



Dynamique et contrôle de systèmes quantiques ouverts

Aurélie Chenel

► To cite this version:

Aurélie Chenel. Dynamique et contrôle de systèmes quantiques ouverts. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. NNT : 2014PA112152 . tel-01061945

HAL Id: tel-01061945

<https://theses.hal.science/tel-01061945>

Submitted on 8 Sep 2014

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.

UNIVERSITÉ PARIS-SUD
ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE DE PARIS-SUD (ED470)
Laboratoire de Chimie Physique

THÈSE DE DOCTORAT
en Chimie Théorique
par
Aurélie Chenel

**Dynamique et contrôle
de systèmes quantiques ouverts**

Directrice de thèse : Michèle Desouter-Lecomte

Co-directeur de thèse : Christoph Meier (LCAR, Université Paul Sabatier, Toulouse)

Soutenue le 16 juillet 2014 devant le jury composé de :

Pr. Christiane Koch (Institute of Physics, Kassel)	Présidente
Pr. Salvador Mirét-Artés (CSIC, Madrid)	Rapporteur
Pr. Dominique Sugny (ICB, Dijon)	Rapporteur
Dr. Osman Atabek (ISMO, Orsay)	Examineur
Dr. Etienne Gindensperger (LCQ, Strasbourg)	Examineur

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Chimie Physique (LCP) de l'Université Paris-Sud, en codirection avec le Laboratoire Collisions, Agrégats, Réactivité (LCAR) de l'Université Paul Sabatier à Toulouse. Je remercie les directeurs de chacun de ces laboratoires, respectivement Mehran Mostafavi et Jacques Vigué puis Béatrice Chatel, de m'y avoir accueillie.

Ma thèse a été dirigée par Michèle Desouter-Lecomte, en codirection avec Christoph Meier. Je remercie Michèle pour sa grande disponibilité, son efficacité et son exigence scientifique. Grâce à elle, j'ai pu mener à bien un travail de qualité. Je suis très reconnaissante envers Christoph Meier. Ses compétences et son enthousiasme contagieux m'ont beaucoup apporté.

Je tiens à remercier Jean-Marie Teuler, ingénieur de recherche informaticien au LCP, dont l'aide a été si précieuse pendant toutes ces années. Sa disponibilité et sa sympathie m'ont beaucoup touchée. Mes remerciements vont également à Yves Justum et à Mamadou Ndong. Travailler avec eux a été un grand plaisir. Leurs conseils et leur bonne humeur ont été un soutien fort appréciable. Je remercie Aurélien de la Lande pour sa sympathie et son initiation à la DFT sous contrainte.

J'exprime ma gratitude envers David Lauvergnat, qui m'a beaucoup aidée, et m'a éclairée lorsque je me posais des questions sur mes choix d'avenir.

Un grand merci à Octavio Roncero, qui m'a si gentiment accueillie lors de deux séjours à Madrid. J'ai travaillé avec lui sur un projet pour lequel Bruno Lepetit m'a aussi guidée, et je l'en remercie.

Je remercie Fabien Cailliez pour sa sympathie et son aide, notamment pour la préparation de la Fête de la Science.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres de l'équipe administrative du LCP, qui nous ont aidés si efficacement et si gentiment pour l'organisation de la Journée des Doctorants du LCP.

Je suis très reconnaissante envers Salvador Mirét-Artés et Dominique Sugny, qui ont accepté d'examiner mon travail. Je remercie aussi l'ensemble des membres de mon jury de thèse : Christiane Koch (présidente du jury), Osman Atabek et Etienne Gindensperger.

Ma reconnaissance va également à tous les membres des équipes dans lesquelles j'ai travaillé. L'atmosphère conviviale qui y règne renforce motivation et plaisir au travail.

Un grand merci à tous les doctorants et post-doctorants que j'ai cotoyés, à Orsay, Toulouse et Madrid : Gabriella, Aurelie (the pink one), Cécilia, Alexandre, Sébastien, Dahdjim, Natalie, Wesley, Cristina, Alex, Shufeng, Natacha, Laëtitia...

Je voudrais enfin remercier ma famille et mes amis pour leur présence bienveillante à

mes côtés.

Table des matières

I	Equations générales pour la dynamique dissipative et le contrôle optimal	11
1	Equations générales de dynamique dissipative	14
1.1	Hamiltonien système-bain	14
1.1.1	Hamiltonien spin-boson	15
1.1.2	Modèle de l'oscillateur brownien	17
1.1.3	Notations génériques	18
1.2	Equations maîtresses quantiques dans le formalisme de la matrice densité	19
1.2.1	Etat pur et mélange statistique d'états	19
1.2.2	L'opérateur densité	19
1.2.3	Densité spectrale et fonction de corrélation du bain	21
1.2.4	Equations maîtresses quantiques	22
1.3	La méthode des matrices auxiliaires	25
1.3.1	Paramétrisation de la densité spectrale et de la fonction de corrélation du bain	25
1.3.2	Résolution des équations au second ordre par la méthode des matrices auxiliaires	26
1.3.3	Implémentation du programme	28
1.4	Equations au second ordre en régime markovien	28
2	Théorie du contrôle optimal pour des systèmes dissipatifs	31
2.1	Description du problème	32
2.2	Formulation mathématique du contrôle optimal dans le formalisme de la matrice densité	32
2.3	Formulation mathématique du contrôle optimal en paquet d'ondes	36
2.4	Contrôle optimal et méthode des matrices auxiliaires	37
II	Transfert de charge à une hétérojonction oligothiophène - fullerène	39
3	Description du système	42
4	Paramétrisation du modèle à deux états diabatiques couplés	44
4.1	Modèle spin-boson	44

4.1.1	Le système	44
4.1.2	Le bain	45
4.2	Représentation par un mode effectif	47
4.2.1	Construction du mode effectif	47
4.2.2	Bain résiduel	49
5	Dynamique	53
5.1	Modèle spin-boson	53
5.2	Comparaison des résultats du modèle spin-boson et de la représentation par un mode effectif pour le cas $R = 3.5$	54
5.3	Résultats pour la représentation par un mode effectif quand R varie	56
5.4	Comparaison avec la méthode MCTDH (Multi-Configuration Time-Dependent Hartree)	57
5.5	Influence de la température sur la dynamique	59
6	Conclusion et perspectives	60
 III Dynamique dissipative et contrôle - Contrôle d'une isomérisa- tion en présence de dissipation - Le réarrangement de Cope		
7	Description du système	65
7.1	Modèle dynamique	67
7.2	Modélisation d'un environnement	73
8	Paramètres des simulations	75
8.1	Optimisation des impulsions laser	75
8.2	Modélisation de l'environnement : densité spectrale modèle et fonction de corrélation du bain	77
8.3	Paramètres des simulations numériques	79
9	Résultats du modèle à une dimension	80
9.1	Vue synoptique de la démarche adoptée	80
9.2	Optimisation sans dissipation - Effet de la dissipation sur le rendement du contrôle	81
9.2.1	Contrôle sans dissipation 81	
9.2.2	Robustesse des champs en présence de dissipation	83
9.3	Contrôle incluant la dissipation dès l'étape d'optimisation du champ	86

9.4	Analyses supplémentaires	89
9.4.1	Effet de la contrainte sur l'intensité totale des champs	89
9.4.2	Durée des impulsions de contrôle	90
9.4.3	Comparaison des approches markovienne et non-markovienne . . .	90
10	Résultats du modèle à deux dimensions	92
10.1	Vue synoptique de la démarche adoptée	92
10.2	Contrôle à partir d'un champ obtenu par une optimisation en une dimension	93
10.3	Optimisation à partir d'un champ construit en trois étapes	97
10.4	Comparaison du contrôle en deux dimensions (r_-, r_+) et du contrôle en une dimension incluant un bain thermique pour l'optimisation du champ (modèle $(r_-, bain)$)	101
11	Conclusion et perspectives	104
	Références	135

Introduction

Aujourd'hui, alors que les nouvelles technologies se développent toujours plus vite, l'attrance des jeunes pour les études scientifiques semble diminuer. Face à ce constat, et devant le caractère parfois très abstrait de la recherche fondamentale, je crois qu'il est important de commencer par se demander pourquoi l'on fait de la recherche, en replaçant l'humain au coeur de la démarche.

Quels intérêts la recherche doit-elle servir : les seuls intérêts économiques et financiers, la performance sans cesse accrue, sans autre objectif que la performance pour elle-même, ou la recherche de plus de compréhension et de relations harmonieuses avec les autres et le monde ? Je penche pour un développement du savoir associé à un développement personnel permettant d'appréhender la manière de bien vivre ensemble, dans le respect de l'autre et du monde. Je soutiens l'idée d'un 'engagement au service des autres et de la vie' [1], face à une société d'hyperconsommation destructrice. Il est important de 'mieux estimer les conséquences sociales et environnementales des applications technologiques rendues possibles par la science moderne' ([1], p.237). Il faut notamment apprendre à utiliser les nouvelles technologies de manière raisonnée, sans en devenir le jouet. L'intelligence humaine ne doit pas céder la place aux intelligences artificielles [2]. En ce sens, les efforts de vulgarisation scientifique sont essentiels [3]. Il est en effet fondamental que la science, à travers ses principaux résultats, puisse être accessible à des non-initiés. La société doit pouvoir discuter des valeurs portées par la recherche scientifique.

Pourquoi étudier la mécanique quantique ? Deux réponses peuvent être données, qui répondent à deux objectifs d'ordres distincts. La mécanique quantique explique le comportement de la matière à l'échelle microscopique. La compréhension des phénomènes à cette échelle permet tout d'abord de concevoir de nouveaux objets plus performants, comme des sources d'énergie propre plus efficaces ou, dans un avenir plus lointain, des ordinateurs quantiques. Ces nouvelles inventions peuvent être bénéfiques à condition d'être bien utilisées. L'étude de la mécanique quantique joue aussi un rôle dans une quête plus profonde, une quête de sens. Comme d'autres disciplines scientifiques, elle aide à mieux appréhender le monde et ses lois physiques, pour tenter de comprendre le sens de notre existence, ou du moins essayer de percer le mystère de l'origine de notre monde. Le développement de la mécanique quantique au vingtième siècle est relaté dans un livre de Tom Keve [4], où il est mis en parallèle avec l'apparition de la psychanalyse. Et l'histoire n'est pas terminée [5].

L'étude de la mécanique quantique est plus que jamais d'actualité. La compréhension et le contrôle des phénomènes à l'échelle microscopique est un des défis du vingt-et-unième siècle. Relever ce défi donnera lieu à des avancées importantes notamment dans

le domaine des énergies renouvelables [6] ou de l'information quantique. Des processus quantiques sont également à l'oeuvre dans les systèmes biologiques [7], pour la photosynthèse ou dans de nombreuses réactions impliquant des transferts d'électron ou d'énergie. Mieux comprendre ces mécanismes pourra permettre de les imiter et de fabriquer des matériaux aux propriétés optimisées. La médecine est un autre domaine qui profitera de ces applications.

Pour étudier des systèmes quantiques, simulations et expériences sont deux outils complémentaires. D'un point de vue expérimental, l'essor de techniques de plus en plus pointues permet de sonder la matière de plus en plus finement et à des échelles toujours réduites. La théorie développe en parallèle des modèles pour mieux comprendre les phénomènes à l'oeuvre dans les systèmes étudiés. Elle peut faciliter l'interprétation d'expériences et guider le choix et la mise au point d'expériences nouvelles en proposant des stratégies novatrices. Le développement d'algorithmes de calcul performants constitue un aspect essentiel de la théorie.

Dans les simulations, traiter de nombreux degrés de liberté au niveau quantique demande beaucoup de temps de calcul et d'espace mémoire. Un système complexe peut être modélisé par un petit nombre de degrés de liberté. Dans un grand nombre de cas, il est cependant nécessaire de prendre en compte un nombre plus important de degrés de liberté pour décrire correctement la dynamique du composé. L'idée est alors de séparer l'objet considéré en deux parties : les degrés de liberté les plus importants, qui constituent ce qui est dénommé le 'système', sont traités explicitement ; les autres degrés de liberté, qui appartiennent à l'environnement, n'apparaissent que de manière implicite. Les approches qui ont recours à cette partition sont des méthodes de dynamique dissipative. Les systèmes moléculaires analysés sont qualifiés de systèmes ouverts : ils peuvent échanger de l'énergie avec l'environnement.

La dynamique dissipative a donné lieu à beaucoup de travaux dès la fin des années soixante [8, 9, 10]. Elle revient à la pointe de l'actualité depuis quelques années en chimie-physique et en biophysique. En effet, de nouvelles spectroscopies résolues dans le temps, comme la spectroscopie bidimensionnelle par écho de photons [11], ont permis d'investiguer des processus ultrarapides dans des systèmes complexes. Ces techniques ont révélé que lors de processus tels que le transfert d'excitation dans le site actif d'une protéine photosynthétique [12] ou dans un polymère conducteur [13], des cohérences quantiques se maintiennent tout au long du processus. Or l'environnement induit de la décohérence. La question du rôle de la structure de l'environnement se pose alors, en vue de l'optimisation de la performance de nanomatériaux par exemple.

Le contrôle par impulsion laser consiste à faire interagir un échantillon avec une source de lumière laser. Il s'appuie sur les propriétés cohérentes de l'évolution temporelle du sys-

tème quantique, pour guider cette évolution vers l'objectif recherché. Les recherches sur le contrôle des phénomènes quantiques ont débuté dans les années soixante. L'émergence d'impulsions laser ultracourtes et intenses n'a fait que renforcer l'intérêt porté au sujet, démontré par une grande quantité d'études théoriques et expérimentales [14, 15, 16]. Les impulsions picoseconde et femtoseconde [17] permettent de contrôler la dynamique vibrationnelle des systèmes moléculaires. Aujourd'hui apparaissent des impulsions attoseconde, avec lesquelles le contrôle de la dynamique électronique devient possible [18, 19]. La théorie explore ici la faisabilité du contrôle et peut suggérer des expériences. Son rôle est par ailleurs d'élucider le mécanisme mis en jeu lors d'une réaction contrôlée.

Dans les systèmes complexes, l'environnement détruit au moins partiellement les cohérences quantiques. Il est alors naturel de se demander si le contrôle peut être appliqué à des systèmes ouverts. La combinaison du contrôle avec une approche de dynamique dissipative a déjà été étudiée sur des molécules photosynthétiques par exemple [20, 21]. Un développement important de ce travail a consisté à implémenter le contrôle avec une méthode de dynamique dissipative particulière, la méthode des matrices auxiliaires, ce qui sera présenté dans la suite.

Ce manuscrit est divisé en trois parties. La première partie décrit les formalismes de dynamique et de contrôle utilisés. La dynamique du transfert de charge à une hétérojonction oligothiophène - fullerène est ensuite étudiée par la méthode des matrices auxiliaires. Cette hétérojonction est présente dans des cellules photovoltaïques organiques. Le contrôle d'une isomérisation, le réarrangement de Cope, est analysé dans un troisième temps. La théorie du contrôle optimal, une méthode de contrôle détaillée dans la première partie, est alors combinée à la méthode des matrices auxiliaires.

Première partie

Equations générales pour la dynamique dissipative et le contrôle optimal

Comme illustré par la figure (1), pour étudier un système quantique dans le cadre d'une dynamique dissipative, les degrés de liberté du système sont séparés de ceux de l'environnement. Le système rassemble tous les degrés de liberté pertinents pour le calcul d'une observable, ou ceux qui interagissent avec un champ extérieur. Deux points de départ sont possibles pour simuler la dynamique d'un tel système [22]. Le premier consiste à rendre quantique une équation dissipative classique. Dans le régime classique, beaucoup de systèmes peuvent être décrits par l'équation de Langevin, qui est à la base de la théorie du mouvement brownien [23]. La généralisation de l'équation classique de Langevin au cas quantique mène à l'équation de Langevin généralisée [24]. Le second point de départ fait interagir un système quantique avec un environnement, un hamiltonien total décrivant le système couplé à un bain d'oscillateurs harmoniques. Les deux approches exposées ci-dessus peuvent être reliées [24] : la résolution des équations de Hamilton pour les coordonnées du système et du bain avec l'hamiltonien du système en interaction avec le bain aboutit à une équation de Langevin généralisée.

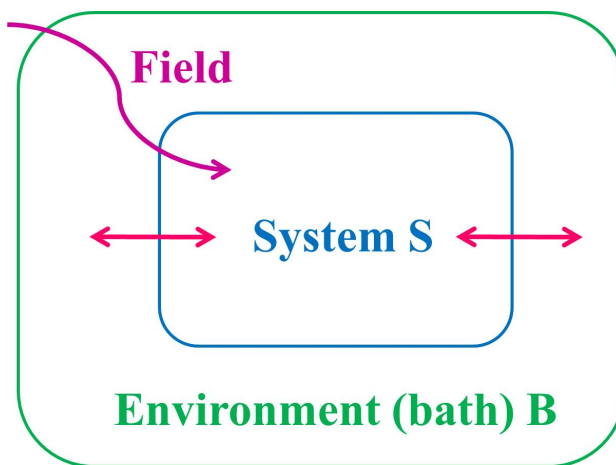


FIG. 1: Interaction d'un système avec un environnement en présence d'un champ laser externe

Deux démarches peuvent être suivies dans le cadre de la modélisation par un hamiltonien décrivant le système couplé à un bain harmonique, selon la taille de l'environnement. S'il reste de taille raisonnable, la technique MCTDH (Multi-Configuration Time-Dependent Hartree) [25, 26] permet un traitement explicite de la dynamique du système

et du bain. Une telle dynamique reste dans l'espace de Hilbert et donne lieu à des récurrences des paquets d'ondes avec un temps fixé par l'espacement en fréquence des modes du bain. Décrire une relaxation n'est alors concevable que pour un temps plus court que cette période de récurrence. Si l'environnement devient infini et présente un continuum de fréquences, une authentique dynamique dissipative doit être mise en œuvre. Elle conduit à un état d'équilibre thermique. Pour introduire la dissipation, le formalisme adapté est celui de la matrice densité, dans lequel l'équivalent de l'équation de Schrödinger est l'équation de Liouville - von Neumann. Cette démarche conduit alors à une équation maîtresse quantique pour la matrice réduite associée au système [27].

Selon l'ordre de grandeur du rapport entre le temps caractéristique de la dynamique du système τ_S et de celle du bain τ_B , il est possible de traiter la dynamique d'un système complexe de deux manières différentes. Si $\tau_B \ll \tau_S$, l'approche markovienne convient. La dynamique au temps $t + dt$ ne dépend que des caractéristiques du système et de l'environnement au temps t . En revanche, si $\tau_B \simeq \tau_S$, l'approximation de Markov n'est plus valable et le problème doit être étudié dans une approche non-markovienne. La dynamique du système dépend alors non seulement des conditions au temps t , mais aussi de toute son histoire.

Pour obtenir une équation d'évolution pour la seule matrice densité du système à partir de la matrice totale, il faut éliminer les degrés de liberté du bain, autrement dit faire une partition des degrés de liberté. Les équations maîtresses quantiques non-markoviennes sont divisées en deux catégories selon deux techniques de projection différentes. L'identité de Nakajima-Zwanzig est une approche non-locale dans le temps car elle conduit à une équation intégral-différentielle contenant un terme de mémoire [28, 29]. L'identité de Hashitsume-Shibata-Takahashi [30] mène à une équation différentielle sans convolution et est donc locale dans le temps. Ces deux équations sont formellement exactes, mais ne peuvent pas être résolues sans introduire des approximations.

Pour résoudre l'équation de Nakajima-Zwanzig, développée au second ordre de perturbation en fonction du couplage entre le système et le bain, une démarche consiste à calculer l'intégrale de mémoire [31, 32, 33, 34]. D'autres approches contournent cette difficulté en transformant l'équation non-locale dans le temps en un système d'équations couplées locales dans le temps impliquant des matrices auxiliaires [35]. Une méthode développée par Y. Tanimura et R. Kubo propose un traitement hiérarchique de la dynamique non-markovienne au-delà du second ordre [36, 37, 38]. Elle repose sur un développement en série de la fonction de corrélation du bain. Le groupe de Y. Yan a repris et développé cette méthode [39, 40]. La plupart des méthodologies ont été étendues dans le contexte du contrôle par une impulsion laser, notamment le calcul de l'intégrale de convolution au second ordre [31, 32, 33, 34] ou la méthode des matrices hiérarchiques [41, 42].

Dans les conditions où $\tau_B \simeq \tau_S$, l'intégrale de mémoire exprimée au second ordre peut être estimée de manière approchée et conduit à la théorie de Redfield [43], qui appartient donc au régime markovien. Diverses simulations ont été réalisées dans cette approximation [44, 45, 20], certaines incluant du contrôle [46, 47]. Dans le cadre des équations maîtresses quantiques markoviennes, le formalisme de Lindblad [48] part d'un principe très différent de la théorie de la partition. Il garantit la positivité de la dynamique du système réduit en imposant une forme particulière aux opérateurs présents dans l'équation maîtresse quantique. Ces opérateurs sont associés à des processus qui peuvent être induits par l'environnement, comme l'émission spontanée ou les collisions. Des études ont été menées dans cette approche [49], dans laquelle le contrôle peut également être introduit [50, 51, 52].

Par ailleurs, les simulations reposant sur les matrices densité étant rapidement très lourdes, une méthode stochastique par paquet d'ondes [53, 54] a été proposée pour résoudre les équations locales dans le temps. Le système ouvert est décrit par un ensemble d'états purs plutôt que par une matrice densité réduite. Cette approche est plus efficace numériquement car elle diminue la taille des objets à manipuler. Elle a dans un premier temps été appliquée essentiellement au formalisme de Lindblad, mais permet aussi de traiter des processus non-markoviens [55, 56].

Dans ce travail, l'outil de dynamique dissipative est la méthode non-markovienne des matrices auxiliaires, développée par C. Meier et D.J. Tannor [35, 57]. Il s'agit d'une résolution, rendue locale dans le temps de manière exacte, du développement perturbatif au second ordre en fonction du couplage entre le système et le bain de l'équation de Nakajima-Zwanzig. Aucune limite n'affecte en revanche l'interaction avec le champ laser, et des champs forts peuvent donc être traités. Le point qui fait l'originalité de la méthode consiste en une paramétrisation particulière de la densité spectrale du bain, qui est utilisée sous une forme continue.

Cette première partie détaille dans un premier temps l'approche théorique développée pour analyser l'évolution d'un système en interaction avec un environnement en l'absence de champ laser. L'étude de la dynamique d'un système en interaction avec un bain en présence d'un champ laser contrôlant la réactivité demande de combiner dynamique dissipative et contrôle. Pour le contrôle, nous utilisons la théorie du contrôle optimal, dont les principes et les équations sont exposés. Nous montrons finalement comment nous avons combiné la méthode des matrices auxiliaires et la théorie du contrôle optimal.

1 Equations générales de dynamique dissipative

Toutes les équations sont écrites en unités atomiques, avec $\hbar = 1$.

1.1 Hamiltonien système-bain

Plusieurs stratégies reposant sur la partition d'un hamiltonien existent pour décrire un système complexe. Les méthodes MCTDH [25] et ML-MCTDH (Multi-Layer Multi-Configuration Time-Dependent Hartree) [26] sont très puissantes pour traiter des problèmes avec de nombreux degrés de liberté. Elles prennent en compte l'ensemble du système complexe de manière explicite au niveau quantique, mais repose souvent sur une modélisation simple du potentiel. Une autre possibilité est exploitée par les approches mixtes de type QM/MM (Quantum Mechanics / Molecular Mechanics). Ces méthodes donnent une description classique de certains degrés de liberté, qui sont couplés à un coeur quantique constitué d'un petit nombre de degrés de liberté. Une autre voie fait appel aux outils de mécanique statistique pour partitionner les degrés de liberté. L'environnement est alors décrit par des grandeurs globales. En reprenant le vocabulaire de la thermodynamique, les degrés de liberté actifs du coeur quantique sont appelés système quantique ouvert ou simplement système. Les degrés de liberté de l'environnement sont désignés sous le terme de réservoir ou bain. Le système contient les degrés de liberté qui conditionnent les observables que l'on souhaite étudier, ou ceux dont on veut contrôler l'évolution. La partition des degrés de liberté se traduit par la division de l'hamiltonien en une partie relative au système, une partie relative à l'environnement et un terme d'interaction :

$$H = H_S + H_{SB} + H_B \quad (1)$$

La paramétrisation de H_{SB} est délicate mais capitale puisqu'elle détermine les échanges entre le système et le bain.

Les différents modèles qui peuvent être utilisés, schématisés sur la figure (2), diffèrent essentiellement par le nombre et le type de degrés de liberté inclus dans le système. L'environnement est décrit par un bain thermique d'oscillateurs harmoniques et, comme cela sera discuté plus loin, il existe plusieurs représentations équivalentes de ces oscillateurs, conduisant à des interprétations différentes de l'interaction entre le système et le bain.

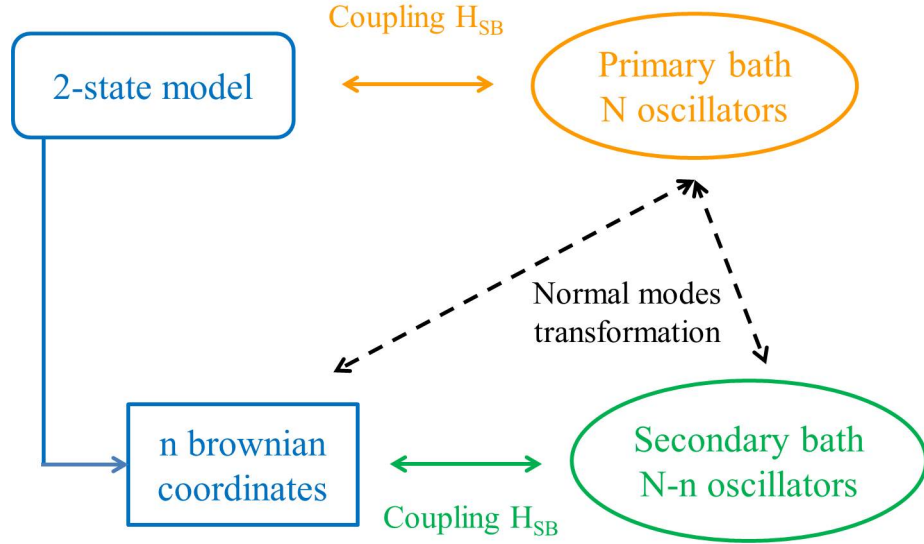


FIG. 2: Modèle spin-boson et représentation par un ou plusieurs modes effectifs d'un système complexe

1.1.1 Hamiltonien spin-boson

Le modèle le plus simple consiste à ne garder que deux états dans le système. Ce modèle a été utilisé pour de nombreuses applications. En RMN (Résonance Magnétique Nucléaire), les deux états du modèle spin-boson représentent deux états de spin. Ces états peuvent aussi correspondre à deux états d'un bit quantique en information quantique, ou à deux états électroniques à géométrie fixe pour le calcul de spectres d'absorption. Le modèle spin-boson peut aussi décrire un transfert de charge ou d'énergie entre deux états électroniques de géométries distinctes, ou deux états vibrationnels d'un double puits de potentiel (ce qui était le problème initial du modèle Caldeira-Leggett [10]).

L'hamiltonien du système est alors représenté par une matrice de dimension deux. En fonction de la base d'états choisie, les deux états du système sont couplés l'un à l'autre ou pas.

$$H_S = \varepsilon \sigma_z + W_{1-2} \sigma_x \quad (2)$$

où ε et $-\varepsilon$ désignent l'énergie de chacun des états, et W_{1-2} est le couplage entre les deux états. σ_x et σ_z sont les matrices de Pauli.

Pour le cas particulier d'états électroniques, W_{1-2} est non nul dans la base dite diabatique. La diagonalisation de H_S écrit dans la base diabatique conduit à la représentation adiabatique où les états ne sont pas couplés par des couplages de type potentiel mais par des couplages cinétiques.

Le bain est décrit par un ensemble d'oscillateurs harmoniques qui représentent des

mouvements nucléaires. En phase solide, ces vibrations sont désignées sous le terme de phonons. En phase liquide, il s'agit des vibrations de la molécule et du solvant. L'hamiltonien d'un bain d'oscillateurs de masses m_i et de fréquences ω_i est le suivant :

$$H_B = \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{p_{q_i}^2}{m_i} + m_i \omega_i^2 q_i^2 \right) \quad (3)$$

On parle de modèle spin-boson parce que les oscillateurs du bain suivent la statistique de Bose. Par hypothèse, ces oscillateurs sont identiques dans les deux états du système. Leurs positions d'équilibre sont néanmoins déplacées entre les deux états.

Le couplage avec un bain induit une fluctuation de l'écart en énergie des deux états du système. L'approximation la plus simple considère une variation linéaire de cet écart en énergie en fonction des déplacements des oscillateurs du bain. Le terme d'interaction entre le système et le bain H_{SB} est ainsi bilinéaire :

$$H_{SB} = \sigma_z \sum_i c_i q_i \quad (4)$$

c_i est une constante de couplage qui indique la force de l'interaction entre le système et le $i^{\text{ème}}$ mode du bain q_i . Elle a pour expression :

$$c_i = m_i \omega_i^2 d_i \quad (5)$$

où d_i est le déplacement de la position d'équilibre des oscillateurs par rapport à une géométrie de référence. Si la géométrie de référence est la géométrie d'équilibre d'un des deux états du système, un seul état électronique est couplé à un bain. Si la géométrie de référence ne correspond pas à un état du système, les deux états du système sont alors couplés à un bain.

Le déplacement des oscillateurs fait apparaître une énergie de renormalisation pour chaque état couplé à un bain :

$$H_{ren} = \frac{1}{2} \sum_i m_i \omega_i^2 d_i^2 \quad (6)$$

Cette énergie de renormalisation peut être ajoutée à l'hamiltonien du système pour définir un hamiltonien effectif H_{eff} :

$$H_{eff} = H_S + H_{ren} \quad (7)$$

Dans le modèle spin-boson, tous les oscillateurs sont directement couplés au système et ne sont pas couplés entre eux. Aucun ne joue un rôle particulier. Le bain interviendra par

la suite par une propriété globale, la densité spectrale, qui sera définie plus loin. Un modèle moins approché extrait du bain une combinaison particulière d'oscillateurs définissant une coordonnée brownienne principale ou mode effectif primaire. Le bain résiduel de cette nouvelle représentation du système complexe est obtenu par une transformation unitaire des modes de vibration du modèle spin-boson. Un exemple sera donné dans la deuxième partie de ce travail.

1.1.2 Modèle de l'oscillateur brownien

Pour tout bain, il est possible de définir une coordonnée collective qui contient la contribution principale de l'interaction avec le système :

$$X_1 = \frac{1}{D_0} \sum_i c_i q_i \quad (8)$$

avec $D_0^2 = \sum_i c_i^2$.

Cette coordonnée est la seule à induire un couplage vibronique, c'est-à-dire à provoquer une fluctuation des énergies du système. X_1 est à son tour couplée à un bain résiduel, d'où son nom de coordonnée brownienne, mais la force du couplage avec le bain secondaire est significativement plus faible. Comme la partition entre système et bain postule implicitement un couplage le plus faible possible, une stratégie intéressante est d'inclure ce degré de liberté dans le système.

Le bain résiduel est obtenu par une transformation unitaire des oscillateurs du bain :

$$\{q_i\} \ i = 1, \dots, \infty \Rightarrow \{X_1, x_j\} \ j = 2, \dots, \infty \quad (9)$$

Dans la représentation par une coordonnée de réaction, l'hamiltonien de Caldeira-Leggett s'écrit, pour un problème à une surface d'énergie potentielle :

$$H = H_S + \sum_i \left[\frac{p_{x_i}^2}{2m_i} + \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 \left(x_i - \frac{c_i'}{m_i \omega_i^2} X_1 \right)^2 \right] \quad (10)$$

avec

$$H_S = \frac{P_{X_1}^2}{2\mu} + V(X_1) \quad (11)$$

où μ est la masse associée à X_1 .

L'hamiltonien du bain peut être isolé :

$$H_B = \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{p_{x_i}^2}{m_i} + m_i \omega_i^2 x_i^2 \right) \quad (12)$$

Le couplage bilinéaire entre le mode effectif et le bain secondaire est donné par :

$$H_{SB} = - \sum_i c'_i x_i X_1 \quad (13)$$

La décomposition de l'hamiltonien de Caldeira-Leggett (équation (10)) conduit à une énergie de renormalisation :

$$H_{ren} = \frac{1}{2} \mathcal{K} X_1^2 \quad (14)$$

avec $\mathcal{K} = \sum_i \frac{(c'_i)^2}{m_i \omega_i^2}$.

Lorsque le modèle spin-boson est associé à deux états électroniques, l'inclusion d'une coordonnée de réaction dans le système conduit à un hamiltonien de type Caldeira-Leggett pour chaque état électronique alors décrit par une courbe d'énergie potentielle diabatique ou adiabatique en fonction de cette coordonnée. Les courbes diabatiques, qui se croisent, correspondent au modèle de Marcus [58, 59]. Dans le cas diabatique, le couplage $W_{1-2}(X_1)$ dépend de la coordonnée. La représentation d'un problème à deux états électroniques sera exposée dans la section (4).

Dans le modèle de Caldeira-Leggett, qui se concentre sur deux états vibrationnels dans le modèle spin-boson, la représentation par un mode effectif mène à la courbe d'énergie potentielle du double puits. Dans la troisième partie de ce travail, l'étude du réarrangement de Cope s'appuie sur une courbe de ce type.

L'équivalence des deux représentations a été discutée dans l'article de A. Garg, J.N. Onuchic et V. Ambegaokar [60] pour un transfert d'électron. Ces deux représentations ont été reprises et développées par E. Pollak [61] et J. Cao et G.A. Voth [62] pour la détermination de constantes de vitesse de processus activés. Dans ce cadre, S. Mukamel et ses collaborateurs [63, 64] ont étudié le transfert d'énergie, problème conceptuellement identique à celui du transfert d'électron, entre plusieurs sites d'un composé, représentés par des systèmes à deux niveaux. Ils proposent d'inclure plusieurs coordonnées collectives dans le système. Les différentes possibilités pour la prise en compte d'une ou de plusieurs coordonnées browniennes et pour la description du bain résiduel sont présentées dans la deuxième partie de ce travail.

1.1.3 Notations génériques

Dans les méthodes de dynamique dissipative que nous avons adoptées, la donnée importante est le couplage entre le système et le bain. Ce couplage, bilinéaire entre le système et le bain, peut s'écrire de manière générale :

$$H_{SB} = -QX \quad (15)$$

où X est le degré de liberté du système qui est couplé au bain, et Q est la coordonnée collective associée au bain.

Dans le modèle spin-boson, X correspond à la représentation matricielle du projecteur $P_n = |n\rangle\langle n|$ sur l'état couplé au bain et Q est donnée par :

$$Q = \sum_i c_i q_i \quad (16)$$

Dans le modèle de l'oscillateur brownien, $X = X_1$ et Q a pour expression :

$$Q = \sum_i c'_i x_i \quad (17)$$

1.2 Equations maîtresses quantiques dans le formalisme de la matrice densité

1.2.1 Etat pur et mélange statistique d'états

En mécanique quantique, si un système peut être décrit par un état bien spécifié, il est dans un état pur qui s'exprime par une superposition cohérente d'états de la forme :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\Phi_n\rangle \quad (18)$$

où les fonctions $|\Phi_n\rangle$ sont les fonctions propres de l'hamiltonien du système. La valeur moyenne d'une grandeur physique A dans l'état pur $|\Psi(t)\rangle$ est donnée par :

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle \quad (19)$$

Si l'information que l'on a sur le système est incomplète, il est représenté par un mélange statistique d'états, décrit par un ensemble d'états $|\Psi_i(t)\rangle$ ayant chacun une probabilité p_i . Les probabilités p_i sont positives et elles vérifient la relation : $\sum_i p_i = 1$. La valeur moyenne d'une grandeur physique A dans un mélange statistique d'états s'écrit sous la forme :

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i \langle \Psi_i | A | \Psi_i \rangle \quad (20)$$

1.2.2 L'opérateur densité

L'outil adapté pour étudier la dynamique d'un système en interaction avec un environnement est l'opérateur densité. La même notation sera utilisée pour désigner l'opérateur et sa représentation matricielle. Si le système est dans un état pur, l'opérateur densité a

pour expression :

$$\rho(t) = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)| \quad (21)$$

Il s'agit du projecteur sur le ket $|\Psi(t)\rangle$, qui est un opérateur hermitique.

L'opérateur correspondant à un mélange statistique d'états est défini par :

$$\rho(t) = \sum_i p_i |\Psi_i(t)\rangle\langle\Psi_i(t)| \quad (22)$$

Dans une base de fonctions Φ_k , l'opérateur densité est représenté par la matrice densité dont les éléments sont :

$$\rho_{ij}(t) = \langle\Phi_i|\rho(t)|\Phi_j\rangle \quad (23)$$

Les éléments diagonaux de la matrice densité, $\Pi_i(t) = \rho_{ii}(t)$, correspondent aux populations des états $|\Phi_i\rangle$. Les éléments hors-diagonaux sont appelés des cohérences.

Toutes les prédictions physiques peuvent s'exprimer en fonction de ρ . La propriété suivante de l'opérateur densité traduit la conservation de la norme :

$$\text{Tr}(\rho(t)) = 1 \quad (24)$$

La moyenne d'une observable A a pour expression :

$$\langle A \rangle(t) = \text{Tr}(\rho(t)A) \quad (25)$$

Dans le cas d'un système sans environnement, l'équation du mouvement pour la matrice densité du système est l'équation de Liouville - von Neumann :

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -i[H(t), \rho(t)] \quad (26)$$

Cette équation est l'équivalent, pour la matrice densité, de l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde. Elle peut se réécrire, de manière formelle, comme :

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -iL(t)\rho(t) \quad (27)$$

où L est l'opérateur de Liouville défini par : $L(t)\rho(t) = [H(t), \rho(t)]$. Si L dépend du temps, l'équation (27) s'intègre formellement sous la forme :

$$\rho(t) = \mathcal{U}(t, t')\rho(t=0) \quad (28)$$

avec $\mathcal{U}(t, t') = T_{\leftarrow} e^{-i \int_{t'}^t L(t'') dt''}$ où $T_{\leftarrow}$ est l'opérateur d'ordonnancement chronologique dans le temps [35]. En pratique, le temps est discrétisé et L est considéré comme

étant constant sur chaque intervalle de temps.

Pour un cas pur, les relations suivantes sont vérifiées : $\rho^2(t) = \rho(t)$, et par conséquent $\text{Tr}(\rho^2(t)) = 1$. En revanche, pour un mélange statistique d'états, $\rho^2(t) \neq \rho(t)$ et $\text{Tr}(\rho^2(t)) \leq 1$. La trace du carré de la matrice densité est une mesure de la pureté du système.

1.2.3 Densité spectrale et fonction de corrélation du bain

La densité spectrale $J(\omega)$ est l'outil clé pour décrire l'environnement. Elle contient toutes les informations sur les modes du bain : leurs fréquences et la force de leur interaction avec le système. Elle est définie de la façon suivante :

$$J(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_i \frac{C_i^2}{m_i \omega_i} \delta(\omega - \omega_i) \quad (29)$$

où δ est la fonction delta de Dirac et les C_i sont les constantes de couplage entre le système et le bain : $C_i = c_i$ dans le modèle spin-boson et $C_i = c'_i$ dans la représentation par une coordonnée brownienne.

La fonction de corrélation du bain $C(t)$, dont la définition et l'utilité seront précisées plus loin, est reliée à la densité spectrale par la formule :

$$C(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) n_\beta(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (30)$$

où $n_\beta(\omega) = \frac{1}{e^{\beta\omega} - 1}$ est la fonction de Bose, avec $\beta = 1/k_B T$. La température du bain thermique apparaît notamment ici.

1.2.4 Equations maîtresses quantiques

Formalisme de projection de Nakajima-Zwanzig

L'évolution de l'opérateur densité du système complet (isolé) $\rho(t)$ est régie par l'équation (26). Pour simplifier les expressions, L est considéré comme indépendant du temps dans cette partie. Les équations établies pourront cependant être étendues pour le cas où L dépend du temps [35].

Le bain est supposé à l'équilibre thermique, ce qui est une bonne approximation dans le cas d'un couplage faible entre le système et le bain. Ce dernier est décrit par l'opérateur :

$$\rho_B^{eq} = \frac{e^{-\beta H_B}}{Tr_B(e^{-\beta H_B})} \quad (31)$$

avec $Tr_B(\rho_B^{eq}) = 1$, où l'indice B pour la trace indique que seuls les degrés de liberté du bain sont affectés par l'opérateur trace.

Le système est représenté par l'opérateur densité réduit :

$$\rho_S(t) = Tr_B(\rho(t)) \quad (32)$$

On veut maintenant, à partir de l'équation (26), séparer la dynamique du bain de celle des degrés de liberté du système, c'est-à-dire construire une équation du mouvement réduite pour $\rho_S(t)$. Ceci peut être fait en utilisant le formalisme de projection de Nakajima-Zwanzig [65, 28, 29, 66]. Le projecteur P sur le système est usuellement défini par :

$$P. = \rho_B^{eq} Tr_B(.) \quad (33)$$

La relation $P^2 = P$ est bien satisfaite. L'égalité suivante est alors vérifiée :

$$\rho(t) = P\rho(t) + (1 - P)\rho(t) \quad (34)$$

Les équations (26) et (34) permettent d'écrire la relation :

$$P\dot{\rho}(t) + (1 - P)\dot{\rho}(t) = -iLP\rho(t) - iL(1 - P)\rho(t) \quad (35)$$

Les opérateurs P et $1 - P$ sont chacun appliqués à l'équation (35), ce qui donne les relations suivantes, sachant que $P^2 = P$, $(1 - P)^2 = 1 - P$ et $P(1 - P) = (1 - P)P = 0$:

$$P\dot{\rho}(t) = -iPLP\rho(t) - iPL(1 - P)\rho(t) \quad (36)$$

$$(1 - P)\dot{\rho}(t) = -i(1 - P)LP\rho(t) - i(1 - P)L(1 - P)\rho(t) \quad (37)$$

Equation maîtresse quantique de Nakajima-Zwanzig [67, 24]

L'insertion de la solution de l'équation (37) dans l'équation (36) mène à l'équation maîtresse quantique de Nakajima-Zwanzig :

$$P\dot{\rho}(t) = -iPLP\rho(t) - \int_0^t dt' PL e^{-i(1-P)L(t-t')} (1-P)LP\rho(t') - iPL e^{-i(1-P)Lt} (1-P)\rho(0) \quad (38)$$

Les relations suivantes sont vérifiées :

$$\begin{aligned} PLP &= L_{eff}P \\ (1-P)LP &= L_{SB}P \\ PL(1-P) &= PL_{SB} \end{aligned} \quad (39)$$

Le dernier terme de l'équation (38) est un terme inhomogène qui dépend des conditions initiales. En supposant que la corrélation entre le système et le bain est nulle initialement, l'opérateur densité est séparable en $t = 0$: $\rho(0) = \rho_B^{eq}\rho_S(0)$. Dans ce cas, le dernier terme de l'équation (38) est nul¹.

Les relations (39) permettent d'écrire l'équation réduite de Nakajima-Zwanzig sous la forme :

$$P\dot{\rho}(t) = -iL_{eff}P\rho(t) - \int_0^t dt' PL_{SB} e^{-iL(t-t')} L_{SB}P\rho(t') \quad (42)$$

Un développement de Taylor de l'exponentielle est utilisé de façon transitoire pour appliquer l'égalité $PL(1-P) = PL_{SB}$.

L'introduction de l'expression du projecteur P de l'équation (33) et la simplification par ρ_B^{eq} mène à l'équation recherchée pour la matrice densité réduite :

$$\dot{\rho}_S(t) = -iL_{eff}\rho_S(t) + \int_0^t dt' K(t, t')\rho_S(t') \quad (43)$$

où

$$K(t, t') = -Tr_B\{L_{SB}e^{-iL(t-t')}L_{SB}\rho_B^{eq}\} \quad (44)$$

¹

$$PL e^{-i(1-P)Lt} (1-P)\rho(0) = PL_{SB} e^{-iLt} (1-P)\rho_B^{eq}\rho_S(0) \quad (40)$$

Cela donne, en développant le terme $(1-P)$:

$$PL e^{-i(1-P)Lt} (1-P)\rho(0) = PL_{SB} e^{-iLt} \rho_B^{eq}\rho_S(0) - PL_{SB} e^{-iLt} P\rho_B^{eq}\rho_S(0) \quad (41)$$

Or $P\rho_B^{eq}\rho_S(0) = \rho_B^{eq}Tr_B(\rho_B^{eq}\rho_S(0)) = \rho_B^{eq}\rho_S(0)Tr_B(\rho_B^{eq}) = \rho_B^{eq}\rho_S(0)$. Les deux termes du second membre de l'équation (41) sont égaux et le dernier terme de l'équation (38) est nul.

L'intégrale contenue dans l'équation réduite de Nakajima-Zwanzig (43) pour la matrice densité du système est un terme dissipatif. Ce terme n'étant pas local dans le temps, il est désigné comme un terme de mémoire. L'équation (43) est formellement exacte mais sa résolution demande un développement en série en fonction de l'interaction entre le système et le bain. Le traitement au second ordre est présenté dans la suite.

