

UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 470
Laboratoire de Chimie Physique

Chimie

THÈSE DE DOCTORAT

soutenue le 20/08/2014

par

Stéphane VRANCKX

Étude dynamique de molécules diatomiques :
Applications en astrochimie, en contrôle
quantique et en quantum computing

Directeur de thèse :
Co-directeur de thèse :

Nathalie VAECK
Michèle DESOUTER

Professeur (U. Libre de Bruxelles)
Professeur (U. Paris-Sud)

Composition du jury :

Président du jury :
Rapporteurs :

Jean-Marc SPARENBERG
Jacques LIÉVIN
Christiane KOCH
Octavio RONCERO
Cyril FALVO

Professeur (U. Libre de Bruxelles)
Professeur (U. Libre de Bruxelles)
Professeur (U. Kassel)
Professeur (I. de Matemáticas y Física Fundamental)
Maître de Conférences (U. Paris-Sud)

Examineurs :

RÉSUMÉ DE LA THÈSE EN FRANÇAIS

Conformément à la loi française, cette annexe présente un résumé dans la langue de Voltaire des recherches réalisées lors de ma thèse. Dans un souci de concision, seuls les résultats principaux de ce travail seront présentés dans cette section : les détails théoriques et méthodologiques peuvent être trouvés (en anglais) dans la thèse elle-même.

Introduction et choix des systèmes étudiés

Le présent travail porte sur l'étude théorique des propriétés de petits systèmes moléculaires et sur le contrôle de leur dynamique à l'aide de champs lasers. Il a été réalisé dans le cadre d'une cotutelle internationale entre le Service de Chimie Quantique et Photophysique (CQP) de l'Université Libre de Bruxelles et le Laboratoire de Chimie Physique (LCP) de l'Université Paris-Sud, et se place dans la continuité de travaux réalisés dans les deux laboratoires : l'étude détaillée des propriétés du cation HeH^+ entreprise par Jérôme Loreau [1–4] ainsi que les simulations de dynamique quantique et de contrôle quantique du groupe ThéoSim du LCP [5–9].

Nous étudions plus précisément trois systèmes : le cation hydrohélium HeH^+ , le dication du monoxyde de carbone CO^{2+} et la molécule polaire $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$.

Le cation hydrohélium HeH^+

HeH^+ est un système de grand intérêt en astrochimie : composé d'hydrogène et d'hélium, les deux éléments les plus abondants de l'univers, on pense qu'il est la première espèce moléculaire qui s'est formée dans l'histoire de l'univers, par association radiative de H^+ et He [10–12]. Des prédictions théoriques indiquent que HeH^+ devrait avoir, aujourd'hui encore, une abondance fractionnelle suffisamment grande pour être observable dans certaines régions de l'espace [13], notamment dans certaines nébuleuses [10, 14, 15], certaines supernovæ [16]

et dans certaines étoiles pauvres en métaux [17] (en particulier les naines blanches riches en hélium [18]). À l’heure actuelle, aucune des tentatives de détection de HeH^+ dans l’espace n’a toutefois été concluante [19, 20].

Son état $a^3\Sigma^+$ est toutefois métastable (avec un temps de vie radiatif de 149 s pour son niveau rovibrationnel le plus bas), ce qui suggère que HeH^+ pourrait peut-être être détecté dans cet état dans des environnements astrophysiques où le taux de collision est très bas [2]. Dans cette thèse, nous avons donc poursuivi le travail commencé par Loreau *et al.* en étudiant l’astrochimie de HeH^+ dans ses deux premiers états triplets. Nous avons tout d’abord calculé les sections efficaces caractérisant la destruction de ces deux états par photodissociation et leur formation par association radiative. Nous avons ensuite optimisé théoriquement des champs laser permettant de guider la photodissociation de HeH^+ vers des fragments spécifiques, dans la continuité du travail entrepris par Bomble *et al.* [21] : la dynamique de photodissociation de HeH^+ est loin d’être triviale en raison du grand rôle qu’y jouent les couplages non-adiabatiques, ce qui en fait un bon cas d’étude pour les méthodes de contrôle quantique.

