1}$ ). Ceci est probablement la conséquence du moment dipolaire dont les valeurs prises dans la région des produits [Fig. (A.1)] (voir figure en Annexe A) triplent celles prises au réactif.

Nous avons également testé sans succès, sur cet exemple, la méthode du contrôle local [64] qui consiste à "chauffer" [Eq. (2.36)] le paquet d'ondes lorsque  $\langle\theta\rangle(t) \geq 90^\circ$  et à le "refroidir" [Eq. (2.37)] si  $\langle\theta\rangle(t) < 90^\circ$  et  $\langle\phi\rangle(t) < 0$ . Avec cette technique, l'énergie moyenne augmente mais même au delà du *TS1*, la position moyenne sur  $\theta$  reste toujours supérieure à  $90^\circ$ . Ceci exclut la possibilité de "refroidir", sinon on retombe à notre point de départ.

## 3.2 Contrôle avec des impulsions laser UV

La manipulation des atomes et des molécules avec des impulsions laser UV occupe aujourd'hui une place importante dans la branche du contrôle quantique. Car dans la plupart des processus physico-chimiques, tels que les réactions d'isomérisation ou de dissociation, le nombre de surfaces électroniques impliquées est en général supérieur à un. Après avoir étudié le contrôle de processus à travers des transitions vibrationnelles avec une seule surface électronique, nous consacrons cette section à l'application du contrôle dans un système avec deux états électroniques. La possibilité de contrôler des processus de photoisomérisation dans de tels systèmes a été démontrée expérimentalement sur le 3,3'-diethyl-2,2'-thiocyanine iodine (cyanine dye NK88) [86]. Le mécanisme du contrôle de ce système a été ensuite réalisé à travers une simulation avec un modèle 1D couplé à un bain [87]. Les résultats de la simulation, comparés à ceux de l'expérience ont été très satisfaisants. Et donc l'usage des modèles simples n'est pas toujours inintéressant pour décrire certains phénomènes qui se passent dans des systèmes complexes. Le contrôle de processus impliquant des interactions non adiabatiques a déjà fait l'objet de beaucoup de travaux théoriques [88, 89, 90, 91, 92]. Le modèle avec lequel nous travaillons ici est une coupe 1D de celui proposé par Hanh et al. [93]. Ce même modèle a fait l'objet de plusieurs autres types de simulations [94, 89, 95]. Il décrit la photoisomérisation *cis-trans* du rétinale dans la rhodopsine.

Nous considérons ce modèle non seulement pour simuler le contrôle de la photoisomérisation *cis-trans* mais aussi pouvoir y implémenter une porte NOT (porte logique quantique, voir la définition au chapitre suivant). Le champ optimal de cette transformation logique, permettra de simuler la photoisomérisation dans les deux sens (*cis* vers *trans* ou bien *trans* vers *cis*), ou en d'autres termes la double photo-switch. Il pourra contrôler la dynamique pour le passage de l'isomère *cis* à l'isomère *trans* et inversement. Les résultats que nous présentons ici constituent une partie d'un article qui vient d'être

soumis à publication. Dans cette section appartenant au chapitre consacré à la réactivité, nous ne présentons que le contrôle de l'isomérisation simple *cis-trans* qui est une première étape de celui de la double photoisomérisation.

Avant d'entamer la discussion sur les résultats obtenus et les stratégies de contrôle que nous avons employées, nous présentons d'abord quelques caractéristiques du modèle. Tous les paramètres et le détail nécessaire sont donnés en Annexe B.

### 3.2.1 Présentation du modèle

La figure 3.21 montre les deux configurations du rétinal dans l'état *cis* [Fig. (3.21A)] (figure en Annexe B) et dans l'état *trans* [Fig. (3.21B)]. Deux coordonnées actives sont mises en jeu. La première est un angle de torsion  $\phi$ . C'est la coordonnée de réaction, elle correspond au mouvement de rotation de la chaîne polyène autour de la double liaison qui existe entre le onzième et le douzième carbone. La seconde coordonnée  $q$  est un mode de couplage effectif qui correspond au mode de stretching de la chaîne polyène. Le modèle

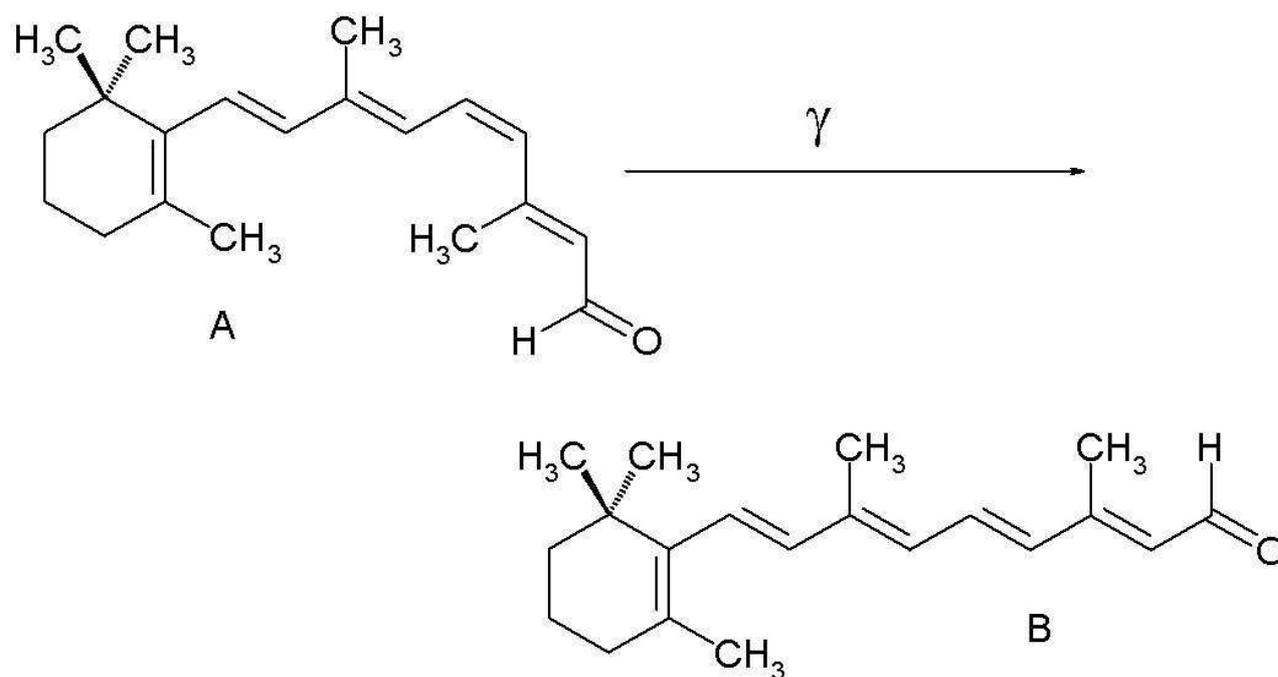


FIG. 3.21 – Configuration géométrique de la molécule dans les états *cis* et *trans*; A : isomère *cis*; B : isomère *trans*.

proposé dans [93, 94] et qui décrit l'isomérisation *cis-trans* du rétinal implique deux surfaces électroniques avec une intersection conique. La matrice de l'Hamiltonien libre du

système dans la base diabatique électronique peut être écrite comme

$$\hat{\mathbf{H}}_0 = \hat{\mathbf{T}} + \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} \end{pmatrix}, \quad (3.31)$$

où  $T$  est l'énergie cinétique et  $V_{kl}$  ( $k = 1, 2$ ;  $l = 1, 2$ ) sont les éléments de matrice du potentiel diabatique. Leurs expressions analytiques ainsi que les paramètres du modèle sont donnés en Annexe B. Lors de l'isomérisation, le mouvement le plus important est celui qui se produit suivant la coordonnée de réaction  $\phi$ . Et donc pour simuler le contrôle de l'isomérisation *cis-trans*, nous travaillerons avec un modèle simplifié 1D dont les potentiels diabatiques sont représentés sur la figure 3.22. Leurs expressions analytiques  $V_k^R$ ,  $k = 1, 2$  sont données en Annexe B. Sur ce modèle simplifié 1D, l'état *cis* est assimilé à l'état

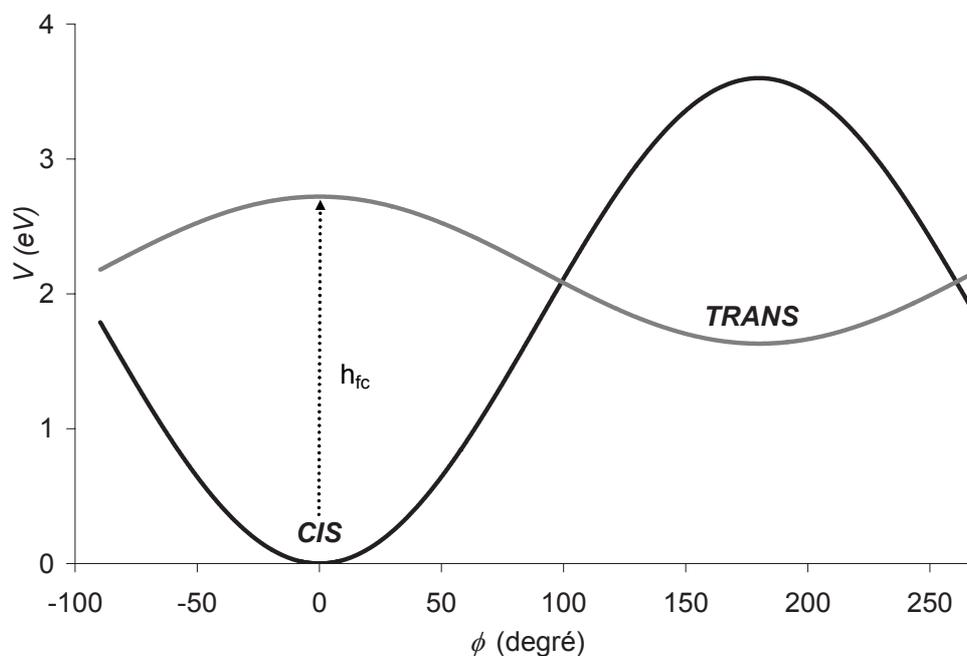


FIG. 3.22 – Coupe diabatique 1D le long de la coordonnée de réaction sur les deux surfaces électroniques décrivant l'isomérisation *cis-trans* du rétinol.

fondamental de  $V_1^R$  dont le minimum est atteint en  $\phi = 0$  et l'état *trans* à l'état fondamental de  $V_2^R$  qui admet un minimum en  $\phi = \pi$ . En présence d'un champ électrique dont l'interaction avec le système est assurée par le moment dipolaire de transition, l'équation

d'évolution est donnée par [Eq. (1.14)] dans le cas où  $n = 2$ . Ici, nous considérons une polarisation linéaire. La matrice Hamiltonienne est de la forme

$$\hat{\mathbf{H}} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + V_{11} & V_{12} - \mu_{12} \epsilon(t) \\ V_{21} - \mu_{21} \epsilon(t) & -\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + V_{22} \end{pmatrix}, \quad (3.32)$$

où  $m$  représente la masse, sa valeur est donnée dans la table B.1,  $V_{kk} = V_k^R$ . La matrice du moment dipolaire est supposée constante,  $\mu_{12} = \mu_{21} = 1D$ . Les termes hors diagonaux  $V_{kk'}$   $k \neq k'$  définissent le couplage non adiabatique. Dans le modèle 2D, ils dépendent de la coordonnée  $q$ . Puisque nous travaillons sur une coupe 1D, ils seront fixés constants avec  $V_{kk'} = V_{k'k}$ . Nous examinerons deux valeurs de couplage  $V_{kk'} = 0.136$  eV (couplage faible) et  $V_{kk'} = 0.272$  eV (couplage fort).

### 3.2.2 Simulation et résultats du contrôle

Après avoir diagonalisé chaque potentiel diabatique, notre schéma de contrôle est le suivant :

$$\Psi_0 = \begin{pmatrix} \chi_0^{cis} \\ 0 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_0^{trans} \end{pmatrix} = \Psi_f, \quad (3.33)$$

où  $\chi_0^{cis}$  et  $\chi_0^{trans}$  désignent respectivement les états fondamentaux de l'état électronique fondamental et du premier état électronique excité. Le champ est optimisé par l'algorithme du contrôle optimal  $J_1$ . Son expression explicite est donnée par l'équation (2.17). Nous fixons la durée de l'impulsion à  $T = 0.48$  ps. L'usage d'un champ d'essai non nul devient capital dans ce cas de figure. Car avec un champ initialement nul, il ne se produit aucune transition entre les deux états électroniques et par conséquent, il y a absence de recouvrement entre l'état initial et l'état cible. Cela constitue une condition défavorable des algorithmes de contrôle optimal que nous utilisons. Il existe dans la littérature plusieurs stratégies de construction de champ d'essai. Les plus couramment utilisées sont les  $\pi$ -*pulses* [76, 77, 78, 79] et les *chirps* [96, 78]. L'efficacité de ces derniers dans le contrôle de dynamique non adiabatique a déjà fait sa preuve dans plusieurs travaux de recherche [96, 78, 97, 98, 99]. C'est la stratégie des chirps que nous adoptons ici pour construire nos champs d'essai. Leur forme est celle définie dans [96, 78]

$$\vec{\epsilon}^{(0)}(t) = \epsilon_{max} e^{-\frac{(t-t_m)^2}{2\sigma^2}} \cos(\omega(t)(t-t_m)) \quad (3.34)$$

avec  $\omega(t) = \omega_0 + c(t-t_m)$ ,  $t_m = t_f/2$ , où  $t_f$  est la durée du chirp. Nous utilisons deux chirps consécutifs; un premier  $\vec{\epsilon}_1^{(0)}$  dont la durée est  $t_f^1 = 24$  fs avec  $\hbar\omega_0 = h_{fc}$  ( $h_{fc}$  étant l'énergie correspondante à la transition de Franck-Condon, voir [Fig. (3.22)]) suivi d'un second  $\vec{\epsilon}_2^{(0)}$  plus long avec une durée  $t_f^2 = T - t_f^1 = 456$  fs avec  $\hbar\omega_0 = \Delta V$  ( $\Delta V$  étant la différence des deux minima des potentiels diabatiques). Le rôle du premier chirp est d'exciter le système pour que la transition de Franck-Condon puisse avoir lieu. Ses paramètres, l'amplitude  $\epsilon_{max}$  et la vitesse de variation de la fréquence  $\omega$ , sont optimisés

de sorte que la transition du paquet d'ondes initial (état *cis*) soit complète. De la même manière, nous avons choisi les paramètres du second parmi ceux qui donnaient la meilleure fidélité initiale. Les valeurs de ces paramètres sont répertoriés dans la table 3.9.

chirp	$\epsilon_{max}$ (V/m)	$t_f$ (ps)	$\sigma$ (fs)	$\hbar\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\hbar c$ (cm <sup>-1</sup> /ps)
$\vec{\epsilon}_1^{(0)}$	$5.91 \cdot 10^9$	24	3.4	21945	548.6
$\vec{\epsilon}_2^{(0)}$	$8.06 \cdot 10^8$	456	65	13123	17.1

TAB. 3.9 – Paramètres des deux chirps du champ d'essai de l'équation (3.34).

Les résultats sont illustrés dans le cas du couplage fort  $V_{12} = V_{21} = 0.272$  eV soit 0.01 u.a. La figure 3.23 montre l'évolution des populations sur les deux états électroniques diabatiques sous l'action du champ optimal qui isomérisé le système ( $\chi_0^{cis} \longrightarrow \chi_0^{trans}$ ). L'information donnée par cette figure doit être complétée par le calcul de la fidélité pour prouver que le paquet d'ondes au temps  $T$  est bien localisé dans le puits de l'état *trans*. La figure 3.24 montre le paquet d'ondes initial, le paquet d'ondes cible et le paquet d'ondes qui a évolué sous l'action du champ optimal au temps  $T$ . Les fidélités obtenues dans les deux cas de couplage sont de 0.991 pour  $V_{12} = V_{21} = 0.272$  eV et de 0.986  $V_{12} = V_{21} = 0.13605$  eV. Le cas du couplage élevé a nécessité moins d'itérations et converge mieux que celui du faible couplage. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'un grand couplage favorise un échange plus rapide de populations entre les deux états électroniques, et par conséquent permet au contrôle de trouver plus vite les bonnes fréquences de transitions qui orientent la dynamique vers la cible. Hormis le nombre d'itérations pour converger qui est plus élevé dans le cas du faible couplage ( $V_{12} = 0.005$  u.a), nous avons noté que le comportement de la dynamique restait grosso modo le même. Nous n'avons pas noté de différence particulière dans les deux cas. Le graphe de la figure 3.24 confirme la valeur de l'index de performance. Nous constatons sur ce dernier une superposition quasi complète entre le paquet d'ondes final et sa cible. Le champ optimal ainsi que le champ d'essai sont représentés au niveau de la figure 3.25. Des traces très significatives du champ initial subsistent dans le champ optimal et en particulier le premier chirp  $\vec{\epsilon}_1^{(0)}$  au début de l'impulsion. L'effet de ce chirp est nettement mis en évidence par la figure 3.24 des populations sur l'intervalle de temps  $[0, 0.24$  fs]. Durant cette période, on observe une inversion quasi complète de la population de l'état fondamental vers l'état excité ; c'est l'étape de la transition de Franck-Condon.

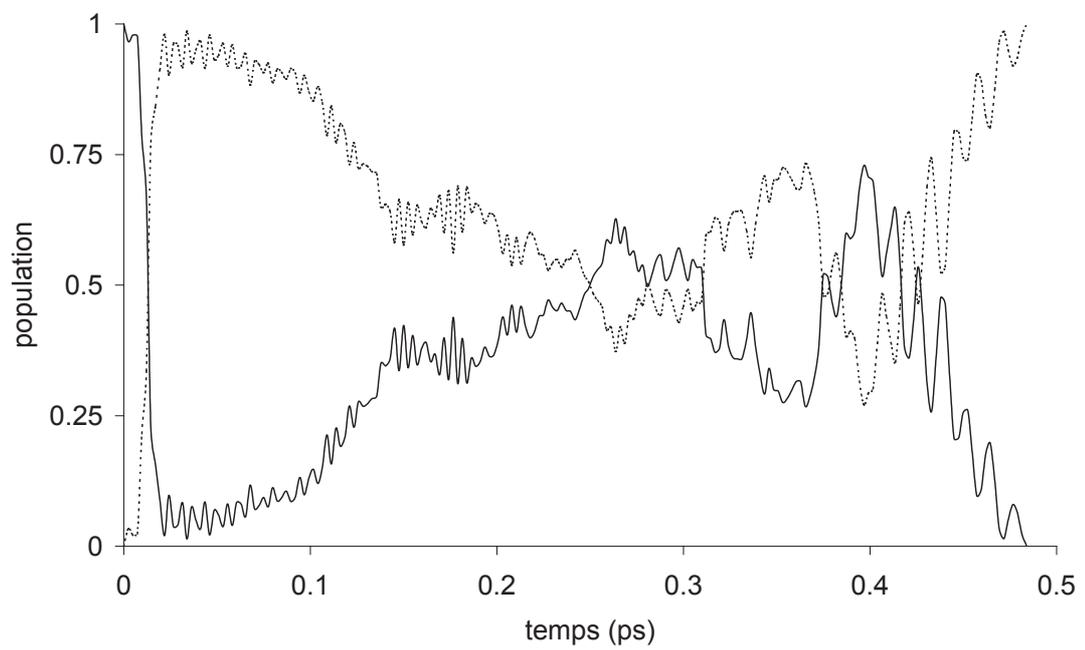


FIG. 3.23 – Evolution des populations sur les états électroniques diabatiques sous l’action du champ optimisé pour la photoisomérisation *cis-trans* dans l’exemple d’un couplage non adiabatique  $V_{12} = 0.01$  u.a. En noir trait plein évolution sur l’état électronique fondamental et en noir pointillé évolution sur l’état électronique excité.

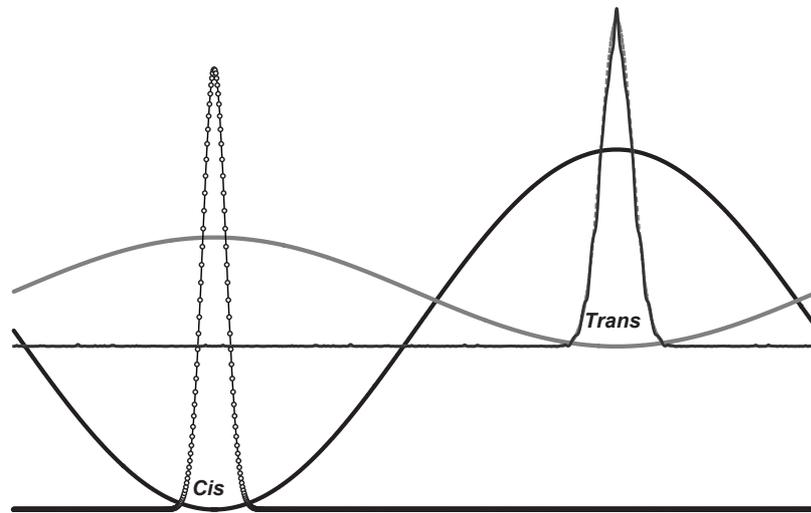


FIG. 3.24 – Paquet d’ondes initial (état *cis*) en cercles ouverts, paquet d’ondes cible (état *trans*) en gris trait plein et paquet d’ondes final au temps  $T$  dans le cas  $V_{12} = 0.01$  u.a en noir trait plein.

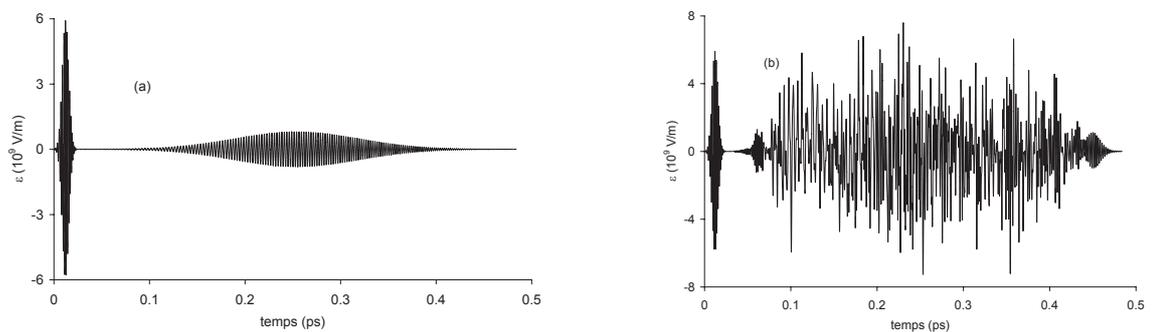


FIG. 3.25 – (a) : champ d’essai  $\epsilon_1^{(0)} + \epsilon_2^{(0)}$ ; (b) : champ optimisé par l’algorithme OCT pour l’isomérisation *cis-trans* du rétinol.

---

## CHAPITRE 4

# APPLICATION À LA LOGIQUE QUANTIQUE

L'informatique n'est autre que le traitement de l'information. Généralement, il s'agit d'accomplir un calcul (au sens large) sur des données afin d'en extraire un résultat. Les ordinateurs sont actuellement les outils les plus utilisés pour traiter de l'information. Ils occupent une place primordiale dans l'activité quotidienne de l'Homme et leur performance ne cesse d'augmenter d'année en année. Néanmoins, leur marge de progression s'amenuise avec le temps car la taille de leurs composants approche de plus en plus l'échelle atomique, où les lois classiques devraient céder la place aux lois quantiques. Ainsi, il est couramment admis que dans les années 2020, le formidable essor que nous connaissons depuis 1960 devrait s'essouffler, à moins qu'une nouvelle informatique voit le jour.