Développement au second ordre en fonction du couplage entre le système et le bain de l'équation de Nakajima-Zwanzig

L'équation (43) est finalement développée au second ordre en fonction du terme d'interaction entre le système et le bain L_{SB} . Ce terme étant déjà présent au second ordre dans le terme de mémoire, il est négligé dans l'exponentielle. Le développement au second ordre de l'équation de Nakajima-Zwanzig mène alors à :

$$\dot{\rho}_S(t) = -iL_{eff}\rho_S(t) + \int_0^t dt' K(t-t')\rho_S(t') \quad (45)$$

avec

$$K(t-t') = -Tr_B\{L_{SB}e^{-i(L_S+L_B)(t-t')}L_{SB}\rho_B^{eq}\} \quad (46)$$

L'hamiltonien d'interaction entre le système et le bain est écrit selon l'équation (15) : $H_{SB} = -QX$.

Le terme $K(t-t')\rho_S(t')$ peut alors être mis sous la forme :

$$K(t-t')\rho_S(t') = Tr_B\{L_{SB}e^{-i(H_S+H_B)(t-t')}(QX\rho_B^{eq}\rho_S(t') - \rho_B^{eq}\rho_S(t')QX)e^{i(H_S+H_B)(t-t')}\} \quad (47)$$

en ayant développé le commutateur de droite.

La poursuite du développement de l'équation (47) mène à :

$$K(t-t')\rho_S(t') = -[X, C(t-t')e^{-iL_S(t-t')}X\rho_S(t')] + [X, C^*(t-t')e^{-iL_S(t-t')}\rho_S(t')X] \quad (48)$$

où la fonction de corrélation du bain $C(t)$ est définie par :

$$C(t) = Tr_B(e^{iH_B t}Qe^{-iH_B t}Q\rho_B^{eq}) = \langle Q(t), Q(0) \rangle_B \quad (49)$$

où $\langle \rangle_B$ désigne la moyenne statistique sur le bain à l'équilibre thermique, et $Q(t)$ est la représentation de Heisenberg de la variable collective Q . L'équation (49) peut être évaluée analytiquement à partir des égalités (16) et (17), et donne l'expression de $C(t)$ trouvée en

insérant la relation (29) dans l'équation (30).

Le conjugué de la fonction de corrélation du bain $C^*(t)$ a pour expression :

$$C^*(t) = Tr_B(Qe^{iH_B t} Qe^{-iH_B t} \rho_B^{eq}) = \langle Q(0), Q(t) \rangle_B \quad (50)$$

1.3 La méthode des matrices auxiliaires

1.3.1 Paramétrisation de la densité spectrale et de la fonction de corrélation du bain

Dans la méthode des matrices auxiliaires, le spectre des fréquences du bain est considéré comme continu. Pour que cette méthode puisse être appliquée, la densité spectrale doit être mise sous la forme d'une somme de fonctions lorentziennes :

$$J(\omega) = \sum_{k=1}^m p_k \frac{\omega}{[(\omega + \Omega_k)^2 + \Gamma_k^2][(\omega - \Omega_k)^2 + \Gamma_k^2]} \quad (51)$$

où p_k , Ω_k et Γ_k sont des paramètres réels arbitraires.

La décomposition de la densité spectrale selon l'équation (51) mène à l'expression analytique suivante pour la fonction de corrélation du bain, d'après l'équation (30) :

$$C(t) = \sum_{j=1}^n \alpha_j e^{i\gamma_j t} \quad (52)$$

où α_j et γ_j sont des constantes complexes.

$C(t)$ contient $n = 2m + m'$ termes. Dans l'équation (30), chaque terme k de la décomposition de $J(\omega)$ mène en effet à deux termes dans $C(t)$, associés aux pôles de $J(\omega)$. m' termes supplémentaires apparaissent dans $C(t)$, liés aux pôles de la fonction de Bose. L'explicitation du calcul de $C(t)$ est donnée dans l'annexe 1.

Les couples (α_j, γ_j) associés aux pôles de $J(\omega)$ sont définis par, pour $l = 1, \dots, m$:

$$\begin{aligned} \alpha_{2l-1} &= \frac{p_l}{8\Omega_l\Gamma_l} (\coth(\frac{\beta}{2}(\Omega_l + i\Gamma_l)) - 1), \gamma_{2l-1} = \Omega_l + i\Gamma_l \\ \alpha_{2l} &= \frac{p_l}{8\Omega_l\Gamma_l} (\coth(\frac{\beta}{2}(\Omega_l - i\Gamma_l)) + 1), \gamma_{2l} = -\Omega_l + i\Gamma_l \end{aligned} \quad (53)$$

Les couples (α_j, γ_j) liés aux pôles de la fonction de Bose ont pour expression, pour $j > 2m$:

$$\alpha_j = \frac{2i}{\beta} J(i\nu_j), \gamma_j = i\nu_j \quad (54)$$

où les fréquences de Matsubara ν_j s'écrivent :

$$\nu_j = \frac{2\pi(j - 2m)}{\beta} \quad (55)$$

Il y a en principe un nombre infini de fréquences de Matsubara. Cependant, pour des températures finies, la contribution des fréquences de Matsubara élevées est faible. Pour des raisons pratiques, seul un nombre fini de fréquences de Matsubara est donc pris en compte. Ce nombre peut devenir grand à basse température.

Le conjugué de la fonction de corrélation du bain $C^*(t)$ peut s'écrire de deux façons différentes. La première consiste à prendre le conjugué de la manière usuelle :

$$C^*(t) = \sum_{j=1}^n \alpha_j^* e^{-i\gamma_j^* t} \quad (56)$$

La deuxième expression, moins évidente, a été prouvée par D.J. Tannor et ses collaborateurs [57] :

$$C^*(t) = \sum_{j=1}^n \bar{\alpha}_j e^{i\gamma_j t} \quad (57)$$

Dans cette expression (57), les γ_j sont les mêmes que pour la décomposition de la fonction de corrélation du bain de l'équation (52), et $\bar{\alpha}_{2l-1} = \alpha_{2l}^*$, $\bar{\alpha}_{2l} = \alpha_{2l-1}^*$ pour $l = 1, \dots, m$ et $\bar{\alpha}_k = \alpha_k$ pour $k > 2m$. Ce choix des mêmes exposants γ_j dans $C(t)$ et $C^*(t)$ permet de traiter le terme de mémoire de façon compacte.

1.3.2 Résolution des équations au second ordre par la méthode des matrices auxiliaires

La méthode des matrices auxiliaires se place dans l'approche non-markovienne. Elle propose de résoudre le développement perturbatif au second ordre en fonction du couplage entre le système et le bain de l'équation réduite de Nakajima-Zwanzig, qui s'écrit :

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_S(t) = & -iL_{eff}\rho_S(t) + i \int_0^t dt' \{ i[X, C(t-t')e^{-iL_S(t-t')}X\rho_S(t')] \\ & -i[X, C^*(t-t')e^{-iL_S(t-t')}\rho_S(t')X] \} \end{aligned} \quad (58)$$

Etant perturbative, elle n'est valable que pour un couplage faible entre le système et le bain.

L'équation de Nakajima-Zwanzig, non-locale dans le temps, est remplacée par un système d'équations couplées, locales dans le temps, entre des matrices auxiliaires. Cette

transformation est rendue possible par la mise en forme de la densité spectrale selon l'équation (51), qui mène à l'expression (52) pour la fonction de corrélation du bain. L'obtention du système d'équations couplées implique la définition de matrices auxiliaires qui contiennent une intégrale sur le temps. Plusieurs stratégies existent [35][57] en fonction du choix d'écriture de $C^*(t)$, selon l'équation (56) ou (57).

Chaque terme de la décomposition de la fonction de corrélation du bain $C(t)$ de l'équation (52), associé au terme correspondant de la décomposition de $C^*(t)$ selon l'équation (57), permet de définir une matrice auxiliaire :

$$1 \text{ terme } j \text{ de } C(t) \longleftrightarrow 1 \text{ matrice auxiliaire } \rho_j(t) \quad (59)$$

Comme la décomposition de $C(t)$ contient n termes, n matrices auxiliaires vont être définies. En insérant la décomposition de $C(t)$ et celle de $C^*(t)$ selon l'équation (57) dans l'équation (58), il vient :

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_S(t) = & -iL_{eff}\rho_S(t) \\ & + \sum_{j=1}^n i[X, i \int_0^t dt' \alpha_j e^{i\gamma_j(t-t')} e^{-iL_S(t-t')} X \rho_S(t')] \\ & + \sum_{j=1}^n i[X, -i \int_0^t dt' \bar{\alpha}_j e^{i\gamma_j(t-t')} e^{-iL_S(t-t')} \rho_S(t') X] \end{aligned} \quad (60)$$

Le regroupement des deux commutateurs en un seul terme donne :

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_S(t) = & -iL_{eff}\rho_S(t) \\ & + \sum_{j=1}^n i[X, i \int_0^t dt' e^{i\gamma_j(t-t')} e^{-iL_S(t-t')} (\alpha_j X \rho_S(t') - \bar{\alpha}_j \rho_S(t') X)] \end{aligned} \quad (61)$$

Les matrices auxiliaires sont alors définies comme une intégrale sur le temps, pour $j = 1, \dots, n$:

$$\rho_j(t) = i \int_0^t dt' e^{i\gamma_j(t-t')} e^{-iL_S(t-t')} (\alpha_j X \rho_S(t') - \bar{\alpha}_j \rho_S(t') X) \quad (62)$$

En prenant la dérivée des matrices auxiliaires on obtient un système d'équations couplées entre la matrice réduite du système $\rho_S(t)$ et les n matrices auxiliaires $\rho_j(t)$. Ce

système s'écrit :

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_S(t) &= -iL_{eff}\rho_S(t) + i \sum_{j=1}^n [X, \rho_j(t)] \\ \dot{\rho}_j(t) &= (-iL_S + i\gamma_j)\rho_j(t) + i(\alpha_j X \rho_S(t) - \bar{\alpha}_j \rho_S(t) X) \quad j = 1, \dots, n\end{aligned}\quad (63)$$

La méthode des matrices auxiliaires permet ainsi de traiter la dynamique non-markovienne d'un système en interaction avec un bain par la résolution d'un système d'équations local dans le temps.

1.3.3 Implémentation du programme

Plusieurs méthodes de propagation numériques peuvent être utilisées selon les cas : une propagation en grille [68] ou en base faisant appel à la méthode de l'opérateur scindé, ou une propagation en base à l'aide de l'algorithme de Runge-Kutta d'ordre 4. Les techniques utilisées dans cette étude sont présentées en annexe, en distinguant les différentes approches rencontrées dans la suite de ce travail. La méthode de l'opérateur scindé est détaillée dans l'annexe (2), l'algorithme de Runge-Kutta est donné dans l'annexe (3).

1.4 Equations au second ordre en régime markovien

Les équations sont développées pour le cas où le bain est couplé à une coordonnée de réaction r du système, où l'hamiltonien du système s'écrit $H_S = \frac{p^2}{2\mu} + V(r)$.

On rappelle l'expression du terme de mémoire du développement au deuxième ordre en fonction du couplage entre le système et le bain de l'équation de Nakajima-Zwanzig :

$$\begin{aligned}K(t, t')\rho_S(t') &= i[r, iC(t - t')e^{-iL_S(t-t')}r\rho_S(t')] \\ &+ i[r, -iC^*(t - t')e^{-iL_S(t-t')}\rho_S(t')r]\end{aligned}\quad (64)$$

Par un développement des exponentielles, on peut montrer que :

$$e^{-iL_S(t-t')}r\rho_S(t') = U(t - t')r\rho_S(t')U^\dagger(t - t')\quad (65)$$

Or la relation suivante est vérifiée : $\rho_S(t') = U^\dagger(t - t')\rho_S(t)U(t - t')$ où $t' < t$. U étant un opérateur unitaire, on a $U(t - t')U^\dagger(t - t') = Id$, et en appliquant les opérations précédentes aux deux termes de la somme de l'équation 64, il vient :

$$\begin{aligned}
K(t, t')\rho_S(t') &= i[r, iC(t - t')U(t - t')rU^\dagger(t - t')\rho_S(t)] \\
&+ i[r, -iC^*(t - t')\rho_S(t)U(t - t')rU^\dagger(t - t')]
\end{aligned} \tag{66}$$

La première approximation de l'approche markovienne réside dans le développement au premier ordre en fonction du temps du terme : $U(t - t')rU^\dagger(t - t')$, ce qui donne :

$$U(t - t')rU^\dagger(t - t') = r - i(t - t')[H_S, r] \tag{67}$$

Cette approximation est justifiée par le fait que ce terme est multiplié par $C(t - t')$ dans les équations. Or la valeur de $C(t - t')$ est faible si $t - t'$ est grand. On peut donc faire un développement du terme $U(t - t')rU^\dagger(t - t')$ pour $t - t'$ proche de 0.

Comme le potentiel commute avec r , il ne reste que le terme cinétique dans le commutateur avec r :

$$U(t - t')rU^\dagger(t - t') = r - i(t - t')\left[\frac{p^2}{2\mu}, r\right] \tag{68}$$

soit, en calculant le commutateur :

$$U(t - t')rU^\dagger(t - t') = r - \frac{p}{\mu}(t - t') \tag{69}$$

En posant $A = \int_0^t C(t - t')dt' = \int_0^t C(\tau)d\tau$ et $B = \int_0^t (t - t')C(t - t')dt' = \int_0^t \tau C(\tau)d\tau$, et en insérant le résultat de l'équation (69) dans l'équation (66), on trouve :

$$\begin{aligned}
\int_0^t K(t, t')\rho_S(t')dt' &= i[r, i(Ar - B\frac{p}{\mu})\rho_S(t)] \\
&+ i[r, -i\rho_S(t)(A^*r - B^*\frac{p}{\mu})]
\end{aligned} \tag{70}$$

$C(\tau)$ décroît vite. La deuxième approximation assimile les intégrales de 0 à τ des termes A et B à des intégrales de 0 à $+\infty$, ce qui est une bonne approximation, excepté aux temps courts. En utilisant les développements (52) et (57) de la fonction de corrélation du bain et de son conjugué, une intégration par parties mène à :

$$\begin{aligned}
A &= \int_0^\infty C(\tau)d\tau = \sum_{j=1}^n \frac{i\alpha_k}{\gamma_k} \\
B &= \int_0^\infty \tau C(\tau)d\tau = - \sum_{j=1}^n \frac{\alpha_k}{\gamma_k^2}
\end{aligned} \tag{71}$$

Le développement de A et B selon parties réelles et imaginaires, $A = a + ic$ et $B = b + id$, conduit à :

$$\begin{aligned} \int_0^t K(t, t') \rho_S(t') dt' = & -a[r, [r, \rho_S(t)]] - ic[r, [r, \rho_S(t)]_+] \\ & + \frac{b}{\mu} [r, [p, \rho_S(t)]] + i \frac{d}{\mu} [r, [p, \rho_S(t)]_+] \end{aligned} \quad (72)$$

Ces équations contiennent des termes qui n'ont pas la forme des opérateurs de Lindblad [48], et pourraient violer la positivité.

2 Théorie du contrôle optimal pour des systèmes dissipatifs

La possibilité de contrôler des processus quantiques est d'une importance capitale pour le développement des nouvelles technologies. Les problématiques du contrôle trouvent des applications dans le domaine des nanotechnologies et de l'information quantique notamment. Depuis les années quatre-vingt, plusieurs théories de mise en forme d'impulsion laser performantes ont proposé différents schémas de contrôle [14]. On peut citer le contrôle cohérent, développé par P. Brumer et M. Shapiro [69, 70], ou le contrôle pompe-sonde, mis au point par D.J. Tannor et S.A. Rice [71] à la même période. Le contrôle STIRAP (STImulated Raman-Adiabatic Passage) a été étudié par K. Bergmann et ses collaborateurs [72, 73, 74]. Le contrôle local [75, 76] exploite la dynamique instantanée du système.

La méthode du contrôle optimal est aujourd'hui une des théories de contrôle les plus utilisées. Cette méthode est celle qui sera employée dans cette étude. La théorie du contrôle optimal est d'abord apparue en mathématiques, avec la formulation du principe du maximum de Pontryagin [77]. En 1986, D.J. Tannor et ses collaborateurs ont formulé le problème de la recherche d'impulsions optimales comme un problème variationnel [78]. H. Rabitz a eu l'idée d'utiliser cette méthode pour contrôler la dynamique d'un paquet d'ondes en 1988 [79, 80].

Les développements théoriques sont allés de pair avec la réalisation de nombreuses expériences de contrôle, rendues possibles par la mise au point d'impulsions picoseconde et femtoseconde [81, 82], et aujourd'hui attoseconde. Pour décrire au mieux ces expériences et tenter de les interpréter, les simulations doivent prendre en compte le plus grand nombre de degrés de liberté possible. Les méthodes combinant contrôle et dynamique dissipative vont dans ce sens [83, 84, 85, 86]. La plupart de ces travaux ont néanmoins été réalisés dans une approche markovienne, dans le formalisme de Lindblad [50, 51, 52] ou dans la théorie de Redfield [46, 47]. Il existe quelques études en régime non-markovien : dans certaines l'intégrale de mémoire est calculée explicitement [31, 32, 33, 34], d'autres proposent une résolution à l'aide de matrices auxiliaires [39]. Nous avons implémenté la théorie du contrôle optimal dans la méthode des matrices auxiliaires développée par C. Meier et D.J. Tannor.

Dans cette partie, la problématique du contrôle est tout d'abord posée. La théorie du contrôle optimal est ensuite décrite dans le formalisme de la matrice densité. En l'absence de dissipation, les simulations sont en fait réalisées en paquet d'ondes, ce qui demande moins de temps de calcul et d'espace mémoire. Les équations en paquet d'ondes sont rappelées. La combinaison de la théorie du contrôle optimal avec la méthode des matrices

auxiliaires est enfin présentée. L'implémentation des équations du contrôle optimal dans le formalisme de la méthode des matrices auxiliaires constitue un des points de développement méthodologique important de ce travail de thèse.

2.1 Description du problème

Le contrôle quantique consiste à guider l'évolution d'un système à l'aide d'une impulsion laser. Dans sa formulation mathématique, ce processus se traduit par la maximisation ou la minimisation de la moyenne d'une observable du système, qui peut par exemple être le projecteur sur un état cible. La transformation de ce problème en un problème d'optimisation implique l'introduction d'une fonctionnelle F mesurant la qualité du contrôle.

Si le système interagit avec une impulsion laser, son hamiltonien devient :

$$H_S(t) = T(X) + V(X) - \sum_k \mu_k(X) \varepsilon_k(t) \quad (73)$$

Le dernier terme de cette équation décrit l'interaction lumière-matière à l'approximation dipolaire électrique. Il fait intervenir les composantes du moment dipolaire μ . L'indice k représente les polarisations linéaires du champ. Lors du contrôle, les molécules sont supposées orientées dans le laboratoire. Les axes (x, y, z) du repère lié à la molécule correspondent alors aux axes dans le référentiel du laboratoire.

L'hamiltonien du système dépend ici du temps. Les équations développées précédemment peuvent être étendues à ce cas [35]. L'équation (58) devient alors :

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_S(t) = & -iL_{eff}\rho_S(t) + i \int_0^t dt' \{ i[X, C(t, t')\mathcal{U}_S(t, t')X\rho_S(t')] \\ & - i[X, C^*(t, t')\mathcal{U}_S(t, t')\rho_S(t')X] \} \end{aligned} \quad (74)$$

avec $\mathcal{U}_S(t, t') = T_{\leftarrow} e^{-i \int_{t'}^t L_S(t') dt'}$.

2.2 Formulation mathématique du contrôle optimal dans le formalisme de la matrice densité

Les équations ci-dessous sont développées dans l'espace de Liouville en utilisant la notation du double bra-ket pour laquelle $\ll A|B \gg = Tr(A^\dagger B)$ [84].

Deux types de fonctionnelles sont fréquemment rencontrés [87, 88, 86], implémentés dans l'algorithme de Zhu-Rabitz [88] ou dans l'algorithme de Zhu-Botina-Rabitz [87]. L'algorithme de Zhu-Rabitz permet d'optimiser la moyenne d'une observable quelconque.

L'algorithme de Zhu-Botina-Rabitz est en ce sens moins général car il permet seulement d'optimiser la moyenne d'un projecteur sur un état cible connu au temps final du contrôle t_f . Nous utilisons ici l'algorithme de Zhu-Rabitz pour les calculs en matrice densité. Les équations sont écrites pour optimiser la moyenne du projecteur sur un état cible. En matrice densité, l'état initial correspond au projecteur sur le paquet d'ondes initial : $\rho_S(0) = |\psi_0\rangle\langle\psi_0|$, si $|\psi_0\rangle$ est l'état initial pour le contrôle. L'état cible correspond au projecteur sur le paquet d'ondes de l'état cible choisi : $\rho_{cible} = |\psi_{cible}\rangle\langle\psi_{cible}|$.

La fonctionnelle adaptée pour optimiser la moyenne du projecteur sur l'état cible a alors pour expression [83, 32] :

$$F[\rho_S(t), \chi_S(t), \varepsilon_k(t)] = \ll \rho_S(t_f) | \rho_{cible} \gg - \int_0^{t_f} \alpha(t) \sum_k \varepsilon_k^2(t) dt - \int_0^{t_f} \ll \chi_S(t) | \{ \partial_t | \rho_S(t) \gg - i(H_{eff} | \rho_S(t) \gg + \int_0^t dt' K(t, t') | \rho_S(t') \gg \} dt \quad (75)$$

où $|\chi_S(t)\rangle\rangle$ est un multiplicateur de Lagrange et $\alpha(t)$ est une fonction qui permet de contrôler l'intensité du champ : $\alpha(t) = \frac{\alpha_0}{s(t)}$ avec $s(t) = \sin^2(\frac{\pi t}{t_f})$. $s(t)$ est une fonction de lissage qui permet d'annuler le champ au début et à la fin de la propagation. Le premier terme de $F[\rho_S(t), \chi_S(t), \varepsilon_k(t)]$ est l'objectif du contrôle. Les deux autres termes expriment une double contrainte : l'intensité du champ laser doit rester physiquement raisonnable, et l'équation de Nakajima-Zwanzig développée au deuxième ordre de perturbation doit être vérifiée à chaque instant du contrôle.

L'intensité totale I de l'impulsion peut être fixée [78]. Si I_0 est l'intensité totale voulue, la contrainte suivante est imposée :

$$\alpha_0 = \sqrt{\frac{I}{I_0}} \quad (76)$$

Cette contrainte est modifiée après chaque itération de l'algorithme de contrôle du schéma de la figure (3). D'autres contraintes peuvent être appliquées pour obtenir une impulsion respectant des contraintes expérimentales. L'aire de l'impulsion laser peut notamment être optimisée pour avoir une valeur la plus proche possible de zéro [89]. Le profil spatial de l'impulsion peut être optimisé [90] ainsi que son spectre en fréquence [91]. Il est aussi possible de diminuer la durée de l'impulsion [92]. D'autres contraintes sont mises en oeuvre pour tenter de modifier le mécanisme du contrôle. La population de certains états peut par exemple être limitée [93, 94].

Le champ optimal est calculé par variations. L'application de la théorie des variations à $F[\rho_S(t), \chi_S(t), \varepsilon_k(t)]$ mène à trois jeux d'équations qui permettent de déterminer l'expression du champ de contrôle à chaque pas d'optimisation.

Le calcul de la variation de $F[\rho_S(t), \chi_S(t), \varepsilon_k(t)]$ par rapport à $|\chi_S(t) \gg$ conduit à une équation à condition initiale :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} |\rho_S(t) \gg &= -iL_{eff} |\rho_S(t) \gg + \int_0^t dt' K(t, t') |\rho_S(t') \gg \\ |\rho_S(0) \gg &= |\rho_0 \gg \end{aligned} \quad (77)$$

où $|\rho_0 \gg$ est l'état initial du contrôle. L'équation (77) correspond à l'équation de Nakajima-Zwanzig développée au deuxième ordre de perturbation avec une condition initiale.

Le calcul de la variation de $F[\rho_S(t), \chi_S(t), \varepsilon_k(t)]$ par rapport à $|\rho_S(t) \gg$ conduit à une équation à condition finale [32] :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} |\chi_S(t) \gg &= -iL_{eff} |\chi_S(t) \gg - \int_t^{t_f} dt' K^\dagger(t, t') |\chi_S(t') \gg \\ \frac{\partial}{\partial t} |\chi_S(t) \gg &= -iL_{eff} |\chi_S(t) \gg + \int_{t_f}^t dt' K^\dagger(t, t') |\chi_S(t') \gg \\ |\chi_S(t_f) \gg &= |\rho_{cible} \gg \end{aligned} \quad (78)$$

L'équation (78) contient l'opérateur adjoint de K , qui s'écrit [84], en omettant la notation en double bra-ket pour simplifier les expressions :

$$\begin{aligned} K^\dagger(t, t') \chi_S(t') &= i[X, iC^*(t, t') \mathcal{U}_S(t, t') X \chi_S(t')] \\ &+ i[X, -iC(t, t') \mathcal{U}_S(t, t') \chi_S(t') X] \end{aligned} \quad (79)$$

Le calcul de la variation de $F[\rho_S(t), \chi_S(t), \varepsilon_k(t)]$ par rapport à $\varepsilon_k(t)$ conduit, à chaque instant, à l'expression du champ optimal pour chaque polarisation k :

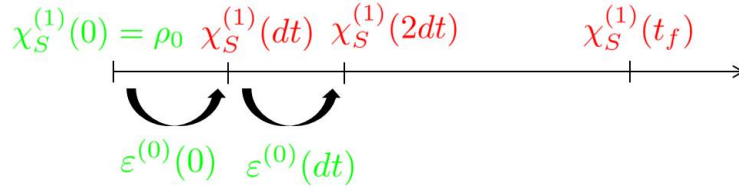
$$\varepsilon_k(t) = -\frac{s(t)}{\alpha_0} \text{Im}[\ll \chi_S(t) | M_k | \rho_S(t) \gg] \quad (80)$$

où $M_k | \rho_S(t) \gg = [\mu_k, \rho_S(t)]$. Le paramètre α_0 est fixé par l'utilisateur ou imposé par une contrainte sur l'intensité totale du champ, et peut être modifié au cours de l'optimisation du champ.

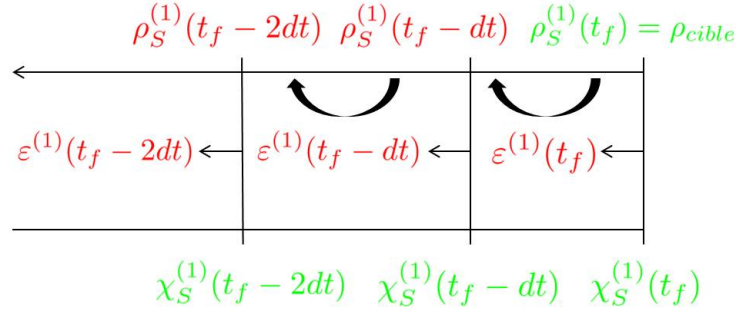
Pour construire une impulsion de contrôle, il est souvent nécessaire, au début de l'optimisation, de suggérer une première possibilité au contrôle et donc de donner une forme initiale au champ. Ce champ initial est appelé champ d'essai. L'étape de préparation avec

le champ d'essai (qui porte le numéro 0 sur la figure (3)) n'est effectuée qu'une fois au début de l'optimisation. Chaque pas d'optimisation du champ de contrôle optimal contient ensuite une propagation sous champ de la condition initiale $|\rho_0 \gg$ et de la condition finale $|\rho_{cible} \gg$. Pour pouvoir calculer la valeur du champ à un instant t donné, il faut connaître $\rho_S(t)$ et $\chi_S(t)$, respectivement donnés par les équations (77) et (78), à ce même instant. Le schéma illustrant le fonctionnement de l'algorithme de contrôle optimal est présenté dans la figure (3).

Etape de préparation



Etape 1 de l'itération



Etape 2 de l'itération

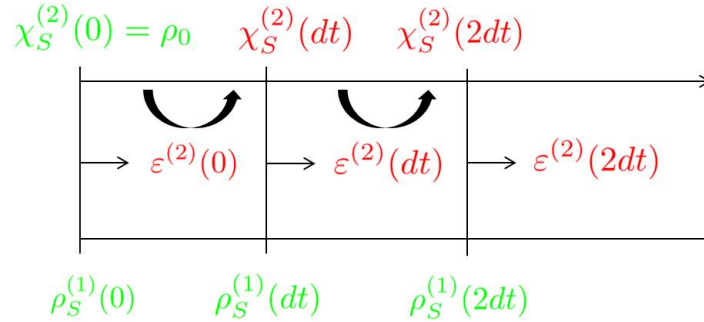


FIG. 3: Les deux étapes d'une itération de l'algorithme de contrôle optimal. En vert : ce qui est déjà connu au début de l'étape. En rouge : ce qui est calculé au cours de l'étape. Le numéro porté par le champ correspond à celui de l'étape, 1 ou 2.

A la fin d'une itération, $\chi_S^{(2)}$ est renommé en $\chi_S^{(1)}$ et le contrôle se poursuit avec une nouvelle itération.

La propagation de la condition initiale est standard. Les matrices auxiliaires sont initialisées à zéro. Le système évolue et les matrices auxiliaires sont non nulles en t_f . La propagation de la condition finale est moins simple conceptuellement. L'équation à condition finale décrit un système qui va évoluer dans le temps pour former un état pur, l'état cible désintriqué de l'environnement. Ce processus est un processus de purification, qui est l'inverse du processus de dissipation. En pratique, cette étape ne peut être effectuée qu'en remontant dans le temps. L'initialisation en $t = t_f$ consiste à prendre le système dans l'état cible et des matrices auxiliaires nulles. En remontant dans le temps, on construit l'état qui pourrait se purifier en évoluant vers t_f . L'algorithme détermine le champ à partir des deux matrices densité qui décrivent le processus de dissipation et celui de purification, évaluées à la même date.

Parfois, les capacités de mémoire ne permettent pas de stocker les données nécessaires au calcul du champ. Une recette qui peut facilement être utilisée en paquet d'ondes consiste alors à propager en sens inverse les fonctions nécessaires. Cela conduit à deux propagations supplémentaires, qui ne sont pas du tout équivalentes aux deux autres propagations. Par exemple, propager en remontant dans le temps l'équation à condition initiale revient à partir de matrices auxiliaires non nulles. Tout se passe comme si l'on voulait inverser le processus de dissipation. Une remarque similaire est vraie pour la propagation vers l'avant de l'équation finale. En matrice densité, cette procédure est très instable numériquement. Le résultat des propagations est gardé en mémoire le temps de construire le champ pour l'étape suivante.

Les équations sont résolues par l'algorithme itératif monotone de Rabitz [83]. Nous avons utilisé l'amélioration proposée dans la référence [95] : à chaque itération l , le champ est donné par $\varepsilon_k^{(l)} = \varepsilon_k^{(l-1)} + \Delta\varepsilon_k^{(l)}$, où $\Delta\varepsilon_k^{(l)}$ est calculé selon la formule de l'équation (80).

2.3 Formulation mathématique du contrôle optimal en paquet d'ondes

Les équations du contrôle en paquet d'ondes pour un système non dissipatif, détaillées dans la thèse de M. Ndong [96], sont simplement rappelées ici pour l'algorithme de Zhu-Botina-Rabitz :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle &= [H_0 - \mu\varepsilon(t)] |\psi(t)\rangle ; |\psi(0)\rangle = |\Phi_0\rangle \\
\frac{\partial}{\partial t} |\chi(t)\rangle &= [H_0 - \mu\varepsilon(t)] |\chi(t)\rangle ; |\chi(t_f)\rangle = |\Phi_{cible}\rangle \\
\varepsilon_k(t) &= -\frac{s(t)}{\alpha_0} \text{Im}[\langle \psi(t) | \chi(t) \rangle \langle \chi(t) | \mu | \psi(t) \rangle]
\end{aligned} \tag{81}$$

2.4 Contrôle optimal et méthode des matrices auxiliaires

Les équations de contrôle en présence de dissipation sont résumées ici :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} |\rho_S(t) \gg &= -iL_{eff} |\rho_S(t) \gg + \int_0^t dt' K(t, t') |\rho_S(t') \gg ; |\rho_S(0) \gg = |\rho_0 \gg \\ \frac{\partial}{\partial t} |\chi_S(t) \gg &= -iL_{eff} |\chi_S(t) \gg + \int_{t_f}^t dt' K^\dagger(t, t') |\chi_S(t') \gg ; |\chi_S(t_f) \gg = |\rho_{cible} \gg \\ \varepsilon_k(t) &= -\frac{s(t)}{\alpha_0} \text{Im}[\ll \chi_S(t) | M_k | \rho_S(t) \gg] \end{aligned} \quad (82)$$

La propagation sous champ de la condition initiale dans la méthode des matrices auxiliaires s'effectue en combinant le système d'équations couplées (63) et l'hamiltonien dépendant du temps par l'intermédiaire du champ extérieur (73). La propagation sous champ de la condition finale implique la définition d'un nouveau jeu de matrices auxiliaires, écrit en omettant la notation en double bra-ket pour simplifier les expressions :

$$\begin{aligned} \int_{t_f}^t dt' K^\dagger(t, t') \chi_S(t') &= i \sum_j [X, \chi_j(t)] \\ \chi_j(t) &= -i \int_{t_f}^t dt' e^{i\gamma_j(t'-t)} \mathcal{U}_S(t, t') [\alpha_j \chi_S(t') X - \bar{\alpha}_j X \chi_S(t')] \quad j = 1, \dots, n \end{aligned} \quad (83)$$

Il va donc s'agir de résoudre les systèmes d'équations couplées suivants :

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_S(t) &= -iL_{eff} \rho_S(t) + i \sum_{j=1}^n [X, \rho_j(t)] \\ \dot{\rho}_j(t) &= (-iL_S + i\gamma_j) \rho_j(t) + i(\alpha_j X \rho_S(t) - \bar{\alpha}_j \rho_S(t) X) \quad j = 1, \dots, n \end{aligned} \quad (84)$$

pour la propagation de la condition initiale, et :

$$\begin{aligned} \dot{\chi}_S(t) &= -iL_{eff} \chi_S(t) + i \sum_j [X, \chi_j(t)] \\ \dot{\chi}_j(t) &= -(i\gamma_j + iL_S) \chi_j(t) - i[\alpha_j \chi_S(t) X - \bar{\alpha}_j X \chi_S(t)] \quad j = 1, \dots, n \end{aligned} \quad (85)$$

pour la propagation de la condition finale.

Deuxième partie

Transfert de charge à une hétérojonction oligothiophène - fullerène

La dynamique non-markovienne du transfert de charge à l'hétérojonction oligothiophène - fullerène va être analysée à l'aide de l'équation au second ordre développée dans la première partie. Cette étude a déjà fait l'objet d'une publication [97] dont les principaux résultats sont repris dans ce travail. Les deux représentations présentées dans la première partie, le modèle spin-boson et la représentation par un mode effectif, sont appliquées à la description du transfert de charge. Le modèle spin-boson s'appuie ici sur deux états électroniques. La représentation par un mode effectif conduit à des courbes d'énergie potentielle qui se croisent, comme dans le modèle de Marcus-Hush (ce modèle considérant des courbes d'énergie libre et non d'énergie potentielle). A. Garg et ses collaborateurs [60] ont étudié la relation entre modèle spin-boson et représentation par un mode effectif dans le contexte du transfert d'électron. Ils ont notamment montré le lien entre la densité spectrale du modèle spin-boson et celle associée à un unique mode effectif couplé à un bain. La recherche de coordonnées collectives s'est imposée dans le contexte de l'étude d'intersections coniques. L.S. Cederbaum, I. Burghardt et E. Gindensperger [98, 99, 100] ont montré que pour un système à deux niveaux électroniques couplés, la dynamique aux temps courts à une intersection conique est entièrement caractérisée par trois modes effectifs. Cette caractéristique peut être généralisée à d'autres processus [101, 102, 103]. De nombreux développements ultérieurs exposés plus loin ont été proposés. Ils s'attachent notamment à construire un nombre pertinent de modes effectifs qui seront inclus dans le système, et à voir comment le bain résiduel peut être traité.

L'exemple de l'hétérojonction oligothiophène - fullerène est repris ici pour comparer notre démarche à différentes approches développées par d'autres groupes [104, 105]. Notre position est la suivante. Dans le cadre d'une méthode perturbative, nous cherchons à réduire la force du couplage entre le système et le bain du modèle spin-boson (schéma (a) de la figure (4)) en incluant une coordonnée de réaction dans le système (schémas (b) et (c) de la figure (4)), comme cela a été suggéré dans plusieurs travaux [63, 62, 61]. Les densités spectrales correspondantes sont mises sous la forme d'une somme de fonctions lorentziennes, dont le nombre et la position en fréquence sont a priori arbitraires. Les fonctions principales sont néanmoins centrées sur les pics de la densité spectrale et les

fréquences associées correspondent à des modes importants pour la relaxation.

D'autres approches existent concernant d'une part la construction des modes effectifs, d'autre part le traitement dynamique. L'interaction avec l'environnement peut être caractérisée par une succession de modes effectifs hiérarchiques couplés (schéma (d) de la figure (4)) qui forment une chaîne décrite par H. Mori [106, 107]. Le dernier terme de la chaîne est couplé à un bain markovien. Deux possibilités ont été explorées pour la prise en compte des modes effectifs hiérarchiques. Dans une première stratégie, les modes collectifs sont extraits de l'hamiltonien par des transformations unitaires successives des modes de vibration [108]. La seconde voie propose de mettre la densité spectrale sous la forme d'une fraction continue [109, 110]. La troncation de la fraction à un ordre M revient à prendre en compte une chaîne de M modes effectifs. L'inclusion des modes hiérarchiques successifs dans le système garantit une description correcte de la dynamique à des temps de plus en plus longs [101, 111].

Du point de vue de la dynamique, les travaux déjà effectués suivent deux stratégies. La première repose sur la méthode MCTDH et traite la dynamique en fonction d'onde avec un hamiltonien où de nombreux modes sont pris en compte explicitement. Cette dynamique reste réversible mais si le temps de récurrence de Poincaré est suffisamment grand, les premières étapes de la dynamique sont bien décrites. La seconde stratégie reste dans le cadre du modèle spin-boson et utilise la méthode des matrices hiérarchiques de Y. Tanimura [37, 38] qui va au-delà de l'approximation au second ordre pour traiter les cas où le couplage entre le système et le bain est fort. La densité spectrale ressentie par le système est mise sous la forme d'une fraction continue et tronquée à l'ordre M [112]. Cette limitation impose de ne décrire la dynamique que pendant un temps relativement court fixé par l'ordre choisi [113].

En résumé, notre démarche est complémentaire à ce qui a déjà été proposé. La stratégie du groupe de K. Hughes est d'aller au-delà de l'approximation au second ordre en se limitant au modèle spin-boson. Le profil de la densité spectrale est déterminé par M modes effectifs régissant le début de la relaxation. Nous explorons une autre voie, où la chaîne des modes effectifs hiérarchiques est limitée au premier mode, qui assure tout le couplage vibronique, supposé linéaire. Ce mode est inclus dans le système. La densité spectrale exacte est décomposée en une somme de fonctions lorentziennes qui n'ont pas de signification directe mais permettent de décrire correctement toute la dynamique de relaxation.

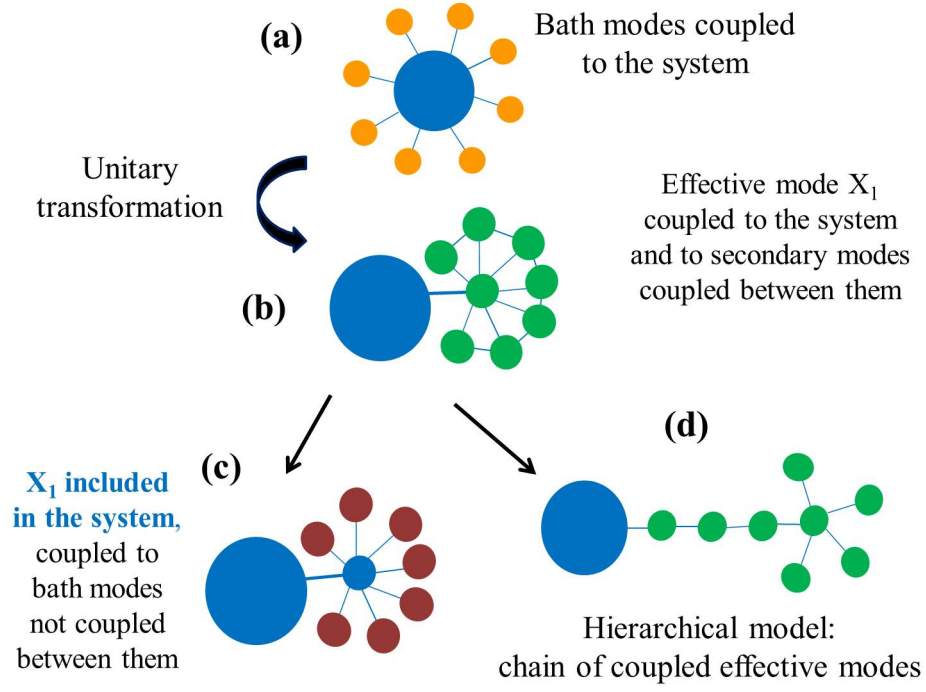


FIG. 4: Passage du modèle spin-boson à la représentation par un mode effectif. Modèle des modes effectifs hiérarchiques couplés.

3 Description du système

Le rendement énergétique des cellules photovoltaïques dépend de plusieurs processus. Parmi eux figurent notamment la formation d'excitons, c'est-à-dire de paires électron-trou, la diffusion des excitons formés dans le matériau, la dissociation des excitons et enfin le transport des électrons et des trous jusqu'aux électrodes. Ces différentes étapes sont représentées sur la figure (5).

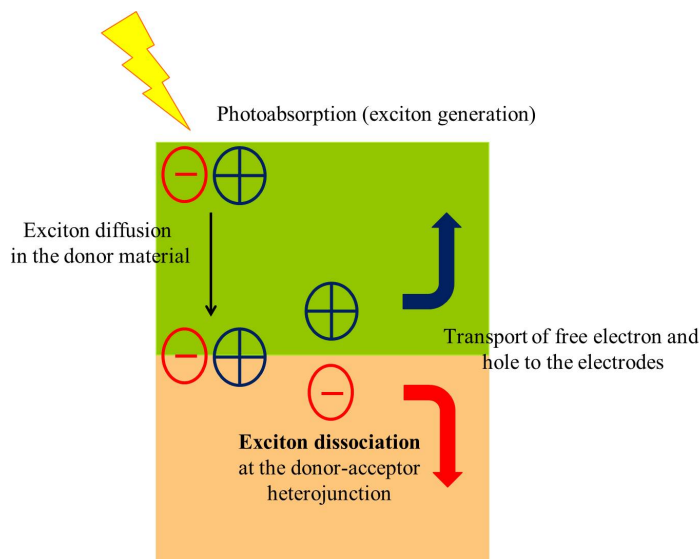


FIG. 5: Principaux processus impliqués dans la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique dans des cellules photovoltaïques.

Ce travail s'intéresse au mécanisme de la dissociation excitonique dans un complexe oligothiophène (OT_4) - fullerène (C_{60}). Ce composé permet de modéliser l'hétérojonction présente dans une cellule photovoltaïque organique composée d'un polymère conjugué, le *poly-3-hexylthiophène* (*P3HT*), et de [6, 6]-*phényl-C61-butanoate de méthyle* (*PCBM*), représenté sur la figure (6).

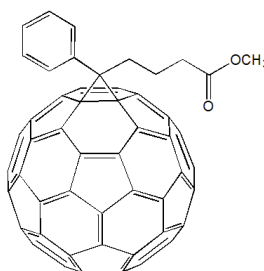


FIG. 6: PCBM

L'analyse effectuée ici s'appuie sur des résultats de calculs de structure électronique obtenus dans l'article [104]. Ils ont été réalisés par LC-TDDFT (DFT dépendant du temps

à correction de portée à longue distance) pour différentes valeurs de la distance R entre les fragments oligothiophène et fullerène représentés sur la figure (7). Cette distance R correspond à un mode de vibration intermoléculaire de basse fréquence, de l'ordre de 80 cm^{-1} . Ce mouvement, lent par rapport aux vibrations intramoléculaires, ne sera pas considéré comme une variable dynamique : la distance R sera fixée pour une simulation donnée. Différentes valeurs de R seront en revanche étudiées, pour lesquelles les paramètres du modèle varient sensiblement.

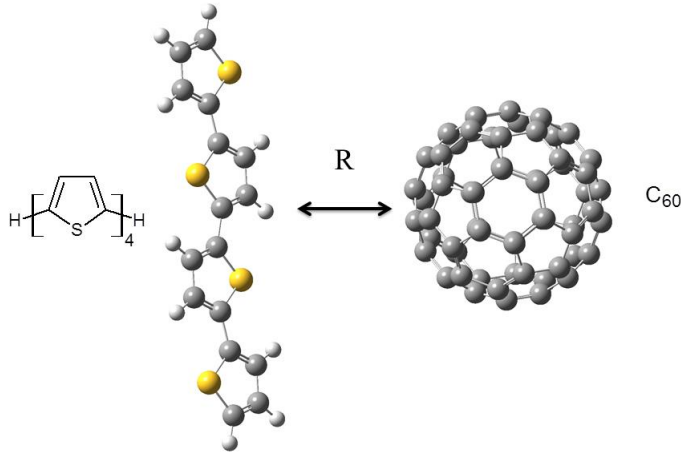


FIG. 7: Représentation schématique de l'édifice moléculaire oligothiophène (OT_4) - fullerène (C_{60}). Dans la structure choisie, un cycle à six atomes du C_{60} fait face à la liaison CC qui lie les cycles de l'oligothiophène.