Le dication CO^{2+}

CO^{2+} est un autre ion diatomique qui suscite l’intérêt dans plusieurs domaines de recherche : premier dication détecté expérimentalement [22], il s’agit à la fois d’une espèce d’intérêt en astrochimie [23] et dans le domaine du contrôle quantique [24]. Le niveau vibrationnel le plus bas de son état électronique fondamental $X^3\Pi$ a en effet un temps de vie significativement plus long (de l’ordre de plusieurs secondes au moins [25]) que ses niveaux vibrationnels excités, ce qui signifie qu’il est relativement aisé d’obtenir du CO^{2+} pur vibrationnellement.

Pour cette raison, le groupe d’expérimentateurs du Prof. Urbain (Université catholique de Louvain), qui a précédemment étudié la formation de CO^{2+} par impact d’électrons sur CO^+ [26], souhaite réaliser des expériences de contrôle laser de la photodissociation de CO^{2+} . Dans cette optique, nous avons déterminé théoriquement des champs de contrôle laser permettant de guider sa photodissociation à travers ses canaux $^3\Sigma^-$ de façon à favoriser la formation des fragments $\text{C}^{2+} + \text{O}$ plutôt que $\text{C}^+ + \text{O}^+$. Pour y parvenir, nous avons tout d’abord calculé les données *ab initio* nécessaires, qui n’avaient encore jamais été déterminées auparavant.

La molécule polaire $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$

Parmi les nombreux systèmes moléculaires considérés comme supports potentiels pour l’information dans le domaine de “l’informatique quantique moléculaire”, les molécules diatomiques polaires font partie des candidats les plus prometteurs grâce à leur long temps de cohérence et leur forte interaction dipôle-dipôle [27].

Les molécules de $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$ présentent plus particulièrement l’avantage de pouvoir être obtenues dans leur état d’énergie le plus bas et piégées [28–31], ce qui en fait d’excellentes candidates pour la réalisation d’expériences de contrôle de façon générale et dans le domaine de l’informatique quantique en particulier.

Dans cette thèse, nous simulons l'implémentation de l'algorithme quantique de Grover sur des qubits encodés dans des états hyperfins de molécules de $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$ piégées. Nous mettons plus particulièrement l'accent sur la réalisation d'opérations logiques *intermoléculaires*, c'est-à-dire agissant sur des qubits encodés sur deux molécules différentes, qui interagissent l'une avec l'autre par le biais de leur moment dipolaire (ce qui ouvre des perspectives intéressantes en terme d'extensibilité).

Calculs *ab initio*

Calculs *ab initio* pour HeH^+

Tous les calculs de dynamique de réaction de HeH^+ présentés dans ce travail ont été réalisés avec les courbes d'énergie potentielle, les couplages non-adiabatiques radiaux et les moments dipolaires électriques calculés par Loreau *et al.* [1]. Les figures 1.1 et 1.2 montrent les courbes d'énergie potentielle adiabatiques et diabatiques pour les états singulets et triplets de HeH^+ , respectivement.