Cette nouvelle façon de traiter de l'information existe déjà, du moins théoriquement. Elle consiste

à coder l'information dans des systèmes simples (photon, atome, molécule, ...) et utiliser les lois de superposition d'états et d'intrication de la mécanique quantique pour manipuler l'information plus efficacement que classiquement. Elle constitue aujourd'hui un domaine de recherche très actif. Les deux composantes principales de l'information quantique sont d'une part la cryptographie quantique, qui apporte plus de sécurité aux systèmes de cryptographie classique, et d'autre part le calcul quantique, pour lequel de nouveaux algorithmes permettent d'exploiter les propriétés de la mécanique quantique pour diminuer radicalement le temps de calcul de certains problèmes difficiles (de complexité très élevée).

Ces deux composantes sont étroitement liées. Car, la cryptographie repose en général sur la factorisation en nombres premiers et sa confidentialité est liée à la taille des nombres à factoriser. A l'heure actuelle, les ordinateurs et les algorithmes existants sont limités pour traiter de grands nombres. Un ordinateur quantique pourrait alors factoriser des grands nombres en un temps record.

Dans ce nouveau cadre formel de l'information quantique, le bit classique est remplacé par un bit quantique appelé qubit qui vient de l'expression "*quantum bit*" et les portes logiques sont remplacées par des portes quantiques dont la combinaison permet de réaliser

---

n'importe quel circuit logique. Les deux états 0 et 1 d'un bit classique deviennent ainsi deux états quantiques  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$ , qui représentent les briques élémentaires du "quantum computing" ou informatique quantique.

Les états, les kets  $|\rangle$ , dans la notation de Dirac sont des vecteurs de dimension 2 dans un espace de Hilbert. Les propriétés de linéarité de la mécanique quantique font que si  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$  sont des états possibles pour le qubit,  $\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$  avec  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ , est aussi un état possible. Un qubit peut donc être suspendu entre deux états logiques. Une des différences majeure entre l'informatique classique et quantique réside dans l'espace des états offerts à l'ordinateur : dans un registre à  $N$  bits d'un ordinateur classique, on ne peut coder que l'un des  $2^N$  nombres possibles correspondant à l'ensemble des chaînes possibles de la forme  $i_1 i_2 \cdots i_N$ ,  $i_k \in \{0, 1\}$  alors que dans son analogue quantique on a accès à l'infinité continue des vecteurs de l'espace de Hilbert engendrés par les états factorisés de la forme  $\otimes_k^N |i_k\rangle$ . Une information quantique pourra donc être contenue dans un état qui n'est pas un produit tensoriel d'états à un qubit, c'est-à-dire un état intriqué. Cette propriété ouvre la possibilité de faire des calculs en parallèle. Ce parallélisme massif rendrait l'ordinateur quantique exponentiellement plus efficace que nos ordinateurs classiques.

Cependant l'informatique quantique présente des faiblesses liées aux phénomènes d'incertitudes quantiques. La continuité de l'information la rend très sensible, les corrélations entre qubits sont facilement détruites par les processus de décohérence. Or, les systèmes de l'information quantique sont en général des systèmes ouverts, en interaction avec un environnement qui joue un rôle essentiel dans leur manipulation et leur mesure. Comprendre la décohérence des systèmes utilisés pour coder de l'information, la combattre et en limiter les effets négatifs sont donc aujourd'hui des aspects essentiels dans cette nouvelle branche qu'est l'informatique quantique. C'est pour cette raison que nous commencerons d'abord par l'étude et le contrôle de processus dans des systèmes ouverts avant l'implémentation de portes logiques.

De façon générale tout système capable de se situer dans une superposition quantique d'états est un qubit potentiel. Des recherches récentes ont prouvé que les états vibrationnels d'un système moléculaire sont des candidats potentiels pour l'implémentation des portes logiques quantiques [66, 68, 69, 100, 101, 102, 103]. Des exemples de portes logiques avec les états vibrationnels d'un double puits [70, 104, 105] ont même été déjà proposés, mais ces études ont été faites sur des systèmes fermés. Ici, après une étude détaillée de la stabilité du contrôle de processus dans un système ouvert, nous proposons d'étudier l'implémentation de portes quantiques et d'analyser leur robustesse dans une dynamique dissipative. Compte tenu des simulations envisagées et des études que nous avons déjà menées sur le modèle 2D qui décrit l'isomérisation de  $\text{H}_3\text{CO}$ , nous avons donc choisi de continuer à travailler sur ce dernier mais en ne nous focalisant cette fois-ci que dans la région des produits (région du double puits).

---

## 4.1 Contrôle de dynamique dans un système ouvert

Au chapitre précédant, nous avons étudié en détail le contrôle de certains processus sur  $\text{H}_3\text{CO}$  en supposant ce dernier entièrement isolé. Or en pratique, dans la plupart des applications physico-chimiques, les systèmes considérés sont en interaction avec l'environnement qui les entoure. Cet environnement peut être tout le milieu qui entoure le système ou tout simplement les coordonnées inactives dans le cas d'une dynamique réduite. Du point de vue dynamique, le couplage système/environnement permet d'augmenter le nombre de degrés de liberté dynamiquement actifs ou de simuler la dynamique en phase condensée par des modèles plus réalistes [106, 107]. Du point de vue informatique quantique, il permet de simuler le contrôle des effets de décohérence qui représentent le point faible de l'informatique quantique. L'objet principal de cette partie est d'étudier et d'analyser le contrôle de la dynamique de systèmes couplés avec leur environnement. Notre analyse portera surtout sur les effets de la dissipation induite par l'environnement sur la dynamique du système et sur le contrôle de ces derniers à l'aide d'un champ calculé par la méthode du contrôle optimal. Dans une autre approche où l'environnement du système est supposé être les degrés de liberté inactifs, nous analyserons l'influence de ces derniers sur le contrôle de la dynamique du système.

Le système considéré ici est le modèle 2D qui simule l'isomérisation de  $\text{H}_3\text{CO}$ . Sur ce dernier, nous ne regarderons que des processus qui ont lieu dans le double puits et plus particulièrement sur le schéma de contrôle défini par l'équation (3.6). Il est clair que sur ce modèle, où la dynamique ne fait intervenir que deux degrés de liberté actifs, considérer les autres degrés de liberté ou plus généralement les coupler avec un environnement devient plus réaliste dans une étude de dynamique contrôlée.

Dans un premier temps, nous supposons que le système est couplé avec un bain continu d'oscillateurs harmoniques. La dynamique, dans ce cas, est étudiée dans l'espace de Liouville avec une approximation markovienne ou non markovienne. Ensuite, dans une dynamique traitée par la méthode des voies adiabatiques couplées fondée sur l'approximation adiabatique harmonique, nous supposons que l'environnement du système est représenté par les coordonnées inactives. Dans le cas de l'approximation adiabatique, l'ensemble des coordonnées inactives est simulé par un nombre fini d'oscillateurs harmoniques.

Nos collaborateurs de Dijon ont étudié le même schéma de contrôle par la méthode STIRAP dans une approche dissipative avec une approximation markovienne. Nos résultats et les leurs ont fait l'objet d'une publication [24].

### 4.1.1 Contrôle optimal avec dissipation markovienne et non markovienne

Dans cette section nous travaillerons dans l'espace de Liouville avec le formalisme des matrices densité. Nous rappelons que l'approche par matrice densité est le formalisme le plus adapté pour étudier la dynamique d'un système couplé avec son environnement. Plusieurs méthodes de contrôle quantique ont été proposées dans ce formalisme [108, 109]

---

mais nous utilisons ici la méthode du contrôle optimal [5], que nous avons présentée au chapitre 3 dans le formalisme des paquets d'ondes et qui a été adaptée dans ce nouveau formalisme des matrices densité [27, 62]. Le champ optimal est calculé à partir de l'équation (2.29)

$$\epsilon(t) = -\Im \left[ \langle \langle \hat{\rho}_S(t) | \hat{\xi}(t) \rangle \rangle \langle \langle \hat{\xi}(t) | \hat{M} | \hat{\rho}_S(t) \rangle \rangle \right] / \alpha(t),$$

où les opérateurs  $\hat{\rho}_S(t)$  et  $\hat{\xi}(t)$  sont obtenus respectivement par propagation avant et arrière avec les équations d'évolution correspondantes selon qu'on travaille en régime non markovien ou markovien. La propagation est faite avec l'algorithme de Runge-Kunta. Les deux polarisations considérées sur le modèle H<sub>3</sub>CO conduisent à une optimisation simultanée des deux composantes,  $\epsilon_x$  et  $\epsilon_y$ , du champ.

Dans le but de pouvoir coupler aussi bien les états pairs et impairs avec l'environnement, nous avons choisi comme fonction  $S$  de l'Hamiltonien d'interaction  $H_{SB}$  défini par l'équation (1.37), l'expression suivante :

$$S(\mathbf{R}) = S(\theta, \phi) = S(\phi) = \cos(\phi) + \sin(\phi) \quad (4.1)$$

Une fois que la fonction  $S(\mathbf{R})$  est fixée, il est possible d'ajuster les paramètres de la fonction de corrélation, c'est-à-dire la densité spectrale du bain, pour avoir une dissipation forte ou faible en fonction de ce que l'on envisage d'étudier. Notre but étant d'examiner l'effet de l'interaction système-bain sur le contrôle de la dynamique, nous avons effectué des simulations en faisant varier la fréquence centrale  $\omega_c$  et la température ( $T = 298 K$  et  $100 K$ ). Nous rappelons que le schéma de contrôle qui est étudié ici est celui de la localisation de l'état fondamental des produits dans le puits  $P$  ou dans le puits  $P'$ ,

$$|0+, 0\rangle \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|0+, 0\rangle + |0-, 0\rangle).$$

Nous adoptons les notations suivantes :

- $\rho_{0+0+}$ , population de l'état  $|0+, 0\rangle$  (état fondamental des produits),
- $\rho_{0-0-}$ , population de l'état  $|0-, 0\rangle$  (premier état excité des produits),
- $\rho_{0+0-}$  cohérence entre l'état  $|0+, 0\rangle$  et l'état  $|0-, 0\rangle$ .

Comme dans le cas des systèmes isolés, nous avons effectué des simulations sur des temps courts (0.48 ps) et des temps longs (4.5 ps). Dans tous les exemples que nous avons traités, le champ initial est le champ optimal obtenu avec le formalisme des paquets d'ondes dans le cas où le système est supposé isolé. Pour éviter d'éventuelles confusions entre les notations temps final et température, nous noterons désormais par  $t_f$  le temps final.

En pratique, pour étudier la dynamique d'un système avec le formalisme des matrices densité, il est nécessaire de fixer le nombre d'états propres qui doivent intervenir au cours de son évolution. Nous fixons ce nombre en nous appuyant sur des résultats fournis par la dynamique dans le formalisme des paquets d'ondes. Notre principe est le suivant :

- nous effectuons des tests de propagation sans ou avec champ mais sans dissipation dans les deux formalismes,

- ensuite nous vérifions si le résultat obtenu par matrice densité est identique à celui obtenu par paquet d’ondes.

Le nombre minimal d’états nécessaires pour le schéma de contrôle qui nous intéresse ici est de 10. Nous avons vérifié que si l’on part d’un champ initialement nul, le résultat final reste à peu près identique au résultat obtenu en partant du champ optimal des paquets d’ondes. Partir du champ optimal des paquets d’ondes présente un double avantage :

- il permet de s’assurer que le nombre d’états considérés est suffisant pour l’étude de la dynamique.
- il nous permet de gagner un temps de calcul non négligeable sur le contrôle.

Le graphe de la figure 4.1 montre l’évolution des populations sur les deux premiers niveaux dans les deux formalismes lors d’une propagation effectuée avec un champ optimal. Ces deux graphes montrent que 10 états suffisent pour décrire correctement la dynamique

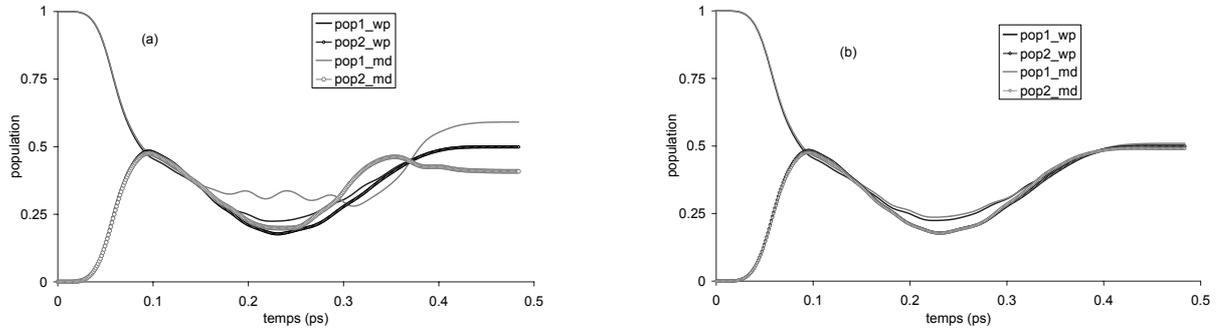


FIG. 4.1 – Test de base (nombre d’états propres nécessaires) pour l’étude de dynamique en matrice densité. (a) : population dans le formalisme paquet d’ondes et dans le formalisme matrice densité avec six états, (b) : population dans le formalisme paquet d’ondes et dans le formalisme matrice densité avec dix états.

alors que 6 états resteraient insuffisants. Il faut cependant préciser qu’il n’est pas obligatoire dans le formalisme matrice densité de considérer une base suffisante qui permettrait d’obtenir une dynamique identique à celle des paquet d’ondes. Si c’est le cas, nous sommes en face d’une dynamique contrainte où le système est contraint à évoluer sur un nombre d’états assez limité.

#### 4.1.1.1 Dissipation en régime non markovien

Dans une dynamique dissipative en régime non markovien, on considère que la dissipation possède une mémoire c’est-à-dire que l’effet dissipatif qui a lieu au temps  $t$  dépend de tous les effets qui se sont produits en des temps antérieurs. Les opérateurs  $|\hat{\rho}_S(t)\rangle\rangle$  et

$|\hat{\xi}(t)\rangle\rangle$  sont respectivement évalués à partir des équations (2.30) et (2.31) avec une condition initiale pour  $|\hat{\rho}_S(t)\rangle\rangle$  et une condition finale pour  $|\hat{\xi}(t)\rangle\rangle$ . Dans le terme dissipatif, l'intégrale de convolution  $\Gamma$  est calculée par l'équation (1.50) dans laquelle intervient la fonction de corrélation  $C(t)$  et la matrice  $A$  qui est définie à partir de l'opérateur  $\hat{S}(\mathbf{R})$  ( $A_{mn} = \langle \alpha_m | \hat{S}(\mathbf{R}) | \alpha_n \rangle$ ). Le graphe du module de la fonction de corrélation (Fig. 1.2) a la forme d'une gaussienne centrée en zéro. Il nous a permis de dégager le temps caractéristique  $\tau_B$  de la mémoire du bain à travers l'estimation de la durée de vie moyenne du bain notée  $\tau_{1/2}$  et estimée par la largeur à mi-hauteur de la gaussienne et la durée de vie maximale du bain notée  $\tau_{max}$  et estimée par le temps où le module de la fonction est nul. Le tableau 4.1 montre les temps caractéristiques pour quelques fonctions de corrélation utilisées dans nos simulations.

	$\omega_c = 1000 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_c = 400 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_c = 100 \text{ cm}^{-1}$
$T = 298 \text{ K}$	$\tau_{1/2} = 3, \tau_{max} = 50$	$\tau_{1/2} = 9, \tau_{max} = 200$	$\tau_{1/2} = 50, \tau_{max} = 500$
$T = 100 \text{ K}$	$\tau_{1/2} = 2.8, \tau_{max} = 47$	$\tau_{1/2} = 7, \tau_{max} = 80$	$\tau_{1/2} = 38, \tau_{max} = 400$

TAB. 4.1 – Temps caractéristiques de la mémoire donnés en fs pour deux températures et trois fréquences de référence  $\omega_c$ .

### i) Temps courts

Nous fixons  $t_f$  à 0.48 ps et nous analysons l'effet de la dissipation sur le contrôle en considérant différents types de bain. Ces bains ne diffèrent que des paramètres  $\lambda$ ,  $\omega_c$  et la température  $T$ . Le table 4.2 montre les *objectifs* obtenus en fonction du bain considéré. Le résultat de l'*objectif* dans une propagation avec le champ d'essai est donné par  $Obj(0)$ .

$T(^{\circ}K)/\lambda/\omega_c(\text{cm}^{-1})$	298/5 10 <sup>-4</sup> /400	298/2 10 <sup>-3</sup> /400	100/2 10 <sup>-3</sup> /400	298/2 10 <sup>-3</sup> /100
$Obj(0)\%$	99.4	94.3	96.9	89.7
$Obj(1)\%$	99.6	94.6	97.2	90.1
$Obj(nit)\%$	99.6	95.3	97.3	94.4

TAB. 4.2 –  $Obj(k) = |\langle \hat{W}^\dagger | \hat{\rho}_k(t_f) \rangle\rangle|^2 = [Tr(\hat{W} \hat{\rho}_k(t_f))]^2$ ,  $k$  désignant l'itération  $k$  de l'algorithme du contrôle optimal,  $nit = 20$  (20 itérations).

Nous remarquons qu'avec un faible couplage  $\lambda = 5 \times 10^{-4}$ , la dissipation a peu d'effet sur le contrôle. Le contrôle optimal marche aussi bien que le cas sans dissipation. Nous allons maintenant nous focaliser sur le cas où  $\lambda = 2 \times 10^{-3}$ ,  $\omega_c = 400 \text{ cm}^{-1}$  et  $T = 298 \text{ }^{\circ}K$ . Le temps caractéristique de la relaxation  $\tau_R$  est d'environ 6 ps, soit approximativement  $1/\lambda^2$ . La durée de la dynamique  $t_f$  est de l'ordre du temps caractéristique de la fonction de corrélation [Tab. (4.1)]. La figure 4.2 montre les deux composantes du champ optimal

---

et le champ sans dissipation qui a servi de champ d'essai. L'effet de la dissipation entraîne une légère modification du champ par rapport à celui obtenu sans dissipation. Sur la figure 4.3, nous montrons les populations sur les deux premiers états propres ainsi que la norme de la cohérence entre ces deux états au cours du temps. Nous superposons à chaque graphe le résultat équivalent du cas non dissipatif.

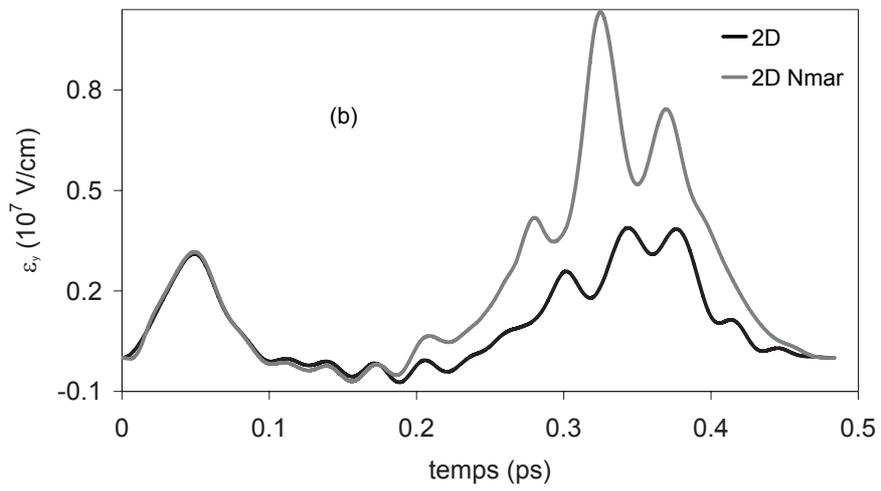
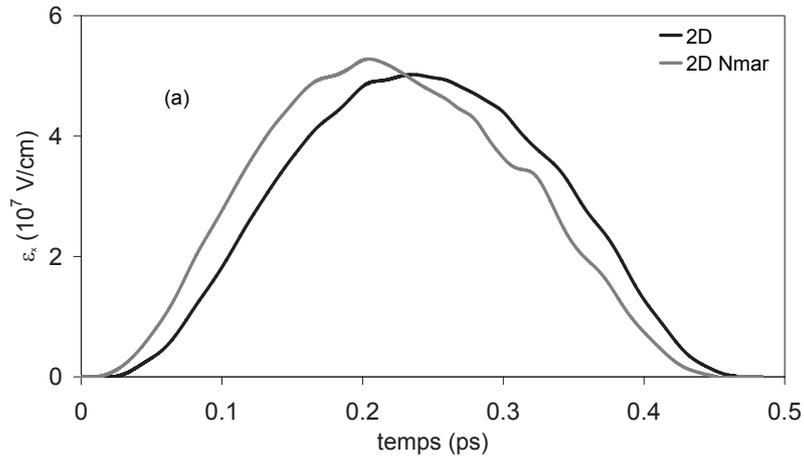


FIG. 4.2 – Champ d’essai en noir et champ optimal dans une dynamique dissipative en gris. (a) : composante  $\epsilon_x(t)$ , (b) : composante  $\epsilon_y(t)$ .

---

Comme, nous pouvons le constater, la cohérence est plus sensible à la dissipation que les populations. La fidélité obtenue [Tab. (4.2)] montre que l'algorithme ne permet pas d'atteindre les 100% comme dans le cas non dissipatif. La fonction  $Obj(k)\%$  qui est une fonction croissante reste majorée par 95.4%. Au delà de 20 itérations, elle devient quasiment constante. Si le contrôle de la dynamique du système isolé est simple [70], il l'est moins pour un système dissipatif. Nous illustrons ce point à travers la figure 4.4, sur laquelle nous comparons l'évolution de la trace de  $\rho^2$  en dynamique libre et en dynamique contrôlée avec dissipation dans les deux cas.

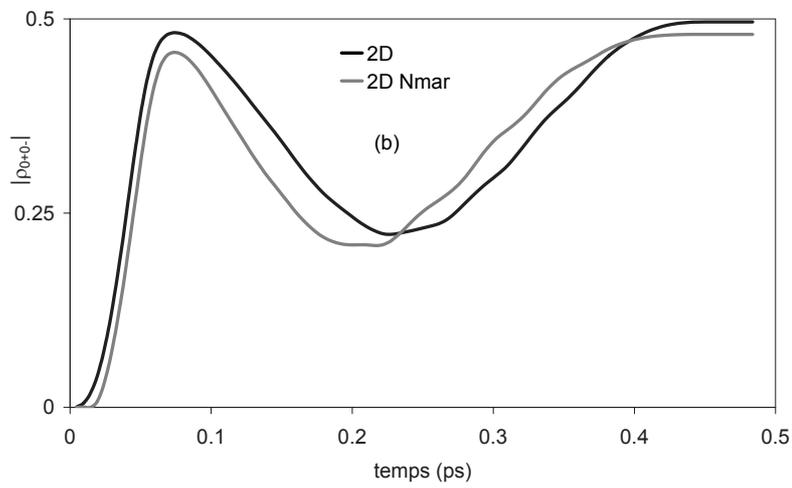
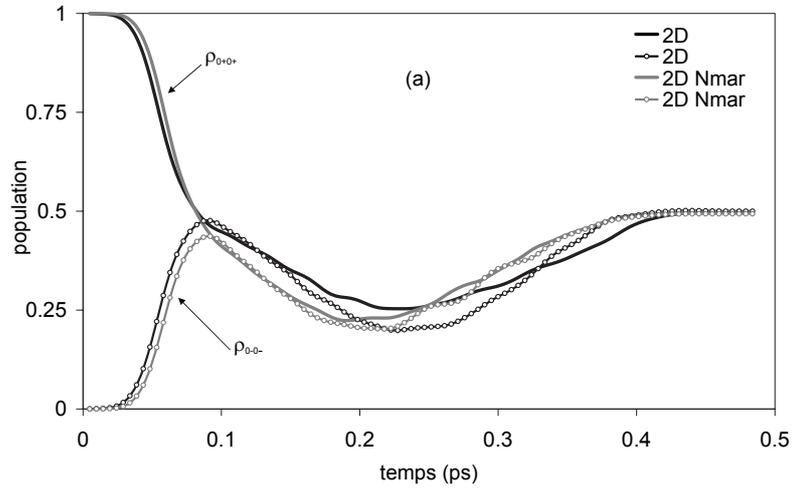


FIG. 4.3 – En noir, évolution sans dissipation et en gris avec dissipation. (a) : populations  $\rho_{0+0+}(t)$  et  $\rho_{0-0-}$  ; (b) : cohérence  $|\rho_{0+0-}(t)|$ .