Deux états diabatiques permettent de décrire le transfert de charge d'un fragment à l'autre de l'hétérojonction : un état excitonique donneur photoinduit $OT_4^* - C_{60}$ dénommé XT , et un état à séparation de charges $OT_4^+ - C_{60}^-$ appelé CT .

4 Paramétrisation du modèle à deux états diabatiques couplés

Pour l'étude de l'hétérojonction oligothiophène - fullerène, toutes les équations sont écrites en coordonnées pondérées par les masses.

Deux représentations, le modèle spin-boson et la représentation par une coordonnée brownienne, sont utilisées pour analyser le transfert de charge entre les deux états diabatiques couplés XT et CT . La figure (8) donne une vision schématique de ces deux modèles dans ce cas.

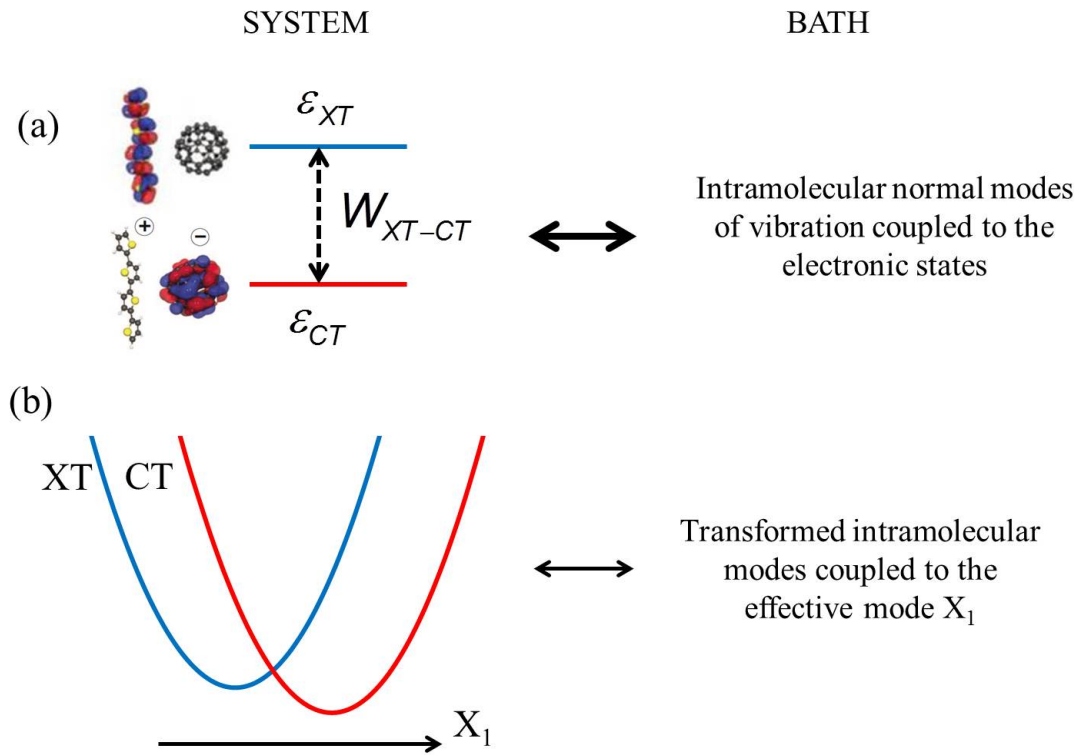


FIG. 8: Représentation schématique des deux modèles de dynamique dissipative pour le transfert de charge entre les deux états diabatiques couplés XT et CT : (a) Modèle spin-boson (b) Représentation par un mode effectif.

4.1 Modèle spin-boson

4.1.1 Le système

Dans le modèle spin-boson, le système n'est formé que des deux états électroniques diabatiques à leur géométrie d'équilibre. A cette géométrie, ils présentent une différence d'énergie Δ_{XT-CT} et un couplage électronique W_{XT-CT} . L'hamiltonien du système s'écrit :

$$H_S = \begin{pmatrix} \varepsilon_{XT} & W_{XT-CT} \\ W_{XT-CT} & \varepsilon_{CT} \end{pmatrix} \quad (86)$$

où ε_{XT} et ε_{CT} désignent l'énergie des états XT et CT à leur géométrie d'équilibre.

La différence d'énergie $\Delta_{XT-CT} = \varepsilon_{XT} - \varepsilon_{CT}$ et le couplage électronique W_{XT-CT} entre les deux états diabatiques dépendent de la distance R entre les fragments oligothiophène et fullerène. W_{XT-CT} est supposé indépendant des autres modes de vibration intramoléculaires. Les valeurs employées dans les simulations sont données dans la table (1). La période de Rabi du système isolé et les poids des états diabatiques dans l'état adiabatique fondamental sont également présentés. Ils seront utiles pour interpréter le processus de relaxation lors du transfert de charge.

$R(\text{\AA})$	$\Delta_{XT-CT}(eV)$	$V_{XT-CT}(eV)$	$\tau_{Rabi}(fs)$	$ C_{XT} ^2$	$ C_{CT} ^2$
2.50	0.517	0.200	6.3	0.105	0.895
2.75	0.327	0.185	8.3	0.169	0.831
3.00	0.210	0.130	12.3	0.186	0.814
3.25	0.130	0.098	17.5	0.223	0.777
3.50	0.007	0.070	29.4	0.475	0.525

TAB. 1: Paramètres du modèle spin-boson pour différentes valeurs de la distance R entre les fragments de l'hétérojonction oligothiophène - fullerène. $|C_{XT}|^2$ et $|C_{CT}|^2$ sont les poids des états diabatiques XT et CT dans l'état adiabatique fondamental.

4.1.2 Le bain

Dans le modèle spin-boson, les états électroniques sont couplés aux N modes normaux de vibration intramoléculaires des fragments oligothiophène et fullerène, avec un total de $N = 264$ modes. La grande hypothèse simplificatrice pour la description du bain consiste à considérer que les fréquences de vibration sont les mêmes dans les deux états électroniques. Les positions d'équilibre des modes normaux sont en revanche différentes. La géométrie d'équilibre de l'état XT est prise comme géométrie de référence. Les termes d_i présents dans l'équation (5) désignent alors le déplacement, par rapport à la géométrie d'équilibre de l'état XT , de la position d'équilibre du $i^{ème}$ mode normal dans l'état CT .

L'hamiltonien du bain d'oscillateurs de fréquences ω_i est le suivant :

$$H_B = \frac{1}{2} \sum_i (p_{q_i}^2 + \omega_i^2 q_i^2) \quad (87)$$

Les équations des sections précédentes s'écrivent ici en prenant $X = |CT\rangle \langle CT|$, soit,

en représentation matricielle : $X = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$.

L'image associée à ce modèle est donc celle de deux paraboloïdes déplacées selon chaque mode normal. Les énergies des minima des deux paraboloïdes apparaissent dans la matrice du système. Tout déplacement le long d'un mode normal induit une variation de leur écart en énergie.

Couplage entre le système et le bain et densité spectrale

L'expression du terme d'interaction entre le système et le bain H_{SB} est rappelée :

$$H_{SB} = -|CT\rangle \langle CT| \sum_i c_i q_i \quad (88)$$

La densité spectrale $J_0(\omega)$ associée au modèle spin-boson est construite à partir des déplacements des positions d'équilibre des modes normaux des fragments oligothiophène et fullerène entre les deux états diabatiques, sans tenir compte de la distance R entre ces fragments. Ces déplacements sont représentés sur la figure 4 de la publication [104].

La validité de l'approximation harmonique pour la description des modes normaux est vérifiée par la comparaison de l'énergie de renormalisation donnée par $\lambda_{CT} = H_{ren}^{CT} = \sum_{i=1}^N \frac{\omega_i^2 d_i^2}{2} = 0.135 \text{ eV}$ et de la valeur d'environ 0.13 eV trouvée par des calculs *ab initio* d'optimisation de géométrie.

$J_0(\omega)$ est dans un premier temps évaluée sous une forme discrète :

$$J_0(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_{i=1}^N \frac{c_i^2}{\omega_i} \delta(\omega - \omega_i)$$

$$J_0(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_{i=1}^N \omega_i^3 d_i^2 \delta(\omega - \omega_i) \quad (89)$$

La méthode des matrices auxiliaires appelant une densité continue, la densité discrète de l'équation (89) est transformée en une densité continue avec une fonction d'élargissement lorentzienne, comme dans la référence [105] :

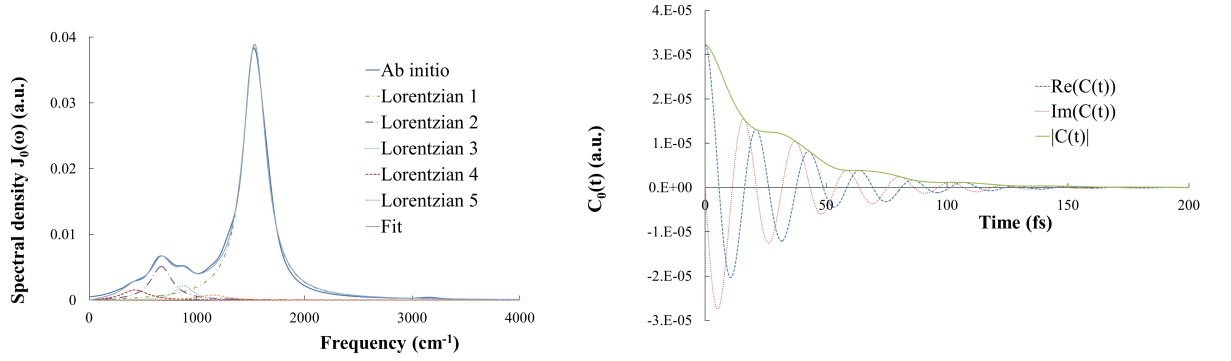
$$J_0(\omega) \approx \frac{\pi}{2} \sum_{i=1}^N \frac{c_i^2}{\omega_i} \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(\omega - \omega_i)^2 + \Delta^2} \quad (90)$$

où Δ est l'écart quadratique moyen de l'espacement en fréquence des données de la densité discrète.

La densité spectrale, donnée sur la figure (9), comprend des fréquences allant de 0 à 1700 cm^{-1} , avec une contribution faible autour de 3200 cm^{-1} . L'équation (90) étend la

densité spectrale au-delà de 1700 cm^{-1} mais, comme le montre la référence [105], cela a très peu d'influence sur la dynamique du système. Le pic autour de 3200 cm^{-1} peut être négligé, il ne modifie pas non plus la dynamique dans le modèle spin-boson. Son rôle dans la représentation par un mode effectif du modèle spin-boson est discuté plus loin.

$J_0(\omega)$ est décomposée sous la forme d'une somme de cinq fonctions lorentziennes, comme illustré sur la figure (9). Les paramètres de cette décomposition sont donnés dans le tableau (8) de l'annexe 6.



(a) Densité spectrale du modèle spin-boson et sa décomposition en une somme de fonctions lorentziennes (b) Fonction de corrélation du bain du modèle spin-boson

Figure 9: Densité spectrale et fonction de corrélation du bain du modèle spin-boson $J_0(\omega)$ pour l'hétérojonction oligothiophène - fullerène

Les pics les plus intenses, vers $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$, correspondent à des modes d'élongation des liaisons $C = C$ et $C = S$. Ceux à basse fréquence, en-dessous de 800 cm^{-1} , sont dus à des modes de torsion dans le plan du fragment oligothiophène et à des modes de H radiaux du fullerène. La petite bosse autour de 3200 cm^{-1} est liée à des modes d'élongation des liaisons CH du fragment oligothiophène.

4.2 Représentation par un mode effectif

4.2.1 Construction du mode effectif

Dans la représentation par un mode effectif, le système est constitué des deux états électroniques ainsi que d'un mode effectif X_1 . Celui-ci est construit de façon à assurer tout le couplage vibronique : l'écart en énergie Δ_{XT-CT} entre les surfaces de potentiel ne dépend alors que de X_1 . X_1 doit pour cela être choisi orthogonal à la couture entre les paraboloïdes du modèle spin-boson. Il a pour expression :

$$X_1 = \frac{1}{D_0} \sum_i c_i q_i \quad (91)$$

avec $D_0^2 = \sum_i c_i^2$.

La figure (10) donne un schéma dans un cas facile à visualiser avec deux modes de vibration seulement. Le vecteur élémentaire dans la direction du mode effectif est orthogonal à la couture. Il coïncide avec la direction du gradient de la différence des énergies diabatiques ou adiabatiques. Dans les directions orthogonales au mode effectif, les surfaces de potentiel restent parallèles et leur écart en énergie ne varie pas.

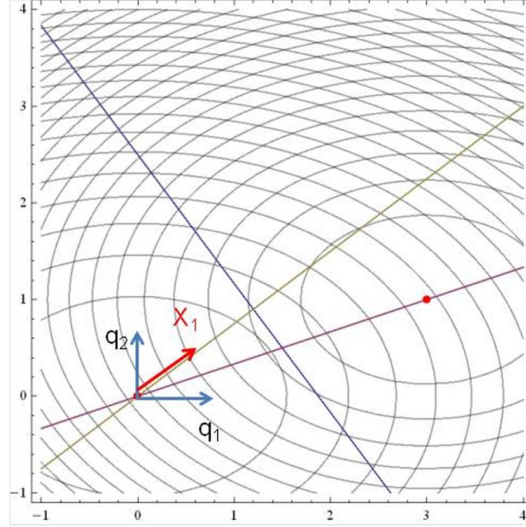


FIG. 10: Représentation schématique de la direction du mode effectif, orthogonale à la couture entre deux paraboloïdes, dans un espace à deux modes de vibration.

La construction du mode effectif peut être vue comme résultant d'une transformation unitaire des modes normaux du modèle spin-boson. La définition de ce mode implique qu'une première ligne (et une première colonne) de la matrice de transformation U est connue :

$$U_{1i} = \frac{c_i}{D_0} \quad (92)$$

Dans la représentation par un mode effectif, l'hamiltonien du système devient :

$$H_S = \begin{pmatrix} \varepsilon_{XT} + \frac{P_{X_1}^2}{2} + \frac{1}{2}\Omega_1^2 X_1^2 & W_{XT-CT} \\ W_{XT-CT} & \varepsilon_{CT} + \frac{P_{X_1}^2}{2} + \frac{1}{2}\Omega_1^2 (X_1 - \frac{D_0}{\Omega_1^2})^2 \end{pmatrix} \quad (93)$$

La figure (11) donne une représentation schématique des courbes d'énergie potentielle diabatiques pour les différentes valeurs de la distance R entre les fragments oligothio-phène et fullerène.

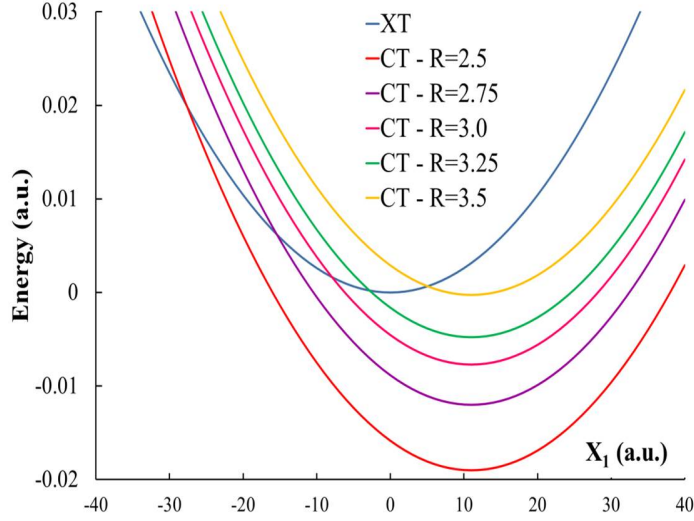


FIG. 11: Représentation schématique des courbes d'énergie potentielle diabatiques pour différentes valeurs de la distance R , en Å, entre les fragments oligothiophène et fullerène.

La position relative des courbes des deux états varie fortement avec R , passant d'un schéma de Marcus-Hush à un schéma de Marcus-Hush inversé quand R diminue.

4.2.2 Bain résiduel

X_1 est couplé au bain résiduel constitué des modes de vibration intramoléculaires orthogonaux à X_1 , notés x_j .

L'hamiltonien total a la forme suivante :

$$H = H_S + H_B + H_{SB} + H_{ren} \quad (94)$$

où

$$H_B = \sum_{j=2}^N \frac{1}{2} [p_{x_j}^2 + (\omega'_j)^2 x_j^2] \quad (95)$$

L'hamiltonien d'interaction entre le système et le bain s'écrit maintenant :

$$H_{SB} = - \sum_{j=2}^N c'_{1j} x_j \mathbf{X}_1 \quad (96)$$

où $\mathbf{X}_1$ est l'opérateur $X_1(|XT\rangle \langle XT| + |CT\rangle \langle CT|)$.

La renormalisation a pour expression :

$$H_{ren} = \sum_{j=2}^N \frac{1}{2} \frac{(c'_{1j})^2}{\omega'_j} X_1^2 \quad (97)$$

Les c'_{1j} sont des constantes de couplage entre X_1 et les modes du bain résiduel. Leur détermination est expliquée ci-dessous.

Construction des modes du bain résiduel

Plusieurs choix sont envisageables pour construire les modes du bain résiduel. Ceux-ci peuvent être couplés entre eux. Il est aussi possible d'imposer qu'ils ne le soient plus, ce qui conduit au schéma (c) de la figure (4). Le problème est alors de transformer la matrice hessienne diagonale caractéristique du modèle spin-boson en une matrice diagonale pour le bloc résiduel :

$$M_{hes} = \begin{pmatrix} \omega_1^2 & & & \\ & \omega_2^2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \omega_N^2 \end{pmatrix} \Rightarrow M'_{hes} = \begin{pmatrix} \Omega_1^2 & c'_{12} & \cdots & c'_{1N} \\ c'_{21} & (\omega'_2)^2 & & \\ \vdots & & \ddots & \\ c'_{N1} & & & (\omega'_N)^2 \end{pmatrix} \quad (98)$$

où Ω_1 est la fréquence du mode effectif et les ω'_i sont les fréquences des modes du bain résiduel.

Pour déterminer M'_{hes} , il faut calculer la matrice de transformation orthogonale U telle que $M'_{hes} = UM_{hes}U^t$. On définit pour cela le projecteur P sur le vecteur normé défini par le mode effectif X_1 [108] :

$$P = |X_1\rangle\langle X_1| \quad (99)$$

Dans l'espace des modes normaux de vibration intramoléculaires du composé étudié, Q est le projecteur sur l'espace complémentaire à X_1 : $Q = 1 - P$. On construit la matrice W de la manière suivante :

$$W = PM_{hes}P + QM_{hes}Q \quad (100)$$

La diagonalisation de W permet de déterminer U .

Le seul vecteur propre de $PM_{hes}P$ associé à une valeur propre non nulle est le vecteur X_1 , déjà connu, qui donne la première colonne de U . La valeur propre correspondante est Ω_1^2 . Les $N - 1$ vecteurs propres de $QM_{hes}Q$ associés à des valeurs propres non nulles donnent les $N - 1$ autres colonnes de U . Les valeurs propres associées sont les $(\omega'_j)^2$. Les $N - 1$ modes du bain résiduel sont bien orthogonaux entre eux. Les fréquences des modes du bain résiduel et les constantes de couplage c'_{1j} entre X_1 et ces modes secondaires sont alors connues.

La transformation réalisée ici est la transformation inverse de celle discutée par E. Pollak dans le contexte de processus activés [61].

Le choix des modes du bain résiduel reste arbitraire et peut à ce niveau être orienté vers la construction d'une chaîne de modes hiérarchiques. La matrice de transformation est alors construite de façon à obtenir une structure tridiagonale pour la matrice hessienne.

Densité spectrale du bain résiduel $J_1(\omega)$

La densité spectrale du bain résiduel peut être obtenue par la transformation précédente suivie d'un lissage comme cela est fait dans le modèle spin-boson. Dans ce travail, nous avons utilisé une méthode consistant à transformer la densité spectrale $J_0(\omega)$ prise sous sa forme continue [109, 110]. Comme cela a été expliqué dans l'introduction de cette partie, la densité spectrale peut être exprimée sous la forme d'une fraction continue. Nous reprenons cette approche en nous limitant au premier ordre pour n'inclure explicitement qu'un mode dans le système. Le détail de ce développement est explicité dans l'annexe (4).

La densité spectrale associée à la représentation par un mode effectif $J_1(\omega)$ peut être déduite de $J_0(\omega)$ à partir de la relation suivante [114] :

$$J_1(\omega) = D_0^2 \frac{J_0(\omega)}{|W_0^+(\omega)|^2} \quad (101)$$

avec

$$|W_0^+(\omega)|^2 = \left(\frac{1}{\pi} VP \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_0(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \right)^2 + J_0^2(\omega) \quad (102)$$

où VP désigne la valeur principale de Cauchy de l'intégrale impropre de $\frac{J_0(\omega')}{\omega' - \omega}$.

Dans cette approche continue, les relations suivantes sont vérifiées :

$$D_0^2 = \frac{2}{\pi} \int J_0(\omega) \omega d\omega \quad (103)$$

et

$$\Omega_1^2 = \frac{2}{\pi D_0^2} \int J_0(\omega) \omega^3 d\omega \quad (104)$$

En imposant une fréquence de coupure supérieure à 3000 cm^{-1} , les formules (103) et (104) mènent à :

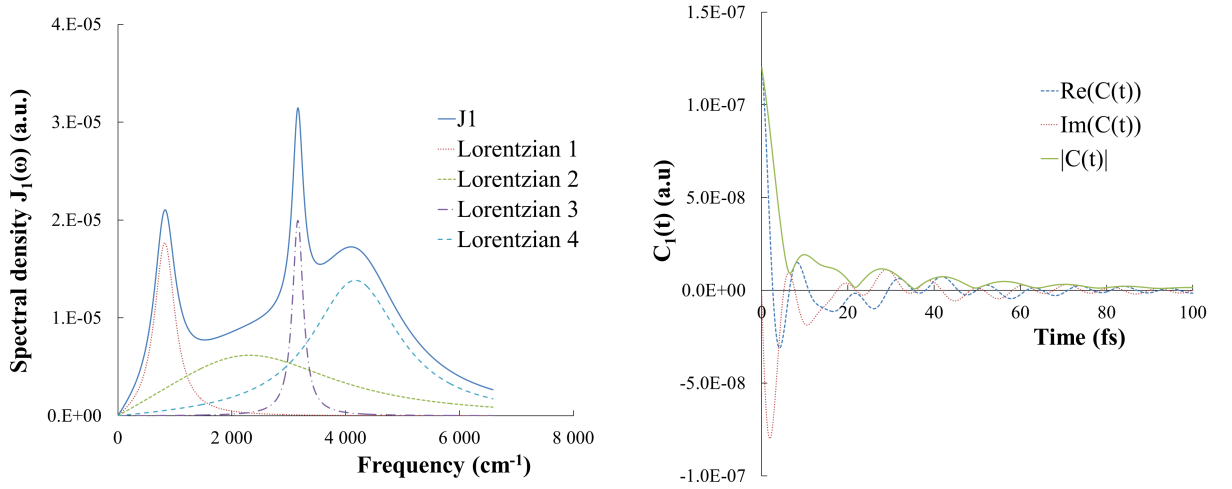
$$\begin{aligned} D_0 &= 5.74 \cdot 10^{-4} \text{ u.a.} \\ \Omega_1 &= 1585 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (105)$$

Si la densité spectrale du modèle spin-boson est une unique fonction lorentzienne, celle de la représentation par un mode effectif obtenue par la formule de l'équation (185) est une fonction ohmique linéaire en fonction de la fréquence : $J_{ohmique} = \eta \omega$ où $\eta = 2\Gamma_k$ est le coefficient de friction de la coordonnée brownienne (Γ_k apparaît dans la décom-

position de la densité spectrale en une somme de fonctions lorentziennes de l'équation (51)).

Si la densité spectrale du modèle spin-boson est représentée par la somme de plusieurs fonctions lorentziennes, la fonction la plus intense détermine la pente de la fonction ohmique de $J_1(\omega)$, à laquelle des pics dus aux autres fonctions lorentziennes sont ajoutés. La petite bosse à haute fréquence dans $J_0(\omega)$ est ainsi amplifiée dans $J_1(\omega)$. Le calcul de $J_1(\omega)$ par une méthode discrète mène au même résultat. Cependant, comme dans le modèle spin-boson, ce pic n'a pas d'influence sur la dynamique du système.

La densité obtenue en tenant compte de ce pic et en ajoutant une fonction lorentzienne pour couper la densité après 4000 cm^{-1} est présentée sur la figure (12). La valeur précise de cette fréquence de coupure n'a pas d'influence sur la dynamique du système. $J_1(\omega)$ est décomposée sous la forme d'une somme de quatre fonctions lorentziennes. Les paramètres de cette décomposition sont donnés dans le tableau (8) de l'annexe 6.



(a) Densité spectrale de la représentation par un mode effectif et sa décomposition en une somme de fonctions lorentziennes (b) Fonction de corrélation du bain de la représentation par un mode effectif

Figure 12: Densité spectrale et fonction de corrélation du bain de la représentation par un mode effectif $J_1(\omega)$ pour l'hétérojonction oligothiophène - fullerène

5 Dynamique

Les résultats sont donnés dans la représentation diabatique ou dans la représentation adiabatique. La représentation diabatique permet ici une meilleure description des états physiques impliqués dans le transfert de charge, les états XT et CT . La représentation adiabatique est néanmoins utile notamment pour décrire l'état final du système atteint lors des simulations. Dans le modèle spin-boson, la matrice ρ_S^{adia} dans la représentation adiabatique est obtenue par transformation de ρ_S à l'aide de la matrice de passage qui permet de diagonaliser l'hamiltonien électronique (86).

5.1 Modèle spin-boson

Le système électronique est caractérisé par le rapport $\epsilon = \frac{\Delta_{XT-CT}}{V_{XT-CT}}$ qui varie de 2.5 pour $R = 2.5 \text{ \AA}$ à 0.1 pour $R = 3.5 \text{ \AA}$. La référence [115] a montré que les méthodes approchées mènent à des résultats plus éloignés de ceux des méthodes non-perturbatives quand ce rapport ϵ augmente, même dans un régime de couplage entre le système et le bain modéré. Les simulations effectuées ici dans le modèle spin-boson avec des équations perturbatives au second ordre en fonction de la force de l'interaction entre le système et le bain ne donnent des résultats physiquement acceptables que pour $R = 3.5 \text{ \AA}$, cas où ϵ est le plus faible. Pour les autres distances entre les fragments oligothiophène et fullerène, des valeurs supérieures à 1 sont obtenues pour la trace du carré de la matrice densité $Tr[\rho_S^2(t)]$.

L'état initial est l'état XT . La figure (13) présente l'évolution de la population et de la cohérence électronique pour $R = 3.5 \text{ \AA}$ dans le modèle spin-boson. L'effet de la dissipation est visible dès la première oscillation de Rabi. La période de Rabi est indiquée dans le tableau (1) pour les différentes distances R . La relaxation vers l'état adiabatique fondamental a lieu en environ 200 fs . La population de cet état dépasse un peu 1, de même que $Tr[\rho_S^2(t)]$, ce qui signifie que la limite de validité de l'approche perturbative est atteinte. Les populations asymptotiques des états diabatiques XT et CT sont respectivement de 0.48 et 0.52, et la cohérence diabatique finale correspond à la racine du produit de ces deux populations, ici environ 0.5. Cette valeur montre que l'état final n'est pas un mélange statistique d'états diabatiques mais une superposition cohérente de ces états qui coïncide avec l'état adiabatique fondamental. Dans la représentation adiabatique, la cohérence tend effectivement vers 0, un unique état adiabatique étant peuplé.

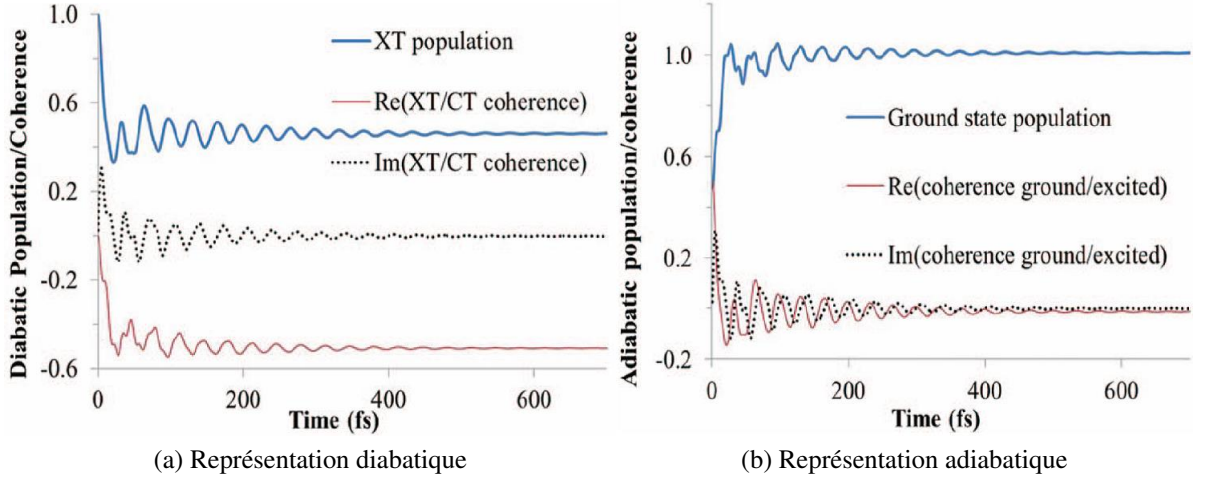


FIG. 13: Population et cohérence dans les représentations diabatique et adiabatique du modèle spin-boson pour une distance entre les fragments oligothiophène et fullerène $R = 3.5 \text{   }$.

5.2 Comparaison des résultats du modèle spin-boson et de la représentation par un mode effectif pour le cas $R = 3.5 \text{   }$

Dans la représentation par un mode effectif, l'état vibrationnel initial est l'état fondamental de l'état diabatique XT . Dans cette représentation, il est possible de séparer la dynamique électronique de la dynamique vibrationnelle en prenant la trace sur les degrés de vibration liés au mode effectif de la matrice densité :

$$\rho_{el}(t) = Tr_{X_1}[\rho_S(t)] \quad (106)$$

La pureté du système électronique est notamment donnée par $Tr[\rho_{el}^2(t)]$.

La sous-figure (a) de la figure (14) montre l'évolution de la population dans l'état diabatique XT (trait plein bleu) et dans l'état adiabatique fondamental (tirets verts). Les résultats obtenus sans dissipation sont également indiqués. L'amortissement de la coordonnée brownienne X_1 a ici aussi lieu dès la première oscillation. La relaxation est néanmoins plus rapide que dans le modèle spin-boson, comme permet de le voir la comparaison avec la figure (13). Le transfert de population est ici fini après 200 fs . La position moyenne $\langle X_1(t) \rangle$ montre qu'en présence de dissipation le paquet d'ondes est divisé en deux composantes qui sont chacune piégées dans un état diabatique.

La sous-figure (b) de la figure (14) donne les parties réelles et imaginaires de la cohérence électronique dans les représentations diabatique et adiabatique. Les parties imaginaires (tirets rouges et points violets qui sont superposés) sont égales dans les deux représentations. Elles deviennent nulles après 200 fs , ce qui indique la fin du transfert

de population [116]. La partie réelle de la cohérence électronique tend vers une constante dans la représentation diabatique (trait plein bleu), ce qui signifie, comme dans le modèle spin-boson, que l'état final est une superposition cohérente des états diabatiques. Une différence apparaît par rapport au modèle spin-boson : dans la représentation par un mode effectif l'état adiabatique excité est un peu peuplé. La partie réelle de la cohérence électronique adiabatique (tirets verts) devient nulle : l'état final est un mélange statistique d'états adiabatiques avec un faible poids dans l'état adiabatique excité.

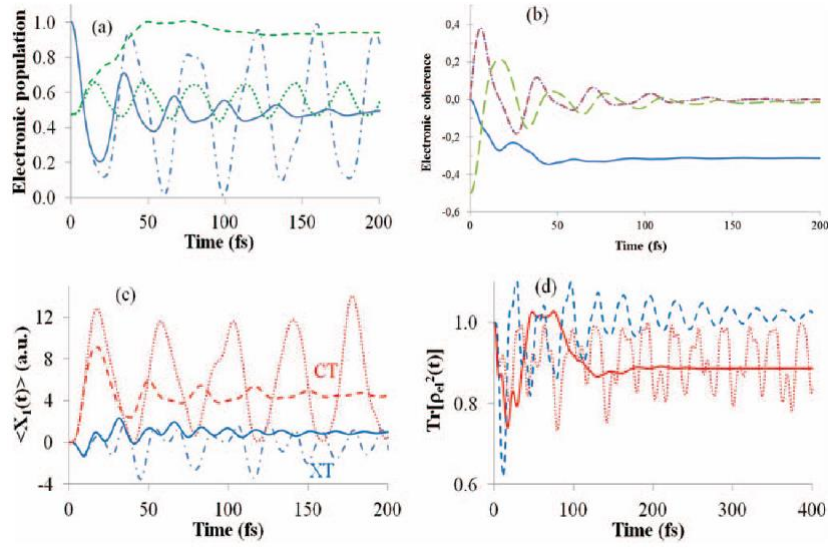


FIG. 14: Dynamique du transfert de charge dans la représentation par un mode effectif pour $R = 3.5 \text{ \AA}$. (a) Population avec dissipation : état diabatique XT (trait plein bleu), état adiabatique fondamental (tirets verts); population sans dissipation : état diabatique XT (tirets et points bleus alternés), état adiabatique fondamental (points verts). (b) Cohérence électronique diabatique : partie réelle (trait plein bleu), partie imaginaire (tirets rouges); cohérence électronique adiabatique : partie réelle (tirets verts), partie imaginaire (points violets). (c) Trajectoire de la position moyenne $\langle X_1 \rangle$. Etat XT : avec dissipation (trait plein bleu), sans dissipation (tirets et points bleus alternés). Etat CT : avec dissipation (tirets rouges), sans dissipation (points rouges). (d) $\text{Tr}[\rho_{el}^2(t)]$: avec dissipation (trait plein rouge), sans dissipation mais avec X_1 (points rouges), résultat du modèle spin-boson (tirets violets).

La sous-figure (d) de la figure (14) présente $\text{Tr}[\rho_{el}^2(t)]$ dans différents modèles. Dans la représentation par un mode effectif (trait plein rouge), la relaxation est très rapide. Elle a lieu en environ 200 fs . Pour voir l'effet du bain résiduel, il faut comparer ce cas avec une dynamique sans dissipation dans la représentation par un mode effectif, qui n'inclut donc que l'effet de X_1 (points rouges). L'ajout du bain résiduel revient à prendre la moyenne des oscillations obtenues avec X_1 seulement. La comparaison avec le modèle spin-boson (tirets violets) indique que le début de la dynamique jusque vers 10 fs est bien décrit par

ce modèle simple, mais les oscillations de la trace sont ensuite trop importantes. La trace dépasse un peu 1, ce qui montre les limitations de cette méthode.

5.3 Résultats pour la représentation par un mode effectif quand R varie

La figure (15) présente les caractéristiques de la dynamique du transfert de charge pour différentes valeurs de R . Comme le montre la figure (11), les courbes de potentiel diabatiques deviennent très différentes quand R diminue. Le couplage électronique diabatique W_{XT-CT} augmente d'un facteur 3 et la différence d'énergie entre états Δ_{XT-CT} d'un facteur 7. La période de Rabi correspondante diminue de 30 fs à 6 fs.

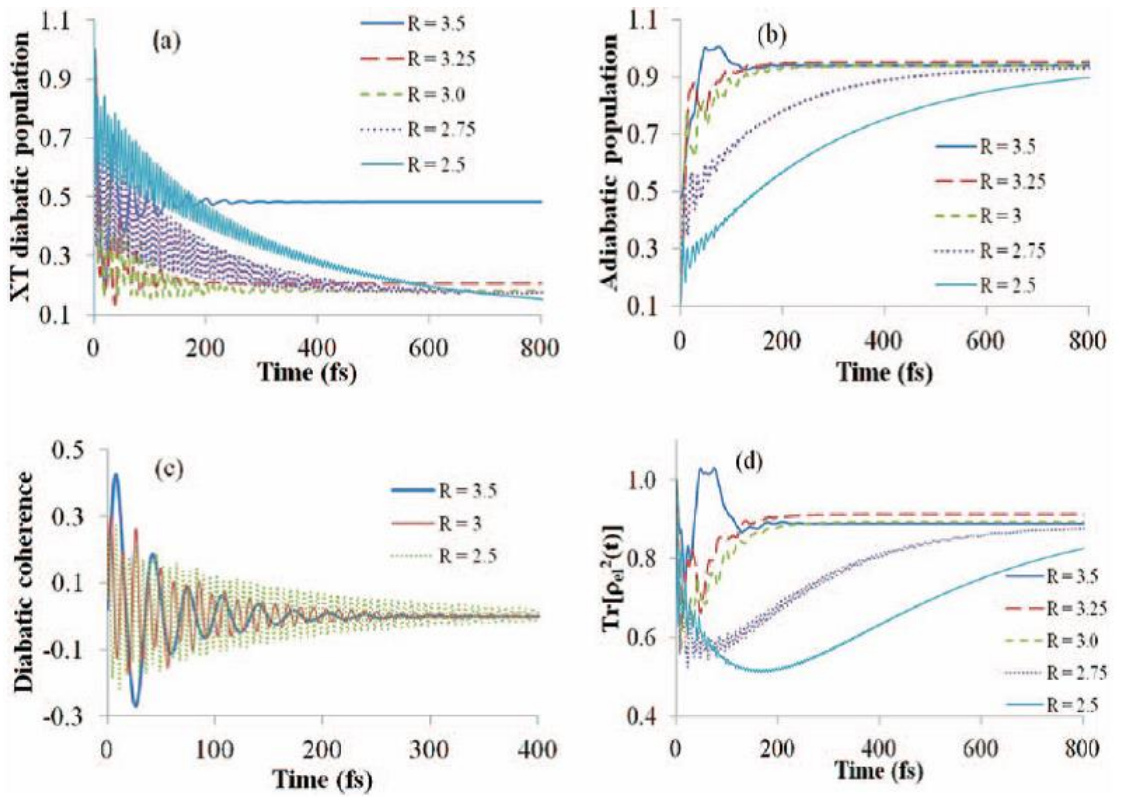


FIG. 15: Dynamique du transfert de charge dans la représentation par un mode effectif pour un échantillon de distances R entre les fragments oligothiophène et fullerène

La sous-figure (a) de la figure (15) donne l'évolution de la population dans l'état diabatique XT . Les différentes périodes de Rabi ressortent clairement dans les oscillations de la population. Les valeurs asymptotiques de la population dans cet état sont différentes. Le transfert de charge est plus complet pour une petite distance R , mais il est aussi plus lent. La population finale de l'état XT n'est que de $P_{XT} = 0.11$ pour $R = 2.5$ Å, alors

qu'elle est de $P_{XT} = 0.48$ pour $R = 3.5 \text{ \AA}$. Cette valeur asymptotique de la population est atteinte en 200 fs pour $R = 3.5 \text{ \AA}$, et en 1 ps pour $R = 2.5 \text{ \AA}$.

Le tableau (2) indique les valeurs asymptotiques de P_{XT} pour les différentes distances R . Ces valeurs correspondent aux poids de l'état XT dans l'état adiabatique fondamental donnés dans le tableau (1). Dans la représentation adiabatique (sous-figure (b) de la figure (15)), la population maximum dans l'état fondamental est d'environ 0.95.

$R \text{ (\AA)}$	2.5	2.75	3.0	3.25	3.5
P_{XT}	0.11	0.17	0.18	0.21	0.48

TAB. 2: Valeurs asymptotiques de la population dans l'état diabatique XT pour différentes valeurs de la distance R entre les fragments oligothiophène et fullerène, dans la représentation par un mode effectif

La sous-figure (c) de la figure (15) montre l'évolution de la partie imaginaire de la cohérence diabatique, qui est liée au transfert cohérent de population. Cette partie imaginaire s'annule après 200 fs pour $R = 3.5 \text{ \AA}$ et après 1 ps pour $R = 2.5 \text{ \AA}$.

La trace du carré de la matrice électronique présente un profil particulier : elle décroît d'abord rapidement avant de remonter jusqu'à une valeur légèrement inférieure à 1. La valeur asymptotique de cette trace est de 1 dans le modèle spin-boson mais l'état final est ici un mélange statistique d'états adiabatiques avec un faible poids dans l'état adiabatique excité.

5.4 Comparaison avec la méthode MCTDH (Multi-Configuration Time-Dependent Hartree)

La méthode MCTDH est brièvement décrite dans l'annexe (5). Pour les simulations effectuées avec cette méthode, le bain est discrétisé en 60 oscillateurs harmoniques espacés de $\Delta\omega = 49.4 \text{ cm}^{-1}$ entre 0 et 3000 cm^{-1} . La base de fonctions harmoniques a été ajustée de façon à atteindre la convergence. La dynamique MCTDH est réalisée dans le modèle spin-boson à $0K$.

La figure (16) compare les résultats de dynamique obtenus avec la méthode MCTDH et la méthode des matrices auxiliaires. Plusieurs éléments sont analysés : le déclin initial de la population de l'état XT , l'amortissement et l'état d'équilibre final.

La sous-figure (a) de la figure (16) confronte les résultats pour le modèle spin-boson et la représentation par un mode effectif de la méthode des matrices auxiliaires, et ceux de la méthode MCTDH. La population de l'état XT décroît initialement avec la même pente dans les trois approches. La dynamique présente des oscillations similaires jusqu'à 25 fs , reflétant la période de Rabi du système. L'amortissement est complet après envi-

ron 200 fs dans la simulation MCTDH et pour la représentation par un mode effectif, et l'état d'équilibre final est proche dans ces deux approches. La méthode MCTDH ne peut cependant pas décrire correctement la dynamique du système au-delà du temps de récurrence de Poincaré, qui dépend de l'espacement en fréquence des oscillateurs du bain. Il est d'autant plus faible que cet espacement est grand. Il vaut environ 200 fs ici. Le modèle spin-boson prédit un amortissement trop lent mais donne une bonne limite asymptotique de la population.

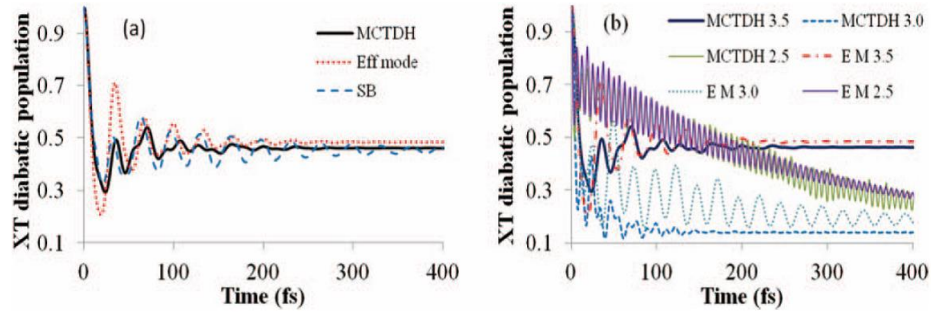


FIG. 16: Comparaison de l'évolution de la population obtenue par la méthode MCTDH et par la méthode des matrices auxiliaires pour trois distances R entre les fragments oligothiophène et fullerène. (a) $R = 3.5 \text{ Å}$. (b) $R = 3.5 \text{ Å}$, $R = 3.0 \text{ Å}$ et $R = 2.5 \text{ Å}$. Dans la légende 'Eff mode' ou 'EM' désigne la représentation par un mode effectif.

La sous-figure (b) de la figure (16) compare les résultats donnés par la méthode MCTDH et la représentation par un mode effectif pour différentes valeurs de la distance R entre les fragments oligothiophène et fullerène. Pour $R = 2.5 \text{ Å}$, le temps de récurrence de Poincaré est trop petit pour pouvoir atteindre l'équilibre avec la méthode MCTDH. Dans les autres cas, les deux approches mènent à des résultats similaires. La principale différence vient de l'amortissement, qui est parfois plus lent dans la représentation par un mode effectif, pour $R = 3.0 \text{ Å}$ par exemple.

5.5 Influence de la température sur la dynamique

La figure (17) montre que la température a une très faible influence sur la dynamique, comme le suggèrent des résultats expérimentaux [117][118]. Le transfert de population mène à la même valeur de la population de l'état XT pour le modèle spin-boson et la représentation par un mode effectif. L'évolution de la population est la même jusqu'à température ambiante. Comme attendu l'amplitude des oscillations de Rabi ne diminue que pour une température très élevée.

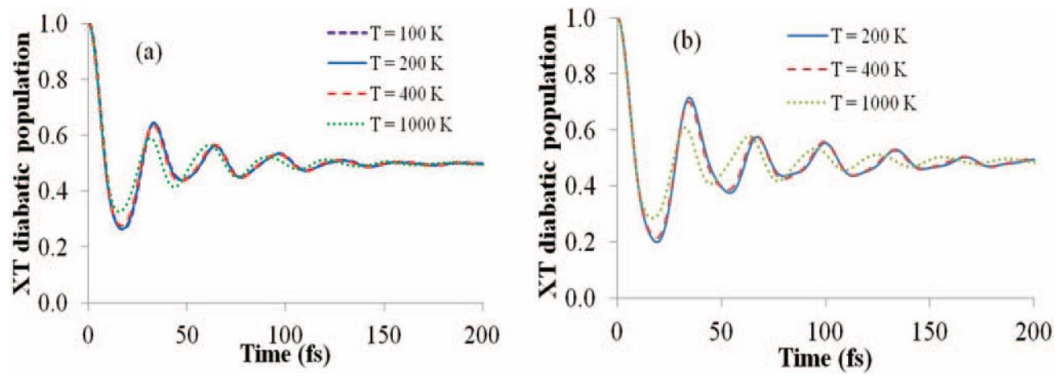


FIG. 17: Influence de la température sur la dynamique pour une distance entre les fragments de l'hétérojonction oligothiophène - fullerène $R = 3.5 \text{ \AA}$. (a) Modèle spin-boson. (b) Représentation par un mode effectif.