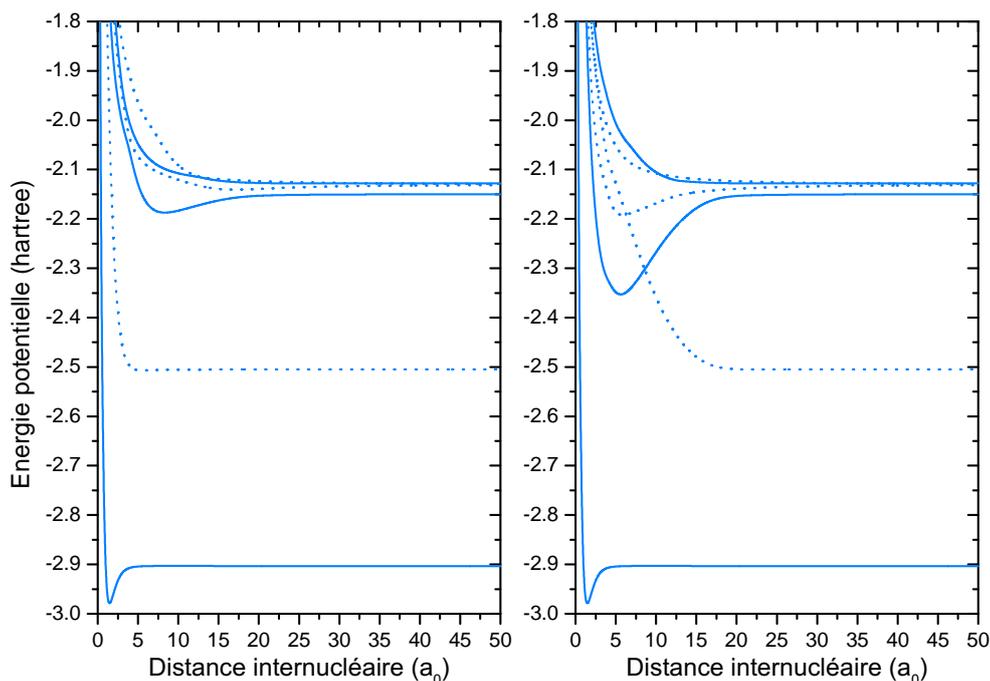


Figure 1.1: Courbes d'énergie potentielle adiabatiques (à gauche) et diabatiques (à droite) des états $n = 1-3 \ ^1\Sigma^+$ de HeH^+ . Lignes pleines : états qui se dissocient en $\text{He} + \text{H}^+$, lignes pointillées : états qui se dissocient en $\text{He}^+ + \text{H}$.

Puisque notre objectif était d'étudier la dynamique de photodissociation des états $X \ ^1\Sigma^+$, $a \ ^3\Sigma^+$ et $b \ ^3\Sigma^+$ de HeH^+ ; ce qui nécessite la détermination de leurs fonctions d'onde rovibrationnelles avec haute précision, nous avons effectué une série de calculs supplémentaires des courbes d'énergie potentielle de ses états $X, A, B \ ^1\Sigma^+$ et $a, b \ ^3\Sigma^+$ durant notre mémoire de Mas-

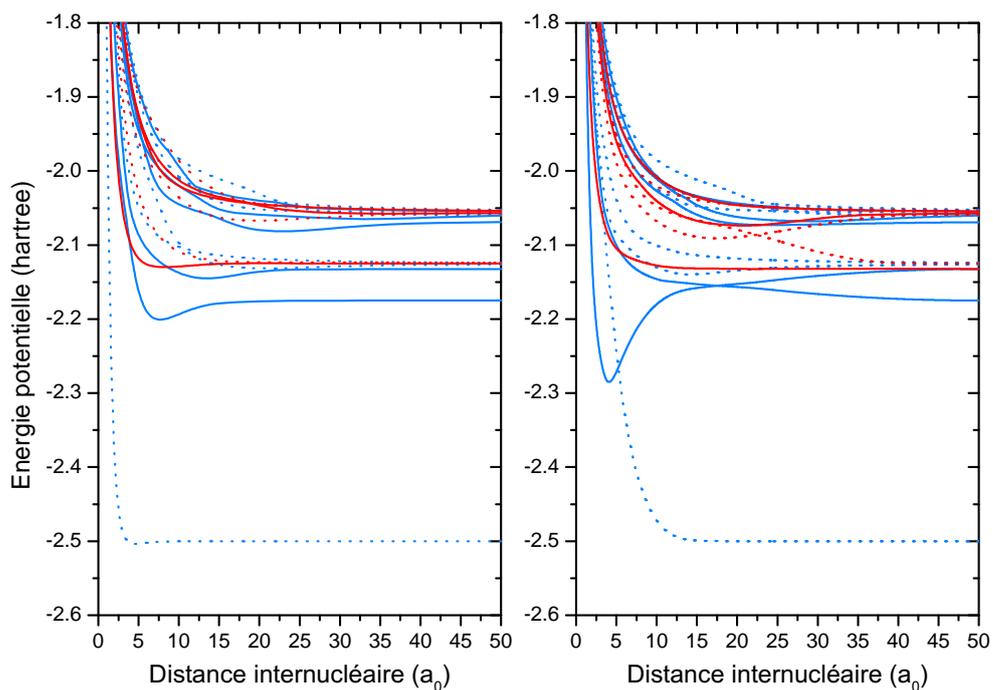


Figure 1.2: Courbes d'énergie potentielle adiabatiques (à gauche) et diabatiques (à droite) des états $n = 1-3$ $^3\Sigma^+$ (en bleu) et $^3\Pi$ (en rouge) de HeH^+ . Lignes pleines : états qui se dissocient en $\text{He} + \text{H}^+$, lignes pointillées : états qui se dissocient en $\text{He}^+ + \text{H}$.