---

La dynamique libre montre une diminution importante de  $Tr(\rho_S^2)$  FIG. 4.4 et en particulier dans le cas d'une forte dissipation ( $\lambda = 2 \times 10^{-3}$ ,  $\omega_c = 100 \text{ cm}^{-1}$  et  $T = 298 \text{ K}$ , [Fig. (4.4b)]). Nous remarquons cependant que cette diminution est moins importante dans la dynamique contrôlée. Ce qui prouve que, même si ce n'est pas à 100%, le champ optimal arrive à combattre les effets de la dissipation. Le résultat peut même être très satisfaisant en cas de couplage faible ( $\lambda = 5 \times 10^{-4}$ ,  $\omega_c = 400 \text{ cm}^{-1}$  et  $T = 298 \text{ K}$ , [Tab. (4.4b)]). En combattant les effets de la dissipation, le champ optimal corrige au mieux la trace de  $\rho_S^2$ . Par exemple, sur le graphe [Fig. (4.4a)], au temps final, pour la dynamique libre,  $Tr(\rho_S^2) \approx 0.88$  et en dynamique contrôlée,  $Tr(\rho_S^2) \approx 0.952$ , soit une correction de 60% environ de l'effet dissipation. Notre pourcentage de correction est calculé sous l'hypothèse qu'une correction de 100% serait équivalente à  $Tr(\rho_S^2(t_f)) = 1$ .

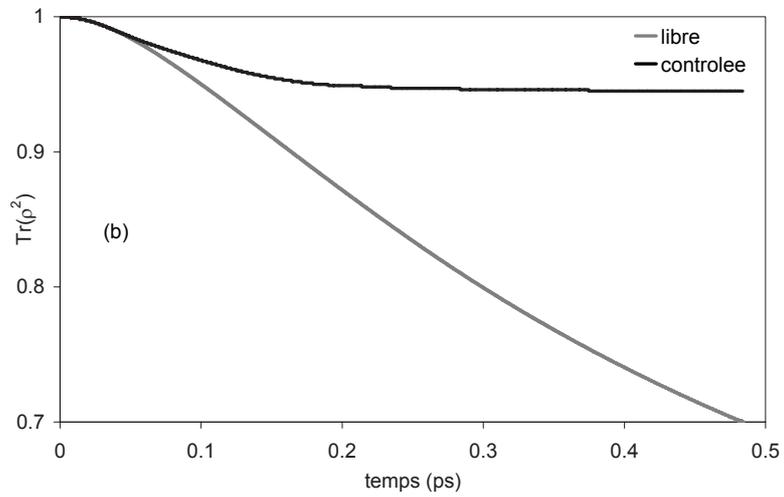
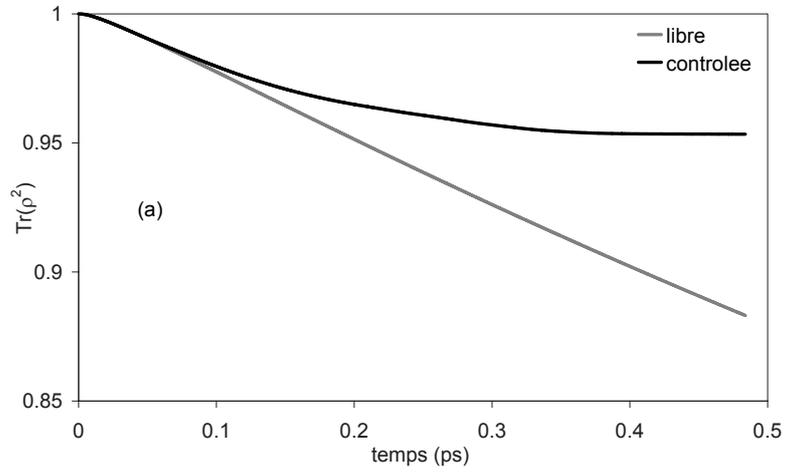


FIG. 4.4 – Evolution de  $\text{Tr}(\rho_S^2(t))$  dans une dynamique libre (gris) et dans une dynamique contrôlée (noir) avec dissipation en régime non markovien ;  $\lambda = 2 \times 10^{-3}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ . (a) : avec  $\omega_c = 400 \text{ cm}^{-1}$  ; (b) : avec  $\omega_c = 100 \text{ cm}^{-1}$ .

---

ii) *Temps longs*

La durée de l'impulsion est de l'ordre du temps caractéristique de la relaxation  $\tau_R$ . L'effet de la dissipation devient encore plus difficile à combattre et en particulier dans le cas d'une forte dissipation ( $\lambda = 2 \times 10^{-3}$ ,  $\omega_c = 100 \text{ cm}^{-1}$  et  $T = 298 \text{ K}$ ). C'est pour cette raison que nous nous sommes limités à des cas de dissipation faible avec une basse température ( $\lambda = 2 \times 10^{-3}$ ,  $\omega_c = 100 \text{ cm}^{-1}$  et  $T = 100 \text{ K}$ ) et moyenne ( $\lambda = 2 \times 10^{-3}$ ,  $\omega_c = 100 \text{ cm}^{-1}$  et  $T = 298 \text{ K}$ ). Nous montrons dans la table 4.3 les résultats de la fidélité du contrôle en fonction des paramètres qui définissent la dissipation. Le paramètre de couplage  $\lambda$  et la fréquence de référence  $\omega_c$  sont respectivement fixés à  $2 \times 10^{-3}$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ . C'est seulement la température qui varie. Ces résultats confirment encore la difficulté à contrôler

T (K)	298	100
<i>Obj</i> (0)%	57.5	79.4
<i>Obj</i> (1)%	58.9	80.2
<i>Obj</i> ( <i>nit</i> )%	67.7	81.6

TAB. 4.3 –  $Obj(k) = |\langle \langle \hat{W}^\dagger | \hat{\rho}_k(t_f) \rangle \rangle|^2 = [Tr(\hat{W} \hat{\rho}_k(t_f))]^2$ ,  $k$  désignant l'itération  $k$  de l'algorithme du contrôle optimal,  $nit = 20$  (20 itérations),  $t_f = 4.5 \text{ ps}$ ,  $\lambda = 2 \times 10^{-3}$ .

un système ouvert, surtout lorsque la durée d'interaction entre système et environnement devient longue.

#### 4.1.1.2 Dissipation en régime markovien

Dans l'approximation markovienne, l'effet de la mémoire est négligé. Le terme dissipatif de l'Hamiltonien se calcule directement à travers la fonction ohmique  $J$  [Eq. (1.53)] ou plus précisément à travers la densité spectrale de bain ( $J(\omega)(1 - e^{-\beta\omega})^{-1}$ ). Les opérateurs  $|\hat{\rho}_S(t)\rangle\rangle$  et  $|\hat{\xi}(t)\rangle\rangle$  sont respectivement évalués à travers les équations (1.54) avec une condition initiale pour  $|\hat{\rho}_S(t)\rangle\rangle$  et une condition finale pour  $|\hat{\xi}(t)\rangle\rangle$ .

i) *Temps courts*

Nous avons étudié les mêmes exemples qui ont été traités dans le cas non markovien. La table 4.4 est l'équivalent de [Tab. (4.2)] mais dans le cas de l'approximation markovienne. Dans des situations de faible ou moyenne dissipation, les résultats sont quasi identiques à ceux du cas non Markov. Cependant, lorsque les effets dissipatifs deviennent assez importants, le contrôle avec l'approximation markovienne est moins efficace. L'approximation markovienne apporte peu d'influence sur le champ d'essai. Le champ optimal final reste très proche à ce dernier. Cette faible modification du champ d'essai apparaît au

T( K)/ $\lambda/\omega_c(\text{cm}^{-1})$	298/5 10 <sup>-4</sup> /400	298/2 10 <sup>-3</sup> /400	100/2 10 <sup>-3</sup> /400	298/2 10 <sup>-3</sup> /100
<i>Obj</i> (0)%	99.4	94.5	97.6	82.8
<i>Obj</i> (1)%	99.6	94.7	97.7	83.0
<i>Obj</i> ( <i>nit</i> )%	99.6	94.7	97.7	83.1

TAB. 4.4 –  $Obj(k) = |\langle \hat{W}^\dagger | \hat{\rho}_k(t_f) \rangle|^2 = [Tr(\hat{W} \hat{\rho}_k(t_f))]^2$ ,  $k$  désignant l'itération  $k$  de l'algorithme du contrôle optimal,  $nit = 20$  (20 itérations).

niveau des fidélités de la table 4.4. Entre l'*objectif* obtenu avec le champ d'essai (*Obj*(0)) et celui obtenu après 20 itérations, on ne gagne pas plus de 0.3%. Nous représentons les deux champs au niveau de la figure 4.5. Sur la figure 4.6, nous comparons  $Tr(\rho_S^2(t))$  en dynamique libre et en dynamique contrôlée pour deux valeurs de  $\omega_c$ .

Si nous comparons les figures (4.6) et (4.4), la dynamique libre de  $Tr(\rho_S^2)$  montre que la dissipation cause plus d'effets dans le régime non markovien que dans le régime markovien. Cependant la correction des effets dissipatifs est moins efficace avec ce dernier cas. Dans le cas markovien, pour un  $\omega_c = 400\text{cm}^{-1}$ , la dynamique libre donne  $Tr(\rho_S^2(t_f)) \approx 0.929$  et en dynamique contrôlée nous obtenons  $Tr(\rho_S^2(t_f)) \approx 0.947$ , d'où une correction de 25% environ des effets dissipatifs.

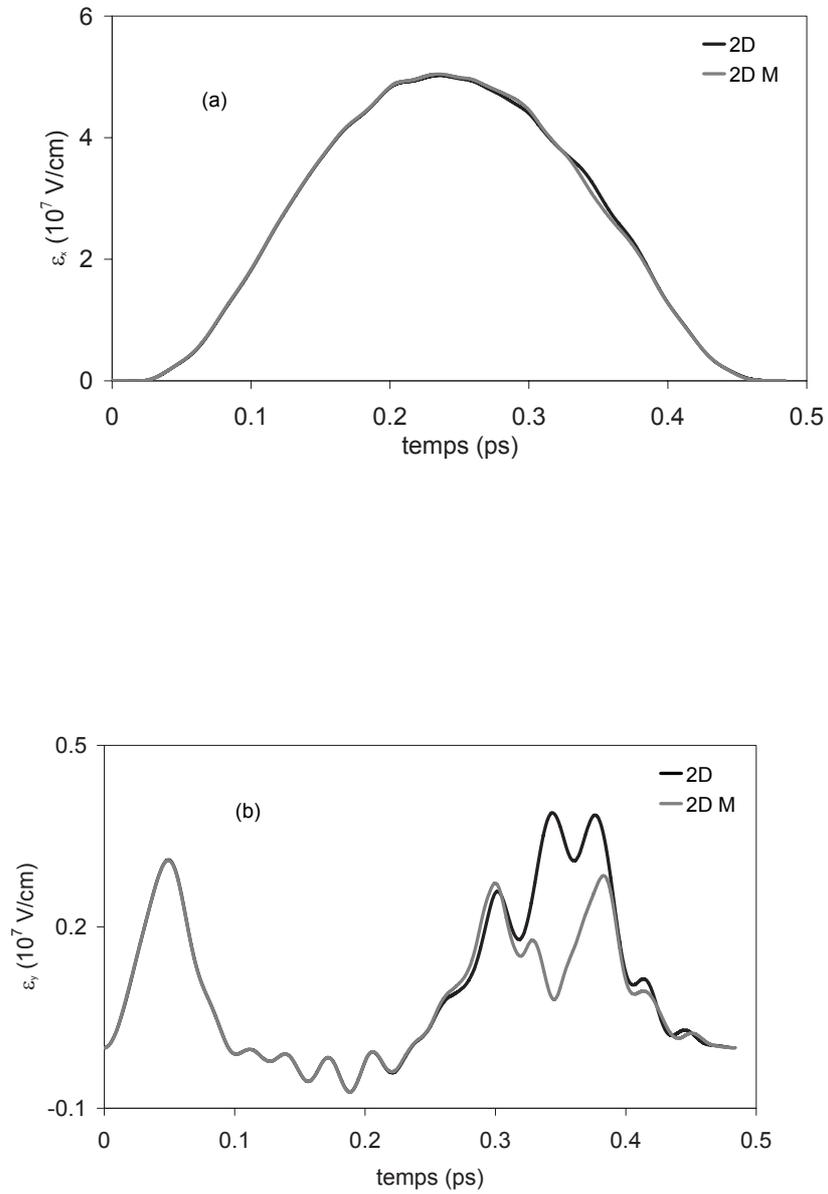


FIG. 4.5 – Champ d’essai en noir et champ optimal dans une dynamique dissipative en gris. (a) : composante  $\epsilon_x(t)$ , (b) : composante  $\epsilon_y(t)$ .

ii) *Temps longs*

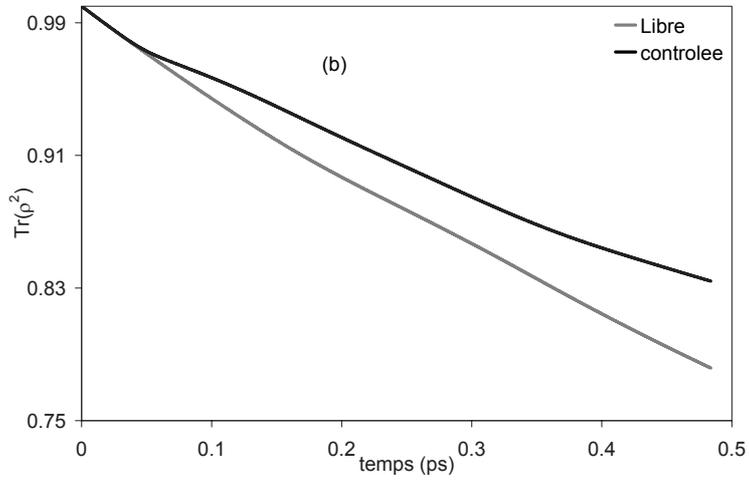
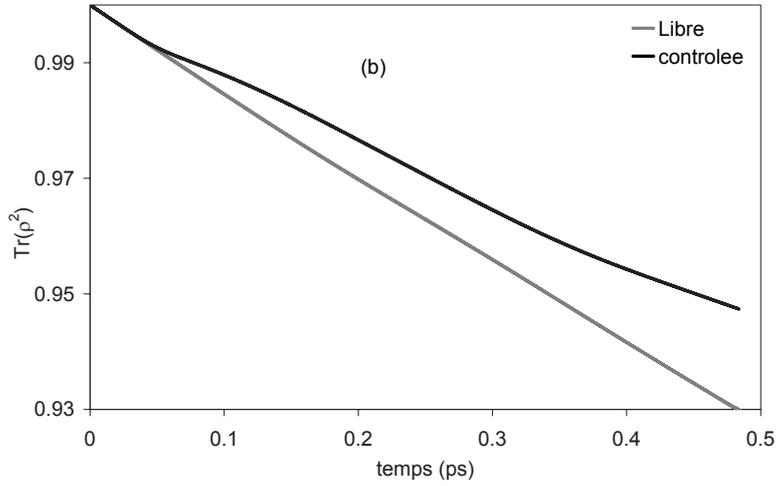


FIG. 4.6 – Evolution de  $Tr(\rho_S^2(t))$  dans une dynamique libre (gris) et dans une dynamique contrôlée (noir) avec dissipation en régime markovien;  $\lambda = 2 \times 10^{-3}$ ,  $T = 298$  K. (a) : avec  $\omega_c = 400 \text{ cm}^{-1}$ ; (b) : avec  $\omega_c = 100 \text{ cm}^{-1}$ .

En temps longs ( $t_f = 4.5$  ps), nous étudions aussi les mêmes exemples que nous avons déjà traités dans le cas non markovien. Les résultats obtenus dans ce cas ont été comparés avec ceux de nos collaborateurs de Dijon qui ont étudié les mêmes cas avec la méthode STIRAP. Les *objectifs* [Tab. (4.5)] obtenus sont plus élevés que ceux du cas non markovien. Cependant, ceci ne nous permet pas de conclure qu'en temps long, le contrôle de la dynamique est plus efficace en régime markovien qu'en régime non markovien. Car, il faut rappeler que l'effet de la dissipation est plus ressenti dans le cas non markovien [Fig. (4.6)] et [Fig. (4.4)]. Les fidélités obtenues avec la méthode STIRAP sont du même

T(K)	298	100
<i>Obj</i> (0)%	68.1	85.2
<i>Obj</i> (1)%	68.1	85.2
<i>Obj</i> ( <i>nit</i> )%	68.2	85.3

TAB. 4.5 –  $Obj(k) = |\langle \hat{W}^\dagger | \hat{\rho}_k(t_f) \rangle|^2 = \left[ Tr(\hat{W} \hat{\rho}_k(t_f)) \right]^2$ ,  $k$  désignant l'itération  $k$  de l'algorithme du contrôle optimal,  $nit = 20$  (20 itérations),  $t_f = 4.5$  ps.

ordre de grandeur.

Les exemples que nous avons traités ci-dessus, aussi bien dans une approximation markovienne que non markovienne, nous ont permis de tirer deux remarques fondamentales.

**Remarque 4.1.1** *Dans l'approximation markovienne, l'algorithme du contrôle optimal n'apporte pas grand chose si le champ initial est déjà le champ optimal de la dynamique non dissipative. De *Obj*(0) à *Obj*(20), on ne gagne pas plus de 0.3%. Le champ optimisé en dynamique non dissipative est un des candidats qui combat au mieux les effets dissipatifs. Par contre, dans un régime non markovien, ce champ n'est pas en général le champ optimal, du moins dans les exemples étudiés. L'algorithme de OCT peut le modifier pour obtenir une solution plus optimale et en particulier dans les cas avec forte dissipation (voir [Tab. (4.2)]).*

**Remarque 4.1.2** *Si la cible est atteinte avec un pourcentage supérieure à 90%,  $Tr \rho_S^2(t_f) \approx Obj = |\langle \hat{W}^\dagger | \hat{\rho}_S(t_f) \rangle|^2 = \left[ Tr(\hat{W} \hat{\rho}_S(t_f)) \right]^2$ .*

*En effet si  $Obj > 0.9$ , les éléments de la matrice  $D = W - \rho_S(t_f)$  sont faibles et la trace de  $D^2$  est négligeable.*

$$Tr(D^2) \approx 0,$$

*ce qui entraîne*

$$Tr(\rho_S^2(t_f)) \approx - [Tr(W^2) - 2Tr(W\rho_S(t_f))].$$

*Comme  $Tr(W^2) = 1$ , nous pouvons mettre l'équation ci-dessus sous la forme*

$$Tr(\rho_S^2(t_f)) \approx - [1 - Tr(W\rho_S(t_f))]^2 + [Tr(W\rho_S(t_f))]^2.$$

Lorsque  $\rho_S(t_f)$  est proche de  $W$  alors  $Tr(W\rho_S(t_f))$  est proche de 1 et par conséquent  $[1 - Tr(W\rho_S(t_f))]^2 \approx 0$ . On obtient ainsi

$$Tr(\rho_S^2(t_f)) \approx [Tr(W\rho_S(t_f))]^2 = |\langle\langle \hat{W}^\dagger | \hat{\rho}_S(t_f) \rangle\rangle|^2.$$

### 4.1.2 Contrôle optimal avec voies couplées : cHAC

Dans cette partie, nous simulons le contrôle de la dynamique du système dans l'espace de Hilbert à travers l'approche que nous avons présentée à la section 1.3 du chapitre 1 c'est-à-dire l'approximation harmonique adiabatique avec des voies couplées. Nous couplons notre système 2D avec un nombre fini  $N_b$  d'oscillateurs harmoniques et nous obtenons un système global de  $2+N_b$  ( $N_b = 5$ ) degrés de liberté que nous appellerons système  $(2+N_b)D$ . Par analogie à l'étude de la section précédente, l'environnement est simulé ici non pas par un bain continu d'oscillateurs mais par cinq oscillateurs qui, symboliquement, pourraient représenter cinq des sept degrés de liberté inactifs du système  $H_3CO$ . Pour comparer les résultats du contrôle dans cette approche avec ceux obtenus dans l'espace de Liouville, nous traitons le même schéma de contrôle mais avec des états initiaux et finaux qui ne sont plus définis de la même manière. En les notant respectivement par  $\Phi_i$  et  $\Phi_f$ , ils sont définis par :

$$\Phi_i = |0+, 0\rangle|\chi_0\rangle \quad \Phi_f = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0+, 0\rangle + |0-, 0\rangle)|\chi_0\rangle$$

où  $|\chi_0\rangle$  est l'état fondamental du bain qui représente la contribution de la partie inactive. Les fréquences des oscillateurs ont été choisies dans la gamme des fréquences prises par  $\omega_c$  dans la section précédente. Les cinq valeurs choisies sont : 133.3, 266.6, 400.0, 533.3, 666.6  $cm^{-1}$ . Les coefficients  $c_k$  [Eq. (1.34)] de couplage sont calculés à partir de l'équation (1.61) pour une valeur fixée de  $\lambda$ . Une fois les fréquences fixées, les  $c_k$  aussi deviennent fixes ( $c_k = \frac{2}{\pi}\omega_k \frac{J(\omega_k)}{d(\omega_k)}$ ) et le seul paramètre permettant de modifier le couplage système-bain est  $\lambda$ . Nous ne présentons ici que les résultats obtenus sur les temps courts. Les conclusions que nous en tirons restent les mêmes pour les temps longs. Deux cas ont été étudiés,  $\lambda = 5 \times 10^{-4}$  et  $\lambda = 2 \times 10^{-3}$ . Nous choisissons toujours comme champ d'essai le champ optimal du système 2D. Les fidélités du contrôle sont données dans la table (4.6).

$\lambda$	$5 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-3}$
<i>Obj</i> (0)%	98.4	90.7
<i>Obj</i> (1)%	99.1	96.5
<i>Obj</i> ( <i>nit</i> )%	99.6	97.9

TAB. 4.6 –  $Obj(k) = |\langle \Psi^k(T) | \Phi_f \rangle|^2$ ,  $k$  désignant l'itération  $k$  de l'algorithme du contrôle optimal,  $nit = 20$  (20 itérations).