6 Conclusion et perspectives

Nous avons appliqué une approche de dynamique dissipative à un système physico-chimique dont les paramètres ont été déterminés par des calculs de structure électronique *ab initio* effectués au niveau $LC - TDDFT$ [104]. L'étape du transfert de charge à une hétérojonction oligothiophène - fullerène présente dans des cellules photovoltaïques organiques a été étudiée. Les calculs ont été menés pour différentes valeurs de la distance R entre les fragments oligothiophène et fullerène. Cette distance a une grande influence sur les paramètres du système, notamment sur la valeur du couplage électronique et de la différence des niveaux d'énergie. La densité spectrale, très structurée, a été obtenue à partir des caractéristiques des modes normaux des fragments de l'hétérojonction. La méthode des matrices auxiliaires, méthode de dynamique dissipative au deuxième ordre en fonction du couplage entre le système et le bain, a été mise en oeuvre pour deux représentations distinctes, le modèle spin-boson et la représentation par un mode effectif.

Le résultat le plus important pour ce système particulier est le suivant : le transfert de charge est plus rapide mais moins complet quand R augmente. Il a lieu en environ $200 fs$ pour $R = 3.5 u.a.$, et en plus de $600 fs$ pour $R = 2.5 u.a.$. Le taux de transfert est d'environ 50% pour $R = 3.5 u.a.$ tandis qu'il dépasse 80% pour $R = 2.5 u.a.$. Cette différence se comprend en regardant la forme des courbes diabatiques de la représentation par un mode effectif. La façon dont les courbes se croisent et surtout la position de l'état vibrationnel initial par rapport au point de croisement conduisent à des transitions non adiabatiques plus ou moins favorables. Le transfert est en revanche peu sensible à la température.

D'un point de vue méthodologique, le modèle spin-boson ne donne des résultats physiquement acceptables que pour $R = 3.5 u.a.$, cas où le couplage électronique et la différence en énergie entre les états sont faibles. La représentation par un mode effectif permet de diminuer le couplage entre le système et le bain et d'éviter les limitations liées à l'utilisation d'équations de dynamique perturbatives. Cette stratégie s'est révélée efficace pour l'ensemble des valeurs de R étudiées ici.

Le modèle spin-boson n'a pas pu être utilisé pour toutes les valeurs de R . On peut s'interroger sur la pertinence de ce modèle selon les paramètres du système électronique. Les écarts en énergie entre les états électroniques adiabatiques sont tels que si l'on réduit le système à ce sous-espace électronique, la statistique de Boltzmann ne peut conduire qu'à l'état adiabatique fondamental. Il s'avère donc que le simple modèle spin-boson ne pourra pas décrire un transfert plus faible que la valeur donnée par le poids de l'état diabatique final dans l'état adiabatique fondamental, ni des situations de piège dans un potentiel diabatique. Le modèle incluant un mode effectif donne une vue en termes de courbes de potentiel et permet de mieux décrire ces situations d'amortissement et de piège.

L'approche MCTDH va dans le même sens puisqu'elle traite un modèle à plusieurs modes avec la possibilité de décrire efficacement le piège d'une partie du paquet d'ondes dans certaines régions des surfaces de potentiel.

Les principaux résultats du modèle à un mode effectif concordent avec ceux obtenus précédemment par des simulations MCTDH [104, 105] en échantillonnant la densité spectrale par des modes discrets. La dynamique initiale et les valeurs asymptotiques des populations des états électroniques sont proches. La comparaison est qualitativement satisfaisante en ce qui concerne le temps de relaxation du système. Cet accord montre que la représentation par un mode effectif permet de donner une bonne description de l'évolution des populations et des cohérences vers une situation d'équilibre thermique. Dans la méthode MCTDH, le nombre de modes utilisés pour décrire le bain est limité par la taille des bases nécessaires pour faire converger les calculs de dynamique. Or pour le cas $R = 2.5 u.a.$, le temps de relaxation est du même ordre de grandeur que le temps de récurrence de Poincaré et une base plus grande serait nécessaire pour bien décrire l'équilibre. En outre, la dynamique à une température non nulle avec la méthode MCTDH requiert un échantillonnage des conditions initiales, alors que la prise en compte du bain thermique est très aisée dans notre méthode.

Le traitement de la densité spectrale est un point de comparaison méthodologique intéressant. Nous considérons la densité spectrale exacte mise sous la forme d'une somme de fonctions, mais ces fonctions ne peuvent pas directement être reliées à des modes du bain. Une autre possibilité [112] consiste à utiliser une densité spectrale réduite à la contribution de quelques modes hiérarchiques qui assurent chronologiquement la relaxation. Cette approche est séduisante car elle permet d'identifier précisément les modes importants du bain, mais elle ne décrit bien que la dynamique aux temps courts. Notre méthode permet de décrire l'évolution vers l'équilibre. La décomposition de la densité spectrale sous la forme d'une somme de fonctions lorentziennes reste néanmoins délicate, en particulier là où la densité est faible. La fréquence de coupure demande à être calibrée avec attention.

Quelques perspectives peuvent être proposées.

L'environnement, qui amortit les oscillations dynamiques, permet le transfert de charge. Il est décrit par une densité spectrale calculée à partir des calculs de structure électronique dans l'approche utilisée ici. Les caractéristiques du bain peuvent aussi être évaluées à l'aide de simulations de dynamique moléculaire. Il serait intéressant de comparer les densités spectrales que nous avons obtenues à des densités déterminées par dynamique moléculaire [119].

L'état initial du système complexe est ici considéré comme séparable entre le système et le bain. Dans la représentation par une coordonnée de réaction, le mode effectif est encore couplé au bain résiduel. Or pour initialiser les matrices auxiliaires, nous supposons

une factorisation entre le bain et l'état de vibration fondamental de la courbe de potentiel le long de cette coordonnée. La prise en compte des corrélations initiales entre le système et le bain pourrait être étudiée, comme cela a déjà été fait précédemment [57].

Plusieurs géométries de référence peuvent être choisies pour le calcul des déplacements des modes normaux et la détermination de la densité spectrale. L'influence de ce choix devrait être examiné car il a un impact sur la force du couplage entre le système et le bain.

Il pourrait aussi être intéressant de voir si des résultats peuvent être obtenus dans le modèle spin-boson dans le cadre d'une approximation markovienne. En effet, les cas qui posent problème sont justement ceux pour lesquels la période de Rabi devient plus courte et justifie l'approche markovienne.

Troisième partie

Dynamique dissipative et contrôle - Contrôle d'une isomérisation en présence de dissipation - Le réarrangement de Cope

La possibilité de contrôler des réactions d'isomérisation par des impulsions laser mises en forme est étudiée depuis l'apparition du contrôle par laser en chimie. Plusieurs stratégies de contrôle peuvent être envisagées pour réaliser une isomérisation, qui implique le passage d'un puits de potentiel à un autre. Des schémas impliquant des états excités ont été proposés, mettant en oeuvre des impulsions dans le domaine ultraviolet [16, 120, 121, 122, 123]. Dans ce cadre, le contrôle de la photoisomérisation du rétinol [123] a notamment montré la persistance de cohérences quantiques en présence de champs forts même dans des systèmes biologiques. Une autre possibilité de contrôle consiste à utiliser une impulsion dans le domaine infrarouge pour faire passer le système au-dessus de la barrière de potentiel tout en restant dans l'état fondamental, par l'intermédiaire des états vibrationnels hautement excités. Plusieurs travaux portant sur l'étude de l'isomérisation de HCN en CNH ont été réalisés avec cette stratégie [124, 125, 126]. Par l'analyse de cette réaction, S.A. Rice a montré que la complexité des champs de contrôle (mesurée par le nombre de fréquences présentes dans leur spectre) augmente lorsque l'on inclut un plus grand nombre de degrés de liberté pour décrire le système [124]. H. Rabitz et ses collaborateurs ont décrit le contrôle de l'isomérisation de l'ozone entre sa forme ouverte et sa forme cyclique en présence d'une voie de dissociation. Ils ont pour cela construit un modèle à une [127, 128] ou à deux dimensions [129]. Avec le modèle à deux dimensions, ils ont montré que lors de la compétition avec une voie de dissociation, l'isomérisation est plus favorable si elle implique un état excité [129].

La réaction analysée ici s'inspire d'une étude théorique sur un réarrangement de Cope dans des semi-bullvalènes substitués [31]. La réaction passe par un état de transition appelé état de transition de Cope. La surface de potentiel est très plate autour de cet état de transition, et les états vibrationnels de chaque puits de potentiel sont bien localisés dans le puits en question, avec un effet tunnel négligeable. Un travail a déjà été mené pour tenter de contrôler la dynamique du cyclopentadiène entre deux états de transition [130]. Nous voulons ici contrôler le réarrangement de Cope entre deux dimères du cyclopentadiène

carboxylate de méthyle (un cyclopentadiène substitué par un groupement $COOCH_3$). Nous analysons pour cela des modèles à une et deux dimensions, en cherchant à élucider le mécanisme mis en jeu lors du contrôle dans l'état fondamental.

7 Description du système

Le réarrangement de Cope étudié ici est représenté sur la figure (18). Il s'agit de l'isomérisation entre deux dimères du cyclopentadiène carboxylate de méthyle : l'ester de Thiele, qui est le composé (a) sur la figure (18), et le composé (c). Dans l'état de transition de Cope, les deux monomères de cyclopentadiène substitué ne sont liés que par la liaison r_1 , comme indiqué sur la figure (18). L'ester de Thiele est obtenu à partir de cet état de transition en formant la liaison r_2 , le composé (c) par formation de la liaison r_3 . Les coordonnées cartésiennes, qui définissent notamment les composantes du moment dipolaire, sont fixées de la manière suivante : l'axe z est selon la liaison $C_1 - C_2$, l'axe x est perpendiculaire à la liaison $C_1 - C_2$ dans le plan $C_1 - C_2 - C_3$, et l'axe y est perpendiculaire au plan $C_1 - C_2 - C_3$.

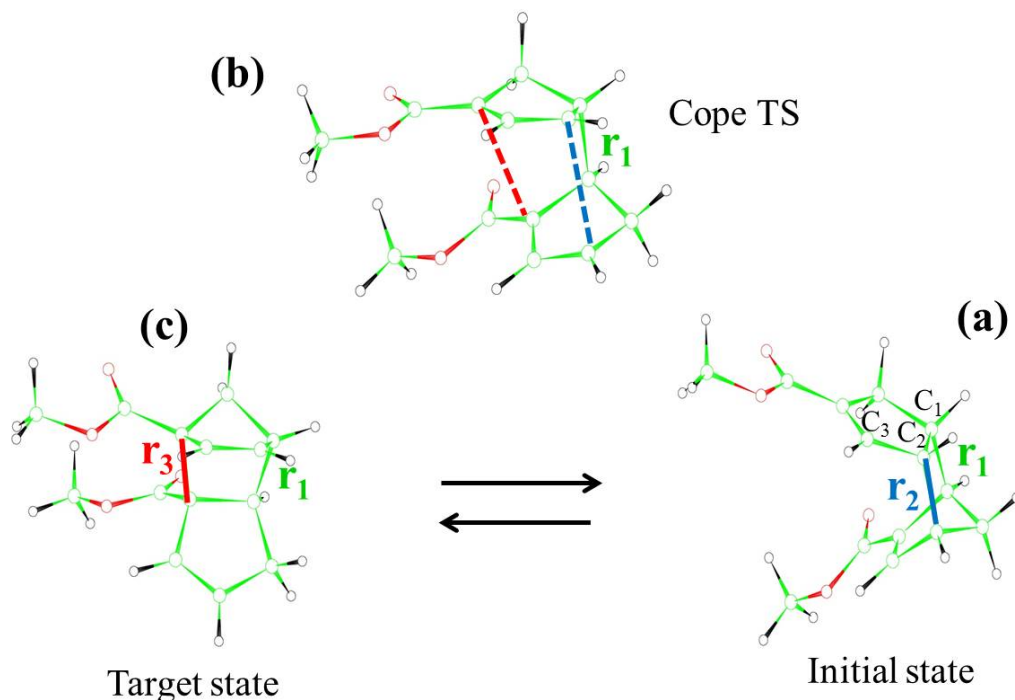


FIG. 18: Réarrangement de Cope. Géométries de l'ester de Thiele (a), de l'état de transition de Cope (b), et du produit du réarrangement de Cope (c).

On souhaite contrôler le passage de l'état initial (a) à l'état cible (c), en construisant une impulsion laser capable d'induire l'isomérisation de (a) à (c). Ce choix est justifié par l'intérêt que présentent des molécules de structure similaire pour la médecine. Certaines de ces molécules sont représentées sur la figure (19). Elles ont des propriétés anti-inflammatoires ou peuvent jouer le rôle d'agents cardiovasculaires.

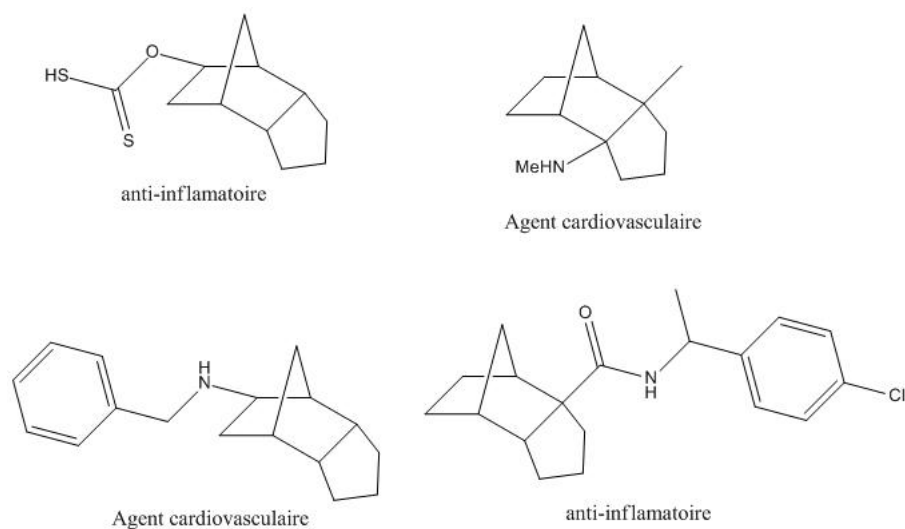


FIG. 19: Molécules de structure similaire au composé (c) présentant un intérêt pour la médecine

Le produit majoritaire de la dimérisation du cyclopentadiène carboxylate de méthyle [131] (figure (20)) est l'isomère le plus stable du dimère du cyclopentadiène carboxylate de méthyle, l'ester de Thiele (a). Le composé (c) est un produit minoritaire de cette dimérisation. On se propose donc de l'obtenir avec un rendement plus important par contrôle laser de l'isomérisation de l'ester de Thiele.

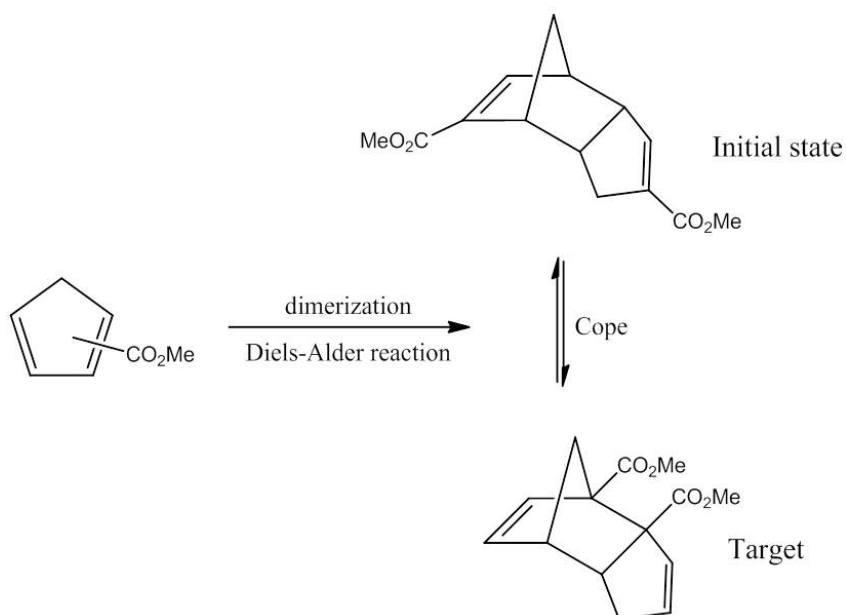


FIG. 20: Dimérisation du cyclopentadiène carboxylate de méthyle

7.1 Modèle dynamique

Les calculs de structure électronique [132] ont été réalisés par DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité). La fonctionnelle *B3LYP* [133] implémentée dans le logiciel Gaussian09 a été utilisée, avec la base de fonctions *double- ζ 6-31G(d)*. Ces calculs ont montré que les deux coordonnées r_2 et r_3 ont un poids très important dans le chemin d'énergie minimum qui lie l'état de transition de Cope aux deux isomères (a) et (c). Une surface d'énergie potentielle à deux dimensions, r_2 et r_3 , présentée dans la figure (21), et les moments dipolaires associés [131] ont été déterminés.

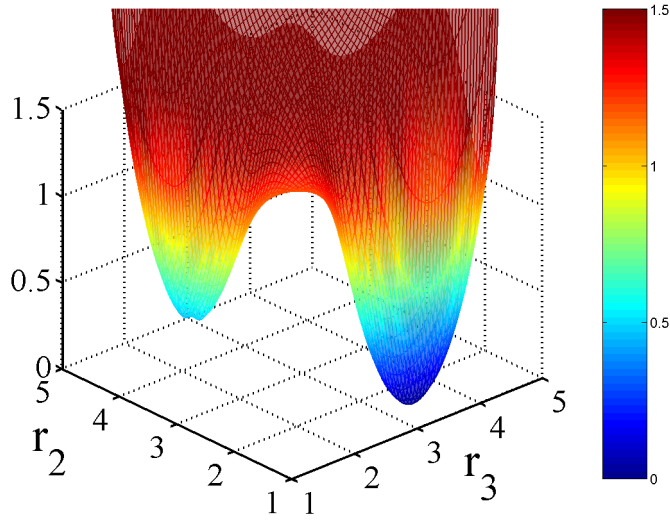


FIG. 21: Surface d'énergie potentielle minimum dans le sous-espace $\{r_2, r_3\}$, avec optimisation des $3N - 8$ autres degrés de liberté. L'énergie est donnée en eV , les coordonnées r_2 et r_3 sont en Å.

La surface d'énergie potentielle minimum décrite dans le sous-espace à deux dimensions des deux liaisons r_2 et r_3 a été obtenue en faisant varier r_2 et r_3 de 1.2 Å à 5.2 Å par pas de 0.1 Å. Quand r_2 et r_3 deviennent grands, la distance r_1 peut se casser brutalement. Comme la dynamique explore essentiellement la région centrale de la grille, cette distance est maintenue fixe pour déterminer des murs de potentiel réalistes. La partie de la surface de potentiel correspondant à r_2 et r_3 grands a ainsi été calculée en imposant pour r_1 la valeur de la longueur de la liaison juste avant rupture, soit environ 1.7 Å.

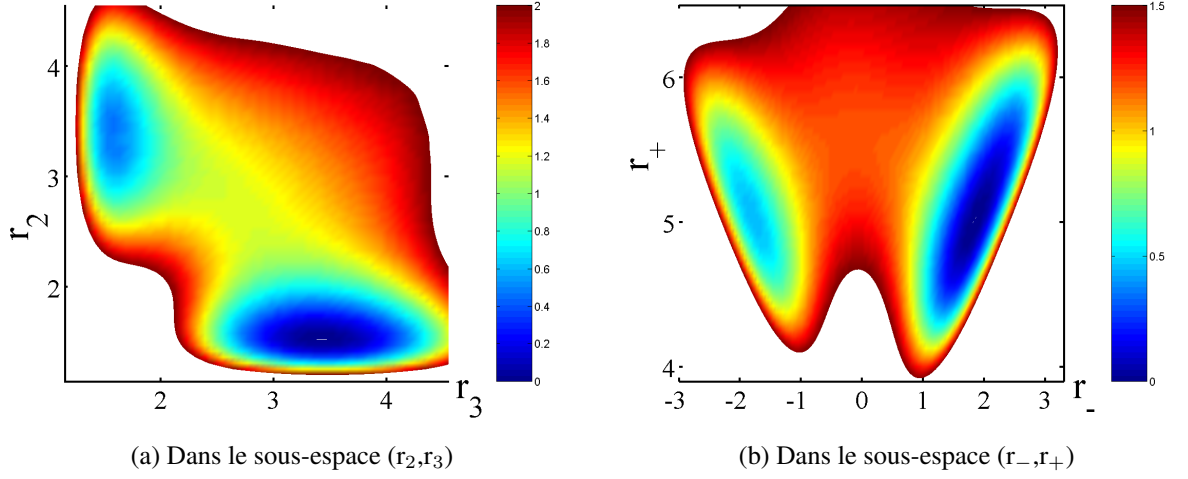


FIG. 22: Contours de la surface de potentiel dans les sous-espaces à deux dimensions $\{r_2, r_3\}$ et $\{r_-, r_+\}$. Les distances sont en Å, l'énergie est en eV.

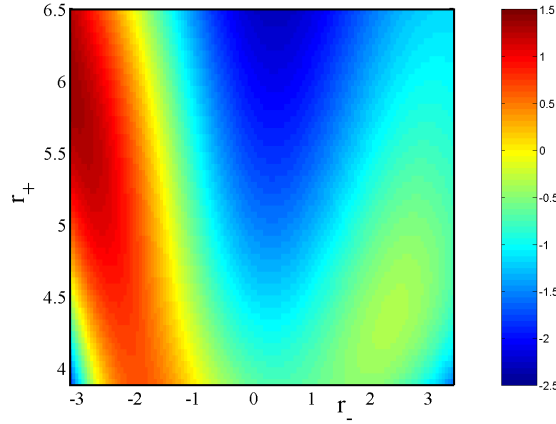


FIG. 23: μ_x dans le sous-espace à deux dimensions $\{r_-, r_+\}$. Les distances sont en Å, le moment dipolaire en D.

Comme l'indique déjà la figure (21), l'isomérisation implique un raccourcissement de la liaison r_3 et un allongement de la liaison r_2 . Pour isoler ce mouvement, de nouvelles coordonnées sont définies, par somme et différence de r_2 et r_3 :

$$\begin{aligned} r_- &= r_3 - r_2 \\ r_+ &= r_2 + r_3 \end{aligned} \quad (107)$$

La figure (22) présente les contours de la surface d'énergie potentielle exprimée en fonction des coordonnées (r_2, r_3) et (r_-, r_+) . Avec cette rotation, les deux minima de potentiel se retrouvent presque au même niveau, c'est-à-dire que pour les deux composés (a) et (c),

la valeur de r_+ est presque la même. Cela montre que l'isomérisation s'effectue principalement le long de la coordonnée r_- . La coordonnée r_+ n'est que faiblement impliquée lors du passage par l'état de transition, ce qui se voit clairement sur les géométries des états stationnaires de la réaction décrits dans le tableau (3).

Structure	Energie	r_1	r_2	r_3	r_-	r_+
Ester de Thiele (a)	0	1.6	1.6	3.5	1.9	5.1
Etat de transition de Cope (b)	1.16	1.6	2.7	2.8	0.1	5.5
Structure (c)	0.45	1.6	3.4	1.6	-1.8	5.0

TAB. 3: Energie (en eV) et propriétés géométriques (en Å) du réarrangement de Cope (voir la figure (18))

Des modèles à une dimension selon la coordonnée r_- ont été construits et sont présentés dans la suite. Pour le contrôle du réarrangement de Cope, l'hamiltonien total du système couplé à un bain d'oscillateurs harmoniques et interagissant avec un champ laser externe a pour expression :

$$H(t) = H_{eff}(t) + H_B + H_{SB} \quad (108)$$

où

$$H_{eff}(t) = H_{eff}^0 - \mu_x \varepsilon_x(t) \quad (109)$$

avec

$$H_{eff}^0 = H_S + H_{ren} \quad (110)$$

H_S et μ_x dépendent de r_- si le modèle est à une dimension, et de (r_-, r_+) pour le modèle à deux dimensions. En revanche, à une ou deux dimensions, seule la coordonnée r_- est couplée au bain. Dans l'équation (15), il faut donc prendre $X = r_-$.

La surface de potentiel à deux dimensions et les surfaces des composantes du moment dipolaire ont été mises sous la forme analytique d'une somme de produits du type $r_2^i r_3^j$. Le changement de coordonnées $r_- = r_3 - r_2$ et $r_+ = r_2 + r_3$ permet d'obtenir ces surfaces en fonction des coordonnées (r_-, r_+) . Dans le sous-espace (r_2, r_3) , l'opérateur énergie cinétique est écrit en coordonnées cartésiennes sans termes croisés, ce qui est justifié en première approximation par le fait que les deux coordonnées n'ont pas d'atome en commun. Les masses correspondantes sont $\mu_2 = \mu_3 = \frac{m_C}{2} = 10937.0666 \text{ u.a.}$, où m_C est la masse d'un atome de carbone. Lors du passage aux coordonnées (r_-, r_+) , l'énergie cinétique reste séparable. Dans le modèle à deux dimensions, l'opérateur énergie cinétique s'écrit : $T = \frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r_-^2} + \frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r_+^2}$ avec $\mu = \frac{m_C}{4}$.

Grâce à cette séparation, l'isomérisation peut aussi être décrite par un modèle à une seule dimension, avec pour coordonnée de réaction r_- . L'énergie cinétique s'exprime

alors sous la forme : $T_{r_-} = \frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r_-^2}$.

En revanche, la détermination du potentiel pour un modèle à une dimension est problématique, car une coupe de la surface à deux dimensions pour une valeur fixe de r_+ ne permet pas de passer par les deux minima et par l'état de transition. En gardant l'opérateur cinétique comme indiqué ci-dessus, deux modèles de potentiel à une dimension ont été construits, nommés $RP - 1$, $RP - 2$. Ils ont comme caractéristique commune de passer par les deux minima et l'état de transition, pour décrire correctement l'énergie de la barrière de réaction.

Le chemin de réaction $RP - 1$ provient directement des calculs de structure électronique. Le modèle $RP - 2$ a été obtenu à partir du modèle à deux dimensions.

Le modèle à une dimension $RP - 1$ décrit dans ce travail est celui des publications [131] et [134]. La seule différence notable réside dans le fait que la composante selon l'axe y du moment dipolaire n'est plus utilisée ici. Seule est gardée la composante selon l'axe x , qui présente les variations les plus importantes en fonction de la coordonnée r_- . C'est aussi la seule composante du moment dipolaire pour laquelle il est possible de trouver, entre l'état initial et l'état final, une chaîne d'états liés par des moments de transition supérieurs à 10^{-3} u.a.. Cette simplification diminue par ailleurs le nombre de paramètres de cette étude, ce qui rend l'interprétation de certains résultats plus aisée. La composante du moment dipolaire selon l'axe x en fonction des coordonnées (r_-, r_+) est donnée sur la figure (23).

Pour le modèle $RP - 1$, à partir de l'état de transition, le chemin d'énergie minimum a tout d'abord été recherché, en coordonnées pondérées par les masses. Les deux branches de cet *IRC* (Intrinsic Reaction Coordinate), noté $RP - 0$, sont représentés sur la figure (24). La partie de la courbe qui va vers le produit du réarrangement de Cope atteint presque le minimum. Elle s'arrête pour $r_2 = 3.45$ Å et $r_3 = 1.63$ Å. L'autre branche pose plus de problèmes. Elle ne parvient pas jusqu'au point stationnaire. C'est la raison pour laquelle une coupe, notée $RP - 1$, passant par l'état de transition et les deux minima, a été construite : à partir de l'état de transition, la distance r_2 ou la distance r_3 est fixée et les autres degrés de liberté sont optimisés.

La courbe $RP - 2$ a été bâtie à partir de la forme analytique de la surface de potentiel à deux dimensions (r_-, r_+) . Une expression polynomiale de degré 4 a été déterminée en imposant à la courbe de suivre le chemin d'énergie minimum autour de l'état de transition et de passer par les deux minima. La courbe obtenue est assez proche de $RP - 1$.

Les deux modèles à une dimension sont des doubles puits de potentiel non symétriques, représentés sur la figure (24). La composante du moment dipolaire selon x est aussi dessinée. La valeur élevée de μ_x au niveau de l'état de transition de Cope peut être attribuée au dipôle du groupe $-COO-$, qui se trouve, à cette géométrie, dans le plan

(x, z) .

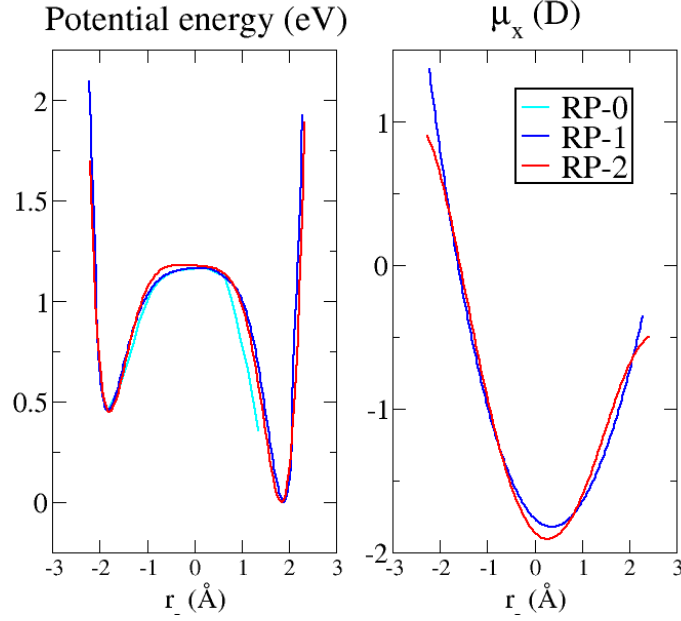


FIG. 24: Courbe d'énergie potentielle paramétrée par $r_- = r_3 - r_2$, moment dipolaire selon x pour les deux modèles à une dimension, et IRC obtenu par des calculs de structure électronique ($RP - 0$).

Les chemins tracés par les modèles à une dimension sur la surface à deux dimensions sont représentés sur la figure (25).

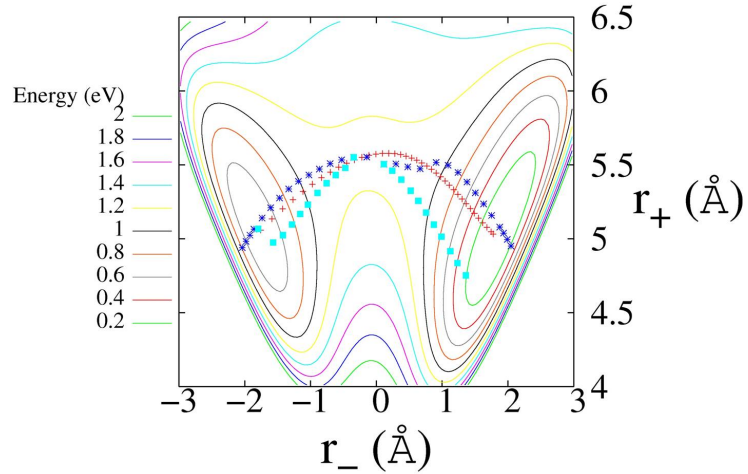


FIG. 25: Chemins des modèles à une dimension paramétrés par $r_- = r_3 - r_2$ sur la surface à deux dimensions. En cyan : $RP - 0$. En bleu : $RP - 1$. En rouge : $RP - 2$.

L'hamiltonien à deux dimensions (r_-, r_+) a été diagonalisé dans une base de fonctions sinus pour déterminer les vecteurs propres associés au modèle à deux dimensions. Ils sont numérotés par ordre d'énergie croissante. Dans le modèle à deux dimensions, le

réarrangement de Cope correspond au passage du vecteur propre numéro 1 au vecteur propre numéro 36. Le vecteur propre numéro 1 décrit l'état fondamental du système, qui est aussi l'état fondamental du puits de potentiel le plus profond et représente l'ester de Thiele (a). Le vecteur propre numéro 36 est l'état fondamental de l'autre puits. Il correspond au produit du réarrangement de Cope. Le premier état délocalisé porte le numéro 310. La densité d'états du modèle à deux dimensions est très largement supérieure à celle du modèle à une dimension.

Dans les modèles à une dimension, le réarrangement de Cope correspond au passage du vecteur propre numéro 1 au vecteur propre numéro 5 pour le modèle $RP - 1$ et 6 pour le modèle $RP - 2$. Le tableau (4) donne le numéro de l'état cible pour chaque modèle.

	$RP - 1$	$RP - 2$	$2D$
Numéro de l'état cible	5	6	36

TAB. 4: Numéro de l'état cible pour les modèles à une et deux dimensions

Aux températures considérées dans ce travail, seul l'état fondamental du système, l'état propre numéro 1, est initialement peuplé.

La figure (26) montre l'état propre fondamental, l'état propre final et le premier état délocalisé pour le modèle $RP - 1$.

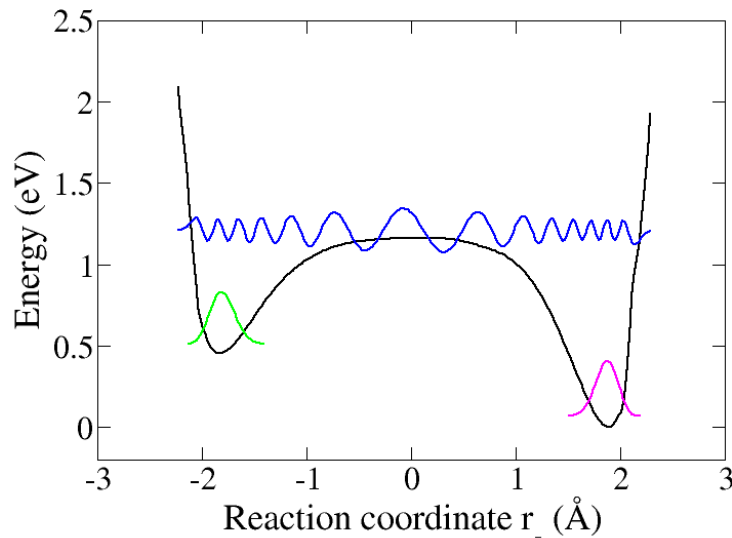


FIG. 26: Modèle $RP - 1$. L'état fondamental $\phi_{\nu=1}$ du puits le plus profond, l'état fondamental $\phi_{\nu=5}$ du deuxième puits, et le premier état délocalisé $\phi_{\nu=25}$ sont représentés.

Pour ce modèle, les positions moyennes des états propres sont données sur la figure

(27). Elles permettent de voir à quel puits de potentiel appartiennent les états situés sous la barrière de potentiel, et de déterminer le premier état délocalisé, qui est ici l'état propre numéro 25.

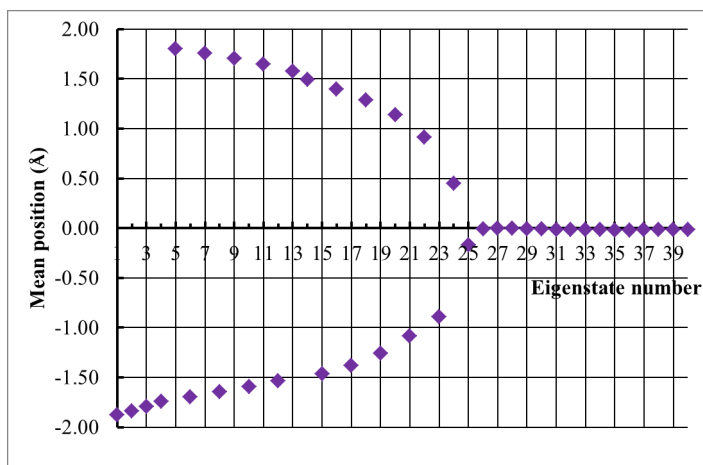


FIG. 27: Positions moyennes des états propres du modèle $RP - 1$.

7.2 Modélisation d'un environnement

La coordonnée de réaction r_- correspond à la principale déformation moléculaire lors de l'isomérisation. La réaction d'isomérisation implique en outre la modification d'autres mouvements vibrationnels, qui peuvent avoir une influence sur l'évolution ultérieure de r_- et sont donc couplés à r_- . De plus, dans une situation réaliste, à cause des effets du solvant, le mouvement ne peut pas être considéré comme isolé. Pour tenir compte de ces effets, un environnement modèle constitué d'oscillateurs harmoniques est considéré. Dans le cadre d'une approche perturbative, la densité spectrale définie dans l'équation (29) contient toutes les informations concernant le bain. Elle représente l'ensemble des modes intramoléculaires.

Dans le cas où les modes du bain sont peu modifiés lors de la réaction, la densité spectrale peut être construite à partir d'un modèle microscopique. La force du couplage entre le système et le bain dépend alors de l'énergie de réorganisation de chacun des modes. Cette procédure a été appliquée dans la partie précédente, pour déterminer la densité spectrale associée à l'hétérojonction oligothiophène - fullerène.

Pour l'exemple présent, un tel modèle microscopique n'a pas été utilisé. La raison principale réside dans le fait que l'état de transition de Cope est très plat. Un modèle reposant sur une approximation harmonique de la surface d'énergie potentielle n'est pas adapté. Le bain est décrit par une densité spectrale modèle, ohmique, de la forme :

$$J(\omega) = \lambda \omega e^{-\frac{\omega}{\omega_c}} \quad (111)$$

où λ est un coefficient de friction et ω_c est la fréquence de coupure.

Dans le cadre d'un environnement modèle, le bain est caractérisé par trois paramètres : λ , ω_c et la température T . En l'absence d'un modèle microscopique, différentes valeurs de ces paramètres ont été utilisées et comparées.

8 Paramètres des simulations

8.1 Optimisation des impulsions laser

Pour éviter l'ionisation de la molécule, les champs optimisés ne doivent pas être trop forts. Leur amplitude est limitée à $0.03 \text{ u.a.} = 1.5 \cdot 10^8 \text{ V.cm}^{-1}$, ce qui correspond à une intensité de $3.2 \cdot 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$. Leur intensité totale est par ailleurs fixée à 3 u.a. . Ces contraintes permettent de négliger les effets de polarisation.

Pour l'ensemble des champs optimisés, après un certain nombre d'itérations de l'algorithme de contrôle optimal, l'amplitude du champ dépasse le seuil fixé à 0.03 u.a. . Le champ est alors coupé, c'est-à-dire que son amplitude est multipliée par 0.9 ou 0.8, et la valeur du paramètre α_0 présent dans l'équation (80) doit être augmentée pour poursuivre l'optimisation du champ. Cette opération est répétée dès que l'amplitude du champ devient trop grande. Le calcul est arrêté lorsque le rendement du contrôle n'augmente plus de manière significative.

Les champs optimisés sont soit des impulsions courtes de 5 ps , soit des impulsions longues de 15 ps .

Transformée de Gabor d'une impulsion laser

La transformée de Gabor $T_g(\omega, t)$ d'un champ laser $E(t)$ indique l'apparition des fréquences présentes dans le champ en fonction du temps. Elle a pour expression :

$$T_g(\omega, t) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} H(s - t, \tau) E(s) e^{i\omega s} ds \right|^2 \quad (112)$$

où $H(s, \tau)$ est la fenêtre de Blackman [135] : $H(s, \tau) = 0.42 + 0.5 \cos(\frac{2\pi s}{\tau}) + 0.08 \cos(\frac{4\pi s}{\tau})$ si $|s| \leq \frac{\tau}{5}$ et $H(s, \tau) = 0$ sinon. τ est la résolution temporelle : $\tau = \frac{t_f}{10}$.

Champs d'essai

Pour les simulations en une dimension, deux expressions sont testées : un champ d'essai à trois fréquences et un champ d'essai à dérive de fréquence. $E_{max} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ u.a.}$ désigne l'amplitude maximum du champ d'essai.

Le premier champ d'essai comporte les trois premières fréquences de transition du modèle utilisé :

$$E(t) = E_{max} \sin^2\left(\frac{\pi t}{t_f}\right) [\cos(\omega_1 t) + \cos(\omega_2 t) + \cos(\omega_3 t)] \quad (113)$$

Pour les modèles à une dimension, les trois premières fréquences de transition du potentiel sont indiquées dans le tableau (5).

	$RP - 1$	$RP - 2$
Fréquence ω_1 de la première transition, entre les états 1 et 2 (cm^{-1})	1027	913
Fréquence ω_2 de la deuxième transition, entre les états 2 et 3 (cm^{-1})	1005	885
Fréquence ω_3 de la troisième transition, entre les états 3 et 4 (cm^{-1})	978	855

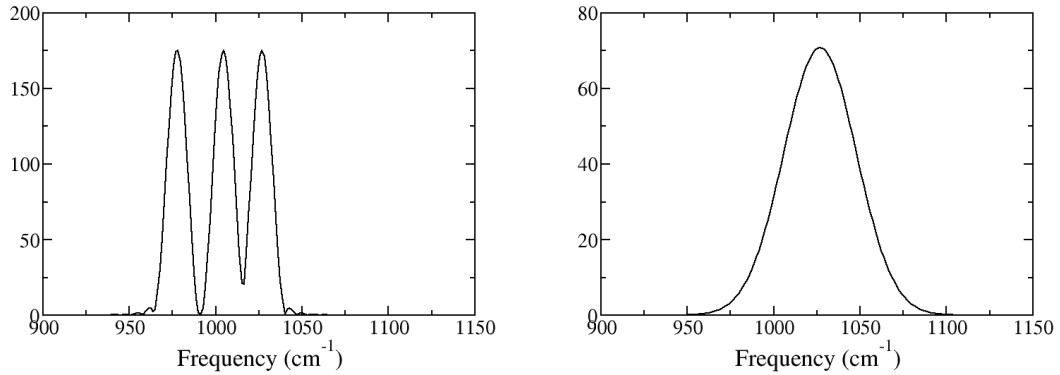
TAB. 5: Trois premières fréquences de transition des deux modèles à une dimension

Le deuxième champ d'essai est un champ d'essai à dérive de fréquence :

$$E(t) = E_{max} e^{-\frac{(t-t_{chirp})^2}{2\sigma_{chirp}^2}} \cos[(\omega_1 + c_{chirp}(t - t_{chirp}))(t - t_{chirp})] \quad (114)$$

avec $c_{chirp} = 1.5 \cdot 10^{-9} \text{ u.a.}$, $t_{chirp} = \frac{t_f}{2} = 103732 \text{ u.a.}$, $\sigma_{chirp} = 80000 \text{ u.a.}$ pour une impulsion courte, et $c_{chirp} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ u.a.}$, $t_{chirp} = \frac{t_f}{2} = 311196 \text{ u.a.}$, $\sigma_{chirp} = 80000 \text{ u.a.}$ pour une impulsion longue.

Les transformées de Fourier et de Gabor (dont l'expression est donnée par l'équation (112)) des champs d'essai courts sont représentées sur les figures (28) et (29).



(a) Transformée de Fourier du champ d'essai à trois fréquences (b) Transformée de Fourier du champ d'essai à dérive de fréquence

Figure 28: Transformées de Fourier des champs d'essai courts

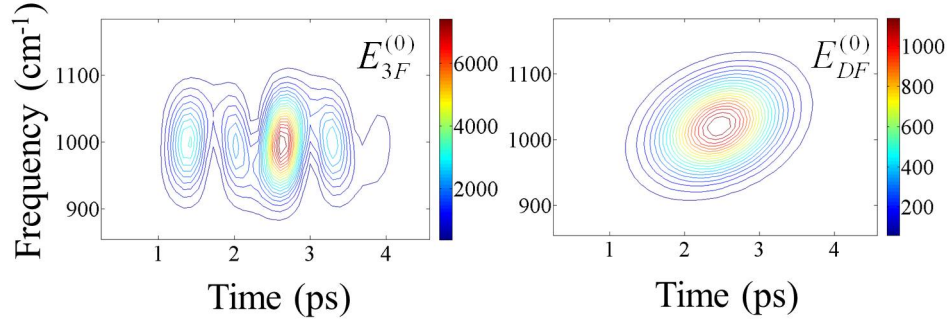


Figure 29: Transformées de Gabor des champs d'essai courts.

Les champs optimisés à partir d'un champ d'essai à trois fréquences seront notés E_{3F} , ceux optimisés à partir d'un champ d'essai à dérive de fréquence E_{DF} . Ces notations couplées à celles du schéma (31) mènent aux champs $E_{3F}^{(1)}$, $E_{3F}^{(2)}$, $E_{3F}^{(3)}$ et $E_{DF}^{(1)}$, $E_{DF}^{(2)}$, $E_{DF}^{(3)}$.

Pour le modèle à deux dimensions, un champ d'essai plus complexe a été utilisé. Sa description est donnée dans la partie (10.3).