ter en utilisant les mêmes paramètres que Loreau *et al.*, en dehors de la base, qui a été variée de AVTZ à AV6Z. Ces séries de résultats dans des bases de tailles croissantes ont ensuite été extrapolées à base complète (CBS). Étant donné l'excellent accord entre les courbes CBS et celles obtenues par Loreau *et al.*, ces dernières ont été utilisées dans tous nos calculs de dynamique, mais ce sont les courbes CBS qui ont été employées pour calculer les énergies des niveaux ro vibrationnels des états X , a et b ainsi que leurs fonctions d'onde (représentées sur la figure 1.3 pour l'état b $^3\Sigma^+$).

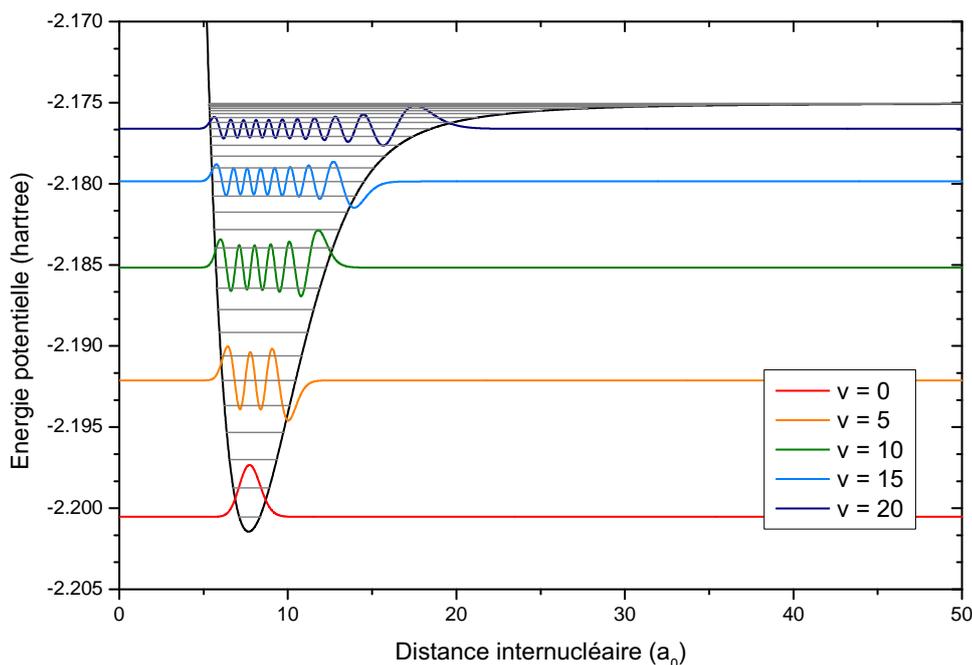


Figure 1.3: Courbe d'énergie potentielle, niveaux vibrationnels et fonctions d'onde de l'état ${}^3\Sigma^+$ de HeH^+ pour $J = 0$.

Calculs *ab initio* pour CO^{2+}

Notre but dans ce travail n'était pas d'améliorer la précision des courbes de potentiel adiabatiques calculées précédemment dans d'autres études [32–40], mais de calculer les courbes d'énergie potentielle, les couplages non-adiabatiques radiaux ainsi que les dipôles permanents et de transition de l'état fondamental $X\ {}^3\Pi$ et des onze premiers états ${}^3\Sigma^-$ de CO^{2+} .

Cette tâche a été rendue difficile par de nombreux problèmes de convergence, qui nous ont poussé à choisir un très petit pas spatial ΔR entre nos différents calculs (jusqu'à $0.001\ a_0$ dans certaines régions) afin de faciliter leur convergence. Ceci nous a permis par la suite de corriger plus facilement le signe des dipôles de transition et des couplages non-adiabatiques radiaux entre nos états, grandeurs qui sont obtenues au signe près dans la suite MOLPRO [41]. Toutes ces données ont été calculées dans la base AVTZ avec un espace actif (6 a_1 , 2 b_1 , 2 b_2) pour des distances internucléaires allant de $R = 1.5$ à $100\ a_0$. Des calculs dans les bases AVQZ, AV5Z et AV6Z ont également été réalisés et, bien que les énergies absolues des états varient d'une base à l'autre (jusqu'à ≈ 0.010 hartree), les différences d'énergie entre les états varient comparativement peu (≈ 0.003 hartree au maximum).