---

Si le couplage entre coordonnées actives et coordonnées inactives est faible ( $\lambda = 5 \times 10^{-4}$ ), comme dans l'approche markovienne ou non markovienne, le contrôle optimal reste très efficace. La fidélité de ce cas montre que l'effet de l'environnement, ou plus précisément l'influence des coordonnées inactives sur la dynamique du sous-espace actif, a été presque entièrement combattu par le champ optimal. En revanche, si le couplage est important ( $\lambda = 2 \times 10^{-3}$ ), l'OCT reste limité pour combattre entièrement l'effet de l'environnement.

En comparant les fidélités de l'itération zéro (fidélités obtenues avec le champ optimal sans dissipation) à celles de l'itération 20, nous pouvons dès lors affirmer que le champ optimal du 2D n'est pas celui qui combat au mieux l'influence du sous-espace passif ou plus généralement l'effet de l'environnement comme c'était le cas avec l'approximation markovienne. Sur la figure (4.7), nous montrons le champ optimal du cas  $\lambda = 2 \times 10^{-3}$  et le champ initial.

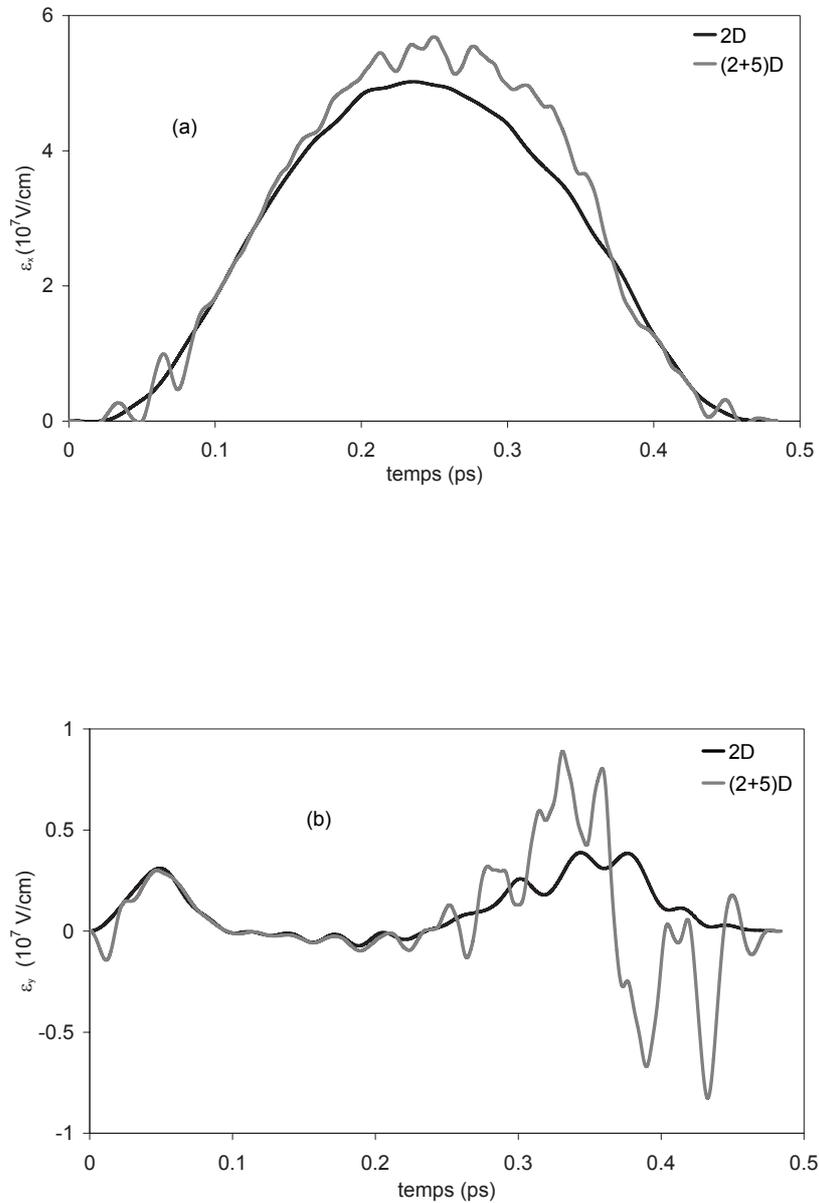


FIG. 4.7 – Champ d’essai en noir et champ optimal dans une approche approximation harmonique adiabatique avec voies couplées en gris. (a) : composante  $\epsilon_x(t)$ , (b) : composante  $\epsilon_y(t)$ .

On note une différence assez nette entre le champ final et le champ optimal du système 2D, et en particulier sur les composantes  $\epsilon_y$ . Ceci montre la sensibilité de la solution du

---

contrôle optimal face aux paramètres du modèle.

## 4.2 Bilan du contrôle avec les deux approches : Dissipative et Voies Couplées

Nous venons de simuler le contrôle de la position du **H** baladeur de H<sub>2</sub>COH lorsque ce dernier est en interaction avec l'extérieur. Deux approches différentes ont été utilisées pour modéliser l'environnement et son interaction avec le système. Les champs que nous avons optimisés jouent un double rôle : contrôler la dynamique tout en minimisant l'effet de l'environnement sur le système.

Les résultats obtenus montrent que, quelque soit l'approche à travers laquelle l'environnement est simulé, les systèmes ouverts sont des systèmes difficiles à contrôler et en particulier lorsqu'ils sont fortement couplés avec leur milieu. Sur ce schéma, le contrôle de la dynamique dans une approche des voies couplées a été plus efficace que dans une approche dissipative avec une approximation markovienne ou non markovienne.

## 4.3 Présentation et conception de quelques portes logiques quantiques

Comme en logique classique, pour réaliser un calcul quantique, on a besoin de construire un certain nombre de petites portes logiques et de les relier pour en former un réseau plus ou moins complexe. Dans cette section, nous présentons quelques portes élémentaires de un à deux qubits. Puis nous montrons leur faisabilité à travers des simulations numériques. Nous rappelons que les opérateurs de transformation de qubits sont des opérateurs unitaires réversibles de rang  $2^N$  pour un système à  $N$  qubits. La réversibilité est une particularité de la logique quantique.

### 4.3.1 Présentation de portes

#### 4.3.1.1 Portes à un qubit

Une porte logique quantique à un qubit est une transformation définie sur un espace de dimension deux engendré par la base  $\{|0\rangle, |1\rangle\}$  avec

$$|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad |1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Les portes usuelles à un qubit sont les portes Hadamard et celles dites de Pauli. Une description détaillée de toutes ces portes est donnée dans la référence [65]. Ici nous ne présentons que les portes dont nous avons étudié la faisabilité. Ces portes sont la porte

---

Hadamard et la porte NOT. Cette dernière appartient à la famille des portes de Pauli.

La porte NOT est l'équivalent de la négation en classique. Son action sur les états de la base est définie par

$$\text{NOT}|0\rangle = |1\rangle \quad \text{et} \quad \text{NOT}|1\rangle = |0\rangle. \quad (4.2)$$

L'opérateur qui définit la transformation unitaire correspondante est donnée par la matrice

$$U_{NOT} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.3)$$

De façon symbolique, nous pouvons la représenter par

$$|x\rangle \rightarrow \boxed{U_{NOT}} \rightarrow |\bar{x}\rangle,$$

où  $x = 0$  ou  $1$ .

$$U_{NOT} \begin{pmatrix} |0\rangle \\ |1\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |0\rangle \\ |1\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |1\rangle \\ |0\rangle \end{pmatrix}.$$

La porte Hadamard que nous notons par HAD, est une porte permettant de créer une superposition. Son action sur les éléments de la base est définie par

$$\text{HAD}|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle) \quad \text{et} \quad \text{HAD}|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle). \quad (4.4)$$

Elle est représentée par la matrice unitaire

$$U_{HAD} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}. \quad (4.5)$$

Dans un double puits symétrique, les états propres sont délocalisés de part et d'autre. En choisissant les qubits  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$  comme deux états propres consécutifs, la porte HAD permet de réaliser, en termes de paquet d'ondes, une localisation qui dépend du paquet initial considéré. En ce qui nous concerne, comme nous travaillons dans un double puits symétrique, nous notons respectivement par  $|0_G\rangle$  et  $|0_D\rangle$  le résultat de l'action de HAD sur  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$  ( $\text{HAD}|0\rangle = |0_G\rangle$  et  $\text{HAD}|1\rangle = |0_D\rangle$ ). Les indices  $G$  et  $D$  sont choisis pour faire référence à une localisation à gauche ou à droite. Une représentation symbolique de la porte HAD sera

$$|x\rangle \rightarrow \boxed{U_{HAD}} \rightarrow |x'\rangle,$$

où  $x' = 0_G$  si  $x = 0$  et  $x' = 0_D$  si  $x = 1$ .

$$U_{HAD} \begin{pmatrix} |0\rangle \\ |1\rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |0\rangle \\ |1\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |0_G\rangle \\ |0_D\rangle \end{pmatrix}.$$

### 4.3.1.2 Portes à deux qubits

Une porte à deux qubits est une transformation unitaire définie sur un espace de dimension  $2^N$  ( $N = 2$ ) engendré par la base  $\{|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle\}$ , avec  $|xy\rangle = |x\rangle \otimes |y\rangle$ ,

$$|00\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, |01\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, |10\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, |11\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

En logique classique, toute fonction Booléenne peut être réalisée par une composition de portes AND et NOT. Un résultat analogue existe en logique quantique. Toute porte logique quantique à plusieurs entrées peut être décomposée en une série de portes CNOT (*Controlled-NOT*) et de portes à un qubit [110]. La porte CNOT est une porte à deux entrées ; elle est l'analogue de la porte XOR en classique. Cependant, compte tenu de la réversibilité du calcul quantique, la porte CNOT renvoie deux qubits à la sortie au lieu d'un comme son analogue classique. Quelques soient  $x, y \in 0, 1$ , son action sur l'état  $|xy\rangle$  est définie comme suit :

$$\text{CNOT}|xy\rangle = |x\rangle|y \oplus x\rangle \quad (4.6)$$

où  $\oplus$  est l'addition modulo 2. On obtient ainsi

$$\text{CNOT}|00\rangle = |00\rangle, \text{CNOT}|01\rangle = |01\rangle, \text{CNOT}|10\rangle = |11\rangle, \text{CNOT}|11\rangle = |10\rangle.$$

En d'autres termes l'opération consiste à changer le second qubit si le premier est 1. Le premier qubit est en général appelé bit de contrôle. La porte CNOT est symboliquement représentée par le schéma ci-dessous La matrice correspondante de la transformation

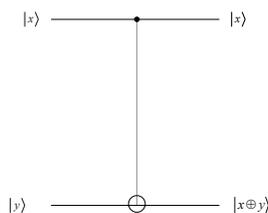


FIG. 4.8 – schéma symbolique de la porte CNOT.

unitaire est définie par

$$U_{\text{CNOT}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.7)$$

---

### 4.3.2 implémentation de portes

Nous avons simulé l'implémentation des trois portes logiques que nous venons de présenter sur des états vibrationnels de notre système modèle 2D  $\text{H}_3\text{CO}$ . Nous montrons ici les simulations des portes HAD et CNOT. Un exemple de la porte NOT sera proposé plus tard lorsque nous étudierons l'algorithme de Deutsch-Jozsa.

La porte Hadamard est une porte à un qubit dont la transformation unitaire correspondante appartient à un sous-espace vectoriel de dimension 2. Pour pouvoir l'implémenter, il est nécessaire que les deux vecteurs de la base (états  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$  du qubit) soient choisis parmi les états du système. Nous choisissons comme base les deux premiers états du système, en affectant à  $|0\rangle$  l'état fondamental et à  $|1\rangle$  le premier état excité. Par rapport à la première notation [Tab. (3.2)], nous avons

$$|0\rangle = |0+, 0\rangle \quad \text{et} \quad |1\rangle = |0-, 0\rangle.$$

Pour simuler la porte CNOT dont la transformation unitaire correspondante appartient à un sous-espace vectoriel de dimension 4, nous travaillons avec le seconde notation, c'est-à-dire  $|n_\phi m_\theta\rangle$ . Par exemple l'état  $|10\rangle$  correspondra à l'état propre qui possède une excitation en  $\phi$  et zéro en  $\theta$ . Une autre convention de choix des états des deux qubits qui tient compte de l'excitation et de la parité a été proposé par Sola et al [69].

Les champs permettant d'implémenter ces portes sont calculés à partir de l'équation du MTOCT [Eq. (2.45)]. Ils ont été optimisés par l'algorithme  $J_1$  du contrôle optimal. A chaque itération, pour mesurer la qualité du contrôle, nous calculons les probabilités individuelles d'atteindre chaque état cible. Dans un premier temps le système est supposé isolé puis on regardera ce qui se passe lorsqu'il est en interaction avec un environnement. Dans ce dernier cas, les effets de l'environnement seront traités avec une dynamique dissipative dans une approximation markovienne. Nous avons choisi deux temps, une durée courte de 0.48 ps pour l'implémentation la porte Hadamard et une durée longue de 4.5 ps dans le cas de la porte CNOT.

#### 4.3.2.1 Porte Hadamard

Implémenter une porte HAD revient à déterminer l'impulsion laser optimale permettant de transformer à la fois

$$|0\rangle \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle)$$

et

$$|1\rangle \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle).$$

Nous montrons sur la figure 4.9 les états vibrationnels de la base d'entrée et les états de sortie correspondants. La première transformation (HAD $|0\rangle$ ) a déjà été réalisée dans nos

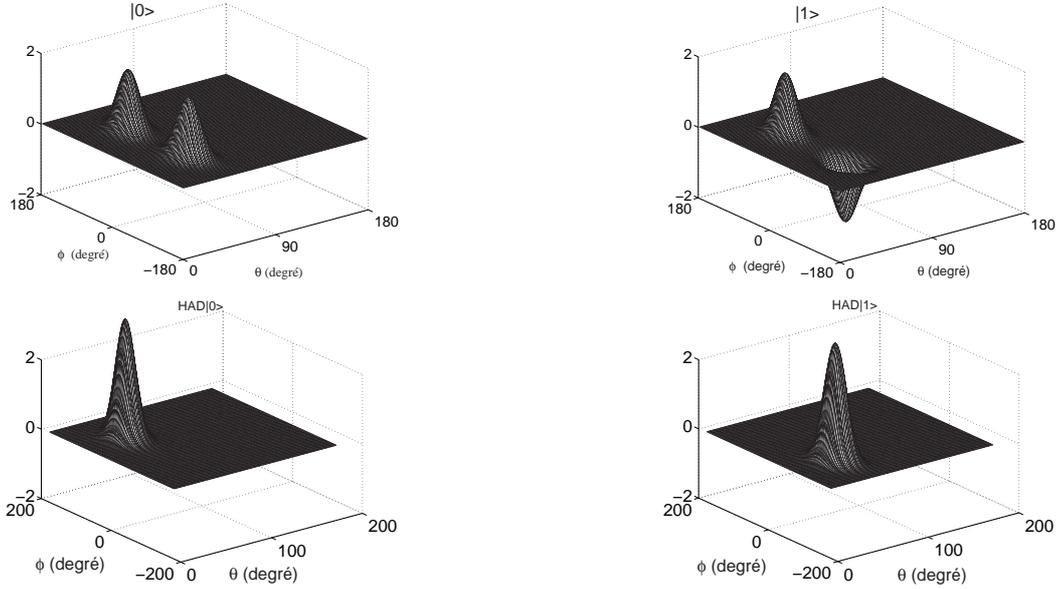


FIG. 4.9 – Etats vibrationnels ( $|0+, 0\rangle$  et  $|0-, 0\rangle$ ) qui servent à définir une base d’entrée de la porte HAD et les états de sortie correspondants ( $|0+, 0\rangle - |0-, 0\rangle$  et  $|0+, 0\rangle + |0-, 0\rangle$ ).  $|0\rangle = |0+, 0\rangle$ ,  $|1\rangle = |0-, 0\rangle$ .

précédents schémas de contrôle. Donc, en toute logique, nous avons considéré le champ optimal déjà obtenu comme champ d’essai pour la réalisation de la porte HAD. Compte tenu de sa particularité et de celle du système, le champ d’essai qui est un champ optimal pour la première transformation avec une probabilité presque égale à 1 est aussi un champ quasi optimal pour la seconde. Il réalise la deuxième transformation avec une probabilité de 0.96. Donc le champ final que nous avons optimisé lui est presque identique.

i) *système fermé*

Lorsque le système est isolé, le champ optimal obtenu a permis de réaliser la porte HAD avec des probabilités individuelles quasi de 1 pour les deux transformations. La figure 4.10 montre l’évolution des populations sur les états de base de la porte ( $|0\rangle$  et  $|1\rangle$ ) et la position moyenne suivant l’angle de torsion  $\phi$ . Selon qu’on calcule  $\text{HAD}|0\rangle$  ou  $\text{HAD}|1\rangle$ , nous constatons une évolution identique, aussi bien des populations que de la position moyenne, sur l’intervalle de temps  $[0, 0.1 \text{ ps}]$ . Ceci s’explique par le fait que la composante  $\epsilon_y$  du champ optimal, sur ce même intervalle de temps, est un  $\pi/2$ -pulse. C’est cette partie du champ qui assure le transfert de la moitié de la population de  $|0\rangle$  vers  $|1\rangle$  ou inversement selon l’état initial considéré.

i) *système ouvert*

Nous rappelons que le cas du système ouvert ne sera étudié qu’une dynamique dissipative sans effet de mémoire, c’est-à-dire dans une approximation markovienne. Compte

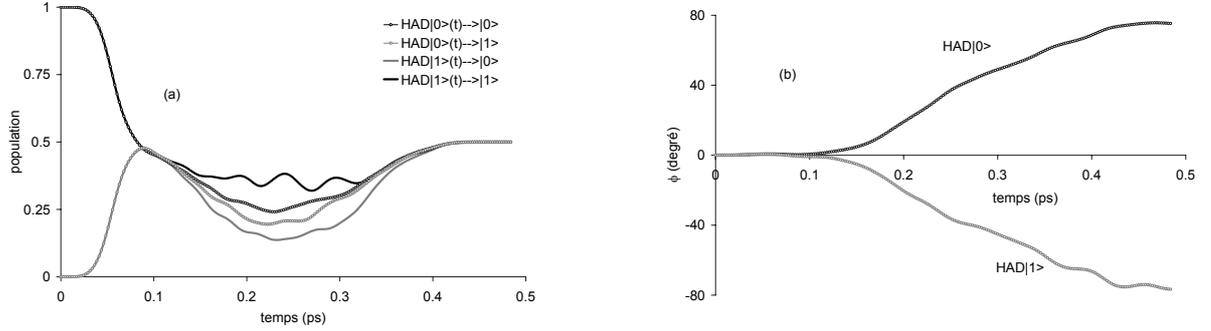


FIG. 4.10 – (a) : Evolution des populations de HAD|0> et HAD|1> sur la base  $\{|0\rangle |1\rangle\}$ , (b) : Evolution de la position moyenne en  $\phi$  pour les deux transformations.

tenu de l'expérience que nous avons acquise à la suite de l'étude du contrôle des systèmes ouverts, il n'est pas nécessaire de procéder à une nouvelle optimisation du champ. Car nous savons que, dans le cas d'un régime markovien, le champ optimal sans dissipation est qualitativement un champ optimal avec dissipation. Donc notre analyse consiste à regarder simplement l'effet de la dissipation (de l'environnement) sur l'implémentation de la porte HAD. Et pour cela nous procédons à une simple propagation en calculant HAD|0> et HAD|1> à travers l'équation d'évolution [Eq. (1.54)] obtenue dans le cadre d'une approximation markovienne.

Par rapport à ce que nous avons déjà fait au paragraphe 4.1.1, nous nous positionnons dans une situation où l'effet de la dissipation est moyen ( $\lambda = 2 \times 10^{-3}$ ,  $\omega_c = 400 \text{ cm}^{-1}$  et  $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$ ).

Sur la figure 4.11, nous comparons, l'évolution de la cohérences  $\rho_{12}$  du système ouvert à celle du système isolé pour chacune des deux transformations. Comme nous le constatons sur ce graphe, l'effet de l'environnement dégrade la performance de la porte. Les fidélités individuelles passent de 1 à 0.94 environ. Cependant, l'évolution des cohérences montrent qu'à part cette dégradation du contrôle qui se fait sentir au fur et à mesure dans le temps, la dynamique du système reste globalement la même que celle du cas non dissipatif.

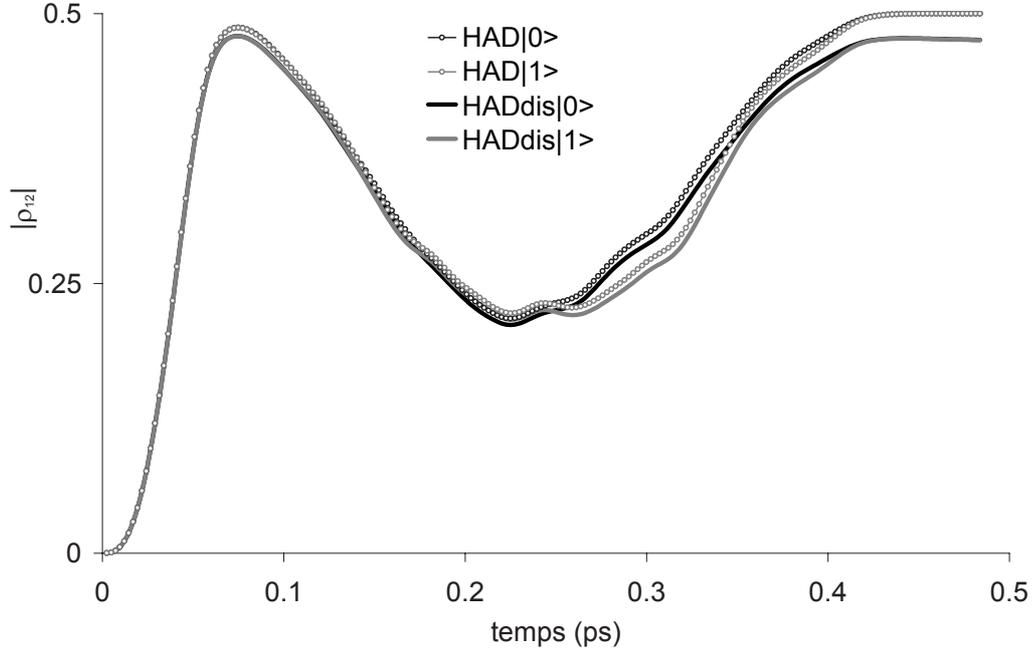


FIG. 4.11 – Comparaison de l'évolution des cohérences de  $\text{HAD}|0\rangle$  et  $\text{HAD}|1\rangle$  en dynamique dissipative et non dissipative.

#### 4.3.2.2 Porte CNOT

Nous avons expliqué précédemment comment nous choisissons la base  $\{|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle\}$ . Si l'on suppose que la base des états propres est numérotée de 1 à  $n$  depuis l'état fondamental, les états sélectionnés pour former une base du sous-espace auquel appartient la transformation de la porte CNOT sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} |00\rangle = |\Phi_1\rangle, \text{ état fondamental avec zéro excitation en } \phi \text{ et zéro excitation en } \theta \\ |10\rangle = |\Phi_2\rangle, 1^{\text{e}} \text{ état excité avec une excitation en } \phi \text{ et zéro excitation en } \theta \\ |01\rangle = |\Phi_{11}\rangle, 10^{\text{e}} \text{ état excité avec zéro excitation en } \phi \text{ et une excitation en } \theta \\ |11\rangle = |\Phi_{12}\rangle, 11^{\text{e}} \text{ état excité avec une excitation en } \phi \text{ et une excitation en } \theta \end{array} \right.$$

Ces états sont représentés sur la figure 4.12.