8.2 Modélisation de l'environnement : densité spectrale modèle et fonction de corrélation du bain

Les études menées dans les publications [131] et [134] ont permis d'analyser l'effet des paramètres de l'environnement sur le rendement du contrôle, défini par le produit scalaire $\ll \rho_S(t_f) | \rho_{cible} \gg$ entre l'état atteint à la fin du contrôle et l'état cible du contrôle. L'influence de ω_c , T et λ a été examinée. Le tableau (6) présente le rendement obtenu lors d'une dynamique effectuée dans différentes conditions de dissipation, avec un champ optimisé sans dissipation à partir d'un champ d'essai court à dérive de fréquence.

T	100 K		200 K		300 K	
$\omega_c (cm^{-1}) / \lambda (u.a.)$	1.10^{-3}	4.10^{-3}	1.10^{-3}	4.10^{-3}	1.10^{-3}	4.10^{-3}
400	96%	85%	93%	75%	90%	67%
900	95%	81%	92%	72%	89%	63%
1700	94%	75%	91%	67%	87%	58%

TAB. 6: Effet des paramètres de l'environnement sur le rendement du contrôle

Comme attendu, en présence de dissipation, le rendement du champ optimisé sans dissipation diminue. Pour une faible valeur de la fréquence de coupure, les principales fréquences associées à la réaction, essentiellement situées autour de $1000 cm^{-1}$, ressentent un effet plus faible de la part du bain, ce qui est confirmé par les valeurs du tableau (6). Les

effets dissipatifs sont par ailleurs plus importants lorsque la température ou le coefficient de friction sont plus élevés.

Dans la suite de ce travail, la température est fixée à $T = 300\text{ K}$ et la fréquence de coupure à $\omega_c = 1700\text{ cm}^{-1}$. Cette fréquence correspond à la fréquence de vibration des groupes CO et permet de couvrir tout le domaine des fréquences présentes dans la molécule. La densité spectrale et la fonction de corrélation correspondante à 300 K sont présentées sur la figure (30). La valeur du coefficient de friction λ est choisie de façon à rester dans le régime de faible dissipation imposé par le développement à l'ordre 2 en fonction de la force de l'interaction entre le système et le bain des équations de dynamique. Pour les impulsions courtes on prendra $\lambda = 4.10^{-3}\text{ u.a.}$ et pour les champs longs $\lambda = 8.10^{-4}\text{ u.a.}$. Pour ces valeurs, les champs optimisés sans dissipation conservent un rendement non nul en présence de dissipation.

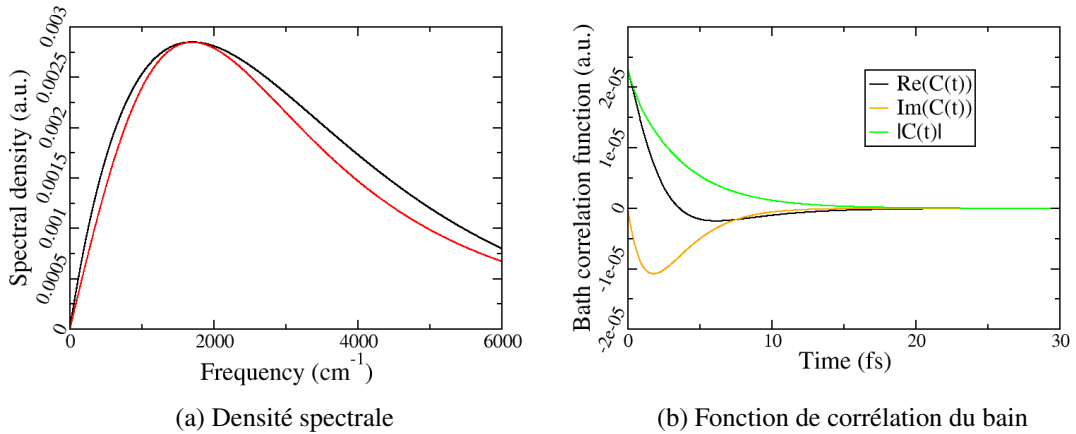


FIG. 30: Densité spectrale ohmique $J(\omega)$ et fonction de corrélation du bain $C(t)$ à 300 K pour $\omega_c = 1700\text{ cm}^{-1}$. $J(\omega)$ est mise sous la forme d'une fonction lorentzienne représentée en rouge.

Le nombre de fonctions utilisées pour décomposer $J(\omega)$ a été limité de façon à réduire le nombre de matrices auxiliaires et donc la durée des simulations. La densité spectrale est exprimée sous la forme d'une seule fonction lorentzienne :

$$J(\omega) = \frac{p\omega}{[(\omega + \Omega)^2 + \Gamma^2][(\omega - \Omega)^2 + \Gamma^2]} \quad (115)$$

Cette fonction lorentzienne, représentée sur la figure (30), reproduit assez bien la densité spectrale. Les paramètres p , Ω et Γ présents dans l'équation (115) sont donnés dans le tableau (8) de l'annexe 6.

Le nombre nécessaire de termes associés à des fréquences de Matsubara dans la décomposition de la fonction de corrélation du bain dépend de la température. Il doit être

choisi de façon à faire converger la fonction de corrélation du bain. Pour $\omega_c = 1700 \text{ cm}^{-1}$ à 300 K, il faut cinq termes.

8.3 Paramètres des simulations numériques

L'implémentation de la méthode des matrices auxiliaires ou de l'approximation markovienne des équations dissipatives est faite en grille, le nombre de fonctions de base étant trop important pour pouvoir la réaliser en base dans le cas à deux dimensions.

Pour les modèles à une dimension, le potentiel est discrétisé sur une grille de 128 points pour les simulations. Dans le modèle à deux dimensions, le passage des coordonnées $\{r_2, r_3\}$ aux coordonnées $\{r_-, r_+\}$ va d'une part permettre de comparer les résultats obtenus avec les modèles à une et deux dimensions. Avec ce changement de coordonnées, il est d'autre part possible de réduire la taille de la grille utilisée, ce qui diminue la durée des simulations. Le potentiel est ainsi discrétisé sur une grille de $n_{ptx} = 128$ points dans la direction r_- et $n_{pty} = 64$ points dans la direction r_+ . La règle d'échantillonnage est à chaque fois satisfaite : l'intervalle entre deux points de grille dx vérifie bien la relation $dx < \frac{\pi}{k_{max}}$ avec $k_{max} = \frac{\sqrt{2*M*E_{max}}}{\hbar}$ où M est la masse caractéristique du système et E_{max} est l'énergie maximum que le système peut atteindre pendant la réaction.

Le pas de temps dt vaut 0.19 fs.

9 Résultats du modèle à une dimension

9.1 Vue synoptique de la démarche adoptée

Ce point a pour but de présenter les étapes clés qui seront ensuite développées pour l'étude du contrôle du réarrangement de Cope. Plusieurs stratégies de contrôle, regroupées sur le schéma (31), ont été abordées.

Seul le modèle $RP - 1$, présenté précédemment, est utilisé dans cette première partie de l'étude.

Tous les champs optimisés ici sont des impulsions courtes d'une durée de 5 ps.

Les deux champs d'essai de la partie (8.1), à trois fréquences et à dérive de fréquence, seront testés. Les résultats obtenus avec chacun de ces champs d'essai seront comparés tout au long de l'étude. Le champ d'essai est schématisé par le champ 0 du schéma (31).

Dans un premier temps, les champs sont optimisés sans contrainte sur leur intensité totale. La valeur de celle-ci est ensuite fixée à 3 *u.a.*, selon l'équation (76). Les champs dont l'intensité est égale à 3 *u.a.* ou proche de 3 *u.a.* sont signalés par l'indice 'I'.

Optimisation sans dissipation et effet de la dissipation sur le contrôle

Pour ce premier modèle, le contrôle est tout d'abord réalisé sans dissipation. Une impulsion laser peut alors être optimisée avec un rendement de 100%. Les champs optimisés sans dissipation sont représentés par le champ 1 du schéma (31).

Comme l'on pouvait s'y attendre, le rendement du champ 1 en présence de dissipation n'est plus de 100%.

Optimisation en présence de dissipation

Deux stratégies sont ensuite comparées pour mettre en forme une impulsion laser incluant la dissipation dans l'étape d'optimisation du champ. La première consiste à prendre comme champ d'essai de l'optimisation avec dissipation le champ optimisé sans dissipation. Elle mène au champ 2 de la figure (31). Pour la deuxième stratégie, le champ d'essai est le champ d'essai initial. L'optimisation est effectuée directement avec la dissipation, sans étape préalable d'optimisation sans dissipation. Le champ 3 du schéma (31) est construit de cette façon.

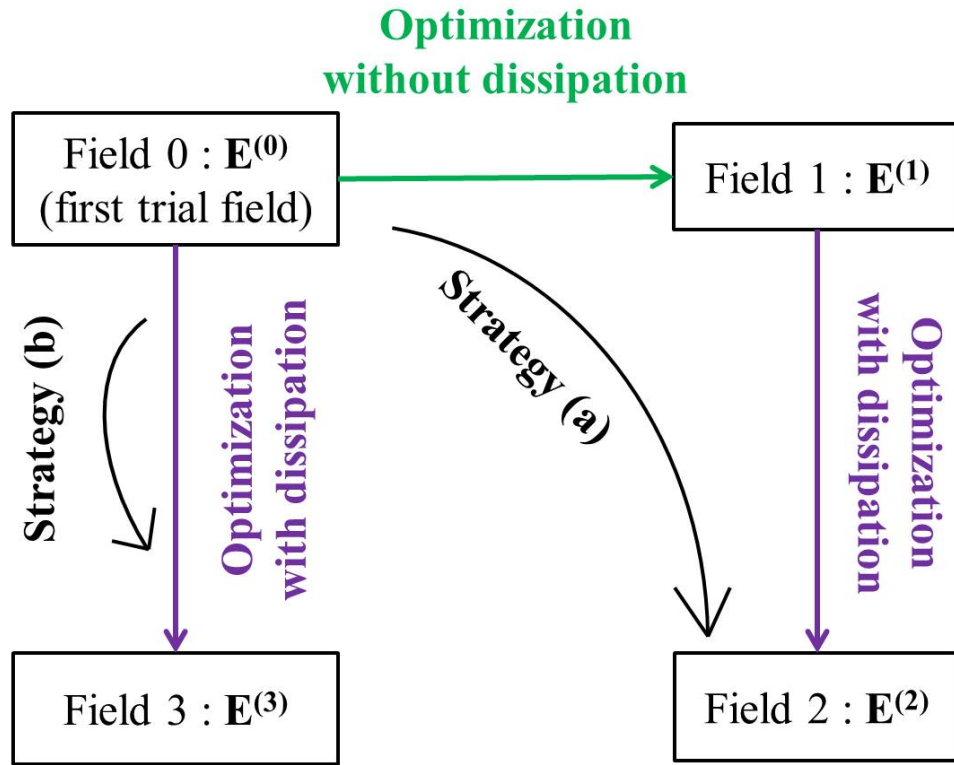


FIG. 31: Les différentes stratégies d'optimisation du champ

9.2 Optimisation sans dissipation - Effet de la dissipation sur le rendement du contrôle

La partie (9.2) contient deux analyses, réalisées avec des champs dont l'intensité totale vaut $3 u.a.$. Le contrôle sans dissipation est tout d'abord étudié. Dans un second temps, la robustesse du champ de contrôle en présence de dissipation est examinée. Dans la section suivante, on montrera comment la prise en compte de la dissipation lors de la construction des champs de contrôle permet d'améliorer l'objectif recherché.

9.2.1 Contrôle sans dissipation

Le contrôle sans dissipation donne un rendement de 99.98%, soit presque 100%, à partir d'un champ d'essai à trois fréquences ou à dérive de fréquence.

L'isomérisation se décompose en trois phases principales, visibles sur la figure (32) : une phase d'excitation pour passer de l'état initial aux états délocalisés situés au-dessus de la barrière de potentiel, le passage par les états délocalisés, puis la désexcitation des états délocalisés vers l'état final.

On peut remarquer qu'avec le champ $E_{3F,I}^{(1)}$, le système commence à peupler les états délocalisés et les états du puits de potentiel final plus tôt. La durée du passage par les états délocalisés est plus importante que pour le champ $E_{DF,I}^{(1)}$.

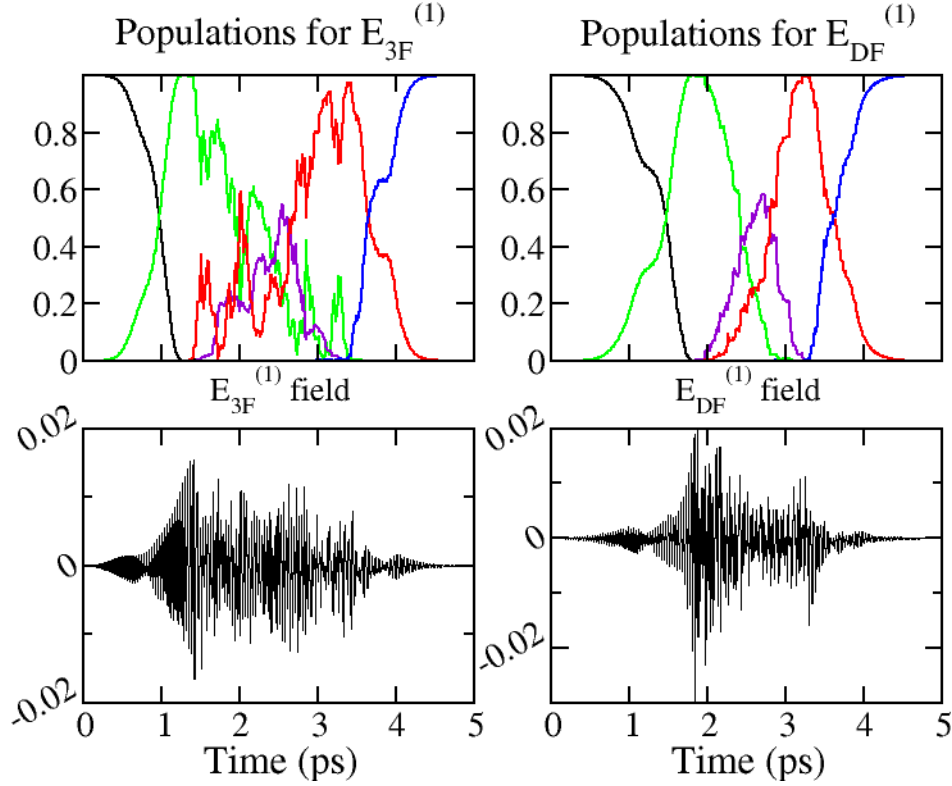


FIG. 32: Populations des états et champs optimisés lors du contrôle sans dissipation dans le modèle à une dimension $RP - 1$. Populations : en noir, population de l'état initial. En vert : population des états du puits de potentiel initial. En violet : population des états délocalisés. En rouge : population des états du puits de potentiel final. En bleu : population de l'état cible.

Les fréquences qui apparaissent au cours du temps dans les champs de contrôle sont visibles dans les transformées de Gabor (dont la définition est donnée dans la section (8.1)) de la figure (33). Il est notamment possible de repérer les fréquences des premières transitions lors de l'excitation, situées autour de 1000 cm^{-1} . Lors de la désexcitation, le système descend vers l'état final en passant par chacun des états du puits du potentiel final. Cette progression se voit à la fin du spectre, sur la petite partie qui se détache du reste : entre 3 et 3.5 ps, on peut noter une augmentation des fréquences.

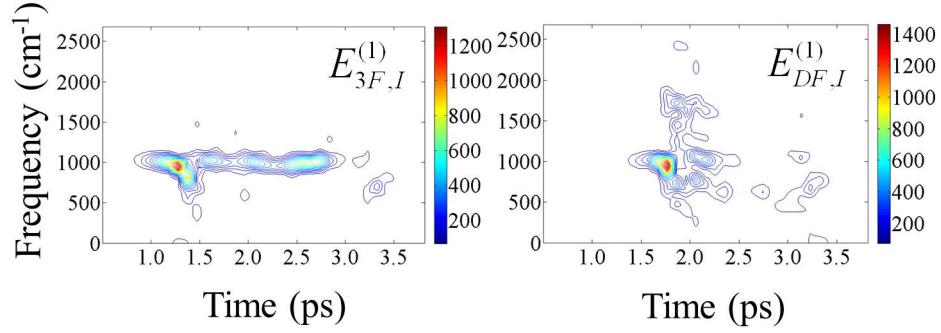


Figure 33: Transformées de Gabor des champs $E_{3F,I}^{(1)}$ et $E_{DF,I}^{(1)}$.

9.2.2 Robustesse des champs en présence de dissipation

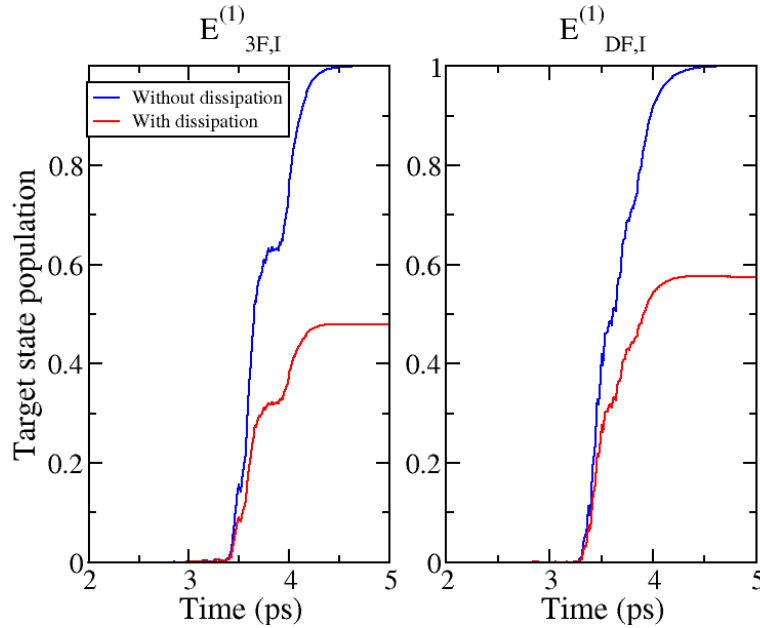


FIG. 34: Population de l'état cible pour les champs optimisés sans dissipation dans le modèle à une dimension $RP - 1$. En bleu : dynamique sans dissipation. En rouge : dynamique avec dissipation. A gauche : champ $E_{3F,I}^{(1)}$. A droite : champ $E_{DF,I}^{(1)}$. Paramètres de la dissipation : $T = 300 \text{ K}$, $\omega_c = 1700 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 4.10^{-3} \text{ u.a.}$.

Les champs de contrôle $E^{(1)}$ du schéma (31) ont été optimisés sans dissipation. On cherche ici à étudier leur robustesse en présence de dissipation. La figure (34) donne l'objectif recherché, à savoir la population de l'état cible en fonction du temps, obtenu avec $E^{(1)}$ sans et avec dissipation, pour les deux champs d'essai mentionnés ci-dessus. Pour les deux champs d'essai, on voit que le rendement, qui est de 100% sans dissipation, tombe à environ 50% en présence de dissipation. Ceci montre clairement que la dissipation

modifie la dynamique, et les champs construits sans dissipation ne sont pas efficaces en présence de dissipation.

Pour analyser et comprendre les mécanismes mis en jeu, la trace du carré de la matrice densité réduite $Tr(\rho_S^2)$, qui est une mesure de la pureté de l'état quantique, l'énergie moyenne et la population des états délocalisés sont examinées dans la figure (35).

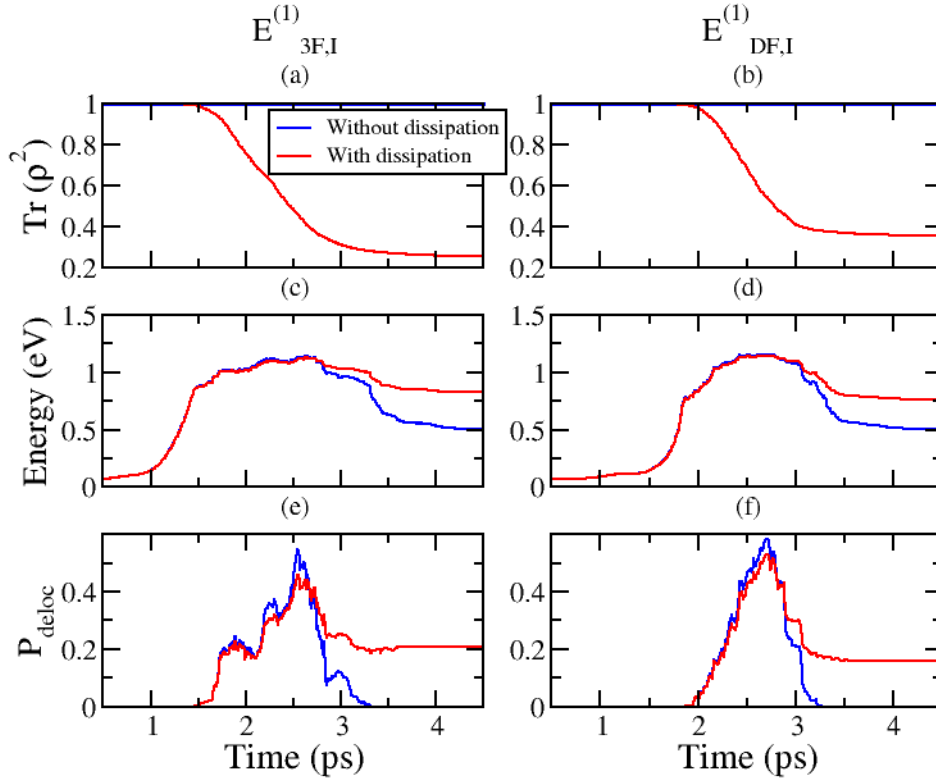


FIG. 35: $Tr(\rho_S^2)$, énergie moyenne et population des états délocalisés (P_{deloc}) pour les champs optimisés sans dissipation dans le modèle à une dimension $RP - 1$. En bleu : dynamique sans dissipation. En rouge : dynamique avec dissipation. A gauche : champ $E_{3F,I}^{(1)}$. A droite : champ $E_{DF,I}^{(1)}$. Paramètres de la dissipation : $T = 300 K$, $\omega_c = 1700 cm^{-1}$, $\lambda = 4.10^{-3} u.a.$.

$Tr(\rho_S^2)$ (sous-figures (a) et (b) de la figure (35)) et l'énergie moyenne (sous-figures (c) et (d)) permettent de constater que l'étape d'excitation est peu affectée par la dissipation. La valeur de $Tr(\rho_S^2)$ reste 1 jusqu'à 1.5 ps pour le champ $E_{3F,I}^{(1)}$, et jusqu'à 2 ps pour le champ $E_{DF,I}^{(1)}$, ce qui indique qu'il n'y a pas de décohérence jusqu'à ce moment-là.

En revanche, entre 1.5 ps (ou 2 ps) et 3 ps, le système subit une perte de cohérence importante. La comparaison de $Tr(\rho_S^2)$ et de la population des états délocalisés (sous-figures (e) et (f) de la figure (35)) indique que la cohérence diminue lorsque les états délocalisés, situés au-dessus de la barrière de potentiel, sont peuplés.

La valeur moyenne de r_- (sous-figures (a) et (b) de la figure (36)) montre que le système passe bien par l'état de transition entre 1.5 ps (ou 2 ps) et 3 ps, et donc par les états

délocalisés. Il passe d'un puits de potentiel à un autre, comme l'indique la variation de la valeur moyenne de r_- au cours du temps. Or les états délocalisés décrivent des mouvements de large amplitude. Il n'est donc pas étonnant que ce passage s'accompagne d'un étalement important du paquet d'ondes, clairement visible sur la déviation quadratique $\sigma_- = \sqrt{\langle r_-^2 \rangle - \langle r_- \rangle^2}$ (sous-figures (c) et (d) de la figure (36)).

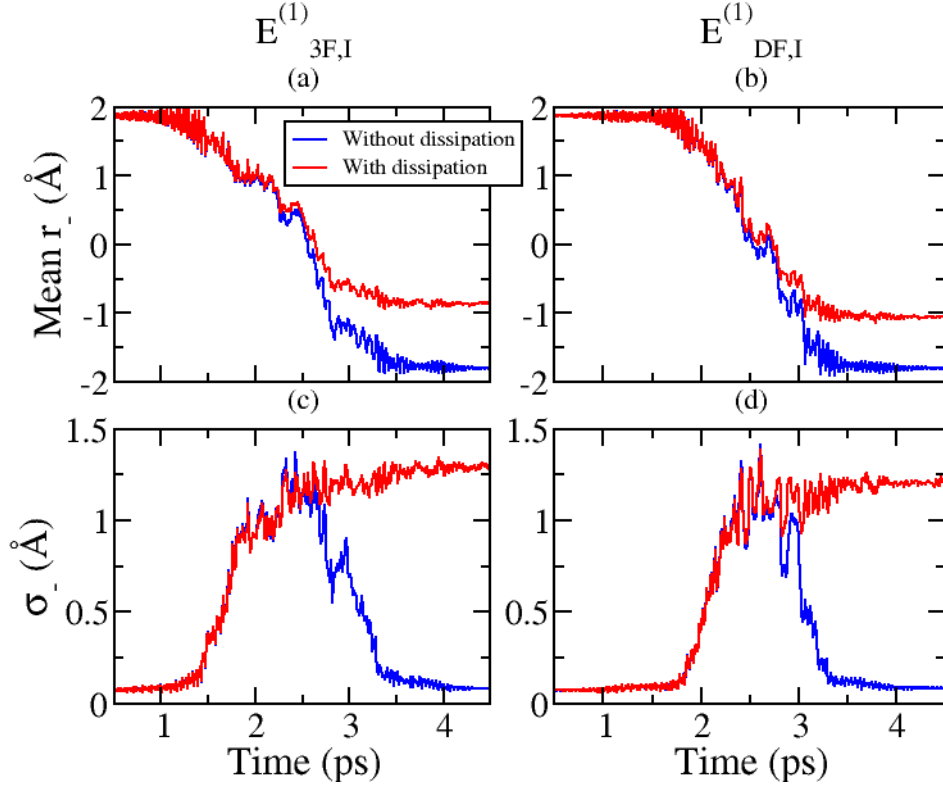


FIG. 36: Valeur moyenne de r_- et déviation quadratique σ_- pour les champs optimisés sans dissipation dans le modèle à une dimension $RP - 1$. En bleu : dynamique sans dissipation. En rouge : dynamique avec dissipation. A gauche : champ $E_{3F,I}^{(1)}$. A droite : champ $E_{DF,I}^{(1)}$. Paramètres de la dissipation : $T = 300$ K, $\omega_c = 1700$ cm^{-1} , $\lambda = 4.10^{-3}$ u.a..

Cet étalement induit une perte de cohérence importante, due au fait que le système est couplé au bain harmonique par l'intermédiaire de l'opérateur r_- . Cela rend le champ de contrôle inefficace à partir de ce moment-là.

Les analyses données ci-dessus sont valables pour les champ optimisés à partir du champ d'essai à trois fréquences ou à dérive de fréquence. Ces deux champs sont inefficaces en présence de dissipation. On peut néanmoins voir que le champ $E_{DF,I}^{(1)}$ résiste un peu mieux à la dissipation que le champ $E_{3F,I}^{(1)}$. Cela s'explique par le fait que la dynamique induite par le champ $E_{DF,I}^{(1)}$ mène à un temps de passage par les états délocalisés un peu plus court, ce qui implique une perte de cohérence moindre.

Ce mécanisme va être le point clé pour le contrôle incluant la dissipation lors de la construction des champs, comme cela est présenté dans la suite.

9.3 Contrôle incluant la dissipation dès l'étape d'optimisation du champ

Cette section présente les résultats obtenus avec les champs de contrôle mis au point par la théorie du contrôle optimal en incluant la dissipation lors de la construction des champs. Comme indiqué dans le schéma (31), deux stratégies différentes ont été utilisées : le champ d'essai de l'optimisation est soit le champ $E^{(1)}$ optimisé précédemment sans dissipation, soit le champ d'essai initial $E^{(0)}$, menant respectivement aux champs $E^{(2)}$ et $E^{(3)}$ du schéma (31). Les deux champs d'essai initiaux, à trois fréquences et à dérive de fréquence, ont été considérés. Les champs étudiés dans cette partie ont une intensité totale de 3 u.a. .

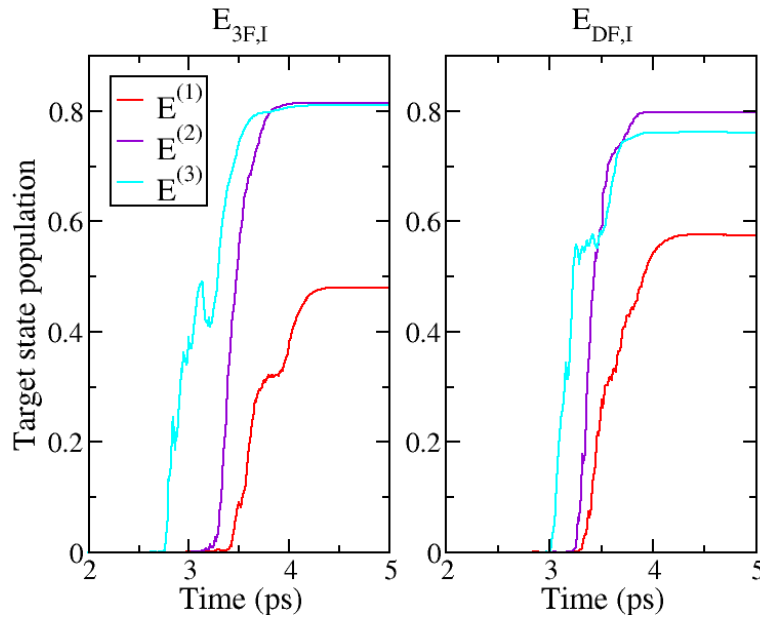


FIG. 37: Population de l'état cible lors d'une dynamique réalisée en présence de dissipation avec les champs $E^{(1)}$, $E^{(2)}$ et $E^{(3)}$. En rouge : champs $E^{(1)}$. En violet : champs $E^{(2)}$. En cyan : champs $E^{(3)}$. A gauche : champs $E_{3F,I}^{(1)}$, $E_{3F,I}^{(2)}$ et $E_{3F,I}^{(3)}$. A droite : champs $E_{DF,I}^{(1)}$, $E_{DF,I}^{(2)}$ et $E_{DF,I}^{(3)}$. Paramètres de la dissipation : $T = 300 \text{ K}$, $\omega_c = 1700 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 4.10^{-3} \text{ u.a.}$

La figure (37) donne l'objectif, c'est-à-dire la population de l'état cible, pour le cas d'une impulsion initiale à trois fréquences (à gauche) ou à dérive de fréquence (à droite). Les courbes rouges sont obtenues avec les champs $E^{(1)}$. Elles sont identiques à celles de la figure (34), montrant l'inefficacité, en présence de dissipation, des champs construits sans dissipation.

Un résultat essentiel apparaît clairement : inclure la dissipation lors de la construction des champs de contrôle permet d'améliorer le rendement du contrôle. L'objectif atteint une valeur d'environ 80%. On peut par ailleurs constater que les deux stratégies du schéma (31) donnent le même rendement, ce qui est vrai pour un champ d'essai à trois fréquences ou à dérive de fréquence.

Pour élucider le mécanisme par lequel un meilleur rendement est obtenu avec les champs construits en présence de dissipation, on analyse les mêmes quantités qu'auparavant : la mesure de la décohérence $Tr(\rho_S^2)$, l'énergie moyenne et la population des états délocalisés. Cette comparaison est donnée sur la figure (38). La première différence mise en évidence est que le succès des nouveaux champs $E^{(2)}$ et $E^{(3)}$ est dû à une décohérence moindre : $Tr(\rho_S^2)$ vaut 0.7 à la fin du contrôle avec les champs $E^{(2)}$ et $E^{(3)}$, alors qu'elle diminuait jusqu'à 0.5 avec $E^{(1)}$.

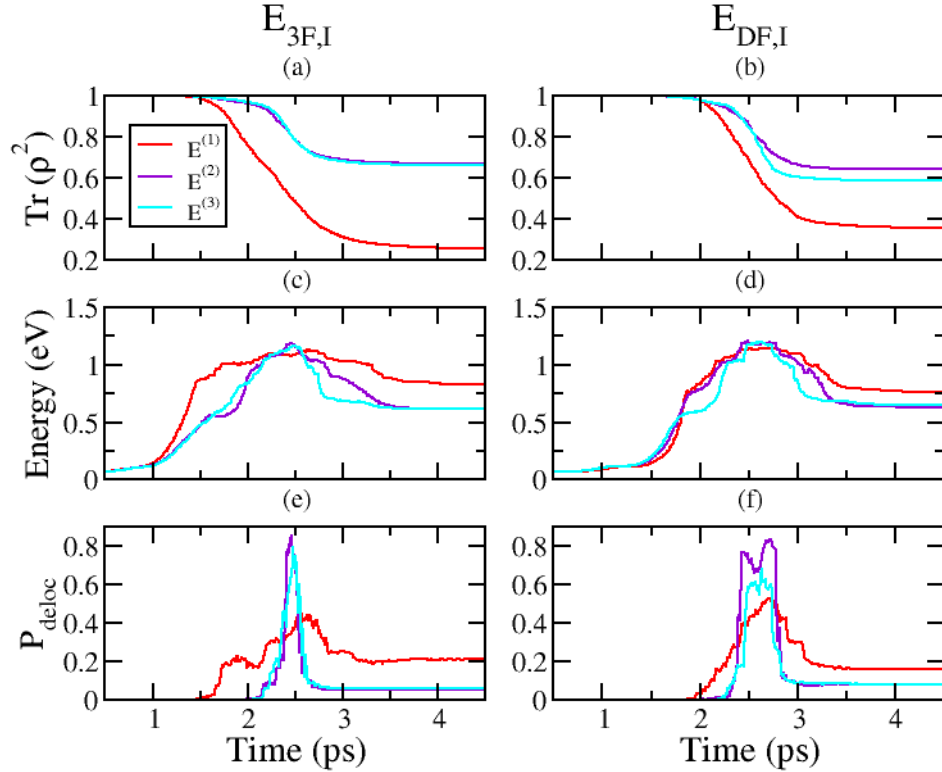


FIG. 38: $Tr(\rho_S^2)$, énergie moyenne et population des états délocalisés (P_{deloc}) lors d'une dynamique réalisée en présence de dissipation avec les champs $E^{(1)}$, $E^{(2)}$ et $E^{(3)}$. En rouge : champs $E^{(1)}$. En violet : champs $E^{(2)}$. En cyan : champs $E^{(3)}$. A gauche : champs $E_{3F,I}^{(1)}$, $E_{3F,I}^{(2)}$ et $E_{3F,I}^{(3)}$. A droite : champs $E_{DF,I}^{(1)}$, $E_{DF,I}^{(2)}$ et $E_{DF,I}^{(3)}$. Paramètres de la dissipation : $T = 300$ K, $\omega_c = 1700$ cm^{-1} , $\lambda = 4.10^{-3}$ u.a..

Ce constat mène à la question suivante : par quel mécanisme le système effectue-t-il le réarrangement géométrique qu'implique l'isomérisation avec une décohérence moindre ? L'explication est visible sur les sous-figures (e) et (f) de la figure (38), qui montrent l'évo-

lution temporelle de la population des états délocalisés. Pour les deux champs $E^{(2)}$ et $E^{(3)}$, l'intervalle de temps pendant lequel ces états sont peuplés est diminué de moitié, passant d'environ 1.5 ps à 0.7 ps . Ce raccourcissement a lieu avec les deux champs d'essai, ce qui indique un mécanisme très général. En d'autres termes, le contrôle a trouvé un mécanisme pour lequel le passage à travers la barrière de potentiel est accéléré.

Cela ne veut pas dire que la dynamique entière peut être réalisée avec des impulsions plus courtes. L'énergie moyenne (sous-figures (c) et (d) de la figure (38)) montre en effet que la durée du réarrangement géométrique est à peu près la même, car l'étape d'excitation est plus longue, suivie par le passage accéléré par les états délocalisés.

Ce résultat est confirmé par une autre observable, la position moyenne $\langle r_- \rangle$, dont l'évolution temporelle est visible sur les sous-figures (a) et (b) de la figure (39). La comparaison des pentes au niveau de l'état de transition indique que le passage par les états délocalisés est plus rapide pour les champs $E^{(2)}$ et $E^{(3)}$. Cette accélération va de pair avec un étalement moins important du paquet d'ondes.

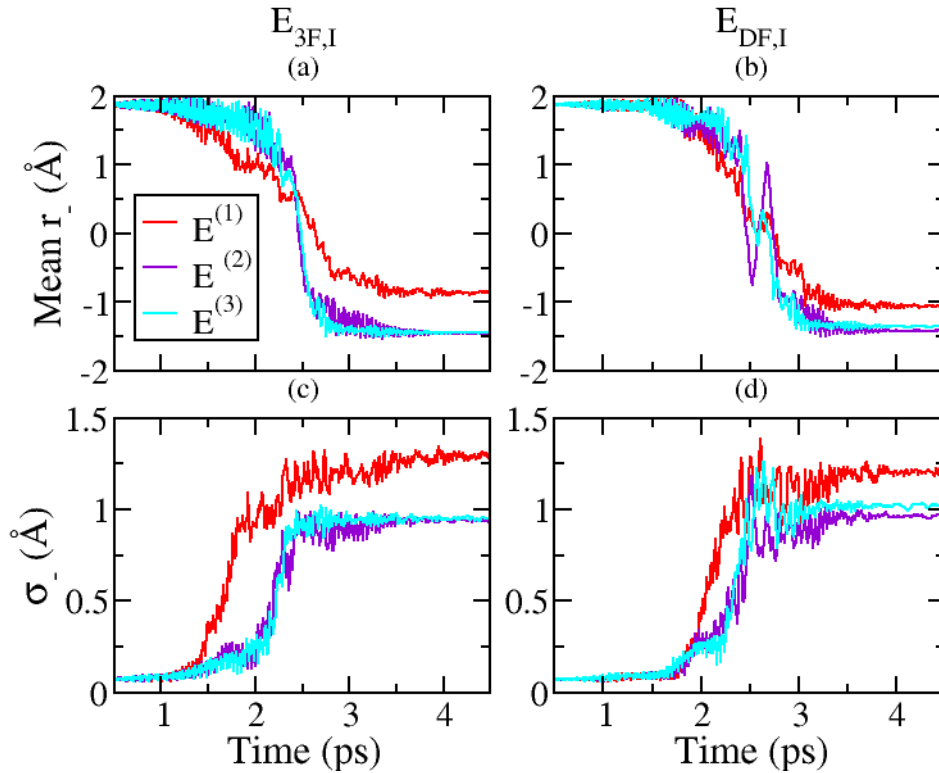


FIG. 39: Valeur moyenne de r_- et déviation quadratique σ_- lors d'une dynamique réalisée en présence de dissipation avec les champs $E^{(1)}$, $E^{(2)}$ et $E^{(3)}$. En rouge : champs $E^{(1)}$. En violet : champs $E^{(2)}$. En cyan : champs $E^{(3)}$. A gauche : champs $E_{3F,I}^{(1)}$, $E_{3F,I}^{(2)}$ et $E_{3F,I}^{(3)}$. A droite : champs $E_{DF,I}^{(1)}$, $E_{DF,I}^{(2)}$ et $E_{DF,I}^{(3)}$. Paramètres de la dissipation : $T = 300 \text{ K}$, $\omega_c = 1700 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 4.10^{-3} \text{ u.a.}$.

Le contrôle a ainsi pu identifier les caractéristiques de la dynamique qui induisent une

forte décohérence en présence de dissipation. Il a su les modifier pour préserver la cohérence et aboutir à un meilleur rendement. L'étalement du paquet d'ondes a par exemple été réduit lorsque les champs ont été construits en présence de dissipation. Il sera en outre intéressant d'analyser les résultats obtenus si des contraintes supplémentaires sont ajoutées lors de la construction des champs, comme la minimisation de la largeur du paquet d'ondes ou la maximisation de $Tr(\rho_S^2)$ à chaque itération du contrôle.

Les deux stratégies d'optimisation de champs en présence de dissipation du schéma (31) (optimisation en présence de dissipation à partir du champ d'essai initial ou du champ optimisé sans dissipation) mènent à des résultats similaires. Le mécanisme trouvé est valable pour les champs optimisés à partir d'un champ d'essai à trois fréquences ou à dérive de fréquence. Il est en ce sens très général.

9.4 Analyses supplémentaires

9.4.1 Effet de la contrainte sur l'intensité totale des champs

Il est intéressant de noter que l'efficacité d'un champ n'est pas liée à son intensité : un champ d'intensité plus élevée n'a pas nécessairement un meilleur rendement. Lors de l'optimisation en présence de dissipation sans contrainte sur l'intensité totale des impulsions, les intensités des champs restent modérées. Dans le cas du champ d'essai à trois fréquences, l'intensité des impulsions optimisées avec dissipation devient même inférieure à celle de l'impulsion optimisée sans dissipation.

Le tableau (7) indique l'intensité et le rendement des différents champs optimisés.

Champs optimisés sans contrainte sur l'intensité totale			Champs optimisés avec contrainte sur l'intensité (intensité totale de 3 u.a.)	
Nom du champ	Intensité (u.a.)	Rendement	Nom du champ	Rendement
$E_{3F}^{(1)}$	4.5	99.99%	$E_{3F,I}^{(1)}$	99.99%
$E_{3F}^{(2)}$	4.1	83.27%	$E_{3F,I}^{(2)}$	81.54%
$E_{3F}^{(3)}$	4.1	83.19%	$E_{3F,I}^{(3)}$	81.05%
$E_{DF,I}^{(1)}$	2.8	99.98%	$E_{DF,I}^{(1)}$	99.98%
$E_{DF}^{(2)}$	3.4	80.86%	$E_{DF,I}^{(2)}$	79.86%
$E_{DF}^{(3)}$	5.3	80.00%	$E_{DF,I}^{(3)}$	76.17%

TAB. 7: Intensité et rendement des champs optimisés sans et avec dissipation

Le contrôle n'est par ailleurs pas modifié si l'intensité totale des impulsions est abaissée de quelques unités atomiques. L'ensemble des résultats montrés précédemment sont

semblables avec les champs optimisés sans contrainte sur l'intensité totale.

9.4.2 Durée des impulsions de contrôle

Pour le modèle à une dimension, les résultats n'ont été présentés que pour des impulsions courtes, pour lesquelles les temps de calcul sont moins importants que pour des impulsions longues. Des résultats similaires ont néanmoins été obtenus avec des impulsions longues. L'efficacité du contrôle est semblable pour des impulsions courtes ou longues en une dimension. En revanche, comme cela est présenté dans le chapitre suivant, les impulsions longues sont plus efficaces que les impulsions courtes en deux dimensions.

9.4.3 Comparaison des approches markovienne et non-markovienne

Cette étude est effectuée avec le champ $E_{DF,I}^{(1)}$. Les résultats de dynamique non-markovienne obtenus avec la méthode des matrices auxiliaires sont comparés à ceux donnés par une approximation markovienne, régie par les équations de la section (1.4). La figure (40) présente ces résultats pour deux densités spectrales modèles distinctes, avec pour fréquence de coupure $\omega_c = 1700 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_c = 400 \text{ cm}^{-1}$.

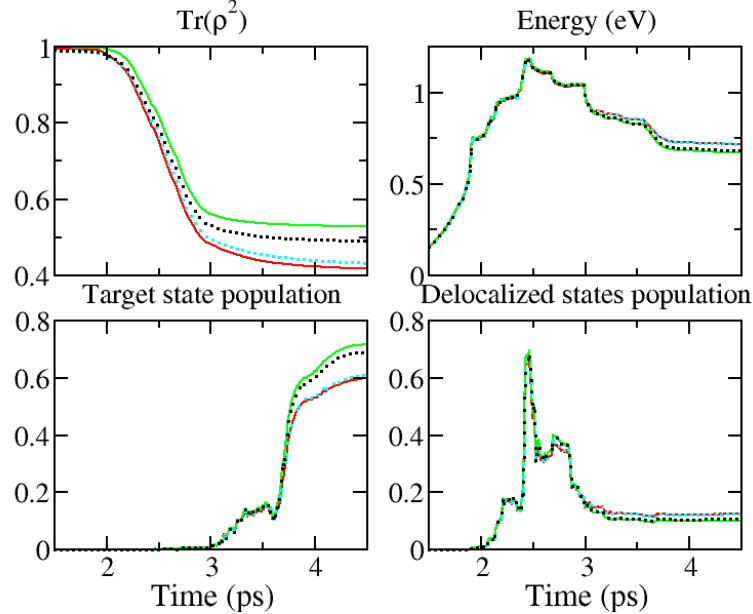


FIG. 40: Comparaison des dynamiques non-markoviennes et markoviennes pour $T = 300 \text{ K}$ et $\lambda = 4 \cdot 10^{-3} \text{ u.a.}$ - Courbe à une dimension numéro 1. Traits pleins : dynamique non-markovienne. Pointillés : dynamique markovienne. En rouge et en cyan : $\omega_c = 1700 \text{ cm}^{-1}$. En vert et en magenta : $\omega_c = 400 \text{ cm}^{-1}$.

Les courbes de la figure (40) montrent que l'approximation markovienne décrit assez bien la dynamique du système pour $\omega_c = 1700 \text{ cm}^{-1}$. Pour $\omega_c = 400 \text{ cm}^{-1}$, les résultats

de l'approximation markovienne sont en revanche plus éloignés de ceux donnés par la dynamique non-markovienne.