Les signes des 78 couplages non-adiabatiques radiaux et des 91 moments dipolaires de transition entre les états étudiés ont été corrigés manuellement. Les courbes d'énergie potentielle et les dipôles de transition ont ensuite été diabatisés : la figure 1.4 montre les courbes d'énergie potentielle des états ${}^3\Sigma^-$ avant et après diabatisation, tandis que la figure 1.5 montre la courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental $X\ {}^3\Pi$ et la fonction d'onde de son niveau $\nu, J = 0$.

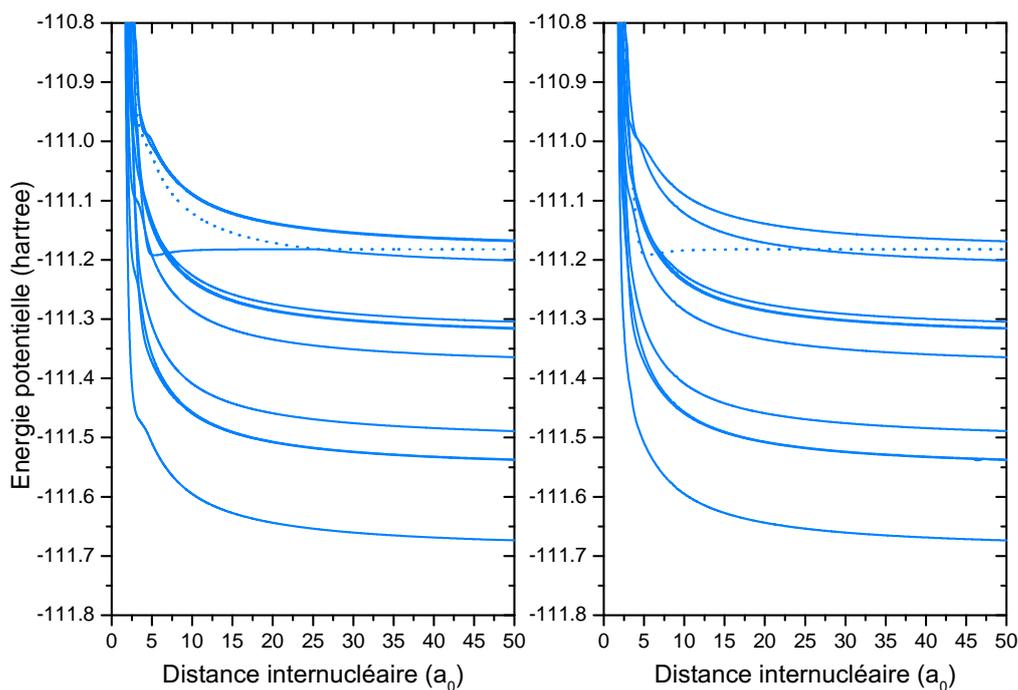


Figure 1.4: Courbes d'énergie potentielle adiabatiques (gauche) et diabatiques (droite) des 11 premiers états $^3\Sigma^-$ de CO^{2+} . Lignes pleines : états qui se dissocient en $\text{C}^+ + \text{O}^+$, lignes pointillées : états qui se dissocient en $\text{C}^{2+} + \text{O}$.