Une fois que la base est définie, nous optimisons le champ qui, à la fois, laisse "invariant" les états  $|00\rangle$  et  $|01\rangle$  et transforme  $|10\rangle$  en  $|11\rangle$  et  $|11\rangle$  en  $|10\rangle$ . L'optimisation du

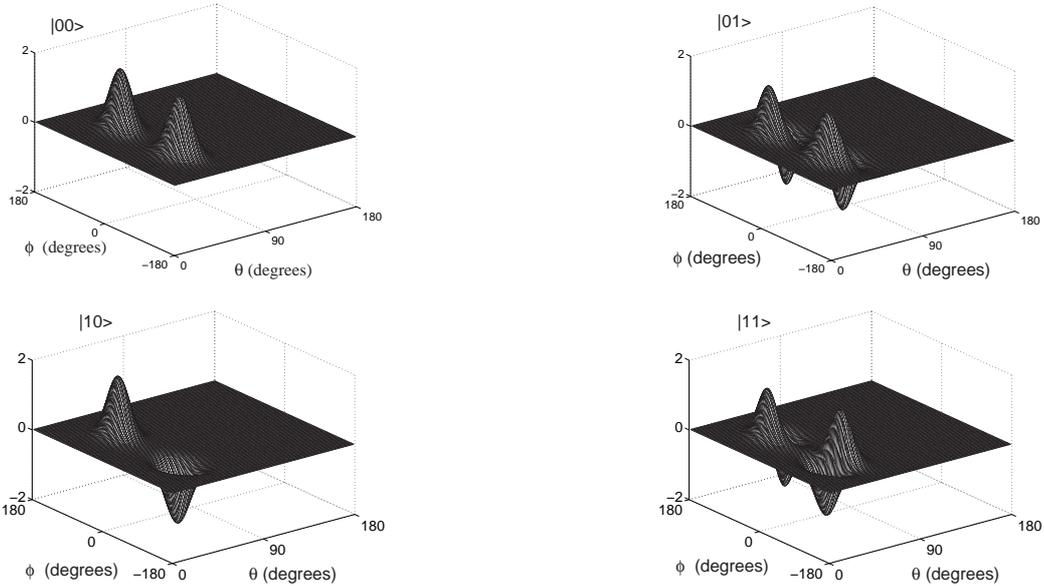


FIG. 4.12 – Etats vibrationnels  $|\phi_1\rangle = |00\rangle$ ,  $|\phi_2\rangle = |10\rangle$ ,  $|\phi_{11}\rangle = |01\rangle$ ,  $|\phi_{12}\rangle = |11\rangle$  servant de base dans un exemple de d’implémentation de la porte CNOT.

champ est faite en deux étapes :

- puisqu’on doit transformer  $|10\rangle$  en  $|11\rangle$  et inversement, nous commençons par optimiser une porte NOT sur ces deux états,
- ensuite on se sert du champ de la porte NOT comme champ d’essai dans l’optimisation du champ de la porte CNOT.

L’index de performance moyen obtenu avec le champ optimal est de 0.99. Au cours de l’optimisation, nous ne contraignons pas les états  $|00\rangle$  et  $|01\rangle$  à rester stationnaires tout au long de la dynamique. Leur interaction avec le champ leur donne la possibilité d’évoluer et de peupler d’autres états propres. Cependant, le but est qu’au temps final, qu’ils reviennent à leurs états initiaux. La figure 4.13 montre l’évolution des quatre états de la base au cours du temps. On peut remarquer que la population sur  $|00\rangle$  et  $|01\rangle$  [Fig. 4.13c,d] ne reste pas constante au cours du temps, comme on pourrait le penser. Cependant, au temps final, ils retrouvent bien leurs états initiaux. Le champ optimal obtenu inverse les populations entre  $|10\rangle$  et  $|11\rangle$  [Fig. 4.13a,b]. Ce qui correspond effectivement à changer dans le qubit  $|xy\rangle$ ,  $y$  en  $\bar{y}$  lorsque  $x = 1$ .

Bien que la porte CNOT semble plus complexe que la porte Hadamard, nous avons remarqué que seule la composante  $\epsilon_x$  du champ joue un rôle important. La composante  $\epsilon_y$  est négligeable, son amplitude maximale ne dépasse pas  $1.5 \times 10^{-3} \text{ V cm}^{-1}$ . L’analyse du champ  $\epsilon_x$  par transformée de Gabor [Fig. (4.14)] montre une seule fréquence dominante qui est de l’ordre de  $1916 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la fréquence de transition  $|10\rangle \longleftrightarrow |11\rangle$ .

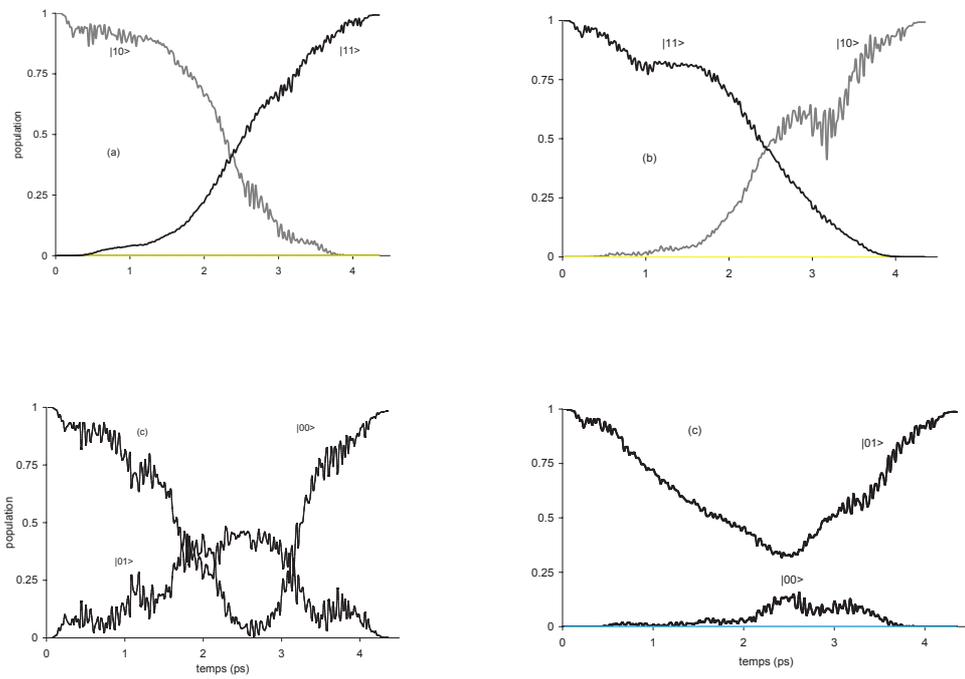


FIG. 4.13 – Evolution des populations au cours du temps. (a) :  $|10\rangle$  ; (b) :  $|11\rangle$  ; (c) :  $|00\rangle$  ; (d) :  $|01\rangle$ .

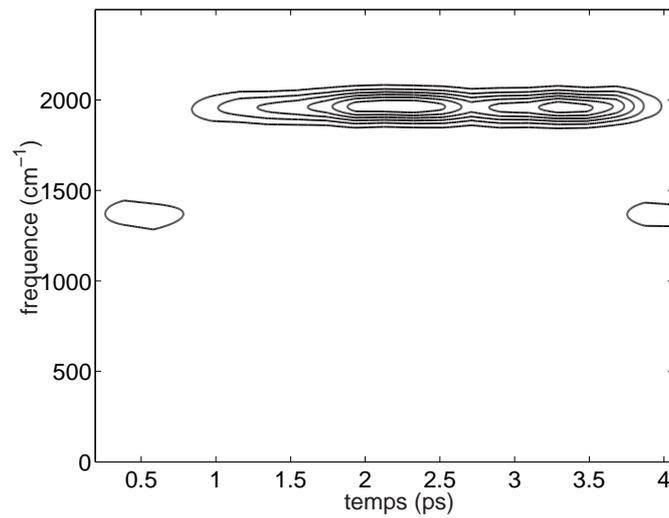


FIG. 4.14 – Transformée de Gabor du champ optimal ( $\epsilon_x$ ) qui réalise la porte CNOT.

---

## 4.4 Simulation de l’algorithme de Deutsch-Jozsa dans un double puits d’un système 2D couplé avec un environnement

L’algorithme de Deutsch-Jozsa (DJ) [111, 112] est un problème de logique élémentaire mais qui permet de montrer la puissance des algorithmes quantiques par rapport à leur homologues classiques. Nous savons maintenant que la particularité de ces algorithmes est l’utilisation d’états superposés. Par ce biais le nombre d’opérations de base peut être nettement plus faible qu’avec un algorithme classique. Comme l’algorithme de DJ, il existe d’autres types d’algorithmes très bien connus qui permettent de mettre en évidence le parallélisme massif offert par la logique quantique. Parmi eux, nous pouvons citer l’algorithme de Shor [113] et celui de Grover [114].

Dans cette partie, nous cherchons à simuler l’algorithme de DJ à travers l’OCT en utilisant les états vibrationnels du double puits 2D du modèle  $H_3CO$ . La stabilité de la simulation sera analysée à l’aide d’une dynamique dissipative avec approximation markovienne.

### 4.4.1 Présentation du problème

Considérons une fonction binaire  $f(x)$  définie de  $\{0, 1\}$  vers  $\{0, 1\}$ . Il existe quatre façons possibles de construire la fonction  $f$  :

$$f_1(x) = 0, \quad f_2(x) = 1, \quad f_3(x) = x, \quad f_4(x) = \bar{x}. \quad (4.8)$$

L’algorithme de Deutsch permet de savoir si une fonction prise au hasard est constante ( $f_{1,2}$ ) ou non ( $f_{3,4}$ ). Dans ce dernier cas, la fonction  $f$  est dite équilibrée ou balancée. Nous résumons les quatre fonctions dans la table 4.7. Pour distinguer si la fonction choisie au

$x$	$f_1(x)$	$f_2(x)$	$f_3(x)$	$f_4(x)$
0	0	1	0	1
1	0	1	1	0

TAB. 4.7 – Fonctions binaires constantes ou équilibrées.

hasard parmi ces quatre est constante ou balancée, il est nécessaire d’effectuer deux calculs dans un traitement classique. Deutsch et Jozsa ont montré, à travers un circuit constitué de portes logiques quantiques (q-circuit), qu’il est possible de déterminer la nature de la fonction en effectuant un seul calcul. Pour ce faire, on considère un second qubit  $|y\rangle$  pour pouvoir exploiter les possibilités de superposition. Les quatre étapes de l’algorithme de DJ sont symboliquement représentées par la figure (4.15). La seule porte qui nous est inconnue pour l’instant dans ce q-circuit est celle de l’étape 3. On l’appelle la porte *oracle*,

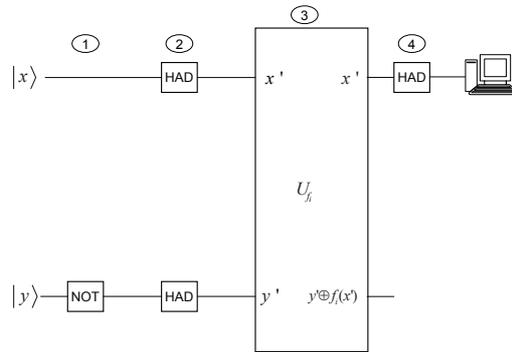


FIG. 4.15 – Circuit logique permettant des quatre étapes de l’algorithme de DJ.

l’opération  $y \oplus f(x)$  est l’addition modulo 2.

*Etape 1. NOT*

La porte NOT s’applique sur le second qubit  $|y\rangle$ ,  $|xy\rangle \longrightarrow |x\bar{y}\rangle$ . Par exemple si l’entrée est  $|00\rangle$ , on obtient

$$|00\rangle \longrightarrow |01\rangle.$$

Toutes les possibilités sont résumées dans la table (4.9).

*Etape 2. HADHAD*

L’étape 2 est une double Hadamard, c’est-à-dire une Hadamard sur chacun des qubits qui résultent de la première étape, nous la noterons HADHAD. L’ensemble de ses entrées est la sortie de l’étape 1. Pour une sortie  $|01\rangle$ , on obtient

$$|01\rangle \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle) \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle) = \frac{1}{2}(|00\rangle - |01\rangle + |10\rangle - |11\rangle).$$

L’ensemble des possibilités est reporté dans la table (4.9).

*Etape 3. Oracle*

C’est dans cette étape qu’intervient la fonction  $f$  (voir table (4.7)). Ces entrées sont les sorties de l’étape HADHAD. Le premier qubit  $x$  se conserve et le second qubit  $y$  est remplacé par une somme modulo 2 de  $y$  et  $f(x)$ ,

$$|xy\rangle \longrightarrow |x, y \oplus f(x)\rangle.$$

Par exemple dans le cas de la fonction  $f_3$  et dans le cas où l’entrée initiale de l’étape 1

est  $|00\rangle$ , on obtiendra,

$$\frac{1}{2}(|00\rangle - |01\rangle + |10\rangle - |11\rangle) \longrightarrow \frac{1}{2}(|00\rangle - |01\rangle - |10\rangle + |11\rangle).$$

L'ensemble des possibilités, dans le cas de la fonction  $f_3$ , est donné dans la table (4.9).

#### *Etape 4. HAD*

La quatrième et dernière étape de l'algorithme est un Hadamard simple (HAD) qui s'effectue sur le premier qubit de l'état obtenu après l'*oracle*. Pour une entrée initiale  $|00\rangle$  dans l'étape 1, on obtient,

$$\frac{1}{2}(|00\rangle - |01\rangle - |10\rangle + |11\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle)_x \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle)_y \longrightarrow |1\rangle_x \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle)_y.$$

Toutes les possibilités sont résumées dans la table (4.9) dans le cas où  $f = f_3$ .

Lorsqu'un état  $|xy\rangle$  tranverse le q-circuit [Fig.(4.15)], à sa sortie, il suffit de faire une mesure sur le premier qubit pour savoir si la fonction utilisée dans l'étape 3 est constante ou équilibrée. La table (4.8) donne les sorties correspondantes à chacune des quatre fonctions lorsque l'état initial est l'état  $\chi_1 = |00\rangle$ . Si l'état initial est  $\chi_1 = |00\rangle$ ,

$f_k$	Etat final
$k = 1$	$ 0\rangle_x \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}( 0\rangle -  1\rangle)_y$
$k = 2$	$(- 0\rangle)_x \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}( 0\rangle -  1\rangle)_y$
$k = 3$	$ 1\rangle_x \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}( 0\rangle -  1\rangle)_y$
$k = 4$	$(- 1\rangle)_x \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}( 0\rangle -  1\rangle)_y$

TAB. 4.8 – Différentes possibilités de la dernière étape de l'algorithme de DJ lorsque l'état initial est  $\chi_1 = |00\rangle$ .

nous remarquons que le premier bit des états finaux est, à un signe près, le même pour les fonctions de nature identique. Une simple mesure sur ce premier qubit permet de conclure sur la nature de la fonction (constante ou équilibrée).

**Remarque 4.4.1** *L'oracle qui correspond à la fonction  $f_3$  est une porte CNOT. En effet, si nous appliquons la transformation  $U_{f_3}$  chaque état de la base, nous obtenons*

$$\begin{aligned} U_{f_3}|00\rangle &\rightarrow |0, 0 \oplus f_3(0)\rangle = |00\rangle \\ U_{f_3}|01\rangle &\rightarrow |0, 1 \oplus f_3(0)\rangle = |01\rangle \\ U_{f_3}|10\rangle &\rightarrow |1, 0 \oplus f_3(1)\rangle = |11\rangle \\ U_{f_3}|11\rangle &\rightarrow |1, 1 \oplus f_3(1)\rangle = |10\rangle. \end{aligned}$$

On reconnaît le résultat de la porte CNOT. En faisant de même pour les autres fonctions, on montre que  $U_{f_1}$  et  $U_{f_2}$  correspondent respectivement à une identité et une NOT sur le second.  $U_{f_4}$  correspond à une NOT sur le second qubit si le premier est 0. Elle est plus connue sous le nom de porte ACNOT. Nous résumons dans la table (4.9), les entrées et les sorties de chacune des quatre étapes en considérant une fonction balancée et égale à  $f_3$ . L'entrée de chaque étape correspond à la sortie de la précédente. On peut remarquer

Entrée	NOT	HADHAD	CNOT	HAD
$ 00\rangle$	$ 01\rangle$	$\frac{1}{2}( 00\rangle -  01\rangle +  10\rangle -  11\rangle)$	$\frac{1}{2}( 00\rangle -  01\rangle +  11\rangle -  10\rangle)$	$ 1\rangle_x \frac{1}{\sqrt{2}}( 0\rangle -  1\rangle)_y$
$ 01\rangle$	$ 00\rangle$	$\frac{1}{2}( 00\rangle +  01\rangle +  10\rangle +  11\rangle)$	$\frac{1}{2}( 00\rangle +  01\rangle +  11\rangle +  10\rangle)$	$ 0\rangle_x \frac{1}{\sqrt{2}}( 0\rangle +  1\rangle)_y$
$ 10\rangle$	$ 11\rangle$	$\frac{1}{2}( 00\rangle -  01\rangle -  10\rangle +  11\rangle)$	$\frac{1}{2}( 00\rangle -  01\rangle -  11\rangle +  10\rangle)$	$ 0\rangle_x \frac{1}{\sqrt{2}}( 1\rangle -  0\rangle)_y$
$ 11\rangle$	$ 10\rangle$	$\frac{1}{2}( 00\rangle +  01\rangle -  10\rangle -  11\rangle)$	$\frac{1}{2}( 00\rangle +  01\rangle -  11\rangle -  10\rangle)$	$ 1\rangle_x \frac{1}{\sqrt{2}}( 0\rangle +  1\rangle)_y$

TAB. 4.9 – Entrées et sorties des quatre étapes de l'algorithme de DJ.

qu'à la fin du processus, le premier qubit  $|x\rangle$  de l'état final dépend de l'état initial entré au début du processus. D'où la nécessité de connaître à l'avance l'état initial d'entrée pour pouvoir déterminer la nature de la fonction  $f$ . En application, nous simulerons les différentes étapes de la première ligne.

#### 4.4.2 Implémentation de l'algorithme

L'algorithme de DJ est souvent illustré et discuté dans le cas où l'entrée du circuit est l'état  $|00\rangle$ . Ici, nous prenons en compte toutes les quatre possibilités d'entrée [115], tout en portant une attention particulière à la préparation de l'état  $|00\rangle$  et à son évolution dans le q-circuit de Deutsch. La simulation de l'*oracle* est effectuée avec la fonction  $f_3$ . A chaque étape, le champ est calculé par la méthode du MTOCT [66, 67, 68, 69] dont l'équation du champ est donnée par [Eq. (2.45)]. Dans toute cette partie, la dynamique du système que nous considérons est décrite dans le formalisme des matrices densité. L'évolution du système est déterminée à partir des équations (1.28) dans le cas où il est supposé isolé et (1.54) lorsqu'il est en interaction avec un environnement. Lorsque le système sera supposé ouvert, en plus des quatre étapes de l'algorithme, nous ajouterons une étape de préparation de l'état  $|00\rangle$ . La simulation complète de l'algorithme comportera cinq étapes avec une première étape qui peut être éliminée lorsque le système est supposé fermé et à la température 0 K.

##### A. Préparation

Comme nous l'avons déjà annoncé, cette étape que nous avons nommée étape zéro, consiste à préparer notre système dans un des états de la base d'entrée. Elle ne sera nécessaire que lorsque nous tiendrons compte des effets de l'environnement. Si la différence

d'énergie entre les états vibrationnels de la base considérée est assez élevée, on peut admettre, même en présence d'un environnement, que l'état initial est un état pur pris parmi les états de la base d'entrée. Dans le cas contraire, comme il l'est pour notre système, il est plus rigoureux de considérer un mélange statistique de Boltzmann. Sur le système modèle  $\text{H}_3\text{CO}$ , nous travaillons dans un double puits symétrique. Les deux premiers niveaux ( $|00\rangle$  et  $|10\rangle$ ) sont quasidegénéralisés (voir la différence d'énergie à la table 3.7) et donc sont peuplés à 50% chacun lorsque le système évolue dans un environnement à la température ambiante. Etant donné que nous voulons simuler l'algorithme de DJ en partant de l'état initial  $|00\rangle$ , lorsque le système sera ouvert, nous devons tenir compte du  $|01\rangle$  qui sera peuplé à cause de la dégénéralisation. Cependant, simuler l'algorithme de DJ avec un mélange composé de ces deux états causera un problème au niveau de la conclusion sur la nature de la fonction. Car, l'état du premier qubit de leur sortie n'est pas le même. L'entrée  $|00\rangle$  donne  $|1\rangle_x(|0\rangle - |1\rangle)_y/\sqrt{2}$  comme sortie finale alors que l'entrée  $|10\rangle$  donne  $|1\rangle_x(|0\rangle + |1\rangle)_y/\sqrt{2}$  comme sortie finale. De ce fait, nous ne pourrions pas non plus simuler l'algorithme avec un mélange de ces deux états. Inspirés par le principe proposé pour la séparation d'un mélange racémique [116, 117], nous avons appliqué la méthode du contrôle optimal pour séparer le mélange initial en excitant la partie non désirable qui est  $|01\rangle$  vers l'état  $|20\rangle$ . Pour résumer, l'étape de préparation s'effectue de la manière suivante :

$$X(t = 0) = |00\rangle\frac{1}{2}\langle 00| + |10\rangle\frac{1}{2}\langle 10| \longrightarrow X(t = t_f) = |00\rangle\frac{1}{2}\langle 00| + |20\rangle\frac{1}{2}\langle 20|,$$

où  $X(t = 0)$  est le mélange initial et  $X(t = t_f)$  est le nouveau mélange formé après séparation du premier mélange. La figure (4.16) montre l'évolution des populations sur  $|00\rangle$ ,  $|10\rangle$  et  $|20\rangle$  durant l'étape de préparation avec dissipation. Nous nous sommes placés dans une situation où la dissipation a un effet moyen sur le système ( $\lambda = 2 \times 10^{-3}$ ,  $T = 298$  K et  $\omega_c = 400$   $\text{cm}^{-1}$ ). Une dynamique libre avec dissipation de l'état  $X(t = t_f)$  [Fig. (4.16b)] montre que l'état  $|20\rangle$  n'est pas relaxé vers  $|10\rangle$  pendant une durée de 2 ps, soit un temps équivalent à la durée totale que nous avons fixée pour simuler l'algorithme de DJ. Comme l'état  $|20\rangle$  n'a pas d'inconvénient sur la conclusion finale de l'algorithme de DJ, nous pouvons alors prendre comme état initial le mélange  $X(t = t_f)$ . Ceci revient à effectuer une simulation avec un état  $|00\rangle$  comme état pur mais affecté d'un poids de  $1/2$ . C'est ce que nous verrons dans les simulations avec dissipation.

## B. Simulation

### i) Simulation dans le sous-espace 2D, partant de l'état $|00\rangle$

Nous nous plaçons dans une situation idéale dans laquelle notre système est isolé et est dans l'état pur  $\chi_1 = |00\rangle$ . La figure 4.17 montre l'évolution des populations sur les quatre états de la base dans le cas de la fonction  $f_3$  et le champ optimal obtenu. Les champs universels sont optimisés séparément tout en considérant, pour chaque étape, l'entrée idéale. Leur durée est fixée à 0.48 ps par étape. Cependant, pour la simulation globale (la concaténation des populations), l'entrée de chaque étape est la sortie de la précédente.