Comme l'indique la figure (30), pour une fréquence de coupure $\omega_c = 1700 \text{ cm}^{-1}$, le temps caractéristique de la dynamique du bain est d'environ 5 fs . Ce temps est faible par rapport au temps caractéristique de la dynamique du système et à la durée du pulse laser, qui est de 5 ps . On pouvait donc s'attendre à ce que l'approximation markovienne mène à des résultats proches de ceux de la dynamique non-markovienne. Pour $\omega_c = 400 \text{ cm}^{-1}$, le temps caractéristique de la dynamique du bain est plus long. Il est supérieur à 20 fs , et les résultats de l'approximation markovienne sont moins bons.

La méthode des matrices auxiliaires développée dans ce travail, non-markovienne, n'implique aucune hypothèse sur le temps caractéristique de la dynamique du bain. Elle peut donc être appliquée pour n'importe quelle valeur de la fréquence de coupure de la densité spectrale du bain. Elle est en ce sens plus générale.

10 Résultats du modèle à deux dimensions

10.1 Vue synoptique de la démarche adoptée

La réaction que l'on cherche à contrôler correspond au réarrangement géométrique qui consiste à rompre la liaison r_2 de la figure (18) et à former la liaison r_3 . Comme indiqué plus haut, ce réarrangement est en première approximation décrit par un modèle à une coordonnée de réaction r_- . D'autres déplacements atomiques sont néanmoins mis en jeu. Une première approche consiste à prendre en compte ces mouvements supplémentaires sous la forme d'un bain thermique d'oscillateurs harmoniques. Dans ce chapitre, l'implication d'autres modes de vibration est étudiée en augmentant la taille de l'espace des degrés de liberté traités explicitement. Un modèle à deux dimensions permet au système d'évoluer librement selon les deux distances r_2 et r_3 . Le potentiel est représenté en fonction de ces coordonnées sur les figures (21) et (22). Le choix des coordonnées dynamiques (r_-, r_+) définies dans l'équation (107) rend possible la comparaison avec les modèles à une dimension.

Les champs sont ici des impulsions longues, d'une durée de 15 *ps*. La densité d'états du modèle à deux dimensions est beaucoup plus importante que celle des modèles à une dimension, et les impulsions longues s'avèrent plus efficaces. Tous les champs ont ici une intensité totale de 3 *u.a.*.

Optimisation sans dissipation

Les champs optimisés en une dimension, sans ou avec dissipation, donnent un rendement nul en deux dimensions, résultat auquel l'on pouvait s'attendre. Une optimisation en deux dimensions est donc nécessaire. Elle est beaucoup plus délicate que pour les modèles à une dimension sans dissipation. La méthode du contrôle optimal est appliquée en deux dimensions sans dissipation dans l'espace de Hilbert.

Comme l'ont montré les parties précédentes, le résultat du contrôle dépend fortement du champ d'essai utilisé. Deux champs d'essai sont présentés ici : l'un est optimisé sans dissipation en une dimension, l'autre est construit directement en deux dimensions, en trois étapes qui seront détaillées plus loin. En ce qui concerne les champs obtenus par des optimisations en une dimension, les deux chemins de réaction $RP - 1$ et $RP - 2$ présentés dans la partie (7.1) sont analysés. Les trois champs optimisés en deux dimensions sont notés $E_{3 \text{ étapes}}^{2D}$, E_{RP-1}^{2D} et E_{RP-2}^{2D} . Les champs optimisés en une dimension pour servir de champ d'essai en deux dimensions sont appelés E_{RP-1}^{1D} et E_{RP-2}^{1D} .

Un premier point compare les résultats obtenus sans dissipation en une et deux dimensions à partir des modèles $RP - 1$ et $RP - 2$. Dans le modèle à deux dimensions, il est beaucoup plus difficile d'optimiser des impulsions de contrôle avec un rendement élevé.

Le champ E_3^{2D} , présenté dans un deuxième temps, a néanmoins pu être obtenu avec un rendement proche de 100%. Le mécanisme du contrôle avec ce champ est comparé à celui trouvé pour le champ E_{RP-1}^{1D} dans un troisième point.

Comparaison de l'effet de l'inclusion de la dissipation pour l'optimisation du champ en une dimension et de l'ajout du degré de liberté r_+ de façon explicite

Le contrôle en deux dimensions est ensuite comparé, dans la section (10.4), au contrôle incluant la dissipation dans l'étape de construction du champ en une dimension. L'algorithme de contrôle réagit différemment à ces deux situations, et trouve à chaque fois une stratégie adaptée qui reflète les caractéristiques du modèle.

Malgré la parallélisation du programme, la méthode des matrices auxiliaires devient très coûteuse en temps de calcul et en espace mémoire en deux dimensions, où une grille de 128 points par 64 points est nécessaire pour décrire correctement le système. Une unique propagation, soit une étape d'une itération de l'algorithme de contrôle optimal représenté sur la figure (3), demande deux à trois mois de calcul. Cette méthode ne sera pas utilisée pour effectuer des dynamiques en présence de dissipation. Il est a fortiori impensable d'optimiser des champs de contrôle avec cette méthode en deux dimensions.

10.2 Contrôle à partir d'un champ obtenu par une optimisation en une dimension

On cherche à voir dans quelle mesure les champs optimisés en une dimension peuvent servir de champs d'essai pour le contrôle de la dynamique en deux dimensions. Deux modèles à une dimension, notés $RP - 1$ et $RP - 2$, présentés dans la section (7.1), sont considérés. $RP - 1$ a été construit directement par des calculs de structure électronique, $RP - 2$ à partir de la surface à deux dimensions, sous la forme d'une expression polynomiale. La figure (25) montre ces chemins de réaction superposés aux contours du potentiel à deux dimensions. Ils passent tous les deux par l'état de transition et les deux minima, avec des chemins légèrement différents entre ces points.

La projection des paquets d'ondes initiaux et finaux sur la dimension r_- en deux dimensions est superposée au paquet d'ondes en une dimension sur la figure (41). Cette superposition indique que le contrôle en deux dimensions décrit bien le passage du puits de potentiel initial au puits de potentiel final. La plus grande partie du paquet d'ondes se trouve dans le puits final à la fin du contrôle. La direction r_+ induit cependant une perte de localisation du paquet d'ondes, comme cela sera détaillé par la suite. Il faut noter que le travail demandé au contrôle est plus ambitieux en deux dimensions, où le paquet d'ondes doit être localisé selon deux dimensions au lieu d'une.

Dans cette section, les figures comparent les résultats obtenus en une dimension (courbes bleues) et en deux dimensions (courbes rouges) pour les deux chemins de réaction à une dimension (à gauche pour $RP - 1$ et à droite pour $RP - 2$).

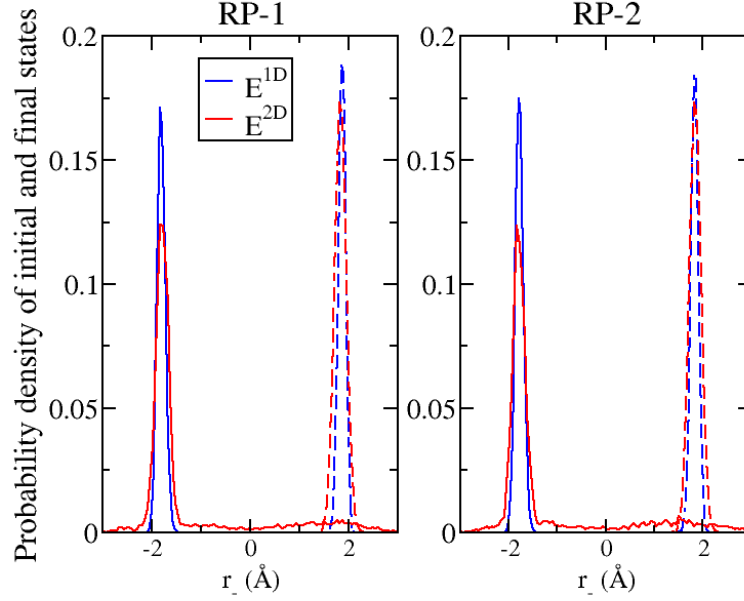


FIG. 41: Densité de probabilité des états initiaux (pointillés) et finaux (traits pleins) des dynamiques pour les champs E_{RP-1}^{1D} et E_{RP-1}^{2D} , et E_{RP-2}^{1D} et E_{RP-2}^{2D}

La population de l'état cible (sous-figures (a) et (b) de la figure (42)) pour les dynamiques à une dimension atteint un objectif de 100% pour les deux chemins de réaction. L'utilisation des champs optimisés en une dimension pour une dynamique en deux dimensions mène à une population nulle dans l'état cible. Ces champs peuvent néanmoins être utilisés comme champs d'essai pour des optimisations en deux dimensions. Les rendements obtenus en deux dimensions sont de l'ordre de 70%.

L'évolution temporelle de la population des états délocalisés (sous-figures (c) et (d) de la figure (42)) montre que la dynamique en deux dimensions est bien décrite au début, mais que l'étape de désexcitation est beaucoup plus délicate en deux dimensions. Les états délocalisés commencent à être peuplés au même moment en une et en deux dimensions, à partir de 6 ps . L'élargissement du paquet d'ondes, visible sur les sous-figures (c) et (d) de la figure (43), est analogue pendant l'étape d'excitation.

L'étape de désexcitation est moins aisée en deux dimensions. La durée du passage par les états délocalisés est bien plus importante en deux dimensions : elle est de 7 ps au lieu de 4 ps en une dimension.

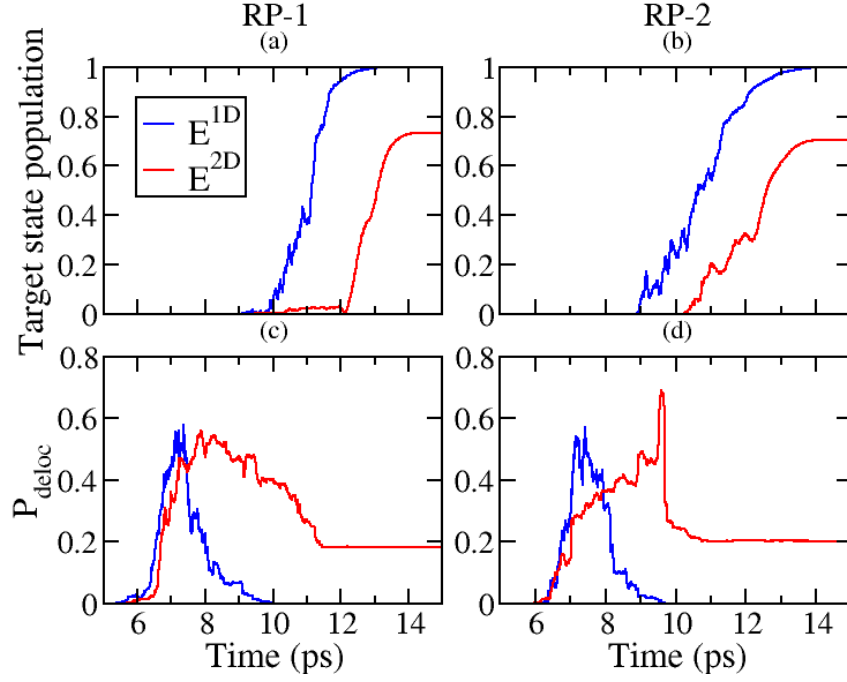


FIG. 42: Population de l'état cible et des états délocalisés pour les champs E_{RP-1}^{1D} et E_{RP-1}^{2D} , et E_{RP-2}^{1D} et E_{RP-2}^{2D}

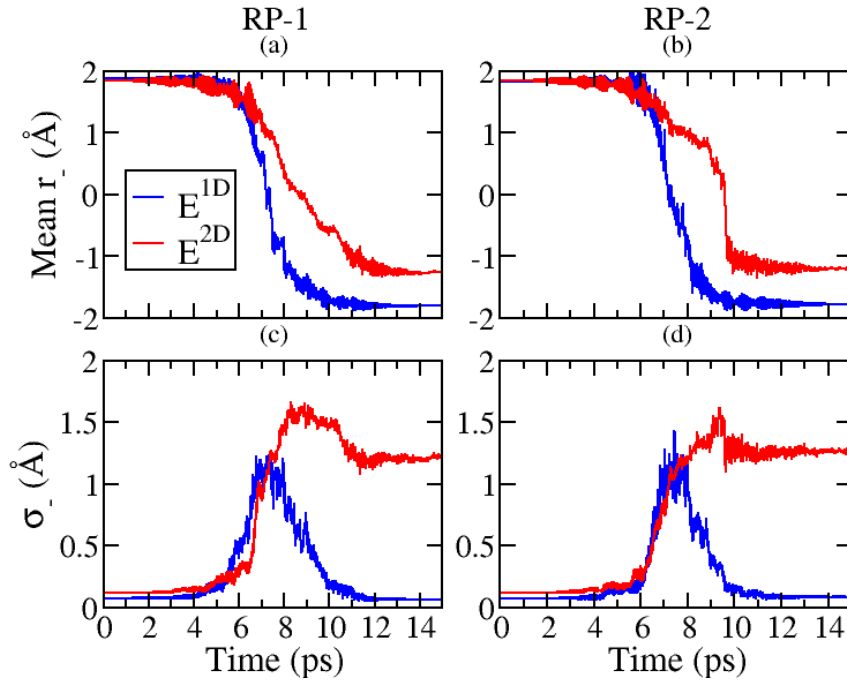


FIG. 43: Valeur moyenne de r_- et déviation quadratique σ_- pour les champs E_{RP-1}^{1D} et E_{RP-1}^{2D} , et E_{RP-2}^{1D} et E_{RP-2}^{2D}

Cela se voit aussi sur la valeur moyenne de r_- (sous-figures (a) et (b) de la figure

(43)), qui varie moins vite en deux dimensions pendant la traversée des états délocalisés. Les déviations moyennes de la figure (43) indiquent que lors du passage par ces états, le paquet s'étale beaucoup plus en deux dimensions. Ces différences sont dues à la plus grande densité d'états du modèle à deux dimensions.

Les transformées de Gabor des champs, dont la définition est donnée dans la partie (8.1), permettent d'analyser la dynamique sous champ de contrôle de façon plus détaillée. Ces transformées révèlent que le domaine de fréquences présent dans les champs pendant l'étape d'excitation est semblable en une et deux dimensions. Cette observation est particulièrement vraie pour le modèle $RP - 2$, où l'étape d'excitation en deux dimensions est déjà particulièrement bien décrite en une dimension. Les champs contiennent en revanche un nombre beaucoup plus important de fréquences en deux dimensions qu'en une dimension lors de l'étape de désexcitation, ce qui reflète la plus grande densité d'états du modèle à deux dimensions. Cette image soutient le résultat évoqué plus haut : l'étape de désexcitation vers l'état final est l'étape la plus difficile à réaliser en deux dimensions. C'est lors de cette étape que de grandes différences avec le contrôle en une dimension apparaissent.

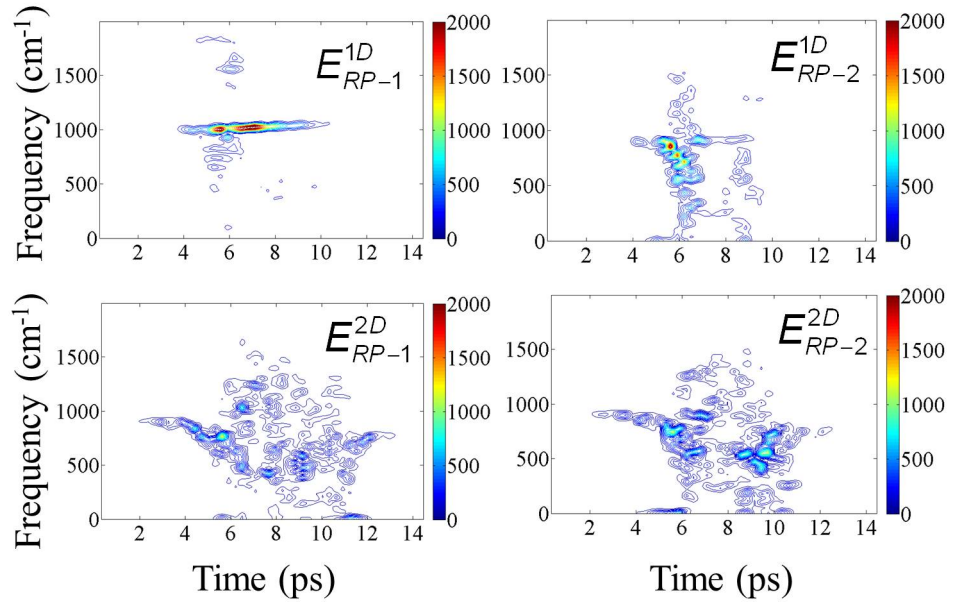


FIG. 44: Transformées de Gabor des champs E_{RP-1}^{1D} et E_{RP-1}^{2D} , et E_{RP-2}^{1D} et E_{RP-2}^{2D} .

Cette image globale peut aussi être observée par l'analyse des trajectoires dans le plan (r_-, r_+) lors des dynamiques à deux dimensions. La trajectoire des positions moyennes en deux dimensions est superposée aux chemins de réaction à une dimension sur la figure (45). L'état initial est à droite sur cette représentation. Les trajectoires en deux dimensions suivent les chemins de réaction au début de la dynamique. La forte délocalisation du pa-

quet d'ondes lors du passage par l'état de transition mène ensuite à des valeurs moyennes de r_- et de r_+ qui ne passent pas exactement par l'état de transition, et qui n'aboutissent pas précisément dans le minimum du puits de potentiel final.

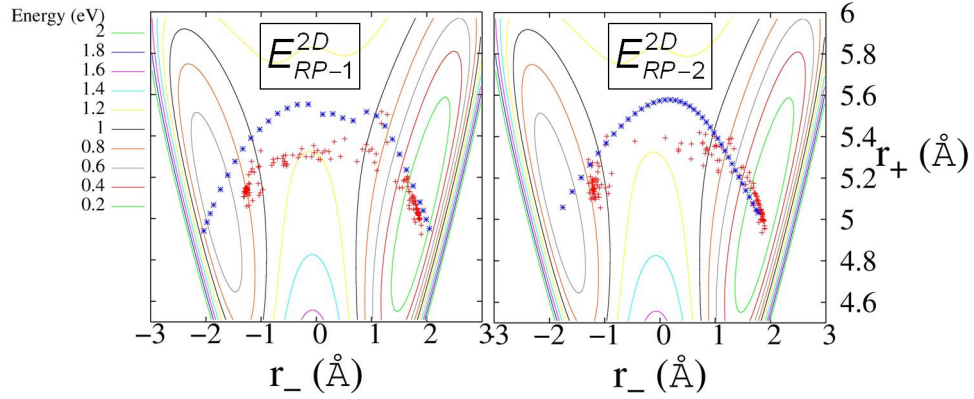


FIG. 45: Chemins de réaction à une dimension et trajectoires à deux dimensions pour les champs E_{RP-1}^{2D} et E_{RP-2}^{2D} .

En deux dimensions, les impulsions courtes, de 5 ps, donnent des rendements inférieurs à ceux des impulsions longues. Le contrôle a besoin de plus de temps pour mener à bien l'isomérisation, comme cela a été montré dans ce paragraphe.

10.3 Optimisation à partir d'un champ construit en trois étapes

Le point précédent a permis de montrer que les champs de contrôle ont beaucoup de mal à effectuer l'étape de refroidissement vers l'état cible en deux dimensions. Les champs d'essai préalablement optimisés en une dimension ne sont pas très efficaces pour mener à bien cette étape cruciale. Pour mieux tenir compte de cette étape de désexcitation, un champ d'essai est construit en trois étapes directement en deux dimensions.

Ce champ correspond à la concaténation de trois champs, d'une durée égale à $\frac{t_f}{3}$, préalablement optimisés pour induire les étapes d'excitation, de passage par l'état de transition et de désexcitation vers l'état cible. Ces trois champs, optimisés jusqu'à une valeur d'environ 70%, contrôlent respectivement le passage de l'état 1, l'état initial du contrôle, à l'état 174, de l'état 174 à l'état 211, et de l'état 211 à l'état 36, l'état cible pour le contrôle. Les états 174 et 211 sont des états très hauts en énergie mais encore localisés respectivement dans le puits de potentiel initial et final. Pour chacune des trois optimisations, l'état initial et l'état final sont reliés par une chaîne d'états, indiqués dans la figure (46), qui ont de forts moments de transition entre eux. Les fréquences des transitions correspondantes sont utilisées comme fréquences porteuses des champs d'essai initiaux pour chacune des trois étapes. Les contours des états 174 et 211 sont représentés avec ceux des états 1 et 36 sur la figure (47).

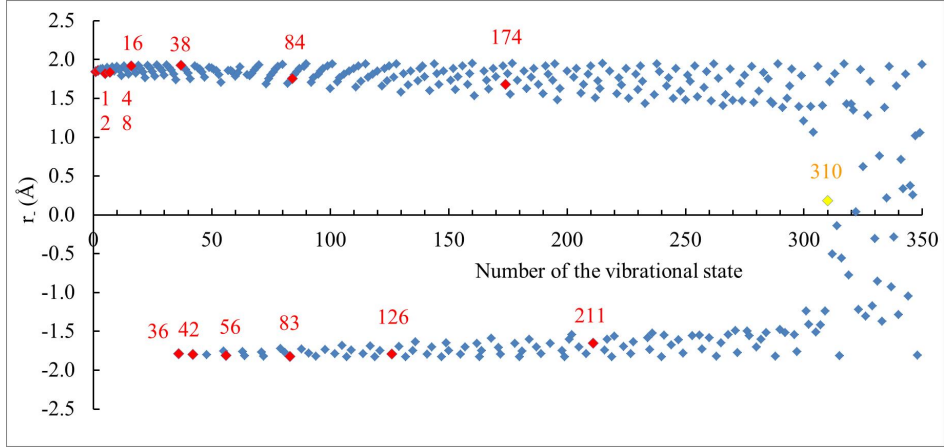


FIG. 46: Positions moyennes des états propres intervenant dans la construction du champ $E_{3\text{étapes}}^{2D}$

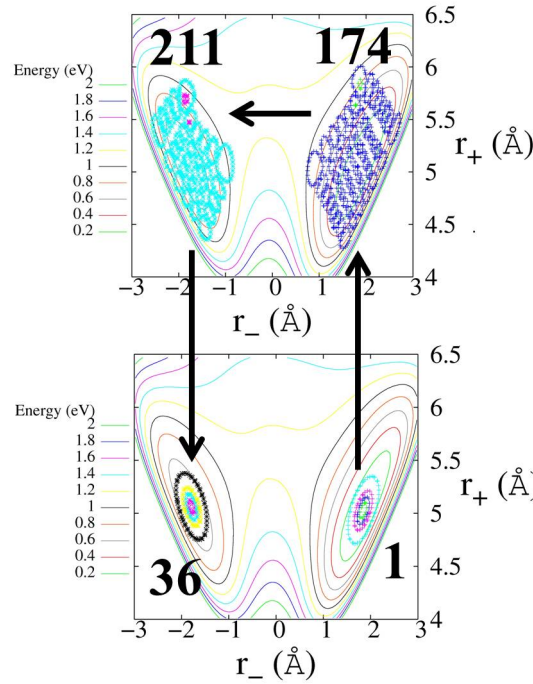


FIG. 47: Contours des états propres servant d'état relais pour la construction du champ $E_{3\text{étapes}}^{2D}$.

Dans cette partie, les figures comparent les résultats obtenus en deux dimensions pour le champ optimisé à partir d'un champ d'essai en trois étapes, noté $E_{3\text{étapes}}^{2D}$ (à droite), et le champ E_{RP-1}^{2D} de la section précédente (à gauche).

Les sous-figures (a) et (b) de la figure (48) indiquent que le champ $E_{3\text{étapes}}^{2D}$ parvient à un rendement proche de 100%, alors que le champ optimisé à partir d'un champ d'essai préalablement optimisé en une dimension n'atteint qu'un objectif d'environ 70%. Les

sous-figures (c) et (d) de cette figure montrent que les états délocalisés sont presque entièrement vidés avec le champ $E_{3\text{étapes}}^{2D}$, ce qui n'est pas le cas pour le champ E_{RP-1}^{2D} , pour lequel une partie de la population reste piégée dans les états délocalisés. L'optimisation préalable des étapes de passage par les états délocalisés et de refroidissement favorise efficacement l'obtention d'un bon rendement. On peut remarquer que le champ $E_{3\text{étapes}}^{2D}$ peuple très peu les états les plus hauts en énergie (sous-figure (f) de la figure (48)).

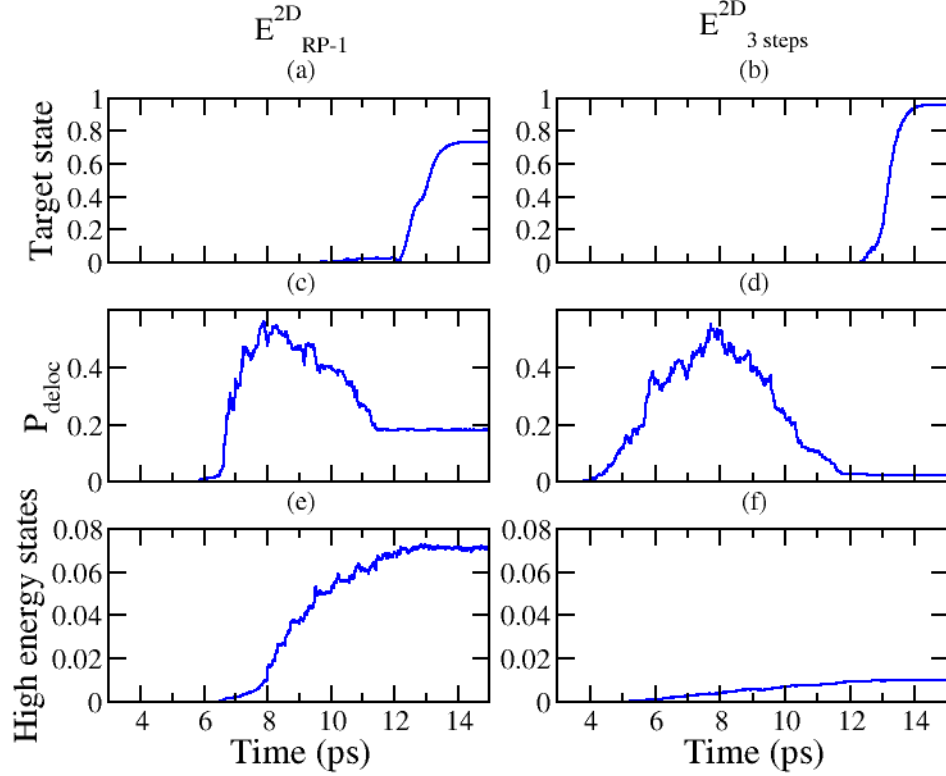


FIG. 48: Population de l'état cible (sous-figures (a) et (b)) et de tous les états délocalisés significativement peuplés (états 310 à 1280) (sous-figures (c) et (d)) pour les champs E_{RP-1}^{2D} et $E_{3\text{étapes}}^{2D}$. Les sous-figures (e) et (f) donnent la population des états occupés les plus hauts en énergie (bande d'états comprenant les états 636 à 1280).

La comparaison des trajectoires dans le plan (r_-, r_+) pour les champs E_{RP-1}^{2D} et $E_{3\text{étapes}}^{2D}$ dévoile que l'action du champ $E_{3\text{étapes}}^{2D}$ selon la coordonnée r_+ lors de l'étape de désexcitation vers l'état cible est beaucoup plus importante que pour le champ E_{RP-1}^{2D} . Cela a pour effet de mieux localiser le paquet d'ondes dans le puits de potentiel final, et donc d'obtenir un meilleur rendement, c'est-à-dire une population plus élevée dans l'état cible.

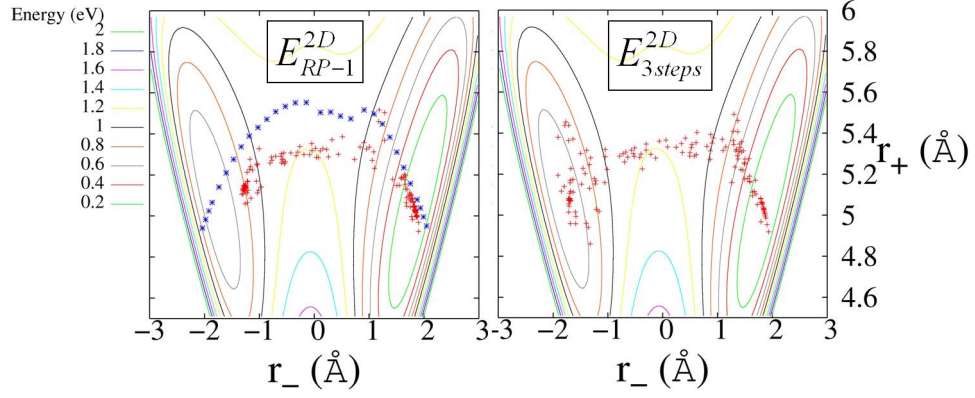


FIG. 49: Trajectoire à deux dimensions pour les champs E_{RP-1}^{2D} et $E_{3 \text{ étapes}}^{2D}$.

En deux dimensions, la matrice réduite selon r_- est calculée de la façon suivante : $\rho_{r_-} = \text{Tr}_{r_+}(\rho_S)$. La figure (50) présente $\text{Tr}(\rho_{r_-}^2)$ pour les champs E_{RP-1}^{2D} et $E_{3 \text{ étapes}}^{2D}$. Cette quantité est une mesure de la pureté de la matrice densité réduite. La valeur initiale de 0.83 indique que l'état initial n'est pas séparable en r_- et r_+ , ce qui est clairement visible sur la figure (47) : les contours de l'état initial forment une ellipse dont les axes principaux ne sont pas parallèles aux axes r_- et r_+ . Lors de la dynamique, $\text{Tr}(\rho_{r_-}^2)$ diminue significativement, ce qui reflète une intrication plus forte des deux degrés de liberté r_- et r_+ . A la fin du contrôle, $\text{Tr}(\rho_{r_-}^2)$ augmente, jusqu'à une valeur de 0.81 pour le champ $E_{3 \text{ étapes}}^{2D}$, ce qui est la valeur pour l'état cible. Dans le langage de la dissipation quantique, cette remontée correspond à une purification de la matrice densité réduite.

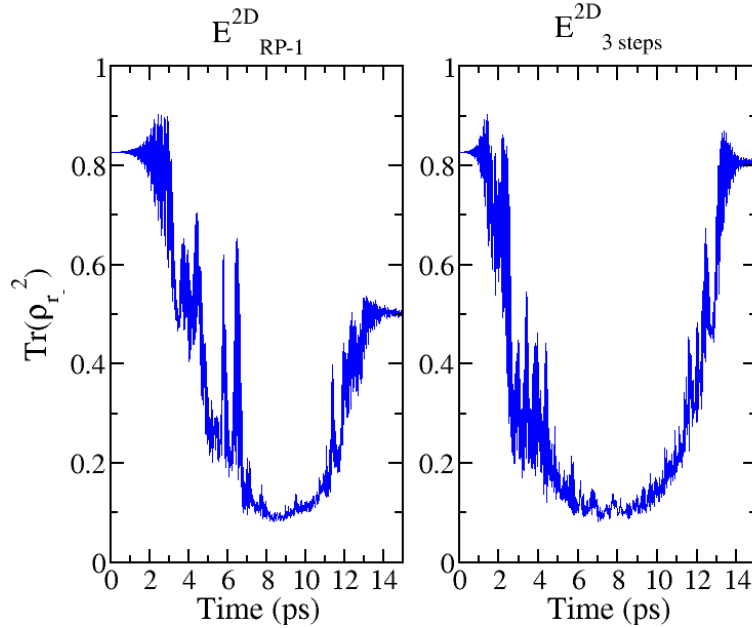


FIG. 50: $\text{Tr}(\rho_{r_-}^2)$ lors d'une dynamique réalisée avec les champs E_{RP-1}^{2D} et $E_{3 \text{ étapes}}^{2D}$

Cela peut expliquer le succès de l'optimisation de l'impulsion $E_{3 \text{ étapes}}^{2D}$ pour un contrôle sans dissipation. La durée du passage par les états délocalisés est cependant importante avec ce champ, et il est probable qu'il ne soit pas robuste en présence de dissipation, ce que devraient montrer des calculs dont les résultats seront obtenus prochainement.

10.4 Comparaison du contrôle en deux dimensions (r_-, r_+) et du contrôle en une dimension incluant un bain thermique pour l'optimisation du champ (modèle (r_-, bain))

Notre but est de modéliser un réarrangement géométrique qui est principalement décrit par la coordonnée r_- mais implique également d'autres modes de vibration. Pour tenir compte de ces modes additionnels, deux modèles ont été détaillés dans les sections précédentes : l'un décrit le mouvement de ces autres modes par le couplage à un bain d'oscillateurs harmoniques, l'autre inclut un deuxième degré de liberté, r_+ , dans le système. Pour voir comment le contrôle parvient à maximiser le rendement du réarrangement dans chacune de ces situations, on compare ici les résultats obtenus avec le champ optimisé en deux dimensions à partir d'un champ d'essai à trois étapes $E_{3 \text{ étapes}}^{2D}$ avec les résultats d'une optimisation en présence de dissipation en une dimension. Le champ optimisé en une dimension est analogue au champ $E_{DF,I}^{(3)}$ de la partie (9.2). Il a la même intensité totale mais une durée de 15 ps au lieu de 5 ps. Il est noté $E_{RP-1}^{1D-diss}$.

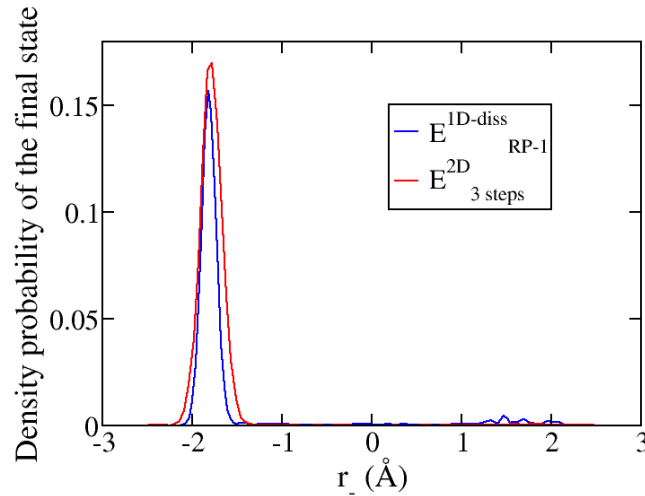


FIG. 51: Densité de probabilité de l'état final des dynamiques pour les champs $E_{RP-1}^{1D-diss}$ et $E_{3 \text{ étapes}}^{2D}$

La figure (51) montre que le mouvement principal, l'isomérisation d'un puits de potentiel à l'autre, est bien reproduit par les deux modèles. La dynamique sous-jacente est très

différente, mais le contrôle trouve un mécanisme adapté à chaque situation pour optimiser le rendement du réarrangement géométrique. Les figures (52) et (53) vont nous permettre de mettre en évidence les principales différences. Dans la figure (52), on compare $Tr(\rho_S^2)$ pour le modèle à une dimension avec $Tr(\rho_{r_-}^2)$ pour le modèle à deux dimensions.

Dans le modèle (r_-, r_+) , cette quantité, qui apparaît sur la partie droite de la figure (52), décroît initialement, mais remonte vers la fin de l'impulsion, lors de la désexcitation vers l'état cible. Le contrôle peut agir activement sur le degré de liberté r_+ , en excitant ou désexcitant le système selon cette dimension, comme l'ont montré les résultats des points précédents.

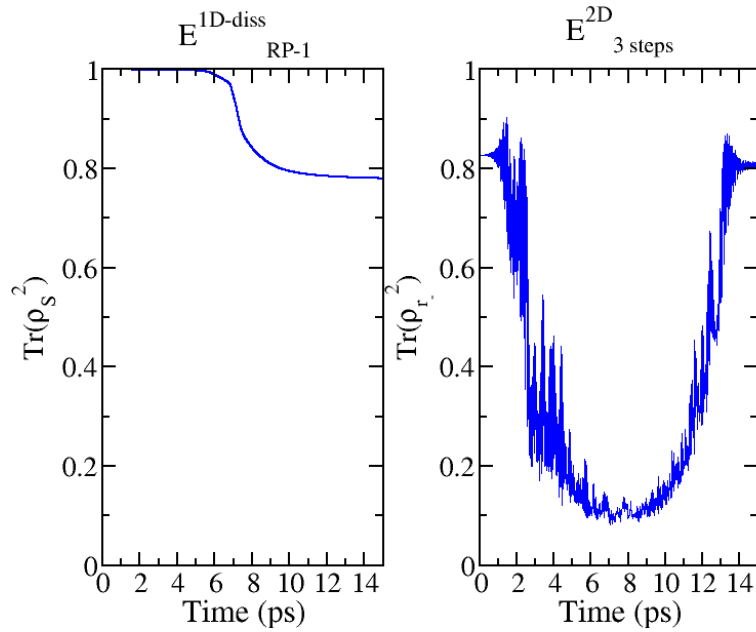


FIG. 52: $Tr(\rho_S^2)$ lors d'une dynamique réalisée avec le champ $E_{RP-1}^{1D-diss}$, et $Tr(\rho_{r_-}^2)$ lors d'une dynamique réalisée avec le champ $E_{3 \text{ étapes}}^{2D}$

Dans le modèle (r_-, bain) , la trace décroît et ne remonte pas (partie gauche de la figure (52)), indiquant une perte de cohérence de la matrice densité ρ_S . Dans ce modèle, seule la coordonnée r_- est décrite explicitement et soumise au contrôle. Les autres degrés de liberté induisent une dissipation pour la coordonnée r_- , mais sont contraints de rester à l'équilibre thermique. Le contrôle ne peut pas intervenir directement sur ces modes. Pour optimiser le rendement, la seule solution est alors de minimiser la perte de cohérence. Cela se traduit par une accélération du passage par l'état de transition, visible sur la figure (53).

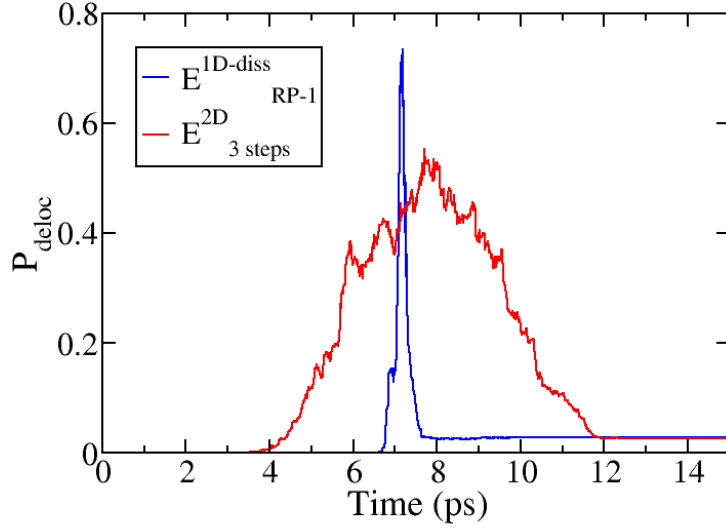


FIG. 53: Population des états délocalisés pour les champs $E_{RP-1}^{1D-diss}$ et $E_{3\text{étapes}}^{2D}$

Les deux approches présentées ci-dessus donnent des informations pertinentes sur le mécanisme du contrôle. Elles peuvent encore être améliorées pour prendre en compte davantage de degrés de liberté et mieux décrire la dynamique du système complexe. Ceci peut être fait de manière explicite en incluant un ou plusieurs modes supplémentaires dans le système. Le modèle à deux dimensions peut également être couplé à un bain thermique décrivant les modes résiduels.

11 Conclusion et perspectives

Le contrôle du réarrangement de Cope a été réalisé. Il s'agit d'induire l'isomérisation de l'ester de Thiele vers le produit du réarrangement géométrique, qui ne peut pas être facilement obtenu par synthèse organique. Des calculs de structure électronique [132] avaient préalablement permis de déterminer une surface d'énergie potentielle à deux dimensions correspondant aux longueurs d'une liaison qui se rompt au cours de la réaction, et d'une autre qui est formée. Des modèles à une et deux dimensions ont été construits à partir des données de structure électronique. Le contrôle du système complexe étudié est effectué par la méthode du contrôle optimal dans un cadre de dynamique dissipative. L'algorithme du contrôle optimal a pour cela été implémenté dans la méthode des matrices auxiliaires. L'environnement est ici décrit par une densité spectrale modèle, ohmique.

Le rendement du contrôle est mesuré par la population présente dans l'état cible à la fin de l'impulsion laser de contrôle. En une dimension sans dissipation, un rendement de 100% est aisément obtenu. L'ajout d'une dissipation fait chuter ce rendement de manière significative. Selon le champ d'essai utilisé pour amorcer l'optimisation, la diminution du rendement est cependant plus ou moins importante. Nous avons déterminé que la robustesse des champs de contrôle en présence de dissipation dépend de la durée du passage par les états délocalisés. Ce passage induit une dispersion du paquet d'ondes, à l'origine d'une perte de cohérence qui nuit au rendement du contrôle. L'inclusion de la dissipation dès l'étape d'optimisation des impulsions de contrôle permet de bien améliorer le rendement. Le contrôle trouve un mécanisme qui implique une accélération du passage par les états délocalisés.

Le contrôle est plus délicat en deux dimensions. Contrairement au modèle à une dimension sans dissipation, il est difficile d'obtenir des impulsions avec un rendement supérieur à 80%. Le modèle à deux dimensions implique en effet le contrôle de la localisation du paquet d'ondes à la fois selon la direction r_- et selon la direction r_+ . Le contrôle parvient néanmoins à réaliser le réarrangement géométrique et à faire passer le système du puits de potentiel initial au puits de potentiel final. Cependant, il a besoin de plus de temps pour mener à bien l'isomérisation, et les impulsions longues, de 15 *ps*, sont plus efficaces que les impulsions courtes d'une durée de 5 *ps*. Lors de la réaction, le passage par les états délocalisés est plus long qu'en une dimension et la dispersion du paquet d'ondes est plus importante.

La comparaison des modèles à une et deux dimensions a montré que l'étape la plus difficile en deux dimensions est l'étape de désexcitation vers l'état cible. Lors du passage par les états délocalisés, le paquet d'ondes se disperse beaucoup plus qu'en une dimension. A la fin du contrôle, une partie du travail est consacrée à la relocalisation du paquet

d'ondes selon la coordonnée r_+ . Le contrôle réalise particulièrement bien cette étape si le champ est optimisé à partir d'un champ d'essai construit à partir de trois champs préalablement optimisés pour contrôler séparément l'étape d'excitation, le passage par l'état de transition et l'étape de désexcitation. Le rendement du contrôle est alors proche de 100%. Dans le cas de l'optimisation pour le modèle à une dimension en présence de dissipation, le contrôle ne peut pas agir directement sur les modes du bain comme il peut le faire en deux dimensions sur la coordonnée r_+ . La solution trouvée consiste à accélérer le passage par les états délocalisés pour minimiser la perte de cohérence et maximiser le rendement.

Pour étudier un modèle encore plus complet, une dissipation markovienne est appliquée dans le modèle à deux dimensions. Des résultats de dynamique en présence d'un bain markovien en deux dimensions vont être obtenus très prochainement et devraient permettre de confirmer la conclusion principale donnée par les modèles à une dimension : la robustesse du contrôle en présence de dissipation dépend du temps passé dans les états délocalisés. L'étude du paragraphe (9.4.3), qui compare dynamique non-markovienne et approximation markovienne, permet de justifier l'utilisation de l'approche markovienne dans le cas présent (où on prend $\omega_c = 1700 \text{ cm}^{-1}$ et $T = 300 \text{ K}$). Il serait intéressant d'étudier la réaction du contrôle lors d'une optimisation en deux dimensions en présence de dissipation, pour voir si le contrôle accélère le passage par les états délocalisés comme en une dimension.

Pour accélérer encore le passage par les états délocalisés, une optimisation a été effectuée en une dimension sans dissipation avec la contrainte de minimiser la population des états délocalisés [93, 94]. Cette contrainte ne permet pas d'améliorer le rendement. Un essai peut-être plus judicieux ici serait d'imposer une contrainte sur la durée pendant laquelle ces états sont peuplés. Une tentative est en cours d'étude pour cela. Il sera par ailleurs intéressant de voir l'effet d'une contrainte appliquée pour minimiser la déviation moyenne du paquet d'ondes.

Conclusion

Le travail présenté dans cette thèse est centré sur la description théorique de la dynamique et du contrôle par laser de systèmes complexes. Dans ce contexte, la complexité réside dans le fait que les processus considérés demandent un traitement quantique, mais impliquent également des réarrangements géométriques importants, menant à une dynamique à haute dimensionnalité. En effet, de nombreux processus importants en biologie ou dans le domaine du photovoltaïque reposent sur des réactions de transfert d'électron ou de proton qui s'accompagnent de changements structuraux importants [136, 13]. Etudier ces processus à l'échelle atomique, ainsi que la possibilité de leur contrôle par des champs laser externes, est donc important non seulement pour une compréhension approfondie des mécanismes impliqués, mais aussi pour de futures améliorations technologiques.