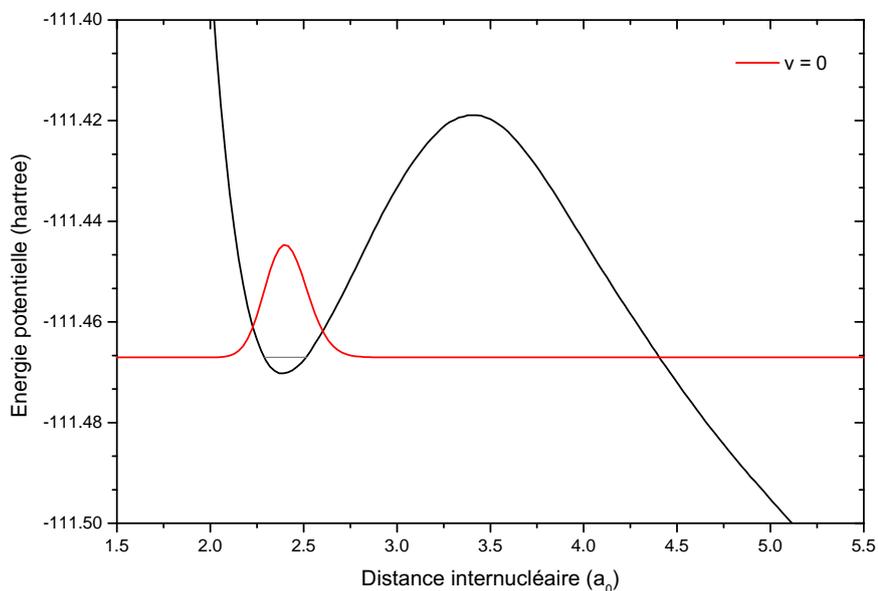


Figure 1.5: Courbe d'énergie potentielle de l'état $X^3\Pi$ de CO^{2+} et fonction d'onde de son niveau $\nu = 0, J = 0$.

Dynamique libre

Nous avons ensuite utilisé ces données *ab initio* afin de décrire la dynamique de photodissociation de HeH^+ et de CO^{2+} ainsi que la formation de HeH^+ par association radiative. Nous

avons pour cela utilisé une approche dépendante du temps basée sur la propagation de paquets d'ondes.

Dynamique libre pour HeH⁺

Nous avons déterminé les sections efficaces de photodissociation des états a et b $^3\Sigma^+$ de HeH⁺ vers les états $^3\Sigma^+$ et $^3\Pi$ $n=2-3$ supérieurs ainsi que les sections efficaces d'association radiative correspondantes, en utilisant une méthode dépendante du temps basée sur la propagation de paquets d'ondes. Les sections efficaces de photodissociation ont été calculées pour chaque niveau vibrationnel initial possible, en combinant deux méthodes de calcul différentes : la première se base sur la fonction d'autocorrélation du paquet d'ondes afin de déterminer les sections totales, tandis que la seconde se base sur la valeur du paquet d'ondes à une certaine distance internucléaire R_∞ afin de déterminer les sections partielles. Nous avons montré que ces deux méthodes peuvent être utilisées de façon complémentaire afin de corriger les oscillations de Gibbs [42] qui apparaissent dans les sections partielles lorsqu'elles ont une contribution non nulle à proximité de l'énergie de seuil. Les résonances ont toutefois dû être négligées en raison des temps de calcul considérables qui auraient été nécessaires à leur détermination pour chacun des niveaux rovibrationnels initiaux.

Les sections efficaces d'association radiative ont ensuite été déterminées sur base des sections efficaces de photodissociation correspondantes. Enfin, ces résultats ont été utilisés pour estimer les constantes de vitesse de photodissociation et d'association radiative dans les conditions typiquement rencontrées dans les environnements astrophysiques où HeH⁺ devrait pouvoir être détecté. Nos résultats indiquent que l'abondance fractionnelle de HeH⁺ dans des états triplets doit y être beaucoup plus petite que celle de HeH⁺ dans des états singulets, tout en étant toutefois suffisante pour influencer les abondances d'autres espèces chimiques.