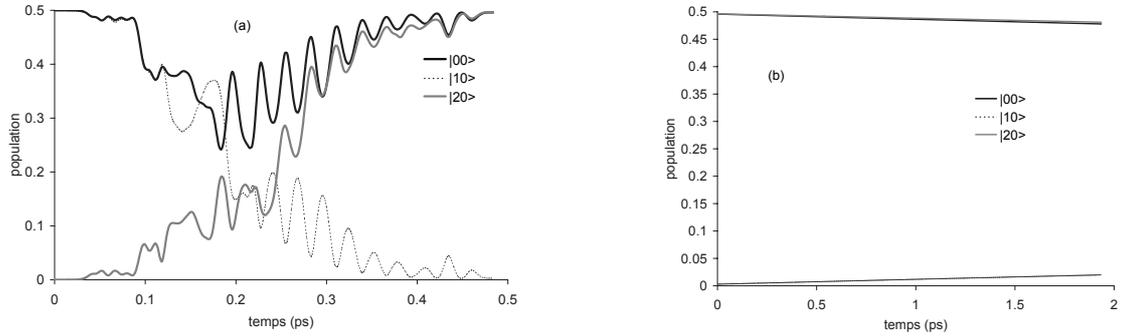


FIG. 4.16 – Evolution des populations sur  $|00\rangle$ ,  $|10\rangle$  et  $|20\rangle$  dans une dynamique dissipative en régime markovien. En noir sur  $|00\rangle$ , en gris sur  $|20\rangle$  et en noir pointillé sur  $|10\rangle$ . contrôlée (noir) avec dissipation en régime markovien;  $\lambda = 2 \times 10^{-3}$ ,  $T = 298$  K. (a) : Etape de préparation, évolution contrôlée; (b) : Evolution libre en présence de la dissipation.

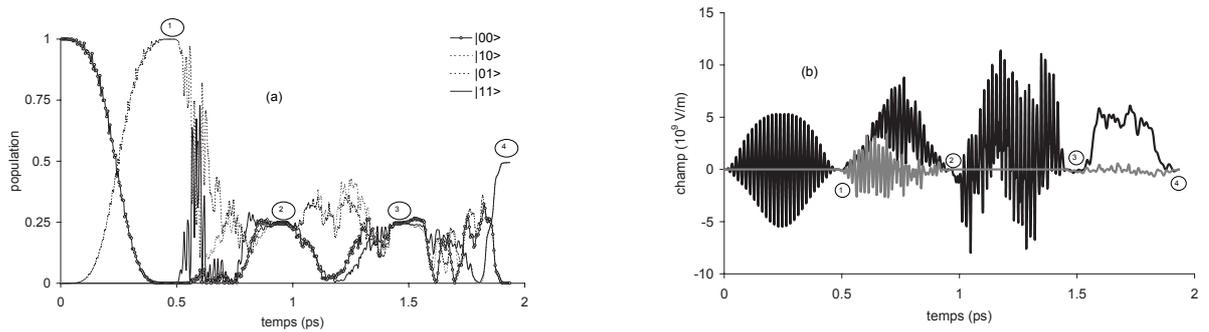


FIG. 4.17 – Champ optimal et population sur les quatre états de la base (1, fin NOT sur le second qubit; 2, fin HADHAD sur  $|x\rangle$  et sur  $|y\rangle$ ; 3, fin de CNOT, Oracle avec  $f_3$ ; 4, fin HAD sur  $|x\rangle$ ). L'état initial est  $|00\rangle$ . (a) : Concaténation des populations, noir avec cercles ouverts  $|00\rangle$ , noir avec pointillés  $|01\rangle$ , gris avec pointillés  $|10\rangle$ , noir trait plein  $|11\rangle$ ; (b) : concaténation des champs des quatre étapes,  $\epsilon_x$  en noir et  $\epsilon_y$  en gris.

Après l'étape (point 1), l'étape HADHAD crée une superposition à poids égaux des quatre états de la base (point 2 de [Fig .(4.17)] comme il est possible de le constater sur la table 4.9. L'étape trois (point 3) ne modifie pas le poids des populations sur chaque état. Seule la phase de certains parmi eux est modifiée. La dernière étape HAD crée la superposition  $(|10\rangle - |11\rangle)/\sqrt{2}$  que l'on peut factoriser sous la forme  $|1\rangle_x(|0\rangle - |1\rangle)_y/\sqrt{2}$ . D'après la table 4.8, le premier qubit de la forme factorisée montre que la fonction utilisée dans l'*Oracle* est une fonction balancée. Sur chaque étape, le champ optimal a été optimisé en

---

partant d'un champ d'essai non nul. Pour les états 1 et 3, c'est-à-dire NOT et Oracle, les champs d'essai sont choisis en fonction de la parité des composantes du moment dipolaire et celles des états propres que l'on souhaite exciter. Dans chacune de ces deux étapes, le champ d'essai est défini sur une seule polarisation  $\epsilon_x$ ;  $\epsilon_y$  reste nul. Il est de la forme  $\epsilon(t) = s(t) \sum_k \epsilon_0^k \cos(\omega_k t)$ ,  $s(t)$  étant la fonction de lissage donnée par l'équation (2.5),  $\omega_k$  fréquence de résonance entre deux états et  $\epsilon_0^k$  amplitude maximale. Pour la NOT,  $k = 1$ ,  $\omega_k$  la fréquence de résonance de la transition  $|00\rangle \rightarrow |01\rangle$  et  $\epsilon_0^k = 5.142^9 V/m$ . Pour La CNOT,  $k = 2$ ,  $\omega_1$  et  $\omega_2$  sont les fréquences de résonance respectives des transitions  $|00\rangle \rightarrow |01\rangle$  et  $|00\rangle \rightarrow |20\rangle$  avec la même amplitude  $\epsilon_0^1 = \epsilon_0^2 = 2.057^9 V/m$ . Pour les étapes 2 et 4, les champs d'essai sont définis sur les deux polarisations,  $\epsilon_x$  et  $\epsilon_y$  sont nuls. C'est le champ optimal précédemment obtenu dans l'implémentation de la porte HAD [24, 70] sur un qubit qui est pris comme champ d'essai dans chacune des deux étapes.

Comme, nous l'avons déjà remarqué dans les précédents chapitres, les champs optimaux dépendent fortement des champs d'essai que l'on fournit initialement et du paramètre  $\alpha_0$  (voir [Eq. 1.53]) qui permet d'ajuster l'amplitude du champ. Ici, sur chaque étape  $\alpha_0 = 150$ .

Chaque étape a été réalisée avec un index de performance moyen supérieure à 99.5% (voir table (4.10)) mais dans le cas où l'on effectue une optimisation avec, pour chaque étape, les entrées idéales. Lorsque l'on concatène les champs optimaux pour une simulation entière de l'algorithme de DJ, l'index de performance final diminue légèrement et est de 99.05%.

ii) *Simulation en dynamique markovienne, partant de l'état  $|00\rangle$*

Nous couplons maintenant le sous-espace 2D avec un environnement dont l'interaction est modélisée de la même manière que précédemment. Dans la fonction Ohmique [Eq. (1.53)], nous fixons la fréquence de référence à  $400 \text{ cm}^{-1}$ , la température de la densité spectrale de bain est fixée à 298 K. Sans se préoccuper dans un premier temps de la préparation de l'état initial du système, notre but est de tester d'abord la stabilité des résultats obtenus à travers une dynamique dissipative. Nous considérons ainsi deux valeurs du paramètre de couplage  $\lambda = 10^{-1}$  et  $\lambda = 2 \times 10^{-1}$ . Les index de performance moyens sont reportés dans la table (4.10).

Dans une première approche, nous avons cherché à optimiser, pour chaque étape, le champ de la porte correspondante dans une dynamique dissipative en partant du champ optimal déjà obtenu sans dissipation. Nos calculs nous confirment encore, sur cet exemple, que le champ optimal sans dissipation est aussi un champ optimal avec la dissipation dans une dynamique markovienne. L'index de performance obtenu avec chaque champ d'essai reste quasiment le même au fil des itérations. Ensuite nous avons à nouveau optimisé, pour chaque étape, le champ de la porte correspondante dans une dynamique dissipative mais en partant cette fois-ci du même champ d'essai que celui qui a été considéré dans le cas d'une optimisation sans dissipation. Les résultats sont identiques à ceux de la première

	2D+dissipation markovienne		
	2D	$\lambda = 10^{-1}$	$\lambda = 2 \times 10^{-1}$
NOT	99.96	99.0	96.5
HADHAD	99.61	98.9	96.4
CNOT	99.67	98.9	96.4
HAD	99.64	99.0	96.3

TAB. 4.10 – Index de performance moyen exprimé en pourcentage pour les quatre étapes de l’algorithme de DJ.

approche. Ceci confirme le fait que l’algorithme OCT n’a pas pu trouver un autre chemin qui serait plus efficace pour combattre la dissipation. Nous représentons sur la figure (4.18) les champs optimaux avec les deux approches d’optimisation dans le cas de la dernière étape (HAD) ainsi que le champ optimal de la porte HAD sur un seul qubit, jouant ici le rôle d’un champ d’essai. Les effets de l’environnement qui sont invaincus par le champ

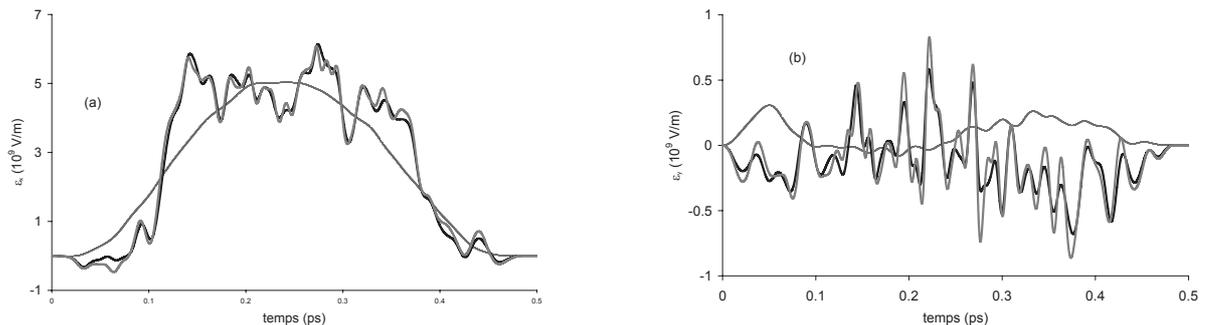


FIG. 4.18 – Champ optimisé avec dissipation markovienne; en gris, résultat obtenu en partant du champ de la porte HAD du paragraphe précédent dessiné ici en pointillés et en noir résultat obtenu en partant du champ optimal sans dissipation. (a) : composante  $\epsilon_x$ ; (b) : composante  $\epsilon_y$ .

entraînent un dégradation de la performance finale qui tombe à 95% pour  $\lambda = 10^{-1}$  et à 86.5% pour  $\lambda = 2 \times 10^{-1}$  lorsque que l’on concatène les champs des quatre étapes. La figure (4.19) est la même que [Fig. (4.19)] mais dans un dynamique avec dissipation markovienne. Les paramètres de la dissipation ( $\lambda = 2 \times 10^{-1}$ ,  $\omega_c = 400 \text{ cm}^{-1}$  et  $T = 298 \text{ K}$ ) sont ceux qui donnent un effet de dissipation forte. Par rapport à la dynamique 2D sans dissipation, le chemin suivi par les populations reste en gros le même. Dans la dernière étape, les deux groupes de populations ( $|00\rangle$  et  $|01\rangle$  d’une part et  $|10\rangle$  et  $|11\rangle$  d’autre part) continuent à évoluer dans les mêmes proportions mais avec une légère chute dans le second, 0.44 au lieu de 0.5 et une augmentation sur le premier, 0.03 au lieu de 0. Cependant, si nous admettons une tolérance de 10% dans la mesure finale, la simulation de l’algo-

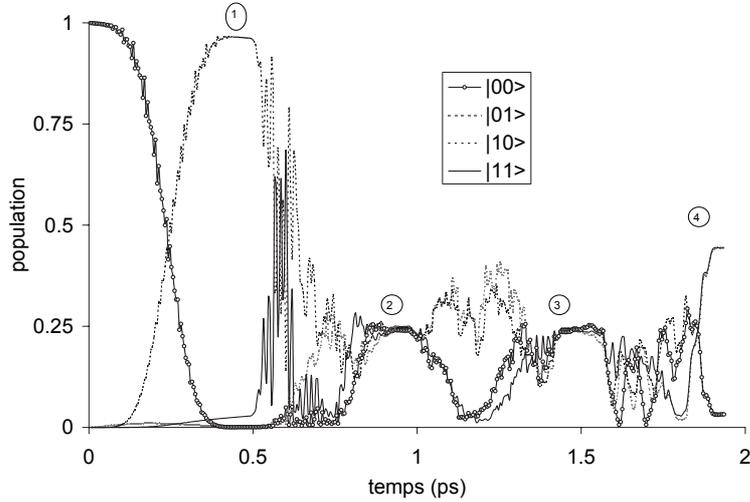


FIG. 4.19 – Population en dynamique markovienne sur les quatre états de la base (1, fin NOT sur le second qubit ; 2, fin HADHAD sur  $|x\rangle$  et sur  $|y\rangle$  ; 3, fin de CNOT, Oracle avec  $f_3$  ; 4, fin HAD sur  $|x\rangle$ ). L'état initial est  $|00\rangle$ , .

rithme de DJ sur le système modèle  $H_3CO$  couplé à un bain markovien reste encore valide.

ii) *Simulation en dynamique markovienne, partant du mélange statistique*

Nous venons d'implémenter l'algorithme de DJ en se servant des états vibrationnels dans un double puits symétrique. Le test de stabilité des résultats avec la dissipation montrent que nos champs sont robustes. Cependant il reste le point crucial de la préparation du système car, notre état initial  $|00\rangle$  est un état dégénéré. A une température de 298 K, nous n'avons plus un état pur mais un mélange constitué des deux premiers états ( $|00\rangle$  et  $|10\rangle$ ). Au paragraphe A., nous avons montré qu'il était possible de séparer ce mélange non adapté pour simuler l'algorithme de DJ, pour en former un nouveau mélange plus adapté constitué de  $|00\rangle$  et  $|20\rangle$ . Après séparation, l'état  $|00\rangle$  peut à nouveau être traité comme un état pur, car la partie  $|20\rangle$  du mélange n'aura pas de conséquence sur l'information finale recherchée. La figure 4.20b montre l'évolution des populations de l'état  $|20\rangle$  pendant l'étape de la préparation (point 0) puis sous l'action du champ optimal de l'algorithme de DJ. Nous remarquons que le champ de la première étape de l'algorithme de DJ (NOT $|y\rangle$ ) fait la transformation qui lui est associée sur  $|20\rangle$ . Il inverse les populations de  $|20\rangle$  et  $|21\rangle$ . La suite de l'évolution de ces deux états n'a pas d'interférence avec celle des états de la base. Sur la figure 4.20a nous montrons le comportement des populations sur les

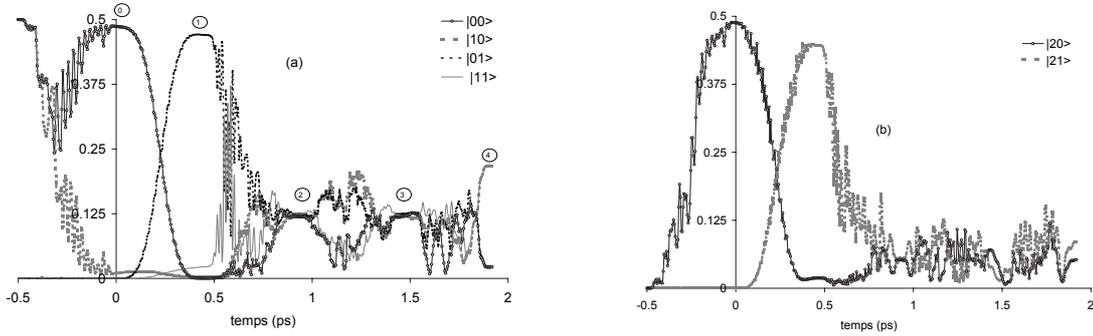


FIG. 4.20 – Evolution des états de la base et de l'état  $|20\rangle$  pendant la préparation puis sous l'action du champ optimal de l'algorithme de DJ. (a) : Etats de la base ; (b) : Etats  $|20\rangle$  et  $|21\rangle$ .

états de la base pendant la phase préparation puis leur évolution au cours des différentes étapes de l'algorithme de DJ. Après l'étape préparation (point 0), le profil des populations reste identique à celles de la figure 4.19 mais les proportions ne sont pas les mêmes. Ici, l'algorithme de DJ est simulé avec un état  $|00\rangle$  peuplé à moitié. Les paramètres du bain sont les mêmes que ceux pris dans l'exemple de la figure 4.19. Les valeurs asymptotiques des populations dans les groupes  $\{|00\rangle, |01\rangle\}$  et  $\{|00\rangle, |10\rangle\}$  qui étaient respectivement de 0.03 et 0.44 dans le cas où l'on partait de l'état idéal  $|00\rangle$  deviennent maintenant 0.02 et 0.22 (0 et 0.25 dans un cas sans dissipation).

## 4.5 Bilan sur les portes logiques quantiques

Nous avons abordé la partie des portes logiques quantiques en commençant par une présentation d'un certain nombre d'entre elles de façon formelle et symbolique. A titre d'exemple, nous avons simulé l'implémentation de la porte HAD et CNOT en nous servant des états vibrationnels de notre modèle de base  $H_3CO$ . A chaque fois, des tests de stabilité de ces simulations sont effectués à travers une dynamique dissipative dont l'interaction système-bain est traitée avec une approximation markovienne. Dans des cas de couplage moyen entre le système et le bain, nos champs restent globalement robustes. Cependant ils n'arrivent pas à combattre l'effet de la dissipation de façon complète.

Nous avons illustré l'implémentation de l'algorithme de DJ sur un double puits en concaténant les champs optimaux de chacune des différentes portes du q-circuit [Fig. (4.15)]. Là encore, nous avons étudié la stabilité de la simulation en couplant notre système avec un bain. Le fait marquant de cette dernière partie est la préparation de l'état initial  $|00\rangle$ . Nous avons montré qu'il est possible de séparer le mélange initial qui se forme à 300 K en excitant l'état  $|10\rangle$  vers d'autres états qui n'influent pas l'information finale recherchée. L'analyse de la stabilité a aussi été étudiée en couplant le système avec un bain d'oscillations mais

---

avec un nombre fini  $N_b = 5$  d'oscillateurs [115]. Dans ce dernier cas la dynamique est traitée par l'approche Voies Couplées dans l'approximation adiabatique harmonique. Par rapport à la méthode dissipative, la conclusion reste identique. L'influence des degrés de liberté inactifs sur la dynamique du système ne peut pas être combattue à 100%.

## 4.6 Porte NOT dans un modèle d'isomérisation *cis-trans*

Le contrôle de la photoisomérisation *cis-trans* dans un système qui modélise ce processus dans le rétinale a été déjà discuté au chapitre 3. Nous avons annoncé en ce moment que l'objectif n'était pas de simuler la simple isomérisation qui va du *cis* vers le *trans* mais plutôt d'étudier la faisabilité d'une double photoisomérisation. Cela consiste à trouver un champ qui réalise l'isomérisation dans les deux sens. Un tel champ permettrait d'obtenir l'état *trans* en partant du *cis* et inversement. Dans le langage de la logique quantique, on appelle ceci une porte NOT. Ce sont les résultats de l'implémentation de cette porte que nous exposons ici. Pour analyser leur stabilité, nous couplons le système avec l'environnement et étudions la dynamique dans une approximation markovienne. Les résultats sont illustrés dans le cas d'un couplage non adiabatique fort  $V_{12} = 0.272$  eV.

### 4.6.1 Système fermé

Les états du bit sont choisis comme étant ceux qui décrivent les isomères *cis* et *trans*, c'est-à-dire les états fondamentaux des deux états électroniques diabatiques. Ils sont notés par  $|0\rangle = \chi_0^{cis}$  et  $|1\rangle = \chi_0^{trans}$ . Le champ optimal qui réalise la transformation de la NOT permet de mettre en place le diagramme suivant :

$$\text{NOT}|0\rangle \longrightarrow |1\rangle,$$

$$\text{NOT}|1\rangle \longrightarrow |0\rangle.$$

Puisque nous disposons du champ optimal qui réalise l'une des transformations [Fig. 3.25a], c'est-à-dire la première du diagramme (*cis* vers *trans*), c'est de lui que nous nous servons comme champ d'essai pour optimiser le champ du diagramme complet. La figure 4.21 montre l'évolution des populations dans les deux sens (*cis-trans* et *trans-cis*) avec le champ optimal de la photoréactivité *cis-trans*. Cette figure illustre le fait que le champ optimisé pour une seule transformation n'est pas automatiquement optimal pour la seconde. L'index de performance de la transformation *trans-cis* calculée avec ce champ est de l'ordre de 0.1% alors que celui de la transformation *cis-trans* avec le même champ est de 99.1%. La figure 4.22 montre les mêmes populations mais cette fois-ci avec le champ optimisé pour effectué le diagramme complet. Nous remarquons, à travers cette figure, que les deux mécanismes sont différents. Par exemple dans la transformation *cis-trans* le

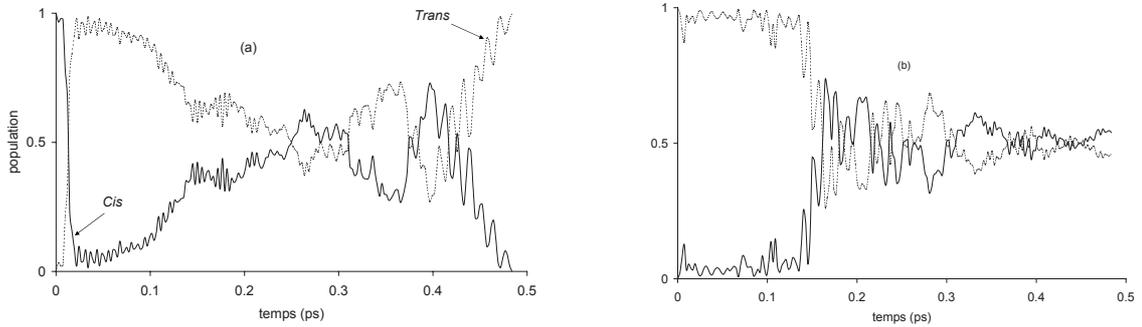


FIG. 4.21 – (a) : représente la figure 3.23; (b) : Evolution des populations sur les états électroniques diabatiques sous l'action du champ optimisé pour la photoisomérisation *cis-trans* mais en partant de l'état *trans*.

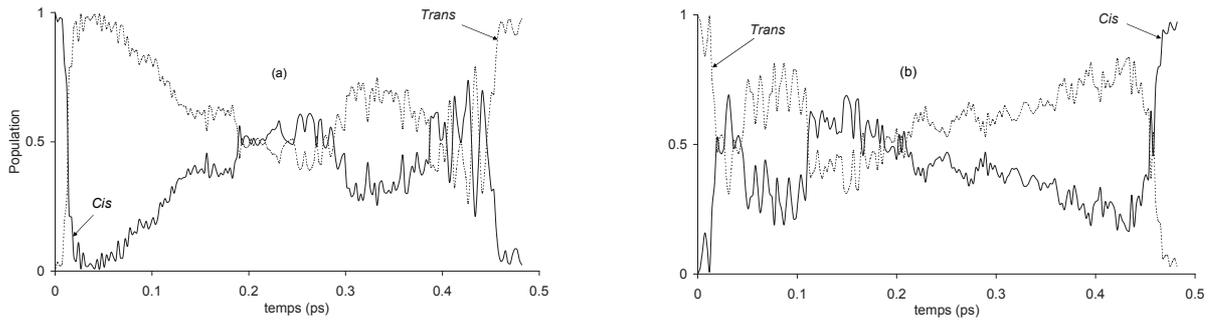


FIG. 4.22 – (a) : Evolution des populations sur les états électroniques diabatiques sous l'action du champ optimisé pour la NOT en partant de l'état *cis*; (b) : Evolution des populations sur les états électroniques diabatiques sous l'action du champ optimisé pour la NOT en partant de l'état *trans*.

saut de Franck-Condon a lieu vers 0.05 ps. Si la transformation *trans-cis* avait suivi le même chemin mais dans le sens inverse, on devrait voir ce saut vers 0.45 ps ; ce qui n'est pas le cas.