Leur description théorique reste néanmoins un grand défi, notamment à cause du caractère quantique des processus, de l'implication de beaucoup de degrés de liberté et de l'interaction avec des champs externes [137]. Devant ce problème, deux stratégies très différentes peuvent être explorées : soit pousser à fond les possibilités de calcul au niveau quantique pour donner une description quantique la plus complète possible, soit recourir à des méthodes approchées hybrides reposant sur le retour partiel à la mécanique classique ou sur l'utilisation d'outils de mécanique statistique.

Dans la première optique, les méthodes sophistiquées développées dans les dernières décennies ont permis des avancées importantes. La méthode MCTDH (Multi-Configuration Time-Dependent Hartree) [25, 26] permet notamment de traiter des problèmes quantiques à haute dimensionnalité. Le calcul des surfaces d'énergie potentielle reste néanmoins un obstacle majeur et ces méthodes ne peuvent pas traiter des molécules contenant plus d'une dizaine d'atomes. On doit alors avoir recours à des méthodes approchées.

Parmi les stratégies qui renoncent à la description quantique exacte, deux grandes familles peuvent être distinguées : l'une revient à la mécanique classique pour une partie du système (méthodes mixtes quantiques/classiques), et l'autre décrit une partie de l'espace de Hilbert par des modes harmoniques [137]. L'avantage de cette dernière approche est de maintenir le caractère quantique malgré la haute dimensionnalité. Dans cette approche, le système complet est divisé en une partie couramment appelé 'système', et une partie qui constitue le 'bain'. Le système est composé d'un certain nombre de degrés de liberté traités de manière explicite, et les autres mouvements du système complet sont inclus dans le bain, supposé à l'équilibre thermique. Une question essentielle est de savoir combien de modes doivent être introduits dans le système pour que la dynamique soit correctement décrite. Les formalismes reposant sur la séparation système/bain sont souvent désignés par le terme de 'dissipation quantique' [67, 24, 66]. Ils sont beaucoup utilisés dans un

grand nombre de domaines en physique, notamment en physique des solides ou en information quantique, mais aussi en chimie-physique, pour décrire l'effet d'un solvant ou d'un environnement de type protéique sur des processus de transfert de charge en biologie par exemple [138, 139].

Du point de vue théorique, la prise en compte de l'influence du bain dans la description dynamique du système peut s'effectuer à plusieurs niveaux d'approximation. Dans la plupart des approches, l'influence du bain est traitée par théorie de perturbation, et dans le cadre de l'approximation markovienne. Cette dernière est valable si les fluctuations du bain sont rapides par rapport à la dynamique du système. Cette condition n'est cependant pas toujours satisfaite pour des systèmes réalistes. Dans cette perspective, les méthodes qui ne s'appuient pas sur cette approximation (appelées méthodes non-markoviennes) sont plus générales.

L'objectif de ce travail de thèse était de combiner une méthode de dissipation non-markovienne avec le formalisme du contrôle optimal. Ceci est un grand défi du point de vue technique, car les équations non-markoviennes sont des équations intégral-différentielles, avec un terme de mémoire. L'approche choisie dans ce travail s'appuie sur la méthode des matrices auxiliaires [35], qui, tout en gardant le caractère non-markovien, traite des équations locales dans le temps, qui peuvent donc être résolues par des méthodes d'intégration standards. Deux applications ont été considérées avec cette méthodologie, le transfert de charge à une hétérojonction oligothiophène - fullerène, présente dans des cellules photovoltaïques organiques, et le contrôle d'une isomérisation, le réarrangement de Cope, dans le contexte des réactions de Diels-Alder en chimie. Dans les deux cas, les systèmes étudiés sont décrits de la manière la plus réaliste possible. Les paramètres des modèles ont été déterminés à partir de calculs de structure électronique. La densité spectrale, outil clé de dynamique dissipative, contient toutes les informations concernant le bain. Pour l'hétérojonction oligothiophène - fullerène, une densité spectrale très structurée issue des modes normaux du composé a été calibrée. L'obtention d'une densité spectrale réaliste est néanmoins difficile pour le réarrangement de Cope, dont l'état de transition est très plat, et une densité spectrale modèle, ohmique, a été considérée.

La mise au point de la méthodologie et son application aux deux exemples cités ci-dessus sont les résultats de ce travail. Dans le cas de la dynamique du transfert de charge à l'hétérojonction oligothiophène - fullerène, décrite dans la deuxième partie du manuscrit, la modélisation a permis de déterminer les temps de décohérence électronique mis en jeu dans le processus, ainsi que leur dépendance vis-à-vis de la distance entre donneur et récepteur. Du point de vue méthodologique, l'inclusion d'un mode effectif dans le système a mené à un couplage au bain résiduel plus faible, permettant une description perturbative et l'application de notre méthode dynamique.

Pour le deuxième exemple, le contrôle du réarrangement de Cope, décrit dans la troisième partie de ce manuscrit, les mécanismes des champs de contrôle ont été élucidés. La comparaison d'une approche à deux dimensions et d'un modèle à une dimension avec dissipation a montré que le contrôle optimal trouve dans les deux cas des mécanismes adaptés au modèle utilisé. En agissant activement sur les deux coordonnées du modèle à deux dimensions, il atteint un rendement de 100%. Dans une description à une dimension avec un bain harmonique, le contrôle ne peut pas modifier l'état du bain et trouve alors une autre stratégie, consistant à minimiser la décohérence en accélérant le passage par les états vibrationnels très délocalisés situés au-dessus de l'état de transition et donc en accélérant le réarrangement géométrique.

Plusieurs perspectives se dégagent sur la base des résultats obtenus. Augmenter l'espace actif traité dynamiquement donnerait des résultats plus réalistes. Les méthodes en matrice densité ne semblent néanmoins pas être applicables au-delà de deux degrés de liberté avec les moyens de calcul actuels. Des méthodes en paquet d'ondes se révéleraient peut-être plus avantageuses. Pour décrire les effets d'un environnement, des approches reposant sur l'équation de Schrödinger, et incluant des termes stochastiques [53, 54, 55, 56], pourraient être une ligne de recherche future intéressante pour les systèmes considérés dans ce travail.

Une deuxième piste très prometteuse pour le contrôle en présence de dissipation peut être établie à partir des travaux présentés : l'un des principaux résultats était d'observer qu'un temps de passage long par les états délocalisés, lié à une grande dispersion du paquet d'ondes lors de l'isomérisation, mène à une forte décohérence, qui empêche un bon rendement de contrôle. Il serait intéressant d'analyser si, en appliquant le contrôle en fonction d'onde, l'inclusion de contraintes visant à minimiser le temps de passage par les états délocalisés ou la dispersion mène à une dynamique plus robuste vis-à-vis des effets de la dissipation. Le fait d'effectuer ces modélisations en paquet d'ondes donnerait la possibilité de considérer une dynamique de plus haute dimensionnalité.

Finalement, des méthodes mixtes quantiques/classiques, qui permettent de prendre en compte un environnement par dynamique moléculaire classique, pourraient être applicables, soit en incluant des modes classiques directement dans la dynamique quantique du système (dans l'esprit de la méthode de 'surface hopping' pour les transferts électroniques), soit pour modéliser des densités spectrales réalistes, qui peuvent ensuite être utilisées avec des approches proposées dans ce travail.

Le développement de méthodes de modélisation des processus quantiques à haute dimensionnalité et multi-échelle dans le temps en présence de champs externes reste l'un des défis majeurs de la chimie-physique contemporaine.

Annexe 1

Théorème des résidus - Application au calcul d'intégrales de fonctions réelles [140]

Les définitions et théorèmes mathématiques énoncés ci-dessous vont permettre d'explicitier le calcul de la fonction de corrélation du bain ainsi que celui de la valeur principale de Cauchy de l'intégrale impropre d'une fonction réelle.

Théorème des résidus

Fonction holomorphe

Une fonction holomorphe est une fonction à valeurs complexes, définie et dérivable en tout point d'un sous-ensemble ouvert du plan complexe $\mathbb{C}$.

Définition des résidus

Soit g une fonction holomorphe et a un pôle de g . Au voisinage de a , g admet un développement de Laurent :

$$g(z) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n (z-a)^n \quad (116)$$

Le résidu de g au point a est le coefficient c_{-1} .

Si a est un pôle simple de g , la relation suivante est vérifiée :

$$g(z) = \frac{c_{-1}}{z-a} + c_0 + c_1(z-a) + c_2(z-a)^2 + \dots \quad (117)$$

et $c_{-1} = \lim_{z \rightarrow a} (z-a)g(z)$.

En particulier, si $g(z) = \frac{P(z)}{Q(z)}$ où P et Q sont deux fonctions holomorphes telles que $P(a) \neq 0$ et $Q(a) = 0$, alors :

$$\text{Res}(g(a)) = \frac{P(a)}{Q'(a)} \quad (118)$$

Enoncé du théorème des résidus

Soient U un sous-ensemble ouvert et simplement connexe du plan complexe $\mathbb{C}$, $\{z_1, \dots, z_n\}$ un ensemble de points de U , distincts et isolés, et g une fonction holomorphe sur $U \setminus$

$\{z_1, \dots, z_n\}$. Si Γ est une courbe fermée dans U , décrite dans le sens trigonométrique positif, et qui ne rencontre aucun des points singuliers z_k , alors :

$$\oint_{\Gamma} g(z)dz = 2i\pi \sum_{nb \text{ de pôles}} Res(g(a)) \quad (119)$$

Lemme de Jordan

Soit g une fonction holomorphe dans un domaine $U \subset \mathbb{C}$. Si $|zg(z)|$ tend vers 0 quand $|z|$ tend vers l'infini, alors l'intégrale prise le long de la portion du cercle $C(0, r)$ incluse dans le domaine U tend vers 0 quand le rayon r tend vers l'infini :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \int_{C(0,r) \cap U} g(z)dz = 0 \quad (120)$$

Calcul de la fonction de corrélation du bain

La fonction de corrélation du bain est calculée à partir de sa relation avec la densité spectrale (équation (30)) et de la décomposition de la densité spectrale sous forme d'une somme de fonctions lorentziennes (équation (51)). Ces deux expressions sont redonnées ici :

$$C(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{J(\omega)}{e^{\beta\omega} - 1} e^{i\omega t} d\omega \quad (121)$$

On choisit une expression simplifiée avec un seul terme dans la décomposition de $J(\omega)$:

$$J(\omega) = \frac{p_l \omega}{[(\omega + \Omega_l)^2 + \Gamma_l^2][(\omega - \Omega_l)^2 + \Gamma_l^2]} \quad (122)$$

La généralisation à une décomposition de $J(\omega)$ en fonction de plusieurs termes est aisée.

La fonction f , holomorphe sur $\mathbb{C}$ privé des pôles de $J(z)$ et de $\frac{1}{e^{\beta z} - 1}$, est définie par :

$$f(z) = \frac{1}{\pi} \frac{J(z)}{e^{\beta z} - 1} e^{izt} \quad (123)$$

Cette fonction f peut s'écrire sous la forme $f(z) = \frac{P(z)}{Q(z)}$. Ses résidus, représentés sur la figure (54), pourront donc être calculés selon la formule (118).

Le calcul de la fonction de corrélation du bain $C(t)$ est mené pour $t > 0$. On cherche à calculer :

$$C(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(z)dz \quad (124)$$

On pose $z = \omega + i\lambda$, avec ω et λ réels. On a : $e^{izt} = e^{i\omega t} e^{-\lambda t}$. Pour $t > 0$, le terme en

$e^{-\lambda t}$ diverge quand λ tend vers $-\infty$. L'intégrale va donc être calculée dans le demi-plan supérieur.

Soit, comme schématisé sur la figure (54), un demi-cercle fermé Γ' dont le rayon tend vers $+\infty$, formé d'un demi-cercle ouvert C contenu dans le demi-plan complexe supérieur, et comprenant l'axe réel. La relation suivante est vérifiée :

$$\oint_{\Gamma'} f(z)dz = \int_{-\infty}^{+\infty} f(z)dz + \int_C f(z)dz \quad (125)$$

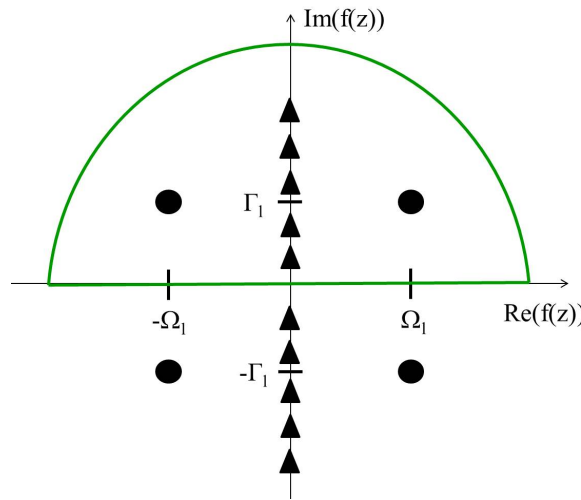


Figure 54: Pôles de la fonction $f(z)$: les disques représentent les pôles de $J(\omega)$, les triangles ceux de la fonction de Bose. Représentation schématisée de la courbe fermée sur laquelle est appliquée le théorème des résidus (demi-cercle fermé de rayon infini).

Il peut facilement être vérifié que $|zf(z)|$ tend vers 0 quand $|z|$ tend vers l'infini. Le lemme de Jordan peut alors être appliqué à f sur C , ce qui implique que $\int_C f(z)dz = 0$. On a alors ;

$$\oint_{\Gamma'} f(z)dz = \int_{-\infty}^{+\infty} f(z)dz = C(t) \quad (126)$$

Le théorème des résidus donne par ailleurs :

$$\oint_{\Gamma'} f(z)dz = 2\pi i \sum \text{Res}(f(z)) \quad (127)$$

On obtient donc la relation :

$$C(t) = 2\pi i \sum \text{Res}(f(z)) \quad (128)$$

Les pôles de $f(z)$ dans le demi-plan supérieur sont $\Omega_l + i\Gamma_l$ et $-\Omega_l + i\Gamma_l$, et les iv_k

où $\nu_k = \frac{2k\pi}{\beta}$ avec $k > 0$.

$$f(z) = \frac{P(z)}{Q(z)} \text{ où } P(z) = \frac{1}{\pi} p_l z e^{i z t} \text{ et } Q(z) = [(z + \Omega_l)^2 + \Gamma_l^2][(z - \Omega_l)^2 + \Gamma_l^2](e^{\beta z} - 1).$$

Les résidus sont calculés selon la formule (118) :

$$Res(f(z)) = \frac{P(z)}{Q'(z)} \quad (129)$$

avec

$$Q'(z) = (2(z + \Omega_l)[(z - \Omega_l)^2 + \Gamma_l^2] + 2(z - \Omega_l)[(z + \Omega_l)^2 + \Gamma_l^2])(e^{\beta z} - 1) + \beta[(z + \Omega_l)^2 + \Gamma_l^2][(z - \Omega_l)^2 + \Gamma_l^2](e^{\beta z} - 1) \quad (130)$$

On obtient :

$$C(t) = \frac{1}{\pi} * 2\pi i \left[\sum_{k>0} \frac{1}{\beta} J(i\nu_k) e^{-\nu_k t} + \frac{p_l}{i8\Gamma_l\Omega_l} \frac{e^{i(\Omega_l+i\Gamma_l)t}}{e^{\beta(\Omega_l+i\Gamma_l)} - 1} + \frac{ip_l}{8\Gamma_l\Omega_l} \frac{e^{i(-\Omega_l+i\Gamma_l)t}}{e^{\beta(-\Omega_l+i\Gamma_l)} - 1} \right] \quad (131)$$

$$C(t) = \frac{2i}{\beta} \sum_{k>0} J(i\nu_k) e^{-\nu_k t} + \frac{p_l}{4\Gamma_l\Omega_l} \frac{e^{i(\Omega_l+i\Gamma_l)t}}{e^{\beta(\Omega_l+i\Gamma_l)} - 1} + \frac{p_l}{4\Gamma_l\Omega_l} \frac{e^{i(-\Omega_l+i\Gamma_l)t}}{1 - e^{\beta(-\Omega_l+i\Gamma_l)}} \quad (132)$$

En utilisant les relations $\frac{1}{e^z - 1} = \frac{\coth(\frac{z}{2}) - 1}{2}$ et $\frac{1}{1 - e^{-z}} = \frac{\coth(\frac{z}{2}) + 1}{2}$, on retrouve les résultats des équations (53) et (54) :

$$C(t) = \frac{2i}{\beta} \sum_{k>0} J(i\nu_k) e^{-\nu_k t} + \frac{p_l}{8\Gamma_l\Omega_l} (\coth(\frac{\beta}{2}(\Omega_l + i\Gamma_l)) - 1) e^{i(\Omega_l+i\Gamma_l)t} + \frac{p_l}{8\Gamma_l\Omega_l} (\coth(\frac{\beta}{2}(\Omega_l - i\Gamma_l)) + 1) e^{i(-\Omega_l+i\Gamma_l)t} \quad (133)$$

Calcul de la valeur principale de Cauchy de l'intégrale impropre d'une fonction réelle

On veut calculer :

$$VP \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J(\omega)}{\omega - a} d\omega = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\int_{-\infty}^{a-\varepsilon} \frac{J(\omega)}{\omega - a} d\omega + \int_{a+\varepsilon}^{\infty} \frac{J(\omega)}{\omega - a} d\omega \right) \quad (134)$$

où a est réel. Dans le plan complexe, on définit la fonction : $h(z) = \frac{J(z)}{z-a}$.

On décompose $J(\omega)$ avec un seul terme, comme dans l'équation (122). La généralisation à une décomposition de $J(\omega)$ en fonction de plusieurs termes est aisée.

Le demi-cercle représenté sur la figure (54) ne peut pas être utilisé ici comme contour d'intégration. Il passe en effet par un des pôles de la fonction à intégrer. On utilise le contour fermé Γ'' représenté sur la figure (55), qui contourne ce pôle.

Le demi-cercle C_ε qui contourne a a un rayon de longueur ε . On peut décomposer l'intégrale sur le contour fermé Γ'' en une somme d'intégrales sur les différentes portions de ce contour :

$$\oint_{\Gamma''} h(z)dz = \int_C h(z)dz + VP \int_{-\infty}^{\infty} h(\omega)d\omega + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{C_\varepsilon} h(z)dz \quad (135)$$

Le lemme de Jordan peut être appliqué à la fonction h , ce qui donne : $\int_C h(z)dz = 0$.

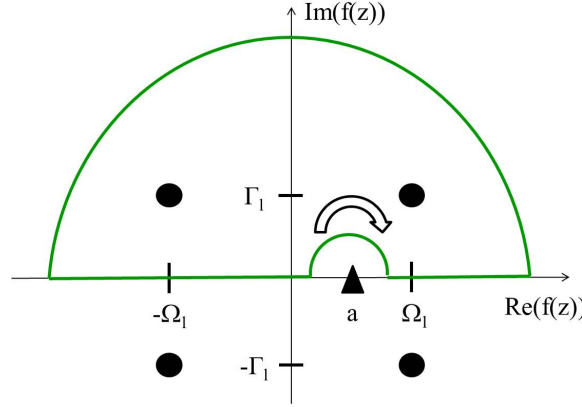


Figure 55: Représentation schématisée de la courbe fermée sur laquelle est appliquée le théorème des résidus pour le calcul de la valeur principale de Cauchy de l'intégrale impropre de $J(\omega)$.

Le cercle C_ε est parcouru dans le sens négatif. L'intégrale sur C_ε mène à, en notant $z = a + \varepsilon e^{i\varphi}$, où φ désigne un angle réel :

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{C_\varepsilon} h(z)dz &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\pi}^0 \frac{f(a + \varepsilon e^{i\varphi})}{\varepsilon e^{i\varphi}} i\varepsilon e^{i\varphi} d\varphi \\ &= if(a) \int_{\pi}^0 d\varphi \\ &= -i\pi f(a) \end{aligned} \quad (136)$$

On obtient, en appliquant le théorème des résidus à la fonction h sur le contour fermé Γ'' :

$$VP \int_{-\infty}^{\infty} h(\omega)d\omega = 2i\pi[Res(h(\Omega_l + i\Gamma_l)) + Res(h(-\Omega_l + i\Gamma_l))] + i\pi f(a) \quad (137)$$

Les résidus sont calculés selon l'expression (129). Le calcul mène à :

$$VP \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J(\omega)}{\omega - a} d\omega = \frac{p_l(\Omega_l^2 + \Gamma_l^2 - a^2)}{2\Gamma_l[(a + \Omega_l)^2 + \Gamma_l^2][(a - \Omega_l)^2 + \Gamma_l^2]} \quad (138)$$

Annexe 2

Résolution numérique du système d'équations de la méthode des matrices auxiliaires par la méthode de l'opérateur scindé

Propagation à l'aide de l'opérateur scindé

Une méthode semblable à celle de l'opérateur scindé [141, 142] peut être employée pour effectuer la propagation. Elle est dans un premier temps présentée de manière générale, puis sera détaillée pour les différentes approches qui apparaissent dans ce travail.

Les matrices auxiliaires $\dot{\rho}_j(t) = (L_S + i\gamma_j)\rho_j(t) + i(\alpha_j X \rho_S(t) - \bar{\alpha}_j \rho_S(t) X)$ du système (63) sont réécrites sous la forme :

$$\dot{\rho}_j(t) = (L_S + i\gamma_j)\rho_j(t) + \frac{1}{2}[\alpha_j(L^- + L^+) + \bar{\alpha}_j(L^- - L^+)]\rho_S(t) \quad (139)$$

où $L^- = i[X, \cdot]$ comprend le commutateur avec X , et $L^+ = i[X, \cdot]_+ = i(X \cdot + \cdot X)$ comprend l'anticommutateur avec X .

On note : $O_j = \frac{1}{2}[\alpha_j(L^- + L^+) + \bar{\alpha}_j(L^- - L^+)]$.

Le système d'équations couplées (63) peut s'écrire sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \dot{\rho}_S \\ \dot{\rho}_1 \\ \vdots \\ \dot{\rho}_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{eff} & L^- & \cdots & L^- \\ O_1 & L_S + i\gamma_1 & & \\ \vdots & & \ddots & \\ O_n & & & L_S + i\gamma_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_S \\ \rho_1 \\ \vdots \\ \rho_n \end{pmatrix} \quad (140)$$

En notant $\dot{\rho} = \begin{pmatrix} \dot{\rho}_S \\ \dot{\rho}_1 \\ \vdots \\ \dot{\rho}_n \end{pmatrix}$ et $\rho = \begin{pmatrix} \rho_S \\ \rho_1 \\ \vdots \\ \rho_n \end{pmatrix}$, l'équation (140) peut se mettre sous une

forme séparée :

$$\dot{\rho} = \{L_{diag} + L_{coupl}\}\rho \quad (141)$$

avec

$$L_{diag} = \begin{pmatrix} L_{eff} & & & \\ & L_S + i\gamma_1 & & \\ & & \ddots & \\ & & & L_S + i\gamma_n \end{pmatrix}$$

et

$$L_{coupl} = \begin{pmatrix} 0 & L^- & \dots & L^- \\ O_1 & & & \\ \vdots & & \ddots & \\ O_j & & & \\ \vdots & & & \\ O_n & & & 0 \end{pmatrix}$$

Cette équation s'intègre formellement sous la forme :

$$\rho(t + dt) = e^{(L_{diag} + L_{coupl})dt} \rho(t) \quad (142)$$

Comme L_{diag} et L_{coupl} ne commutent pas, la méthode de l'opérateur scindé peut être appliquée. Elle permet d'écrire :

$$e^{(L_{diag} + L_{coupl})dt} = e^{L_{coupl} \frac{dt}{2}} e^{L_{diag} dt} e^{L_{coupl} \frac{dt}{2}} + O(\delta t^3) \quad (143)$$

L'équation, approchée, à résoudre, devient :

$$\rho(t + dt) = e^{L_{coupl} \frac{dt}{2}} e^{L_{diag} dt} e^{L_{coupl} \frac{dt}{2}} \rho(t) \quad (144)$$

Les termes en $i\gamma_j$ présents dans L_{diag} sont constants et donc faciles à traiter. Ils sont mis à part. L_{diag} est ensuite décomposée en une partie cinétique et une partie potentiel : $L_{diag} = T_{diag} + W_{diag}$. Comme T_{diag} et W_{diag} ne commutent pas, la méthode de l'opérateur scindé est également utilisée ici :

$$e^{L_{diag} dt} = e^{W_{diag} \frac{dt}{2}} e^{T_{diag} dt} e^{W_{diag} \frac{dt}{2}} \quad (145)$$

Il faut calculer l'exponentielle de la représentation matricielle des opérateurs T_{diag} et W_{diag} . Ces opérateurs doivent pour cela être exprimés dans la base dans laquelle leur représentation est diagonale, directement ou en diagonalisant la matrice obtenue.

La diagonalisation de L_{coupl} serait plus coûteuse en temps de calcul. Pour éviter de

devoir diagonaliser cette matrice, une autre technique plus simple, la représentation de Cayley [143], est employée ici. Pour calculer $\rho(t + dt) = e^{L_{coupl} \frac{dt}{2}} \rho(t)$, elle consiste à écrire :

$$e^{-L_{coupl} \frac{dt}{4}} \rho(t + dt) = e^{L_{coupl} \frac{dt}{4}} \rho(t) \quad (146)$$

Le développement au premier ordre des exponentielles donne :

$$(1 - \frac{dt}{4} L_{coupl}) \rho(t + dt) = (1 + \frac{dt}{4} L_{coupl}) \rho(t) \quad (147)$$

ce qui mène à l'expression suivante :

$$e^{L_{coupl} \frac{dt}{2}} = (1 - \frac{dt}{4} L_{coupl})^{-1} (1 + \frac{dt}{4} L_{coupl}) \quad (148)$$

En pratique, l'inversion n'est pas réalisée. On applique plutôt la méthode de Crank-Nicholson. Pour résoudre l'équation $\rho(t + dt) = (1 - \frac{dt}{4} L_{coupl})^{-1} (1 + \frac{dt}{4} L_{coupl}) \rho(t)$ par exemple, l'algorithme suivant est mis en oeuvre :

$$\begin{aligned} \rho(t + dt) &= \rho(t) + \xi \\ \xi &= \frac{dt}{4} L_{coupl} (\xi + 2\rho(t)) \end{aligned} \quad (149)$$

Cette procédure doit être effectuée à chaque pas de temps. Avec un dt petit, un petit nombre d'itérations suffit pour atteindre la convergence à la précision fixée pour ne pas dépasser une erreur relative de 10^{-4} sur la somme des éléments de toutes les matrices.

Pour résoudre l'équation (144), l'algorithme de Crank-Nicholson est appliqué une première fois. L'opérateur $e^{L_{diag} dt}$ est ensuite appliqué au résultat, si besoin transformé pour être exprimé dans la base qui convient, puis l'algorithme de Crank-Nicholson est à nouveau appliqué.

Implémentation en grille - Problème à une surface d'énergie potentielle et une dimension

En grille, dans l'espace de Hilbert, la variable spatiale q est décrite par une grille de P points $\{q_1, \dots, q_P\}$. L'espace des impulsions est discrétisé sur une grille de P points $\{k_1, \dots, k_P\}$.

Pour une unique surface de potentiel, tous les opérateurs sont exprimés sous forme matricielle dans la base des fonctions de Dirac δ associées à ces points de grille, en représentation des positions ou des impulsions.

L'opérateur cinétique T est multiplicatif dans l'espace des impulsions. Pour être appliqué plus facilement, il est exprimé dans cet espace :

$$T = \begin{pmatrix} \frac{k_1^2}{2\mu} & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \frac{k_P^2}{2\mu} \end{pmatrix} \quad (150)$$

où μ est la masse associée au problème considéré.

L'opérateur potentiel W est lui multiplicatif dans l'espace des positions. Dans cet espace, sa représentation matricielle s'écrit :

$$W = \begin{pmatrix} W_1 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & W_P \end{pmatrix} \quad (151)$$

où W_i désigne le potentiel au point q_i .

Le passage de l'espace des positions à l'espace des impulsions s'effectue à l'aide de la transformée de Fourier mixte :

$$\rho(k, k') = \frac{1}{2\pi} \int \int dq dq' e^{-ikq} \rho(q, q') e^{ik'q'} \quad (152)$$

Le passage de l'espace des impulsions à l'espace des positions se fait par la transformée de Fourier inverse :

$$\rho(q, q') = \frac{1}{2\pi} \int \int dk dk' e^{ikq} \rho(k, k') e^{-ik'q'} \quad (153)$$

Dans l'espace de Liouville, il est commode de recourir au formalisme des superopérateurs. Ce formalisme permet notamment d'écrire proprement le commutateur avec un opérateur :

$$\widetilde{W} = [W, \cdot] = W \otimes 1 - 1 \otimes W \quad (154)$$

où 1 désigne la matrice unité de dimension $P * P$ et $\otimes$ le produit tensoriel. La matrice du superopérateur est de taille $P^2 * P^2$.

Si l'opérateur considéré est diagonal dans la représentation utilisée, comme par exemple l'opérateur potentiel en représentation des positions, la matrice du superopérateur est diagonale et s'écrit :

$$\widetilde{W} = \begin{pmatrix} W_1 - W_1 & & & & & \\ & \ddots & & & & \\ & & W_1 - W_P & & & \\ & & & \ddots & & \\ & & & & W_P - W_1 & \\ & & & & & \ddots \\ & & & & & & W_P - W_P \end{pmatrix} \quad (155)$$

Pour calculer le commutateur avec la matrice densité ρ , la matrice du superopérateur doit être appliquée au vecteur correspondant à la matrice densité étirée :

$$\begin{pmatrix} \rho_{11} \\ \vdots \\ \rho_{1N} \\ \vdots \\ \rho_{N1} \\ \vdots \\ \rho_{NN} \end{pmatrix} \quad (156)$$

Le résultat de ce calcul, ramené à une matrice de dimension $P * P$ dans la grille spatiale bidimensionnelle comme dans les équations (150) et (151), donne la forme suivante :

$$[W, \rho]_{ij} = (W_i - W_j) \rho_{ij} \quad (157)$$

Le commutateur avec l'opérateur cinétique, en représentation des impulsions, a pour expression :

$$[T, \rho]_{ij} = \frac{k_i^2 - k_j^2}{2\mu} \rho_{ij} \quad (158)$$

Le terme O_k du système matriciel (140) s'écrit $(O_k \rho_S)_{ij} = i(\alpha_k q_i - \bar{\alpha}_k q_j)(\rho_S)_{ij}$, et $(L^- \rho_k)_{ij} = i(q_i - q_j)(\rho_k)_{ij}$.

Implémentation en grille - Problème à une surface d'énergie potentielle et deux dimensions

Les équations de l'implémentation en grille pour un problème à une surface d'énergie potentielle et une dimension sont étendues à un problème à deux dimensions. Les représentations matricielles des opérateurs sont alors de dimension $(n_{ptx}, n_{pty}, n_{ptx}, n_{pty})$.

Cependant, pour un modèle à deux dimensions, les temps de calcul sont très importants et la méthode des matrices auxiliaires n'est pas utilisée. Une dynamique markovienne est effectuée.

Implémentation en grille - Problème à deux surfaces d'énergie potentielle et une dimension

Pour un système à un degré de liberté et deux états électroniques couplés, la représentation matricielle W du potentiel dans la base de ces deux états est la suivante :

$$W(q) = \begin{pmatrix} U^1(q) & V(q) \\ V(q) & U^2(q) \end{pmatrix} \quad (159)$$

où U^1 et U^2 sont les énergies potentielles respectivement du premier et du deuxième état électronique, et V désigne le couplage entre ces deux états.

La matrice densité du système $\begin{pmatrix} \rho_{11}(t) & \rho_{12}(t) \\ \rho_{21}(t) & \rho_{22}(t) \end{pmatrix}$ est ici représentée, en chaque point (q_i, q_j) de la grille spatiale bidimensionnelle de taille $P * P$, par un vecteur à quatre composantes :

$$v(q_i, q_j, t) = \begin{pmatrix} \langle q_i | \rho_{11}(t) | q_j \rangle \\ \langle q_i | \rho_{12}(t) | q_j \rangle \\ \langle q_i | \rho_{21}(t) | q_j \rangle \\ \langle q_i | \rho_{22}(t) | q_j \rangle \end{pmatrix} \quad (160)$$

La matrice densité étant hermitique, la relation $\rho_{21} = \rho_{12}^*$ est vérifiée et les opérations ne sont effectuées que pour l'une de ces deux composantes, ρ_{12} par exemple.

Dans l'espace des impulsions, la représentation de $\tilde{T}$ au point (k_i, k_j) est une matrice diagonale d'ordre 4 dont tous les éléments diagonaux ont la même expression $\frac{k_i^2 - k_j^2}{2\mu}$.

L'opérateur potentiel $\tilde{W}$ s'écrit, dans l'espace des positions, au point (q_i, q_j) :

$$\begin{pmatrix} U^1(q_i) - U^1(q_j) & -V(q_j) & V(q_i) & 0 \\ -V(q_j) & U^1(q_i) - U^2(q_j) & 0 & V(q_i) \\ V(q_i) & 0 & U^2(q_i) - U^1(q_j) & -V(q_j) \\ 0 & V(q_i) & -V(q_j) & U^2(q_i) - U^2(q_j) \end{pmatrix} \quad (161)$$

L'application de la méthode de l'opérateur scindé implique de calculer l'exponentielle de la matrice (161). Le potentiel $\widetilde{W}(q_i, q_j, t)$ est pour cela diagonalisé en chaque point (q_i, q_j) . Son exponentielle est ensuite appliquée à $\nu(q_i, q_j, t)$. La transformée de Fourier (152) est utilisée pour passer de l'espace des positions à l'espace des impulsions, dans lequel la représentation matricielle de $\widetilde{T}(k_i, k_j, t)$ au point (k_i, k_j) est diagonale. L'exponentielle de T peut être appliquée, puis la transformée de Fourier inverse de l'équation (153) permet de revenir de l'espace des impulsions à l'espace des positions. L'exponentielle de W est enfin appliquée une deuxième fois.

Les représentations de O_k et de L^- au point (q_i, q_j) sont des matrices diagonales d'ordre 4 dont tous les éléments diagonaux ont la même expression, $i(\alpha_k q_i - \bar{\alpha}_k q_j)$ pour O_k et $i(q_i - q_j)$ pour L^- .

Implémentation en base

Les opérateurs sont écrits matriciellement dans la base de fonctions propres associée au système. Les matrices sont diagonalisées quand cela est nécessaire, pour calculer l'exponentielle des opérateurs. Un point délicat concerne la détermination d'une matrice densité et d'une cohérence électroniques dans un modèle à une dimension par exemple. Admettons que le système est constitué des états électroniques et d'une coordonnée de réaction X_1 . Soit $\{|u_{el,n}\rangle\}$ une base des états électroniques, et $\{|v_{vib,p}\rangle\}$ une base des états de vibration du système. La matrice densité électronique est obtenue en prenant la trace partielle sur les états de vibration de la matrice densité réduite du système :

$$\rho_{el}(t) = Tr_{X_1}[\rho_S(t)] \quad (162)$$

soit

$$\rho_{el}(t) = \sum_p \langle v_{vib,p} | \rho_S(t) | v_{vib,p} \rangle \quad (163)$$

Les éléments de cette matrice densité électronique ont pour expression, dans la base des états électroniques du système :

$$\langle u_{el,n} | \rho_{el}(t) | u_{el,n'} \rangle = \sum_p \langle u_{el,n} | \langle v_{vib,p} | \rho_S(t) | u_{el,n'} \rangle | v_{vib,p} \rangle \quad (164)$$

ou, en appliquant la relation de fermeture à la base $\{|v_{vib,p}\rangle\}$:

$$\langle u_{el,n} | \rho_{el}(t) | u_{el,n'} \rangle = \sum_{p,p'} \langle u_{el,n} | \langle v_{vib,p} | \rho_S(t) | u_{el,n'} \rangle | v_{vib,p'} \rangle \langle v_{vib,p'} | v_{vib,p} \rangle \quad (165)$$

Il convient de faire attention à ne pas oublier le terme de recouvrement $\langle v_{vib,p'} | v_{vib,p} \rangle$

présent dans l'équation (165) : $\langle v_{vib,p'} | v_{vib,p} \rangle = \delta_{pp'}$ si le système est composé d'un unique état électronique, mais ce terme doit être calculé si le système comporte deux états électroniques.

Annexe 3 : Résolution du système d'équations de la méthode des matrices auxiliaires par la méthode de Runge-Kutta

Cette méthode n'est efficace que si elle est appliquée en base. Les opérateurs sont représentés par des matrices écrites dans la base de fonctions propres associée au système. Les méthodes d'intégration numériques d'équations différentielles consistent à calculer pas à pas la valeur de la fonction. Pour résoudre l'équation $\dot{y}(t) = f(y, t)$, l'algorithme suivant est appliqué, où $y_{i+1} = y(t + dt)$ et $y_i = y(t)$:

$$\begin{aligned}
 y_{i+1} &= y_i + \frac{dt}{6} [f(y_i, t_i) + 2f(k_1, t_{i+1/2}) + 2f(k_2, t_{i+1/2}) + f(k_3, t_{i+1})] \\
 k_1 &= y_i + \frac{dt}{2} f(y_i, t_i) \\
 k_2 &= y_i + \frac{dt}{2} f(k_1, t_{i+1/2}) \\
 k_3 &= y_i + dt f(k_2, t_{i+1/2})
 \end{aligned} \tag{166}$$

Cette formule demande d'évaluer f quatre fois.

Annexe 4 : Méthode continue pour déterminer la densité spectrale de la représentation par un mode effectif $J_1(\omega)$ à partir de la densité spectrale du modèle spin-boson $J_0(\omega)$

Pour déterminer l'expression de la densité spectrale du modèle spin-boson $J_0(\omega)$, il est aussi possible de repartir de l'équation de Caldeira-Leggett (10) écrite pour une variable q_0 [60] avec le bain d'oscillateurs harmoniques du modèle spin-boson :

$$H = \frac{p_{q_0}^2}{2\mu} + V(q_0) + \sum_i \left[\frac{p_{q_i}^2}{2m_{q_i}} + \frac{1}{2} m_{q_i} \omega_{q_i}^2 \left(q_i - \frac{c_i}{m_{q_i} \omega_{q_i}^2} q_0 \right)^2 \right] \quad (167)$$

où μ est la masse associée à q_0 .

Comme Leggett l'a montré [144], il suffit de connaître l'équation du mouvement pour q_0 dans la limite classique pour déduire $J_0(\omega)$.

Détermination de $J_0(\omega)$

Pour déterminer $J_0(\omega)$ par une méthode continue, il faut tout d'abord écrire les équations de Hamilton pour la coordonnée q_0 du système et pour les coordonnées q_i du bain. Pour une coordonnée q quelconque, les équations de Hamilton s'écrivent :

$$\begin{aligned} \dot{q} &= \frac{\partial H}{\partial p_q} \\ \dot{p}_q &= -\frac{\partial H}{\partial q} \end{aligned} \quad (168)$$

Ces équations (168) appliquées à q_0 et aux q_i avec l'hamiltonien de Caldeira-Leggett de l'équation (167) mènent au système d'équations couplées :

$$\mu \ddot{q}_0 + \frac{\partial V}{\partial q_0} + \sum_i \frac{c_i^2}{m_i \omega_i^2} q_0 = \sum_i c_i q_i \quad (169)$$

$$m_i \ddot{q}_i + m_i \omega_i^2 q_i = c_i q_0 \quad (170)$$

La transformée de Laplace d'une fonction $\mathcal{F}(t)$ est définie par :

$$\mathcal{G}(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(t) e^{-izt} dt, \quad \text{Im}(z) < 0 \quad (171)$$

et sa transformée inverse par :

$$\mathcal{F}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{G}(z) e^{izt} dz \quad (172)$$

L'équation (172) appliquée à une coordonnée q quelconque mène à :

$$\ddot{q}(t) = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} z^2 q(z) e^{izt} dz \quad (173)$$

En insérant la relation (173) dans les équations (169) et (170) et en prenant la transformée de Laplace de ces équations, les relations suivantes sont obtenues :

$$(-\mu z^2 + \sum_i \frac{c_i^2}{m_i \omega_i^2}) q_0(z) + \frac{\partial V(q_0(z))}{\partial q_0(z)} = \sum_i c_i q_i(z) \quad (174)$$

$$(-m_i z^2 + m_i \omega_i^2) q_i(z) = c_i q_0(z) \quad (175)$$

L'expression de $q_i(z)$ qui découle de l'équation (175) est insérée dans l'équation (174), qui peut alors être mise sous la forme [60] :

$$K(z) q_0(z) = -\frac{\partial V(q_0(z))}{\partial q_0(z)} \quad (176)$$

avec

$$K(z) = -\mu z^2 + \sum_i \frac{c_i^2}{m_i \omega_i^2} + \sum_i \frac{c_i^2}{m_i (z^2 - \omega_i^2)} \quad (177)$$

La densité spectrale $J_0(\omega)$ est alors donnée par [114] :

$$J_0(\omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \text{Im}[K(\omega + i\varepsilon)] \quad (178)$$

Passage de $J_0(\omega)$ à $J_1(\omega)$

On note :

$$W_0(z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{J_0(\omega)}{\omega - z} d\omega \quad (179)$$

et

$$W_0^+(\omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} W_0(\omega + i\varepsilon) \quad (180)$$

La relation ci-dessous est vérifiée :

$$J_0(\omega) = \text{Im}[W_0^+(\omega)] \quad (181)$$

Sa démonstration suit :

$$\begin{aligned}
Im[W_0^+(\omega)] &= Im[lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} (\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{J_0(\omega')}{\omega' - \omega - i\varepsilon} d\omega')] \\
&= lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} Im[\frac{1}{\pi} \frac{J_0(\omega')(\omega' - \omega + i\varepsilon)}{(\omega' - \omega)^2 + \varepsilon^2}] d\omega' \\
&= lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\pi} \frac{J_0(\omega')\varepsilon}{(\omega' - \omega)^2 + \varepsilon^2} d\omega'
\end{aligned}$$

La limite de la fonction $\frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon}{(\omega' - \omega)^2 + \varepsilon^2}$ étant la fonction delta de Dirac quand ε tend vers 0, on obtient bien la relation (181).

Les notations et relations (179) à (181) sont aussi valables pour $J_1(\omega)$.

La densité spectrale associée à la représentation par un mode effectif du modèle spin-boson $J_1(\omega)$ est déduite de $J_0(\omega)$ à partir de la relation suivante [114] :

$$W_0(z) = \frac{D_0^2}{\Omega_1^2 - z^2 - W_1(z)} \quad (182)$$

ce qui devient, en posant $z = \omega + i\varepsilon$ et en prenant la limite quand ε tend vers 0 :

$$W_0^+(\omega) = \frac{D_0^2}{\Omega_1^2 - \omega^2 - W_1^+(\omega)} \quad (183)$$

L'équation (183) mène à :

$$Im[W_1^+(\omega)] = -D_0^2 \frac{Im[(W_0^+(\omega))^*]}{|W_0^+(\omega)|^2} \quad (184)$$

soit :

$$J_1(\omega) = D_0^2 \frac{J_0(\omega)}{|W_0^+(\omega)|^2} \quad (185)$$

avec

$$|W_0^+(\omega)|^2 = (\frac{1}{\pi} VP \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_0(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega')^2 + J_0^2(\omega) \quad (186)$$

où VP désigne la valeur principale de Cauchy de l'intégrale impropre de $\frac{J_0(\omega')}{\omega' - \omega}$: $VP \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_0(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' = lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (\int_{-\infty}^{\omega - \varepsilon} \frac{J_0(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega + \varepsilon}^{\infty} \frac{J_0(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega')$. La relation (186) s'obtient en utilisant la démonstration de l'équation (181).

Le détail du calcul de la valeur principale de Cauchy de l'intégrale impropre d'une fonction réelle de la forme $\frac{J_0(\omega')}{\omega' - \omega}$ se trouve dans l'annexe (1). On obtient, en décomposant la densité $J_0(\omega)$ selon l'équation (51) :

$$\frac{1}{\pi} VP \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_0(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' = \sum_k \frac{p_k(\Omega_k^2 + \Gamma_k^2 - \omega^2)}{2\Gamma_k[(\omega + \Omega_k)^2 + \Gamma_k^2][(\omega - \Omega_k)^2 + \Gamma_k^2]} \quad (187)$$

$J_1(\omega)$ est ensuite calculée analytiquement.

Annexe 5 : Brève description de la méthode MCTDH (Multi-Configuration Time-Dependent Hartree)

La méthode MCTDH est aujourd'hui une des méthodes de calcul les plus puissantes pour des problèmes de dynamique quantique avec de nombreux degrés de liberté. La fonction d'onde est écrite sous une forme multiconfigurationnelle. Son évolution est régie par des équations du mouvement obtenues par le principe variationnel dépendant du temps de Dirac-Frenkel. La force de la méthode réside dans l'expression de la fonction d'onde en fonction d'une base flexible, dépendant du temps, de fonctions à une dimension appelées 'single-particle functions (SPF)'. Celles-ci sont elles-mêmes écrites en fonction d'une base primitive indépendante du temps, généralement la représentation DVR (discrete variable representation). Dans la base des SPF, la fonction d'onde est exprimée sous la forme d'une combinaison linéaire de produits de Hartree :

$$\psi(Q_1, \dots, Q_f, t) = \sum_{j_1=1}^{n_1} \dots \sum_{j_f=1}^{n_f} A_{j_1 \dots j_f}(t) \prod_{k=1}^f \varphi_{j_k}^{(k)}(Q_k, t) \quad (188)$$

où $Q_1, \dots, Q_f$ désignent les f degrés de liberté nucléaires, les $A_{j_1 \dots j_f}(t)$ sont les coefficients dépendant du temps du développement MCTDH, et les $\varphi_{j_k}^{(k)}(Q_k, t)$ sont les n_k fonctions de base dépendant du temps pour chaque degré de liberté k (les SPF). Les produits $\prod_{k=1}^f \varphi_{j_k}^{(k)}(Q_k, t)$ sont les produits de Hartree.