Les index de performance individuels sont de 97% pour la transformation *cis-trans* et de 96% pour transformation *trans-cis*, soit une fidélité moyenne de 96.5%. La figure 4.23 complète l'information fournie par l'index de performance. Elle montre le paquet d'ondes représentant l'état initial du qubit pour chacune des transformations ainsi que son état final à la fin de l'impulsion superposé avec sa cible. Le champ optimal qui simule la double photoisomérisation et celui de l'isomérisation simple *cis-trans* sont représentés au niveau

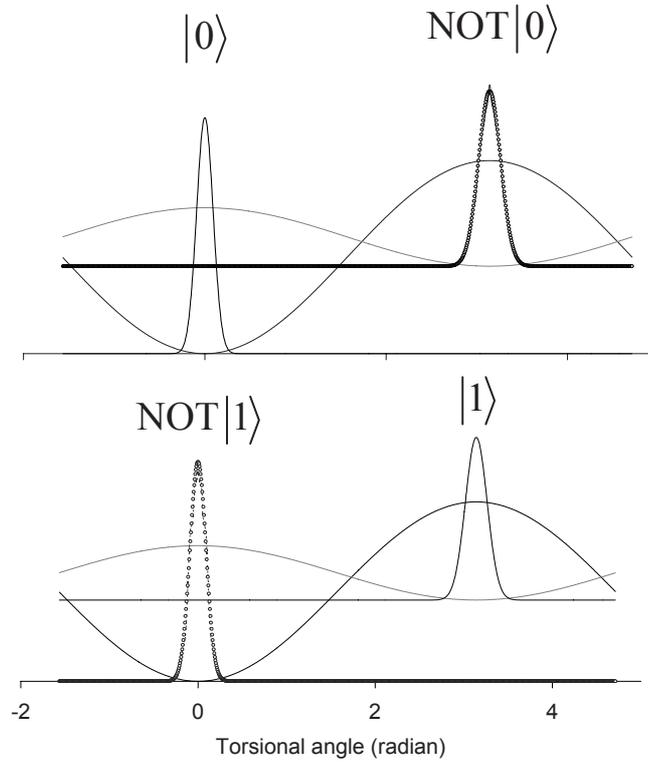


FIG. 4.23 – Etats initiaux et cible du qubit dans les deux transformations en traits pleins, etats finaux au temps  $t_f$  en cercles ouverts.

de la figure 4.24. Ils ont une structure complexe. Leur analyse par transformée de Gabor [Fig. (4.25)] ne nous a pas permis d’avoir une interprétation détaillée des processus qui ont lieu. Néanmoins elle permet de dégager les fréquences de transition les plus importantes. Par exemple la fréquence correspondante à la transition de Franck-Condon au début du processus est nettement visible dans la transformé de Gabor.

## 4.6.2 Système ouvert

Dans cette partie, nous analysons la stabilité des résultats de la sous section précédente en couplant notre système avec un bain dissipatif. Comme d’habitude, pour prendre en

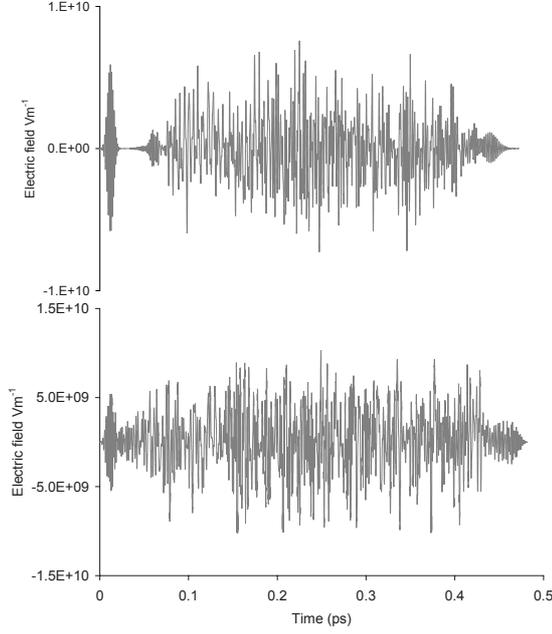


FIG. 4.24 – Champ optimal de la photoréactivité simple *cis-trans* (partie haute) et champ optimal qui simule la porte NOT (partie basse).

compte la dissipation, nous passons au formalisme des matrices densité. Dans la base diabatique, nous pouvons exprimer la matrice densité  $\rho_S$  sous la forme :

$$\rho_S = \begin{pmatrix} \rho^{11} & \rho^{12} \\ \rho^{21} & \rho^{22} \end{pmatrix}$$

Un travail préliminaire a consisté à tester le nombre d'états vibroniques nécessaires pour que la propagation en matrice densité puissent reproduire la même dynamique que celle obtenue en paquet d'ondes avec le champ optimal de la NOT. Pour chaque états, nous avons pris un nombre d'états  $N_\nu = 250$ ,  $\nu = 1$  ou  $2$ . Pour simplifier nos calculs, nous analysons l'effet de la dissipation uniquement dans les blocs diagonaux de la matrice  $\rho_S$  : la matrice  $\mathbf{A}$  associée à  $\hat{S}$  devient une matrice  $2 \times 2$  diagonale dans la base diabatique. Nous avons gardé la même expression que précédemment pour l'opérateur  $\hat{S}$  de l'Hamiltonien d'interaction [Eq.(1.37)] ( $S(\phi) = \cos(\phi) + \sin(\phi)$ ). Ce choix n'étant plus lié à des propriétés de symétrie du modèle. Avec l'approximation markovienne, l'évolution au cours du temps de l'opérateur  $\hat{\rho}_S$  est déterminée grâce de l'équation (1.54). L'équation de la partie dissipative peut être exprimée sous la forme

$$\begin{cases} \dot{\rho}_{nn}^{\nu\nu} &= \sum_k^{N_\nu} [\gamma(\omega_{nk}^\nu) |A_{nk}^\nu|^2 \rho_{kk}^{\nu\nu} - \gamma(\omega_{kn}^\nu) |A_{kn}^\nu|^2 \rho_{nn}^{\nu\nu}] \\ \dot{\rho}_{mn}^{\nu\nu} &= \sum_k^{N_\nu} -\frac{1}{2} [\gamma(\omega_{km}^\nu) |A_{km}^\nu|^2 + \gamma(\omega_{kn}^\nu) |A_{kn}^\nu|^2] \rho_{mn}, \quad m \neq n \end{cases} \quad (4.9)$$

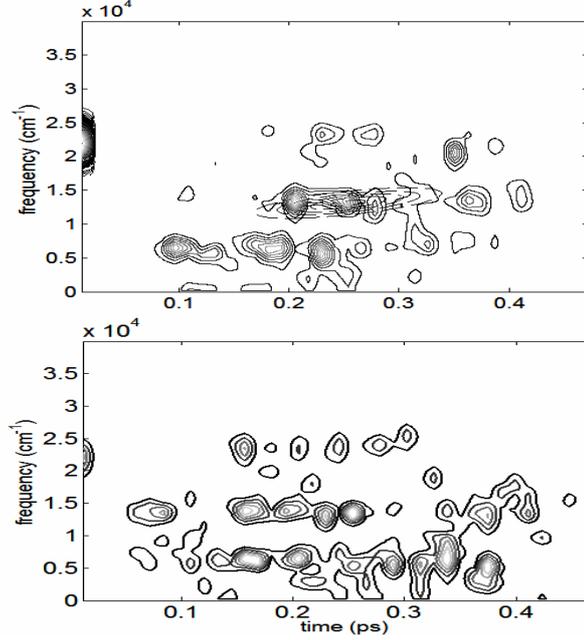


FIG. 4.25 – Transformée de Gabor du champ optimal de la photoréactivité simple *cis-trans* (partie haute) et champ optimal qui simule la porte NOT (partie basse).

où  $\mathbf{A}$  est la matrice  $2 \times 2$  diagonale dont les éléments diagonaux  $A^\nu$  sont des matrices définies par  $A_{mn}^\nu = \langle \alpha_m^\nu | S | \alpha_n^\nu \rangle$ ,  $m$  et  $n$  variant de 1 à  $N_\nu$ , les  $|\alpha_n^\nu\rangle$  étant les états propres de l'état électronique  $\nu$ .

L'effet de la dissipation est examiné dans deux situations extrêmes (faible et forte dissipation). Nous fixons la fréquence de référence  $\omega_c$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$  et nous considérons deux valeurs du paramètre  $\lambda$  ( $10^{-3}$  et  $5 \times 10^{-3}$ ) à des températures  $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$  ou  $T = 100 \text{ }^\circ\text{K}$ . Les fidélités obtenues dans chacun des cas sont reportées dans la table 4.11

$T(^{\circ}\text{K})/\lambda$	$298/10^{-3}$	$298/5 \times 10^{-3}$	$100/10^{-3}$	$100/5 \times 10^{-3}$
$F_{dis}\%$	95.2	86.7	95.3	91.6

TAB. 4.11 –  $F_{dis} = \frac{1}{2^N} \sum_n^{2^N} \langle \langle W_n^\dagger | \rho_n(t_f) \rangle \rangle = \frac{1}{2^N} \sum_n^{2^N} [Tr(W_n \rho_n(t_f))]$ , où  $W_n$  matrice densité cible de la  $n^{ieme}$  transformation et  $\rho_n(t_f)$  la matrice densité finale propagée avec le champ optimal, ici  $N = 2$ .

Comme dans  $\text{H}_3\text{CO}$  [24], Le contrôle n'est pas très perturbé dans des cas de couplage faible avec le bain mais là encore, nous constatons la difficulté à combattre l'effet de

---

la dissipation, en particulier dans le cas  $\lambda = 5 \times 10^{-3}$  à la température ambiante. Nous pouvons néanmoins conclure que le processus du contrôle reste robuste jusqu'à une certaine limite de couplage système-bain.

---

## CONCLUSION

Ce travail a été centré autour de l'application des méthodes du contrôle optimal à la dynamique des systèmes quantiques. Les deux grands champs d'application qui ont été abordés sont la photoréactivité et la logique quantique. Le contrôle de la photoréactivité est, aujourd'hui, expérimentalement prouvée [86, 118] mais parallèlement à l'expérience, la simulation numérique aide à mieux comprendre les processus qui ont lieu lors de l'interaction système-champ laser. Il peut aussi contribuer à une conception de champs plus efficaces. Quant à la logique quantique, bien que des avancées technologiques aient été réalisées dans les domaines de la cryptographie [119] et de la téléportation [120, 121, 122, 120, 123], le célèbre ordinateur quantique n'est pour l'instant qu'à son existence théorique. Cependant, en exploitant les propriétés quantiques des systèmes moléculaires, les simulations numériques montrent de plus en plus la faisabilité d'une implémentation d'algorithmes quantiques. Ce qui laisse penser que sa réalisation physique se trouve dans un futur proche.

La problématique de la bifurcation le long d'un chemin de réaction est une question qui a été débattue à plusieurs reprises dans la littérature [3, 4, 124, 125] mais à notre connaissance, aucun travail de contrôle de dynamique n'a été effectué sur des systèmes présentant une telle propriété. Nous avons tenté de montrer, à travers un système modèle, qu'il est possible de trouver un champ laser qui puisse contrôler la brisure de la symétrie présente le long du chemin de réaction pour obtenir l'un des deux isomères produit. Nous avons aussi profité des possibilités offertes par la topographie de la surface d'énergie potentielle pour examiner d'autres schémas de contrôle notamment la localisation de l'état fondamental et le schéma gauche-droite. Ces derniers, même s'ils ne présentent pas d'intérêts chimiques réels pour le système sur lequel ils ont été étudiés, les mêmes simulations peuvent s'appliquer à des systèmes dont le caractère chimique est plus intéressant. La localisation de l'état fondamental est, par exemple, identique au problème de séparation d'énantiomères dans  $H_3POSH$  [72, 73, 74], tandis que le schéma gauche-droite a été réalisé dans le même esprit que le problème de réarrangement du Cope dans le semibullvalène [29].

La prise en compte de l'environnement ou des coordonnées inactives a permis de tester les limites de la méthode du contrôle optimal dans des systèmes ouverts ou de taille élevée. Les résultats que nous avons obtenus dans ce sens montrent qu'il est nécessaire que le système soit faiblement couplé avec son environnement pour que les algorithmes du contrôle optimal puissent trouver des champs qui restent efficaces.

---

Dans toutes nos simulations, nous avons supposé que nos systèmes restent bien orientés pendant leur durée d'interaction avec le champ laser. Dans des cas où cette hypothèse n'est pas valable, il est possible de contrôler l'orientation de la molécule par un second laser calculé à l'aide des méthodes bien connues pour ce genre de problème [126, 127].

La méthodologie des portes logiques n'a été qu'une extension de celle du contrôle optimal. Le principe algorithmique reste le même. Nous tenons à préciser cependant que l'implémentation de certaines portes logiques demande un choix de système et d'états bien adaptés [69, 70, 101]. Le double puits 2D du système  $\text{H}_3\text{CO}$  ouvrait la possibilité de simuler les portes usuelles à un qubit ou deux qubits rencontrées en logique quantique. Ce qui nous a permis d'y implémenter l'algorithme de DJ. Dans tous nos exemples, les phases des états n'ont pas été prises en compte. Seules les populations et le calcul des fidélités nous ont servi d'indicateurs. Le problème de la phase a été déjà débattu dans la littérature [56, 101, 128, 129]. Et pour assurer un aspect 100% quantique des portes que l'on simule, il est nécessaire d'en tenir compte.

L'un des problèmes majeurs de notre système modèle auquel nous voudrions attirer l'attention, est la dégénérescence de l'état fondamental. A la température ambiante, le système n'est plus dans un état pur mais il est constitué d'un mélange à pourcentage égal entre l'état fondamental et le premier état excité. Ce problème n'a été décelé qu'au moment de la simulation de l'algorithme de DJ. Nous avons ainsi pu montrer qu'il était possible de procéder à une séparation du mélange initial et de reconsidérer l'état fondamental comme un état pur. Il faut donc voir, dans toutes les simulations qui ont précédé la partie de l'algorithme de DJ, l'état fondamental comme un état préalablement préparé.

La possibilité d'implémenter une porte NOT ou de contrôler un double photo-switch dans une échelle de temps inférieure à la picoseconde est très attrayante. La faisabilité d'un tel contrôle sur un modèle simplifié peut être considérée comme un premier pas encourageant avant d'envisager d'autres modèles ou d'autres types de simulations plus complexes. Compte tenu de la difficulté du contrôle dans des systèmes impliquant des transitions non adiabatiques, le choix des champs d'essai devient crucial dans de tels schémas de contrôle. Les tests que nous avons effectués sur ces systèmes et l'expérience que nous en tirons, nous permettent d'affirmer que dans la famille des champs d'essai, les chirps représentent une piste qui mérite d'être explorée à fond pour pouvoir bénéficier d'avantage de leur efficacité.

Les premières questions que nous nous sommes posées sur ce genre de modèle sont l'implémentation d'autres types de portes logiques et la généralisation de cette étude aux opérations logiques qui impliqueraient des superpositions d'états. Pour des portes à deux qubits comme la porte CNOT qui nécessitent la définition du second qubit, une des solutions serait de considérer un troisième état électronique ou un autre degré de liberté. Compte tenu de la complexité du modèle, la généralisation est une tâche difficile et reste un problème ouvert.

Sur le plan méthodologique, les algorithmes monotones, bien que présentant l'avantage de trouver une solution dans la plupart des situations, ont néanmoins quelques faiblesses.

---

Ils sont assez dépendant du champ d'essai. Or il n'existe pas de méthode mathématique rigoureuse qui permettrait de fixer ce dernier. Son choix est souvent basé sur le bon sens ou se fait à travers des tests préliminaires. Un autre point de faiblesse que nous avons noté pour ces algorithmes est la complexité des champs et leur sensibilité par rapport aux paramètres du modèle [70, 24, 115]. En particulier, avec les systèmes impliquant des processus non adiabatiques [130], les champs que nous avons obtenus sont difficilement interprétables. Les études comparatives que nous avons menées entre la méthode du contrôle optimal et le STIRAP sur  $\text{H}_3\text{CO}$ , ont permis de tirer la conclusion selon laquelle, cette dernière offrait des solutions plus simples et plus robustes mais que sa convergence n'était pas garantie dans certaines situations. Pour terminer, nous voudrions évoquer quelques perspectives qui pourront être abordées de manière plus approfondie.

D'abord au niveau de la résolution numérique, il serait intéressant d'utiliser les algorithmes génétiques qui sont particulièrement adaptés aux problèmes d'optimisation comportant plusieurs paramètres. Il serait également envisageable d'utiliser des algorithmes hybrides mêlant, par exemple, la méthode des schémas monotones et la méthode des algorithmes génétiques. La stratégie de contrôle par effet Stark [131] dans des systèmes impliquant des processus non adiabatiques est aussi une méthode prometteuse.

Une autre perspective qui est déjà abordée par l'équipe de dynamique quantique du laboratoire est l'implémentation d'opérations logiques de types addition ou soustraction de deux nombres sur des systèmes moléculaires. Ce problème de logique moléculaire dans des machines classiques est actuellement discuté, de manière très active, dans la littérature [132, 133, 134, 135]. Les travaux réalisés [136] et ceux envisagés au sein de l'équipe consistent à montrer la faisabilité de ces opérations dans des machines quantiques, c'est-à-dire des machines dont le fonctionnement serait fondé uniquement sur la logique quantique.

Enfin, le formalisme des voies couplées et l'algorithme OCT-MCTDH sont des méthodes prometteuses pour le contrôle de la photoréactivité de systèmes plus complexes.

---

# ANNEXE A

## MODÈLE DE SURFACE D'ÉNERGIE POTENTIELLE ET DE MOMENT DIPOLAIRE

Dans cette annexe, nous donnons les expressions analytiques des moments dipolaires et de l'énergie potentielle que nous avons utilisées dans nos applications sur  $\text{H}_3\text{CO}$ . Le modèle analytique du moment dipolaire a été construit à travers une analyse chimique du mouvement du  $\mathbf{H}$  mobile dans le plan  $C_s$ . Dans ce plan, le mouvement de l'hydrogène ne dépend que de la première coordonnée active  $\theta$  et peut être interprété comme la rotation d'une charge positive autour de l'axe CO. Puisque l'atome d'oxygène est chargé négativement et le carbone positivement, le moment dipolaire aura tendance à augmenter lorsque  $\mathbf{H}$  est proche de O c'est-à-dire lorsque  $\theta < \pi/2$  et à diminuer si  $\mathbf{H}$  est du côté du réactif c'est-à-dire lorsque  $\theta > \pi/2$ . Notre modèle a été ajusté pour que les valeurs des fonctions modèle aux points stationnaires restent approximativement les mêmes que celles du calcul *ab initio*. Compte tenu de l'hypothèse faite sur la polarisation du champ, seules les composantes  $\mu_x$  et  $\mu_y$  sont modélisées. Nous avons d'abord commencé par modéliser une fonction  $\mu_{cs}$  qui décrit bien la variation du moment dipolaire dans la coupe  $C_s$  et définie par

$$\mu_{cs}(\theta) = \sum_{k=0}^4 c_k \cos^k(\theta), \quad (\text{A.1})$$

où les paramètres  $c_k$ ,  $k = 0, 4$  sont donnés dans la table A.1. La symétrie du problème entraîne une certaine parité du moment dipolaire suivant les axes du repère. Les fonctions  $\mu_x$  et  $\mu_y$  sont respectivement paire et impaire par rapport à la variable  $\phi$ . Elles sont définies par

$$\mu_x(\theta, \phi) = \mu_{cs}(\theta) [f_1(\theta)\cos(\phi) + f_2(\theta) (0.25\cos^2(\phi) + 1.75\cos(\phi) - 1)], \quad (\text{A.2})$$

$$\mu_y(\theta, \phi) = \mu_{cs}(\theta) [f_3(\theta)\sin(\phi)], \quad (\text{A.3})$$

où

$$f_1(\theta) = \frac{1}{2} \left[ -3\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right) \right] + 0.9 \quad (\text{A.4})$$

$$f_2(\theta) = \frac{1}{2} \left[ 3\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right) \right] + 0.9 \quad (\text{A.5})$$

$$f_3(\theta) = \frac{1}{2} \left[ 3\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right) \right] + 2.4. \quad (\text{A.6})$$

La figure A.1 montre quelques coupes de  $\mu_x$  et  $\mu_y$  pour différentes valeurs de  $\phi$ . La fonction

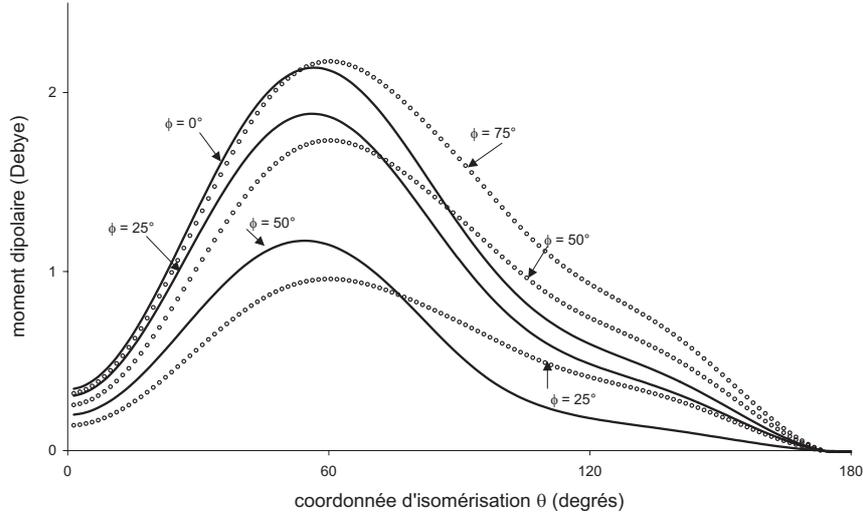


FIG. A.1 – Coupes de la surface du moment dipolaire pour différentes valeurs de  $\phi$ , en traits pleins  $\mu_x(\theta, \phi)$  et en cercles ouverts  $\mu_y(\theta, \phi)$ .

d'énergie potentielle proposée [3] pour l'isomérisation  $\text{H}_3\text{CO} \rightarrow \text{H}_2\text{COH}$  est un polynôme d'ordre 4 en  $\cos(\theta)$  et  $\sin(\phi)$ . Elle est définie par

$$\begin{cases} V(\theta, \phi) &= a_4 x^4 - a_2 x^2 + b_4 (x - x_I)^2 y^4 - b_2 (x - x_I) y^2 \\ x &= \cos(\theta) \\ y &= \sin(\phi/2) \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

les paramètres  $a_4$ ,  $b_2$ ,  $b_4$ ,  $x_I$ , et  $c_k$   $k = 0, 4$  sont répertoriés dans le tableau A.1.

Paramètres $\mu$	$c_4 = -1.11$	$c_3 = -1$	$c_2 = 0.5$	$c_1 = 1.1$	$c_0 = 0.7$
Paramètres potentiel	$a_4 = 0.239$	$a_2 = 0.242$	$b_4 = 0.252$	$b_2 = 0.085$	$x_I = 0.277$

TAB. A.1 – Valeurs des paramètres de la surface d'énergie potentielle et du moment dipolaire.

---

## ANNEXE B

# MODÈLE D'ISOMÉRISATION DU RÉTINAL

Dans cet appendice, nous reportons les expressions analytiques du modèle proposé dans [93, 94] et qui simule l'isomérisation du rétinol dans la rhodopsine. En supposant  $\hbar = 1$ , les expressions de l'énergie cinétique et du potentiel de l'équation (3.31) dans la base diabatique sont données par

$$T(\phi, q) = \frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\omega}{2} \frac{\partial^2}{\partial q^2}, \quad (\text{B.1})$$

$$V_{kk}(\phi, q) = V_k^R(\phi) + V_k^C(q), \quad (\text{B.2})$$

$$V_{kk'}(\phi, q) = V_{k'k}(\phi, q) = \lambda q, \quad k \neq k' \quad (\text{B.3})$$

où  $m$  est la masse effective de la coordonnée de réaction,  $\omega$  la fréquence du mode de couplage et  $\lambda$  un paramètre de couplage entre états électroniques. Les potentiels  $V_k^R$  et  $V_k^C(q)$  étant définis respectivement par

$$\begin{cases} V_1^R(\phi) = \frac{1}{2}W_1(1 - \cos(\phi)) \\ V_2^R(\phi) = E_2 - \frac{1}{2}W_2(1 - \cos(\phi)) \end{cases}$$

$$V_k^C(q) = \frac{1}{2}\omega q^2 + \delta_{k2}\kappa q.$$

La coordonnée de réaction  $\phi \in [-\pi/2, 3\pi/2]$  et  $q \in [-8, 8]$ . Les valeurs de tous les paramètres du modèle sont données dans la table B.1. Elles sont exprimées en eV. Les valeurs entre parenthèse correspondent à leurs équivalences en unité atomique. La figure B.1 montre les deux états électroniques adiabatiques des surfaces d'énergie potentielle

Paramètres	Valeurs
$m^{-1}$	$4.84 \cdot 10^{-4}$ ( $1.78 \cdot 10^{-6}$ )
$E_2$	2.48 ( $9.11 \cdot 10^{-2}$ )
$W_1$	3.6 ( $1.32 \cdot 10^{-1}$ )
$W_2$	1.09 ( $4 \cdot 10^{-2}$ )
$\omega$	0.19 ( $6.98 \cdot 10^{-2}$ )
$\kappa$	0.1 ( $3.67 \cdot 10^{-3}$ )
$\lambda$	0.19 ( $6.98 \cdot 10^{-2}$ )

TAB. B.1 – Paramètres du modèle donnés en eV, valeur en u.a entre parenthèses

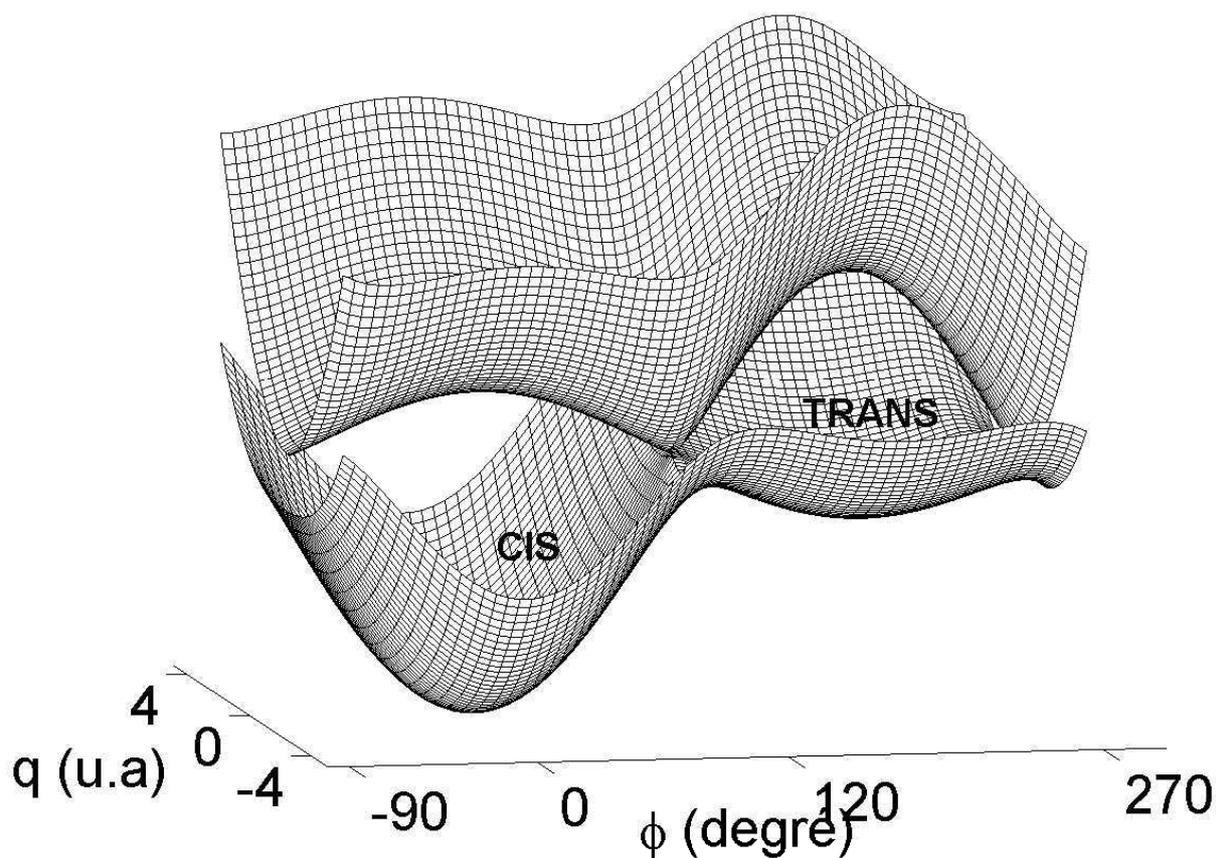


FIG. B.1 – Surfaces adiabatiques du modèle qui décrit l'isomérisation *cis-trans* du rétinol.

---

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Daniel, J. Full, L. Gonzalez, C. Lupulescu, J. Manz, A. Merli, S. Vajda, L. Wöste, *Science*, **299**, 536 (2003).
- [2] B. Lasorne, G. Dive and M. Desouter-Lecomte, *J. Chem. Phys.* **122**, 184304 (2005).
- [3] B. Lasorne, G. Dive, D. Lauvergnat and M. Desouter-Lecomte, *J. Chem. Phys.* **118**, 5831 (2003).
- [4] B. Lasorne, Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud 2004.
- [5] W. Zhu, J. Botina and H. Rabitz, *J. Chem. Phys* **108**, 1953 (1998).
- [6] M. Born et R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **457** (1927).
- [7] M. Desouter-Lecomte, Thèse d'agrégation de l'Enseignement Supérieur, Université de Liège, 1999.
- [8] M. Desouter-Lecomte, Notes de cours dynamique réactionnelle pour Master M2, Université Paris-Sud XI, 2006.
- [9] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, "*Mécanique quantique*" en deux tomes, Hermann 1977.
- [10] J. V. Lill, G. A. Parker and J. C. Light, *Chem. Phys. Letter* **89**, 483 (1982); *J. Chem. Phys.* **85**, 900 (1986).
- [11] D. Kosloff and R. Kosloff, *J. Comput. Phys* **52**, 35 (1983);  
R. B. Gerber, R. Kosloff and M. Berman, *Comput. Phys. Rep* **5**, 59 (1986);  
R. Kosloff, *J. Chem. Phys* **92**, 2087 (1988).
- [12] C. Leforestier, R. H. Bisseling, C. Ceyan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrelein, H. D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero and R. Kosloff, *J. Comp. Phys.* **94**, 59 (1991).
- [13] M. D. Feit, J. A. Fleck and A. Steiger, *J. Comp. Phys.* **7**, 412 (1982).
- [14] M. D. Feit and J. A. Fleck, *J. Chem. Phys.* **78**, 301 (1983).
- [15] J. Alvarellos and H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **88**, 4957 (1988).
- [16] R. W. Zwanzig, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **16**, 67 (1965);  
H. Mori, *Prog. Theor. Phys.* **33**, 423 (1965).
- [17] R. K. Wangsness and F. Bloch, *Phys. Rev.* **89**, 728 (1953).
- [18] F. Bloch, *Phys. Rev.* **105**, 1206 (1957).

- 
- [19] A. G. Redfield, *Adv. Magn. Reson.* **1**, 1 (1965).
- [20] H. Dekker, *Phys. Rep.* **80**, 1 (1981);
- [21] A. O. Caldeira and A. J. Leggett, *Physica A* **121**, 587 (1983).
- [22] Y. J. Yan, *Phys. Rev. A*, **58**, 2721 (1998).
- [23] C. Meier and D. J. Tannor, *J. Chem. Phys.* **111**, 3365 (1999).
- [24] D. Sugny, M. Ndong, D. Lauvergnat, Y. Justum and M. D. Lecomte, *J. Photochem. Photobiol. A* **190**, 359 (2007).
- [25] G. Lindblad, *Comm. Math. Phys.* **48**, 119 (1976).
- [26] W. Zhu and H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **118**, 6751 (2003).
- [27] Y. Ohtsuki W. Zhu and H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **110**, 9825 (1999).
- [28] K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications* (Plenum; New York 1989).
- [29] M. V. Korolkov, J. Manz and G. K. Paramonov *J. Chem. Phys.* **105**, 10874 (1996).
- [30] X. Wang and D. S. Perry, *J. Chem. Phys.* **109**, 10795 (1998).
- [31] V. Hänninen, M. Horn and L. Halonen *J. Chem. Phys.* **111**, 3018 (1999).
- [32] D. Lauvergnat and A. Nauts, *Chem. Phys.* **305**, 105 (2000).
- [33] H. Wang, *J. Chem. Phys.* **113**, 9941 (2000).
- [34] L. Wang, H.-D. Meyer and V. May, *J. Chem. Phys.* **125**, 014102 (2006).
- [35] M. Nest and H.-D. Meyer, *J. Chem. Phys.* **119**, 24 (2003).
- [36] M. Shapiro and P. Brumer, *J. Chem. Phys.* **84**, 4103 (1986);  
P. Brumer and M. Shapiro, *Chem. Phys. Lett.* **126**, 54 (1986).
- [37] D. J. Tannor and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **83**, 5013 (1985).
- [38] D. J. Tannor, R. Kosloff and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **85**, 5805 (1986).
- [39] U. Gaubatz, P. Rudecki, S. Schiemann and K. Bergmann, *J. Chem. Phys.* **92**, 5363 (1990).
- [40] N. V. Vitanov, K. A. Suominen and B. W. Shore, *J. Phys. B* **32**, 4535 (1999).
- [41] I. R. Solá, V. S. Malinovsky and D. J. Tannor, *Phys. Rev. A* **60**, 3081 (1999).
- [42] N. Vitanov, T. Halfmann, B. W. Shore and K. Bergmann, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 763 (2001).
- [43] S. Guérin and H. R. Jauslin, *Adv. Chem. Phys.* **125**, 147 (2003).
- [44] L. P. Yatsenko, S. Guerin, and H. R. Jauslin, *Phys. Rev. A* **65**, 043407 (2002).
- [45] A. P. Pierce, M. A. Dahleh and H. Rabitz, *Phys. Rev. A* **37**, 4950 (1988).
- [46] S. Shi A. Woody and H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **88**, 6870 (1988).
- [47] S. Shi and H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **92**, 364 (1990).
- [48] W. Jakubetz, B. Just, J. Manz and G. K. Paramonov, *J. Chem. Phys* **94**, 294 (1990).
- [49] J. E. Combariza, B. Just, J. Manz and G. K. Paramonov, *J. Chem. Phys* **95**, 1035 (1991).

- 
- [50] R. Kosloff, S. A. Rice, P. Gaspard, S. Tersigni and D. J. Tannor, *Chem. Phys.* **139**, 201 (1989).
- [51] J. Salomon and G. Turinici, *J. Chem. Phys.* **124**, 074102 (2006).
- [52] M. V. Ammosov, N. B. Delone and V. P. Kraĭnov, *Sov Phys. JETP* **64**, 1191 (1986).
- [53] P. Dietrich and P. B. Corkum, *J. Chem. Phys.* **97**, 3187 (1992).
- [54] W. Zhu and H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **109**, 385 (1998).
- [55] Y. Ohtsuki, Y. Teranishi, P. Saalfrank, G. Turinici and H. Rabitz, *Phys. Rev. A* **75**, 033407 (2007).
- [56] J. P. Palao and R. Kosloff, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 188301 (2002).
- [57] G. K. Paramonov and V. A. Savva, *Phys. Lett. A* **97**, 340 (1983).
- [58] D. Tannor, V. Kazakov, and V. Orlov, Control of photochemical branching : Novel procedures for finding optimal pulses and global upper bounds *Time Dependent Quantum Molecular Dynamics* p. 347-360 (Plenum ; 1992).
- [59] Y. Maday, G. Turinici, *J. Chem. Phys.* **118**, 8191 (2003).
- [60] Y. Ohtsuki and Y. Fujimura, *J. Chem. Phys.* **91**, 3903 (1989).
- [61] Y. Ohtsuki, G. Turinici and H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **120**, 5509 (2004).
- [62] Y. Ohtsuki, *J. Chem. Phys.* **119**, 661 (2003).
- [63] M. Sugawara, *J. Phys. Chem.* **118**, 6784 (2003).
- [64] S. Gräfe, C. Meier and V. Engel, *J. Phys. Chem.* **122** 184103 (2005).
- [65] M. A. Nielsen and I. L. Chuang, *Quantum computational and quantum information* (Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 2000).
- [66] C. M. Tesch and R. de Vivie-Riedle, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 157901 (2002).
- [67] D. Babikov, *J. Phys. Chem.* **121**, 7577 (2004).
- [68] C. M. Tesch, L. Kurtz and R. de Vivie-Riedle, *Chem. Phys. Lett.* **343** 633 (2001).
- [69] U. Troppmann and R. de Vivie-Riedle, *J. Phys. Chem.* **122**, 154105 (2005).
- [70] D. Sugny, C. Kontz, M. Ndong, Y. Justum and M. D. Lecomte, *Phys. Rev A* **74**, 043419 (2006).
- [71] D. Lauvergnat and A. Nauts, *J. Chem. Phys.* **116**, 8560 (2002).
- [72] Y. Fujimura L. González, K. Hoki, J. Manz and Y. Ohtsuki, *Chem. Phys. Lett.* **306**, 1 (1999).
- [73] K. Hoki, Y. Ohtsuki and Y. Fujimura, *J. Chem. Phys.* **114**, 1575 (2001).
- [74] H. Umeda, M. Takagi, S. Yamada and Y. Fujimura, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 9265 (2002).
- [75] R. de Vivie-Riedle, K. Sundermann and M. Motzkus *Faraday Discuss.* **113**, 303 (1999).
- [76] L. Allen and J. H. Eberly, *Optical Resonance and Two-Level Atoms* (Wiley, New-York, 1975).

- 
- [77] M. Holthaus and B. Just, Phys. Rev. A **49**, 1950 (1994).
- [78] J. Cao, C. J. Bardeen and K. R. Wilson, J. Chem. Phys. **113**, 1898 (2000).
- [79] L. González, D. Kröner and I. R. Solá, J. Chem. Phys. **115**, 2519 (2001).
- [80] V. M. Akulin and N. V. Karlov, *Intense Resonant Interactions in Quantum Electronics* (Springer, Berlin 1992), Chap. 2.
- [81] N. Rosen and C. Zener, Phys. Rev. **40**, 502 (1932).
- [82] D. Gabor, Journal of I.E.E. London **93**, 429 (1946);  
Y. Ohtsuki and Y. Fujimura, J. Chem. Phys. **109**, 9318 (1998).
- [83] M. Sugawara and Y. Fujimura, J. Chem. Phys. **100**, 5646 (1994).
- [84] N. Dosölić, K. Sundermann, L. González, O. Mó, J. Giraud-Girard and O. Kühn, Phys. Chem Chem. Phys. **1**, 1249 (1999);  
O. Kühn, Y. Zhao, F. Shuang and Y. Yan, J. Chem. Phys. **112**, 6104 (2000);  
O. Kühn, J. Phys. Chem. A **106**, 7671 (2002).
- [85] N. Dosölić, O. Kühn, J. Manz and K. Sundermann, J. Phys. Chem. A **102**, 9645 (1998).
- [86] G. Vogt, G. Krampert, P. Niklaus, P. Nuernberger and G. Gerber, Phys. Rev. Lett. **94**, 068305 (2005).
- [87] V. I. Prokhorenko, A. M. Nagy, S. A. Waschuk, L. S. Brown, R. R. Birge and R. J. Dwayne Miller, Science **313**, 1246 (2006).
- [88] F. Grossmann, L. Feng, G. Schmidt, T. Kunert and R. Schmidt, Europhys. Lett. **60**, 201 (2002).
- [89] M. Abe, Y. Ohtsuki, Y. Fujimura and W. Domcke, J. Chem. Phys. **123**, 144508 (2005).
- [90] P. Gross, D. Neuhauser and H. Rabitz, J. Chem. Phys. **96**, 2834 (1991).
- [91] A. Lami and F. Santoro, Chem. Phys. **287**, 237 (2003).
- [92] D. Geppert and R. de Vivie-Riedle, J. Photochem. Photobiol. A **180**, 282 (2006).
- [93] S. Hanh and G. Sock, J. Phys. Chem. B **104**, 1146 (2000).
- [94] S. Hanh and G. Sock, Chem. Phys. **259**, 297 (2000).
- [95] Y. Ohtsuki, K. Ohara, M. Abe, K. Nakagami and Y. Fujimura, Chem. Phys. Lett. **369**, 528 (2003).
- [96] J. Cao, and K. R. Wilson, J. Chem. Phys. **107**, 1441 (1997).
- [97] K. Nagaya, Y. Teranishi and H. Nakamura, J. Chem. Phys. **117**, 9588 (2002).
- [98] S. Zou, A. Kondorskiy, G. Milníkov and H. Nakamura, J. Chem. Phys. **122**, 084112 (2005).
- [99] T. Cheng and A. Brown J. Chem. Phys. **124**, 034111 (2006).
- [100] J. Palao and R. Kosloff, Phys. Rev. A **68**, 062308 (2003).
- [101] C. M. Tesch R. de Vivie-Riedle, J. Phys. Chem. **121**, 12158 (2004).

- 
- [102] B. M. R. Korff, U. Troppmann, K. L. Kompa and R. de Vivie-Riedle, *J. Phys. Chem.* **123**, 244509 (2005).
- [103] Y. Ohtsuki, *Chem. Phys. Lett.* **404**, 126 (2005).
- [104] S. Suzuki, K. Mishima and K. Yamashita, *Chem. Phys. Lett.* **410**, 358 (2005).
- [105] I. R. Sola, V. S. Malinovsky and J. Santamaria, *J. Phys. Chem.* **120**, 10955 (2004)
- [106] H.-P. Breuer, F. Petruccione, *The theory of Open Quantum Systems* (Oxford University Press, 2002).
- [107] U. Weiss, *Quantum Dissipative Systems*, (World Scientific, Singapore, 1999).
- [108] T. Hornung, S. Gordienko, R. de Vivie-Riedle and B. J. Verhaar, *Phys. Rev. A* **66**, 043607 (2002).
- [109] S. E. Sklarz and D. Tannor, *Phys. Rev. A* **66**, 053619 (2002).
- [110] A. Barenco, C. Bennett, R. Cleve, D. DiVincenzo N. Margolus, P. Shor, T. Sleator, J. Smolin and H. Weinfurter, *Phys. Rev. A* **52**, 3457 (1995).
- [111] D. Deutsch, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A* **400**, 97 (1985).
- [112] D. Deutsch and R. Jozsa, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A* **439**, 553 (1992).
- [113] P. Shor, *Proceedings of the 35th Annual Symposium of Computer Science*, IEEE Computer Society, Los Alamitos, CA (1994).
- [114] L. K. Grover, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 325 (1997).
- [115] M. Ndong, D. Lauvergnat, X. Chapuisat and M. Desouter-Lecomte, *J. Chem. Phys.* **126**, 244505 (2007).
- [116] Y. Ohta, K. Hoki and Y. Fujimura, *J. Chem. Phys.* **116**, 7509 (2002).
- [117] K. Hoki, L. González and Y. Fujimura, *J. Chem. Phys.* **116**, 8799 (2002).
- [118] T. Brixner, G. Krampert, T. Pfeifer, R. Selle, G. Gerber, M. Wollenhaupt, O. Graefe, C. Horn, D. Liese and T. Baumert, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 208301 (2004).
- [119] H. Zbinden, H. Bechmann-Pasquinucci, N. Gisin, G. Ribordy *Appl. Phys. B* **67**, 743 (1998).
- [120] D. Boschi, S. Branca, F. De Martini, L. Hardy and S. Popescu, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1121 (1998).
- [121] Warwick P. Bowen, Nicolas Treps, Ben C. Buchler, Roman Schnabel, Timothy C. Ralph, Hans-A. Bachor, Thomas Symul and Ping Koy Lam, *Phys. Rev. A* **67**, 032302 (2003).
- [122] V. L. Ermakov and B. M. Fung, *J. Chem. Phys.* **118**, 10376 (2003).
- [123] M. Riebe, H. Häffner, C. F. Roos, W. Hänsel, J. Benhelm, G. P. T. Lancaster, T. W. Körber, C. Becher, F. Schmidt-Kaler, D. F. V. James and R. Blatt, *Nature* **429**, 734 (2004).
- [124] T. Taketsugu, N. Tajima and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **105**, 1933 (1996).
- [125] T. Yanai, T. Taketsugu and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **107**, 1137 (1997).

- 
- [126] C. M. Dion, A. Ben Haj Yedder, E. Cancès, A. Keller, C. Le Bris and O. Atabek Phys. Rev. A **65**, 063408 (2002).
- [127] C. M. Dion, A. Keller and O. Atabek, Eur. Phys. J. D, **2**, 249 (2001).
- [128] M. Zhao and Dmitri Babikov, J. Chem. Phys. **125**, 024105 (2006).
- [129] U. Troppmann, C. Gollub and R. de Vivie-Riedle, New J. Phys. **8**, 100 (2006).
- [130] M. Ndong, L. Bomble, D. Sugny, Y. Justum and M. Desouter-Lecomte, (2007) (soumis à Phys. Rev. A).
- [131] B. J. Sussman, D. Townsend M. Y. Ivanov and A. Stolow, Science **314**, 278 (2006).
- [132] F. Remacle and R. D. Levine, J. Chem. Phys. **114**, 10239 (2001).
- [133] F. Remacle and R. D. Levine, Phys. Rev. A **73**, 033820 (2006).
- [134] D. Steinitz, F. Remacle and R. D. Levine, chem. Phys. Chem., **3**, 43 (2002).
- [135] F. Remacle, R. Weinkauff and R. D. Levine, J. Chem. Phys. A, J. Chem. Phys. **110**, 177 (2006).
- [136] L. Bomble, D. Lauvergnat, F. Remacle and M. Desouter-Lecomte, (2007) (en cours de rédaction).