Annexe 6 : Paramètres utilisés pour décomposer les densités spectrales en sommes de fonctions lorentziennes

Le tableau (8) donne les paramètres de la décomposition des densités spectrales selon l'équation (51).

Densité spectrale		p_k	Ω_k	Γ_k
$J_0(\omega)$ pour l'hétérojonction	Lorentzienne 1	$3.72.10^{-10}$	$6.99.10^{-3}$	$5.86.10^{-4}$
	Lorentzienne 2	$1.90.10^{-11}$	$3.05.10^{-3}$	$5.50.10^{-4}$
	Lorentzienne 3	$7.80.10^{-12}$	$4.00.10^{-3}$	$4.70.10^{-4}$
	Lorentzienne 4	$5.80.10^{-12}$	$1.94.10^{-3}$	$6.83.10^{-4}$
	Lorentzienne 5	$8.00.10^{-12}$	$5.20.10^{-3}$	$7.00.10^{-4}$
$J_1(\omega)$ pour l'hétérojonction	Lorentzienne 1	$6.17.10^{-14}$	$3.35.10^{-3}$	$5.45.10^{-4}$
	Lorentzienne 2	$4.79.10^{-14}$	$4.15.10^{-3}$	$5.00.10^{-4}$
	Lorentzienne 3	$2.61.10^{-14}$	$1.96.10^{-3}$	$7.50.10^{-4}$
	Lorentzienne 4	$2.13.10^{-13}$	$5.36.10^{-3}$	$1.20.10^{-3}$
$J(\omega)$ pour le réarrangement de Cope, pour $\omega_c = 1700 \text{ cm}^{-1}$		$1.35.10^{-8}$	$2.73.10^{-6}$	$1.34.10^{-2}$
$J(\omega)$ pour le réarrangement de Cope, pour $\omega_c = 1700 \text{ cm}^{-1}$		$4.11.10^{-11}$	$3.24.10^{-5}$	$3.15.10^{-3}$

TAB. 8: Paramètres de la décomposition des densités spectrales sous forme d'une somme de fonctions lorentziennes

Table des figures

1	Interaction d'un système avec un environnement en présence d'un champ laser externe	11
2	Modèle spin-boson et représentation par un ou plusieurs modes effectifs d'un système complexe	15
3	Les deux étapes d'une itération de l'algorithme de contrôle optimal. En vert : ce qui est déjà connu au début de l'étape. En rouge : ce qui est calculé au cours de l'étape. Le numéro porté par le champ correspond à celui de l'étape, 1 ou 2.	35
4	Passage du modèle spin-boson à la représentation par un mode effectif. Modèle des modes effectifs hiérarchiques couplés.	41
5	Principaux processus impliqués dans la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique dans des cellules photovoltaïques.	42
6	PCBM	42
7	Représentation schématique de l'édifice moléculaire oligothiophène (OT_4) - fullerène (C_{60}). Dans la structure choisie, un cycle à six atomes du C_{60} fait face à la liaison CC qui lie les cycles de l'oligothiophène.	43
8	Représentation schématique des deux modèles de dynamique dissipative pour le transfert de charge entre les deux états diabatiques couplés XT et CT : (a) Modèle spin-boson (b) Représentation par un mode effectif. . .	44
9	Densité spectrale et fonction de corrélation du bain du modèle spin-boson $J_0(\omega)$ pour l'hétérojonction oligothiophène - fullerène	47
10	Représentation schématique de la direction du mode effectif, orthogonale à la couture entre deux paraboloïdes, dans un espace à deux modes de vibration.	48
11	Représentation schématique des courbes d'énergie potentielle diabatiques pour différentes valeurs de la distance R , en , entre les fragments oligothiophène et fullerène.	49
12	Densité spectrale et fonction de corrélation du bain de la représentation par un mode effectif $J_1(\omega)$ pour l'hétérojonction oligothiophène - fullerène	52
13	Population et cohérence dans les représentations diabatique et adiabatique du modèle spin-boson pour une distance entre les fragments oligothiophène et fullerène $R = 3.5$	54

14	Dynamique du transfert de charge dans la représentation par un mode effectif pour $R = 3.5$. (a) Population avec dissipation : état diabatique XT (trait plein bleu), état adiabatique fondamental (tirets verts) ; population sans dissipation : état diabatique XT (tirets et points bleus alternés), état adiabatique fondamental (points verts). (b) Cohérence électronique diabatique : partie réelle (trait plein bleu), partie imaginaire (tirets rouges) ; cohérence électronique adiabatique : partie réelle (tirets verts), partie imaginaire (points violets). (c) Trajectoire de la position moyenne $\langle X_1 \rangle$. Etat XT : avec dissipation (trait plein bleu), sans dissipation (tirets et points bleus alternés). Etat CT : avec dissipation (tirets rouges), sans dissipation (points rouges). (d) $Tr[\rho_{el}^2(t)]$: avec dissipation (trait plein rouge), sans dissipation mais avec X_1 (points rouges), résultat du modèle spin-boson (tirets violets).	55
15	Dynamique du transfert de charge dans la représentation par un mode effectif pour un échantillon de distances R entre les fragments oligothiophène et fullerène	56
16	Comparaison de l'évolution de la population obtenue par la méthode MCTDH et par la méthode des matrices auxiliaires pour trois distances R entre les fragments oligothiophène et fullerène. (a) $R = 3.5$. (b) $R = 3.5, R = 3.0$ et $R = 2.5$. Dans la légende 'Eff mode' ou 'EM' désigne la représentation par un mode effectif.	58
17	Influence de la température sur la dynamique pour une distance entre les fragments de l'hétérojonction oligothiophène - fullerène $R = 3.5$. (a) Modèle spin-boson. (b) Représentation par un mode effectif.	59
18	Réarrangement de Cope. Géométries de l'ester de Thiele (a), de l'état de transition de Cope (b), et du produit du réarrangement de Cope (c).	65
19	Molécules de structure similaire au composé (c) présentant un intérêt pour la médecine	66
20	Dimérisation du cyclopentadiène carboxylate de méthyle	66
21	Surface d'énergie potentielle minimum dans le sous-espace $\{r_2, r_3\}$, avec optimisation des $3N - 8$ autres degrés de liberté. L'énergie est donnée en eV , les coordonnées r_2 et r_3 sont en	67
22	Contours de la surface de potentiel dans les sous-espaces à deux dimensions $\{r_2, r_3\}$ et $\{r_-, r_+\}$. Les distances sont en , l'énergie est en eV	68
23	μ_x dans le sous-espace à deux dimensions $\{r_-, r_+\}$. Les distances sont en , le moment dipolaire en D	68

24	Courbe d'énergie potentielle paramétrée par $r_- = r_3 - r_2$, moment dipolaire selon x pour les deux modèles à une dimension, et IRC obtenu par des calculs de structure électronique ($RP - 0$).	71
25	Chemins des modèles à une dimension paramétrés par $r_- = r_3 - r_2$ sur la surface à deux dimensions. En cyan : $RP - 0$. En bleu : $RP - 1$. En rouge : $RP - 2$	71
26	Modèle $RP - 1$. L'état fondamental $\phi_{\nu=1}$ du puits le plus profond, l'état fondamental $\phi_{\nu=5}$ du deuxième puits, et le premier état délocalisé $\phi_{\nu=25}$ sont représentés.	72
27	Positions moyennes des états propres du modèle $RP - 1$	73
28	Transformées de Fourier des champs d'essai courts	76
29	Transformées de Gabor des champs d'essai courts.	77
30	Densité spectrale ohmique $J(\omega)$ et fonction de corrélation du bain $C(t)$ à $300 K$ pour $\omega_c = 1700 cm^{-1}$. $J(\omega)$ est mise sous la forme d'une fonction lorentzienne représentée en rouge.	78
31	Les différentes stratégies d'optimisation du champ	81
32	Populations des états et champs optimisés lors du contrôle sans dissipation dans le modèle à une dimension $RP - 1$. Populations : en noir, population de l'état initial. En vert : population des états du puits de potentiel initial. En violet : population des états délocalisés. En rouge : population des états du puits de potentiel final. En bleu : population de l'état cible.	82
33	Transformées de Gabor des champs $E_{3F,I}^{(1)}$ et $E_{DF,I}^{(1)}$	83
34	Population de l'état cible pour les champs optimisés sans dissipation dans le modèle à une dimension $RP - 1$. En bleu : dynamique sans dissipation. En rouge : dynamique avec dissipation. A gauche : champ $E_{3F,I}^{(1)}$. A droite : champ $E_{DF,I}^{(1)}$. Paramètres de la dissipation : $T = 300 K$, $\omega_c = 1700 cm^{-1}$, $\lambda = 4.10^{-3} u.a.$	83
35	$Tr(\rho_S^2)$, énergie moyenne et population des états délocalisés (P_{deloc}) pour les champs optimisés sans dissipation dans le modèle à une dimension $RP - 1$. En bleu : dynamique sans dissipation. En rouge : dynamique avec dissipation. A gauche : champ $E_{3F,I}^{(1)}$. A droite : champ $E_{DF,I}^{(1)}$. Paramètres de la dissipation : $T = 300 K$, $\omega_c = 1700 cm^{-1}$, $\lambda = 4.10^{-3} u.a.$	84
36	Valeur moyenne de r_- et déviation quadratique σ_- pour les champs optimisés sans dissipation dans le modèle à une dimension $RP - 1$. En bleu : dynamique sans dissipation. En rouge : dynamique avec dissipation. A gauche : champ $E_{3F,I}^{(1)}$. A droite : champ $E_{DF,I}^{(1)}$. Paramètres de la dissipation : $T = 300 K$, $\omega_c = 1700 cm^{-1}$, $\lambda = 4.10^{-3} u.a.$	85

37	Population de l'état cible lors d'une dynamique réalisée en présence de dissipation avec les champs $E^{(1)}$, $E^{(2)}$ et $E^{(3)}$. En rouge : champs $E^{(1)}$. En violet : champs $E^{(2)}$. En cyan : champs $E^{(3)}$. A gauche : champs $E_{3F,I}^{(1)}$, $E_{3F,I}^{(2)}$ et $E_{3F,I}^{(3)}$. A droite : champs $E_{DF,I}^{(1)}$, $E_{DF,I}^{(2)}$ et $E_{DF,I}^{(3)}$. Paramètres de la dissipation : $T = 300\text{ K}$, $\omega_c = 1700\text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 4.10^{-3}\text{ u.a.}$	86
38	$Tr(\rho_S^2)$, énergie moyenne et population des états délocalisés (P_{deloc}) lors d'une dynamique réalisée en présence de dissipation avec les champs $E^{(1)}$, $E^{(2)}$ et $E^{(3)}$. En rouge : champs $E^{(1)}$. En violet : champs $E^{(2)}$. En cyan : champs $E^{(3)}$. A gauche : champs $E_{3F,I}^{(1)}$, $E_{3F,I}^{(2)}$ et $E_{3F,I}^{(3)}$. A droite : champs $E_{DF,I}^{(1)}$, $E_{DF,I}^{(2)}$ et $E_{DF,I}^{(3)}$. Paramètres de la dissipation : $T = 300\text{ K}$, $\omega_c = 1700\text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 4.10^{-3}\text{ u.a.}$	87
39	Valeur moyenne de r_- et déviation quadratique σ_- lors d'une dynamique réalisée en présence de dissipation avec les champs $E^{(1)}$, $E^{(2)}$ et $E^{(3)}$. En rouge : champs $E^{(1)}$. En violet : champs $E^{(2)}$. En cyan : champs $E^{(3)}$. A gauche : champs $E_{3F,I}^{(1)}$, $E_{3F,I}^{(2)}$ et $E_{3F,I}^{(3)}$. A droite : champs $E_{DF,I}^{(1)}$, $E_{DF,I}^{(2)}$ et $E_{DF,I}^{(3)}$. Paramètres de la dissipation : $T = 300\text{ K}$, $\omega_c = 1700\text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 4.10^{-3}\text{ u.a.}$	88
40	Comparaison des dynamiques non-markoviennes et markoviennes pour $T = 300\text{ K}$ et $\lambda = 4.10^{-3}\text{ u.a.}$ - Courbe à une dimension numéro 1. Traits pleins : dynamique non-markovienne. Pointillés : dynamique markovienne. En rouge et en cyan : $\omega_c = 1700\text{ cm}^{-1}$. En vert et en magenta : $\omega_c = 400\text{ cm}^{-1}$	90
41	Densité de probabilité des états initiaux (pointillés) et finaux (traits pleins) des dynamiques pour les champs E_{RP-1}^{1D} et E_{RP-1}^{2D} , et E_{RP-2}^{1D} et E_{RP-2}^{2D}	94
42	Population de l'état cible et des états délocalisés pour les champs E_{RP-1}^{1D} et E_{RP-1}^{2D} , et E_{RP-2}^{1D} et E_{RP-2}^{2D}	95
43	Valeur moyenne de r_- et déviation quadratique σ_- pour les champs E_{RP-1}^{1D} et E_{RP-1}^{2D} , et E_{RP-2}^{1D} et E_{RP-2}^{2D}	95
44	Transformées de Gabor des champs E_{RP-1}^{1D} et E_{RP-1}^{2D} , et E_{RP-2}^{1D} et E_{RP-2}^{2D}	96
45	Chemins de réaction à une dimension et trajectoires à deux dimensions pour les champs E_{RP-1}^{2D} et E_{RP-2}^{2D}	97
46	Positions moyennes des états propres intervenant dans la construction du champ $E_{3\text{étapes}}^{2D}$	98
47	Contours des états propres servant d'état relais pour la construction du champ $E_{3\text{étapes}}^{2D}$	98

48	Population de l'état cible (sous-figures (a) et (b)) et de tous les états délocalisés significativement peuplés (états 310 à 1280) (sous-figures (c) et (d)) pour les champs E_{RP-1}^{2D} et E_3^{2D} étapes. Les sous-figures (e) et (f) donnent la population des états occupés les plus hauts en énergie (bande d'états comprenant les états 636 à 1280).	99
49	Trajectoire à deux dimensions pour les champs E_{RP-1}^{2D} et E_3^{2D} étapes.	100
50	$Tr(\rho_{r-}^2)$ lors d'une dynamique réalisée avec les champs E_{RP-1}^{2D} et E_3^{2D} étapes	100
51	Densité de probabilité de l'état final des dynamiques pour les champs $E_{RP-1}^{1D-diss}$ et E_3^{2D} étapes	101
52	$Tr(\rho_S^2)$ lors d'une dynamique réalisée avec le champ $E_{RP-1}^{1D-diss}$, et $Tr(\rho_{r-}^2)$ lors d'une dynamique réalisée avec le champ E_3^{2D} étapes	102
53	Population des états délocalisés pour les champs $E_{RP-1}^{1D-diss}$ et E_3^{2D} étapes . . .	103
54	Pôles de la fonction $f(z)$: les disques représentent les pôles de $J(\omega)$, les triangles ceux de la fonction de Bose. Représentation schématique de la courbe fermée sur laquelle est appliquée le théorème des résidus (demi-cercle fermé de rayon infini).	113
55	Représentation schématique de la courbe fermée sur laquelle est appliquée le théorème des résidus pour le calcul de la valeur principale de Cauchy de l'intégrale impropre de $J(\omega)$	115

Références

- [1] Sous la direction de Jean Staune. *Science et Quête de Sens*. Presses de la Renaissance, 2005.
- [2] Jean-Michel Besnier. *L'Homme simplifié. Le syndrome de la touche étoile*. Fayard, 2012.
- [3] Sébastien Balibar. *La Pomme et l'Atome. Douze histoires de physique contemporaine*. Editions Odile Jacob, Sciences, 2000.
- [4] Tom Keve. *Trois explications du monde*. Albin Michel, 2000.
- [5] P. Ball. Quantum quest. *Nature*, 501 :154, 2013.
- [6] G.R. Fleming and M.A. Ratner. Grand challenges in basic energy sciences. *Physics Today*, 28, 2008.
- [7] P. Ball. The dawn of quantum biology. *Nature*, 474 :272, 2011.
- [8] R. Zwanzig. Ensemble method in the theory of irreversibility. *The Journal of Chemical Physics*, 33 :1338, 1960.
- [9] R. Kubo. Fluctuation, relaxation and resonance in magnetic systems. *Advances in Chemical Physics*, 15 :101, 1969.
- [10] A. Caldeira and A. Leggett. Dynamics of the dissipative two-level system. *Annals of Physics*, 149 :374, 1983.
- [11] D.M. Jonas. Two-dimensional femtosecond spectroscopy. *Annual review of physical chemistry*, 54 :425, 2003.
- [12] G.S. Engel, T.R. Calhoun, E.L. Read, T.-K. Ahn, T. Mančal, Y.-C. Cheng, R.E. Blankenship, and G.R. Fleming. Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems. *Nature*, 446 :782, 2007.
- [13] E. Collini and G.D. Scholes. Coherent intrachain energy migration in a conjugated polymer at room temperature. *Science*, 323 :369, 2009.
- [14] C. Brif, R. Chakrabarti, and H. Rabitz. Control of quantum phenomena : past, present and future. *New Journal of Physics*, 12 :075008, 2010.
- [15] V.I. Prokhorenko, A.M. Nagy, L.S. Brown, and R.J. Dwayne Miller. On the mechanism of weak-field coherent control of retinal isomerization in bacteriorhodopsin. *Chemical Physics*, 341 :296, 2007.

- [16] G. Vogt, G. Krampert, P. Niklaus, P. Nuernberger, and G. Gerber. Optimal control of photoisomerization. *Physical Review Letters*, 94 :068305, 2005.
- [17] J. Manz and L. Wöste. *Femtosecond Chemistry*, volume 2. VCH New York, 1995.
- [18] I.S. Ulusoy and M. Nest. Correlated electron dynamics : How aromaticity can be controlled. *Journal of the American Chemical Society*, 133 :20230, 2011.
- [19] I. Znakovskaya, P. von Den Hoff, S. Zherebtsov, A. Wirth, O. Herrwerth, M.J.J. Vrakking, R. de Vivie-Riedle, and M.F. Kling. Attosecond control of electron dynamics in carbon monoxide. *Physical review letters*, 103 :103002, 2009.
- [20] B. Brüggemann, T. Pullerits, and V. May. Laser pulse control of exciton dynamics in a biological chromophore complex. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 190 :372, 2007.
- [21] F. Caruso, S. Montangero, T. Calarco, S.F. Huelga, and M.B. Plenio. Coherent optimal control of photosynthetic molecules. *Physical Review A*, 85 :042331, 2012.
- [22] A.O. Caldeira and A.J. Leggett. Path integral approach to quantum Brownian motion. *Physica A*, 121 :587, 1983.
- [23] S. Chandrasekhar. Stochastic problems in physics and astronomy. *Reviews of modern physics*, 15 :1, 1943.
- [24] U. Weiss. *Quantum Dissipative Systems*. World Scientific, Singapore, 1999.
- [25] M.H. Beck, A. Jackle, G.A. Worth, and H.-D. Meyer. The multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) method : A highly efficient algorithm for propagating wavepackets. *Physics Reports*, 324 :1, 2000.
- [26] H. Wang and M. Thoss. Multilayer formulation of the multiconfiguration time-dependent hartree theory. *The Journal of Chemical Physics*, 119 :1289, 2003.
- [27] Y. Tanimura and S. Mukamel. Optical stark spectroscopy of a brownian oscillator in intense fields. *Journal of the Physical Society of Japan*, 63 :66, 1994.
- [28] S. Nakajima. On quantum theory of transport phenomena steady diffusion. *Progress of Theoretical Physics*, 20 :948, 1958.
- [29] R. Zwanzig. *Lectures in theoretical physics*, volume 3. W.E. Brittin, B.W. Downs and J. Downs (Interscience, New York), 1961.

- [30] F. Shibata, Y. Takahashi, and N. Hashitsume. A generalized stochastic liouville equation. non-markovian versus memoryless master equations. *Journal of Statistical Physics*, 17 :171, 1977.
- [31] M.V. Korolkov, J. Manz, and G.K. Paramonov. Theory of ultrafast laser control of isomerization reactions in an environment : Picosecond cope rearrangement of substituted semibullvalenes. *The Journal of Chemical Physics*, 105 :10874, 1996.
- [32] Y. Ohtsuki. Non-markovian effects on quantum optimal control of dissipative wave packet dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 119 :661, 2003.
- [33] R. Xu, Y. Yan, Y. Ohtsuki, Y. Fujimura, and H. Rabitz. Optimal control of quantum non-markovian dissipation : Reduced liouville-space theory. *The Journal of Chemical Physics*, 120 :6600, 2004.
- [34] D. Sugny, M. Ndong, D. Lauvergnat, Y. Justum, and M. Desouter-Lecomte. Laser control in open molecular systems : Stirap and optimal control. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 190 :359, 2007.
- [35] C. Meier and D.J. Tannor. Non-Markovian evolution of the density operator in the presence of strong laser fields. *The Journal of Chemical Physics*, 111 :3365, 1999.
- [36] Y. Tanimura and P.G. Wolynes. The interplay of tunneling, resonance, and dissipation in quantum barrier crossing : A numerical study. *The Journal of Chemical Physics*, 96 :8485, 1992.
- [37] Y. Tanimura and R. Kubo. Time evolution of a quantum system in contact with a nearly gaussian-markovian noise bath. *Journal of the Physical Society of Japan*, 58 :101, 1989.
- [38] Y. Tanimura. Stochastic Liouville, Langevin, Fökker-Planck, and master equation approaches to quantum dissipative systems. *Journal of the Physical Society of Japan*, 75 :082001, 2006.
- [39] R. Xu and Y. Yan. Theory of open quantum systems. *The Journal of Chemical Physics*, 116 :9196, 2002.
- [40] J. Xu, R.-X. Xu, M. Luo, and Y. Yan. Hierarchical theory of quantum dissipation : Partial fraction decomposition scheme. *Chemical Physics*, 370 :109, 2010.
- [41] K. Okumura and Y. Tanimura. Unified time-path approach to the effect of anharmonicity on the molecular vibrational spectroscopy in solution. *The Journal of Chemical Physics*, 105 :7294, 1996.

- [42] J. Xu, R.-X. Xu, and Y. Yan. Exact quantum dissipative dynamics under external time-dependent driving fields. *New Journal of Physics*, 11 :105037, 2009.
- [43] A.G. Redfield. Advances in magnetic resonance. *Academic Press Inc., New York*, 1 :1, 1965.
- [44] D. Egorova, M.F. Gelin, and W. Domcke. Analysis of cross peaks in two-dimensional electronic photon-echo spectroscopy for simple models with vibrations and dissipation. *The Journal of Chemical Physics*, 126 :074314, 2007.
- [45] N. Doslić, K. Sundermann, L. González, O. Mó, J. Giraud-Girard, and O. Kühn. Ultrafast photoinduced dissipative hydrogen switching dynamics in thioacetylacetone. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1 :1249, 1999.
- [46] I.A. Goychuk, E.G. Petrov, and V. May. Control of long-range electron transfer in dynamically disordered molecular systems by an external periodic field. *The Journal of Chemical Physics*, 106 :4522, 1997.
- [47] I.A. Goychuk, E.G. Petrov, and V. May. Combined influence of random and regular external fields on long-range electron transfer. *Physical Review E*, 56 :1421, 1997.
- [48] G. Lindblad. On the generators of quantum dynamical semigroups. *Communications in Mathematical Physics*, 48 :119, 1976.
- [49] B. Palmieri, D. Abramavicius, and S. Mukamel. Lindblad equations for strongly coupled populations and coherences in photosynthetic complexes. *The Journal of Chemical Physics*, 130 :204512, 2009.
- [50] A. Bartana, R. Kosloff, and D.J. Tannor. Laser cooling of internal degrees of freedom. *The Journal of Chemical Physics*, 106 :1435, 1997.
- [51] R. Kosloff, M.A. Ratner, and W.B. Davis. Dynamics and relaxation in interacting systems : Semigroup methods. *The Journal of Chemical Physics*, 106 :7036, 1997.
- [52] G. Ashkenazi, U. Banin, A. Bartana, R. Kosloff, and S. Ruhman. Quantum description of the impulsive photodissociation dynamics of I_3 in solution. *Advances in Chemical Physics*, Volume 100, page 229, 1997.
- [53] P. Gaspard and M. Nagaoka. Non-markovian stochastic Schrödinger equation. *The Journal of chemical physics*, 111 :5676, 1999.
- [54] I. de Vega, D. Alonso, P. Gaspard, and W.T. Strunz. Non-markovian stochastic Schrödinger equations in different temperature regimes : A study of the spin-boson model. *The Journal of chemical physics*, 122 :124106, 2005.

- [55] H.P. Breuer, B. Kappler, and F. Petruccione. Stochastic wave-function method for non-markovian quantum master equations. *Physical Review A*, 59 :1633, 1999.
- [56] U. Kleinekathöfer, I. Kondov, and M. Schreiber. Stochastic unraveling of time-local quantum master equations beyond the lindblad class. *Physical Review E*, 66 :037701, 2002.
- [57] A. Pomyalov, C. Meier, and D.J. Tannor. The importance of initial correlations in rate dynamics : A consistent non-markovian master equation approach. *Chemical Physics*, 370 :98, 2010.
- [58] R.A. Marcus. Electrostatic free energy and other properties of states having nonequilibrium polarization I. *The Journal of Chemical Physics*, 24 :979, 1956.
- [59] R.A. Marcus. On the theory of electron transfer reactions. VI. unified treatment for homogeneous and electrode reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 43 :679, 1965.
- [60] A. Garg, J.N. Onuchic, and V. Ambegaokar. Effect of friction on electron transfer in biomolecules. *The Journal of Chemical Physics*, 83 :4491, 1985.
- [61] E. Pollak. Theory of activated rate processes : A new derivation of kramers' expression. *The Journal of Chemical Physics*, 85 :865, 1986.
- [62] J. Cao and G.A. Voth. A unified framework for quantum activated rate processes. II. the nonadiabatic limit. *The Journal of Chemical Physics*, 106 :1769, 1997.
- [63] V. Chernyak and S. Mukamel. Collective coordinates for nuclear spectral densities in energy transfer and femtosecond spectroscopy of molecular aggregates. *The Journal of Chemical Physics*, 105 :4565, 1996.
- [64] Y. Tanimura and S. Mukamel. Multistate quantum Fökker-Planck approach to nonadiabatic wave packet dynamics in pump-probe spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 101 :3049, 1994.
- [65] R. Zwanzig. On the identity of three generalized master equations. *Physica*, 30 :1109, 1964.
- [66] N.G. Van Kampen. *Stochastic processes in physics and chemistry*, volume 1. Elsevier, 1992.
- [67] H.-P. Breuer and F. Petruccione. *The theory of Open Quantum Systems*. Oxford University Press, 2002.

- [68] W.K. Lai, K.-A. Suominen, B.M. Garraway, and S. Stenholm. Dissipation effects on wave packets in level crossings : A comparison between two numerical approaches. *Physical Review A*, 47 :4779, 1992.
- [69] P. Brumer and M. Shapiro. Control of unimolecular reactions using coherent light. *Chemical Physics letters*, 126 :541, 1986.
- [70] P. Brumer and M. Shapiro. Coherence chemistry : controlling chemical reactions with lasers. *Accounts of Chemical Research*, 22 :407, 1989.
- [71] D.J. Tannor and S.A. Rice. Control of selectivity of chemical reaction via control of wave packet evolution. *The Journal of Chemical Physics*, 83 :5013, 1985.
- [72] U. Gaubatz, P. Rudecki, M. Becker, S. Schiemann, M. Külz, and K. Bergmann. Population switching between vibrational levels in molecular beams. *Chemical Physics letters*, 149 :463, 1988.
- [73] J.R. Kuklinski, U. Gaubatz, F.T. Hioe, and K. Bergmann. Adiabatic population transfer in a three-level system driven by delayed laser pulses. *Physical Review A*, 40 :6741, 1989.
- [74] U. Gaubatz, P. Rudecki, S. Schiemann, and K. Bergmann. Population transfer between molecular vibrational levels by stimulated raman scattering with partially overlapping laser fields. a new concept and experimental results. *The Journal of Chemical Physics*, 92 :5363, 1990.
- [75] R. Kosloff, A.D. Hammerich, and D.J. Tannor. Excitation without demolition : Radiative excitation of ground-surface vibration by impulsive stimulated raman scattering with damage control. *Physical review letters*, 69 :2172, 1992.
- [76] V.S. Malinovsky, C. Meier, and D.J. Tannor. Optical paralysis in electronically congested systems : application to large-amplitude vibrational motion of ground state Na_2 . *Chemical Physics*, 221 :67, 1997.
- [77] L. Pontryagin and al. *Théorie mathématique des processus optimaux*, 1974.
- [78] R. Kosloff, S.A. Rice, P. Gaspard, S. Tersigni, and D.J. Tannor. Wavepacket dancing : Achieving chemical selectivity by shaping light pulses. *Chemical Physics*, 139 :201, 1989.
- [79] A.P. Peirce, M.A. Dahleh, and H. Rabitz. Optimal control of quantum-mechanical systems : Existence, numerical approximation, and applications. *Physical Review A*, 37 :4950, 1988.

- [80] S. Shi and H. Rabitz. Algebraic time-dependent variational approach to dynamical calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 88 :7508, 1988.
- [81] R.J. Levis, G.M. Menkir, and H. Rabitz. Selective bond dissociation and rearrangement with optimally tailored, strong-field laser pulses. *Science*, 292 :709, 2001.
- [82] T. Brixner, N.H. Damrauer, B. Kiefer, and G. Gerber. Liquid-phase adaptive femto-second quantum control : Removing intrinsic intensity dependencies. *The Journal of Chemical Physics*, 118 :3692, 2003.
- [83] W. Zhu and H. Rabitz. Closed loop learning control to suppress the effects of quantum decoherence. *The Journal of Chemical Physics*, 118 :6751, 2003.
- [84] Y. Ohtsuki, W. Zhu, and H. Rabitz. Monotonically convergent algorithm for quantum optimal control with dissipation. *The Journal of Chemical Physics*, 110 :9825, 1999.
- [85] Y. Ohtsuki, G. Turinici, and H. Rabitz. Generalized monotonically convergent algorithms for solving quantum optimal control problems. *The Journal of Chemical Physics*, 120 :5509, 2004.
- [86] Y. Ohtsuki, Y. Teranishi, P. Saalfrank, G. Turinici, and H. Rabitz. Monotonically convergent algorithms for solving quantum optimal control problems described by an integrodifferential equation of motion. *Physical Review A*, 75 :033407, 2007.
- [87] W. Zhu, J. Botina, and H. Rabitz. Rapidly convergent iteration methods for quantum optimal control of population. *The Journal of Chemical Physics*, 108 :1953, 1998.
- [88] W. Zhu and H. Rabitz. A rapid monotonically convergent iteration algorithm for quantum optimal control over the expectation value of a positive definite operator. *The Journal of Chemical Physics*, 109 :385, 1998.
- [89] D. Sugny, S. Vranckx, M. Ndong, O. Atabek, and M. Desouter-Lecomte. External constraints on optimal control strategies in molecular orientation and photofragmentation : role of zero-area fields. *Journal of Modern Optics*, in press.
- [90] K. Sundermann, H. Rabitz, and R. de Vivie-Riedle. Compensating for spatial laser profile effects on the control of quantum systems. *Physical Review A*, 62 :013409, 2000.

- [91] T. Hornung, M. Motzkus, and R. de Vivie-Riedle. Adapting optimal control theory and using learning loops to provide experimentally feasible shaping mask patterns. *The Journal of Chemical Physics*, 115 :3105, 2001.
- [92] C.P. Koch, J.P. Palao, R. Kosloff, and F. Masnou-Seeuws. Stabilization of ultracold molecules using optimal control theory. *Physical Review A*, 70 :013402, 2004.
- [93] J.P. Palao, R. Kosloff, and C.P. Koch. Protecting coherence in optimal control theory : State-dependent constraint approach. *Physical Review A*, 77 :063412, 2008.
- [94] M. Ndong, H. Tal-Ezer, R. Kosloff, and C.P. Koch. A chebychev propagator for inhomogeneous schrödinger equations. *The Journal of chemical physics*, 130 :124108, 2009.
- [95] J.P. Palao and R. Kosloff. Quantum computing by an optimal control algorithm for unitary transformations. *Physical Review Letters*, 89 :188301, 2002.
- [96] M. Ndong. *Contrôle par laser de la dynamique de systèmes quantiques*. Thèse de Doctorat, 2007.
- [97] A. Chenel, E. Mangaud, I. Burghardt, C. Meier, and M. Desouter-Lecomte. Exciton dissociation at donor-acceptor heterojunctions : Dynamics using the collective effective mode representation of the spin-boson model. *The Journal of Chemical Physics*, 140 :044104, 2014.
- [98] L.S. Cederbaum, E. Gindensperger, and I. Burghardt. Short-time dynamics through conical intersections in macrosystems. *Physical review letters*, 94 :113003, 2005.
- [99] E. Gindensperger, I. Burghardt, and L.S. Cederbaum. Short-time dynamics through conical intersections in macrosystems. I. theory : Effective-mode formulation. *The Journal of chemical physics*, 124 :144103, 2006.
- [100] E. Gindensperger, I. Burghardt, and L.S. Cederbaum. Short-time dynamics through conical intersections in macrosystems. II. applications. *The Journal of chemical physics*, 124 :144104, 2006.
- [101] H. Tamura, E.R. Bittner, and I. Burghardt. Nonadiabatic quantum dynamics based on a hierarchical electron-phonon model : Exciton dissociation in semiconducting polymers. *The Journal of chemical physics*, 127 :034706, 2007.

- [102] H. Tamura, J.G.S Ramon, E.R. Bittner, and I. Burghardt. Phonon-driven exciton dissociation at donor-acceptor polymer heterojunctions : Direct versus bridge-mediated vibronic coupling pathways. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112 :495, 2008.
- [103] E. Gindensperger and L.S. Cederbaum. Quantum dynamics in macrosystems with several coupled electronic states : Hierarchy of effective hamiltonians. *The Journal of chemical physics*, 127 :124107, 2007.
- [104] H. Tamura, I. Burghardt, and M. Tsukada. Exciton dissociation at thiophene/fullerene interfaces : The electronic structures and quantum dynamics. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 :10205, 2011.
- [105] H. Tamura, R. Martinazzo, M. Ruckebauer, and I. Burghardt. Quantum dynamics of ultrafast charge transfer at an oligothiophene-fullerene heterojunction. *The Journal of Chemical Physics*, 137 :22A540, 2012.
- [106] H. Mori. Transport, collective motion, and brownian motion. *Progress of Theoretical Physics*, 33 :423, 1965.
- [107] H. Mori. A continued-fraction representation of the time-correlation functions. *Progress of Theoretical Physics*, 34 :399, 1965.
- [108] A. Pereverzev, E.R. Bittner, and I. Burghardt. Energy and charge-transfer dynamics using projected modes. *The Journal of Chemical Physics*, 131 :034104, 2009.
- [109] K.H. Hughes, C.D. Christ, and I. Burghardt. Effective-mode representation of non-Markovian dynamics : A hierarchical approximation of the spectral density. I.application to single surface dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 131 :024109, 2009.
- [110] K.H. Hughes, C.D. Christ, and I. Burghardt. Effective-mode representation of non-Markovian dynamics : A hierarchical approximation of the spectral density. II.application to environment-induced nonadiabatic dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 131 :124108, 2009.
- [111] E. Gindensperger, H. Köppel, and L.S. Cederbaum. Hierarchy of effective modes for the dynamics through conical intersections in macrosystems. *The Journal of chemical physics*, 126 :034106, 2007.
- [112] I. Burghardt, R. Martinazzo, and K.H. Hughes. Non-markovian reduced dynamics based upon a hierarchical effective-mode representation. *The Journal of chemical physics*, 137 :144107, 2012.

- [113] B. Cahier. *Theoretical study of the ultrafast exciton dissociation at the oligothiophene - fullerene heterojunction*. Rapport de stage, 2013.
- [114] R. Martinazzo, B. Vacchini, K.H. Hughes, and I. Burghardt. Communication : Universal markovian reduction of brownian particle dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 134 :011101, 2011.
- [115] M. Thoss, H. Wang, and W.H. Miller. Self-consistent hybrid approach for complex systems : Application to the spin-boson model with debye spectral density. *The Journal of Chemical Physics*, 115 :2991, 2001.
- [116] S. Mukamel. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. Oxford University Press, 1995.
- [117] R.D. Pensack, K.M. Banyas, and J.B. Asbury. Temperature-independent vibrational dynamics in an organic photovoltaic material. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114 :12242, 2010.
- [118] R.D. Pensack and J.B. Asbury. Beyond the adiabatic limit : Charge photogeneration in organic photovoltaic materials. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1 :2255, 2010.
- [119] C. Olbrich, J. Strümpfer, K. Schulten, and U. Kleinekathöfer. Theory and simulation of the environmental effects on fmo electronic transitions. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2 :1771, 2011.
- [120] K. Hoki and P. Brumer. Mechanisms in adaptive feedback control : Photoisomerization in a liquid. *Physical review letters*, 95 :168305, 2005.
- [121] G. Vogt, P. Nuernberger, T. Brixner, and G. Gerber. Femtosecond pump-shaped-dump quantum control of retinal isomerization in bacteriorhodopsin. *Chemical physics letters*, 433 :211, 2006.
- [122] M. Kotur, T. Weinacht, B.J. Pearson, and S. Matsika. Closed-loop learning control of isomerization using shaped ultrafast laser pulses in the deep ultraviolet. *The Journal of chemical physics*, 130 :134311, 2009.
- [123] V.I. Prokhorenko, A. Halpin, P.J.M. Johnson, R.J.D. Miller, and L.S. Brown. Coherent control of the isomerization of retinal in bacteriorhodopsin in the high intensity regime. *The Journal of chemical physics*, 134 :085105, 2011.

- [124] S.P. Shah and S.A. Rice. A test of the dependence of an optimal control field on the number of molecular degrees of freedom : Hcn isomerization. *The Journal of Chemical Physics*, 113 :6536, 2000.
- [125] J. Gong, A. Ma, and S.A. Rice. Controlled subnanosecond isomerization of hcn to cnh in solution. *The Journal of chemical physics*, 122 :204505, 2005.
- [126] M. Artamonov, T.-S. Ho, and H. Rabitz. Quantum optimal control of hcn isomerization. *Chemical physics*, 328 :147, 2006.
- [127] Y. Kurosaki, M. Artamonov, T.-S. Ho, and H. Rabitz. Quantum optimal control of isomerization dynamics of a one-dimensional reaction-path model dominated by a competing dissociation channel. *The Journal of chemical physics*, 131 :044306, 2009.
- [128] Y. Kurosaki, T.-S. Ho, and H. Rabitz. Quantum optimal control pathways of ozone isomerization dynamics subject to competing dissociation : A two-state one-dimensional model. *The Journal of chemical physics*, 140 :084305, 2014.
- [129] M. Artamonov, T.-S. Ho, and H. Rabitz. Quantum optimal control of molecular isomerization in the presence of a competing dissociation channel. *The Journal of chemical physics*, 124 :064306, 2006.
- [130] B. Lasorne, G. Dive, and M. Desouter-Lecomte. Wave packets in a bifurcating region of an energy landscape : Diels-alder dimerization of cyclopentadiene. *The Journal of chemical physics*, 122 :184304, 2005.
- [131] G. Dive, R. Robiette, A. Chenel, M. Ndong, C. Meier, and M. Desouter-Lecomte. Laser control in open quantum systems : preliminary analysis toward the Cope rearrangement control in methyl-cyclopentadienylcarboxylate dimer. *Theoretical Chemistry Accounts*, 131 :1236, 2012.
- [132] Les calculs de structure électronique ont été réalisés par Georges Dive, chercheur au Centre d'Ingénierie des Protéines de l'Université de Liège.
- [133] A.D. Becke. Density functional thermochemistry III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98 :5648, 1993.
- [134] A. Chenel, G. Dive, C. Meier, and M. Desouter-Lecomte. Control in a dissipative environment : The example of a Cope rearrangement. *Journal of Physical Chemistry A*, 116 :11273, 2012.

- [135] M. Sugawara and Y. Fujimura. Control of quantum dynamics by a locally optimized laser field. Application to ring puckering isomerization. *The Journal of Chemical Physics*, 100 :5646, 1994.
- [136] G.D. Scholes and G.R. Fleming. On the mechanism of light harvesting in photosynthetic purple bacteria : B800 to B850 energy transfer. *Journal of Physical Chemistry B*, 104 :1854, 2000.
- [137] D.A. Micha and I. Burghardt. *Quantum dynamics of complex molecular systems*, volume 83. Springer, 2007.
- [138] E. Collini and G.D. Scholes. Electronic and vibrational coherences in resonance energy transfer along MEH-PPV chains at room temperature. *Journal of Physical Chemistry A*, 113 :4223, 2009.
- [139] H. Lee, Y.-C. Cheng, and G.R. Fleming. Coherence dynamics in photosynthesis : Protein protection of excitonic coherence. *Science*, 316 :1462, 2007.
- [140] J. Bass. *Cours de mathématiques, Tome II*. Masson et Cie, 1961.
- [141] Jr J.A. Fleck, J.R. Morris, and M.D. Feit. Time-dependent propagation of high energy laser beams through the atmosphere. *Applied Physics*, 10 :129, 1976.
- [142] M.D. Feit, Jr J.A. Fleck, and A. Steiger. Solution of the schrödinger equation by a spectral method. *Journal of Computational Physics*, 47 :412, 1982.
- [143] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, and B.P. Flannery. *Numerical recipes - the art of scientific computing (fortran)*, 1989.
- [144] A.J. Leggett. Quantum tunneling in the presence of an arbitrary linear dissipation mechanism. *Physical Review B*, 30 :1208, 1983.

Résumé

L'étude des effets quantiques, comme les cohérences quantiques, et leur exploitation en contrôle par impulsion laser constituent encore un défi numérique pour les systèmes de grande taille. Pour réduire la dimensionnalité du problème, la dynamique dissipative se focalise sur un sous-espace quantique dénommé 'système', qui inclut les degrés de liberté les plus importants. Le système est couplé à un bain thermique d'oscillateurs harmoniques. L'outil essentiel de la dynamique dissipative est la densité spectrale du bain, qui contient toutes les informations sur le bain et sur l'interaction entre le système et le bain.

Plusieurs stratégies complémentaires existent. Nous adoptons une équation maîtresse quantique non-markovienne pour décrire l'évolution de la matrice densité associée au système. Cette approche, développée par C. Meier et D.J. Tannor, est perturbative en fonction du couplage entre le système et le bain, mais pas en fonction de l'interaction avec un champ laser. Le but est de confronter cette méthodologie à des systèmes réalistes calibrés par des calculs de structure électronique *ab initio*.

Une première étude porte sur la modélisation du transfert d'électron ultrarapide à une hétérojonction oligothiophène-fullerène, présente dans des cellules photovoltaïques organiques. La description du problème en fonction d'une coordonnée brownienne permet de contourner la limitation du régime perturbatif. Le transfert de charge est plus rapide mais moins complet lorsque la distance R entre les fragments oligothiophène et fullerène augmente.

La méthode de dynamique quantique décrite ci-dessus est ensuite combinée à la Théorie du Contrôle Optimal (OCT), et appliquée au contrôle d'une isomérisation, le réarrangement de Cope, dans le contexte des réactions de Diels-Alder. La prise en compte de la dissipation dès l'étape d'optimisation du champ permet à l'algorithme de contrôle de contrer la décohérence induite par l'environnement et conduit à un meilleur rendement. La comparaison de modèles à une et deux dimensions montre que le contrôle trouve un mécanisme adapté au modèle utilisé. En deux dimensions, il agit activement sur les deux coordonnées du modèle. En une dimension, la décohérence est minimisée par une accélération du passage par les états délocalisés situés au-dessus de la barrière de potentiel.

Abstract

The study of quantum effects as quantum coherences and their exploitation for control by laser pulse are still a numerical challenge in big systems. To reduce the dimensionality of the problem, dissipative dynamics focuses on a quantum subspace called 'system', that includes the most important degrees of freedom. The system is coupled to a thermal bath made of harmonic oscillators. The essential tool of dissipative dynamics is the spectral density of the bath, that contains all the information about the bath and the interaction between the system and the bath.

Several strategies coexist and complement one another. We adopt a non-Markovian quantum master equation for the evolution of the density matrix associated to the system. This approach, developed by C. Meier and D.J. Tannor, is perturbative in the system-bath coupling, but not in the interaction with a laser field. Our goal is to confront this methodology to realistic systems calibrated by *ab initio* electronic structure calculations.

We first study the ultrafast electron transfer modelling an oligothiophene-fullerene heterojunction, found in organic photovoltaic cells. We present a way of overcoming the limitation of the perturbative regime, using a Brownian oscillator representation to describe the problem. Charge transfer is faster but less complete when the R distance between oligothiophene and fullerene fragments increases.

Then we combine the quantum dynamical method described above with the Optimal Control Theory (OCT) method. An application is the control of an isomerization, the Cope rearrangement, in the context of Diels-Alder reactions. Including the dissipation at the design stage of the field enables the control algorithm to react on the environment-induced decoherence and to lead to a better yield. Comparing one and two-dimension models shows that control finds a mechanism adapted to the model. In two dimensions, it actively acts on the two coordinates of the model. In one dimension, decoherence is minimized by accelerating the way through the delocalized states located above the potential energy barrier.