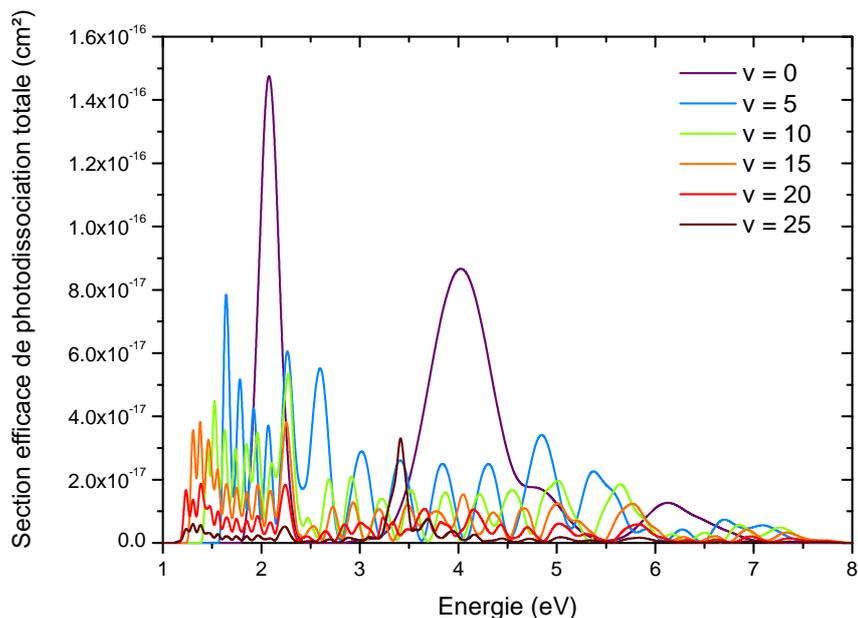


Figure 1.6: Sections efficaces de photodissociation de différents niveaux vibrationnels de l'état $b^3\Sigma^+$ de HeH^+ vers les canaux $^3\Sigma^+$ supérieurs.

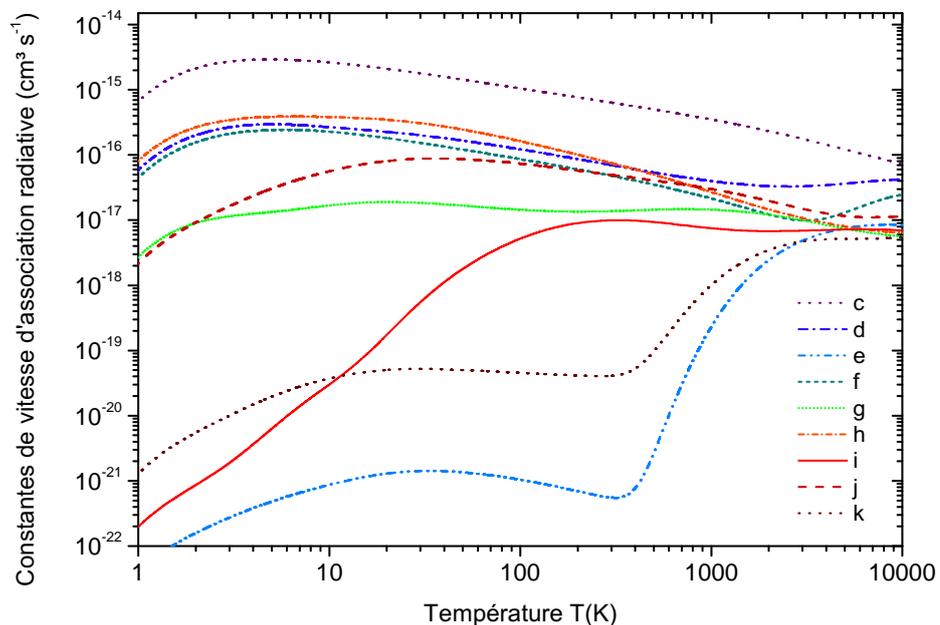


Figure 1.7: Constantes de vitesse d'association radiative vers l'état $b^3\Sigma^+$ de HeH^+ depuis ses canaux $^3\Sigma^+$ $n = 2-3$.

Dynamique libre pour CO^{2+}

Les sections efficaces partielles de photodissociation du niveau $v'' = 0$ de l'état $X^3\Pi$ de CO^{2+} vers les canaux $^3\Sigma^-$ ont également été calculées. La figure 1.8 montre les sections efficaces

partielles que nous avons obtenues. La section efficace de photodissociation vers le neuvième état $^3\Sigma^-$, le premier qui se dissocie en $C^{2+} + O$ plutôt qu'en $C^+ + O^+$, est très petite et ne domine dans aucun domaine d'énergie, d'où la nécessité d'utiliser des méthodes de contrôle quantique afin de calculer des champs laser permettant de favoriser la dissociation dans ce canal.

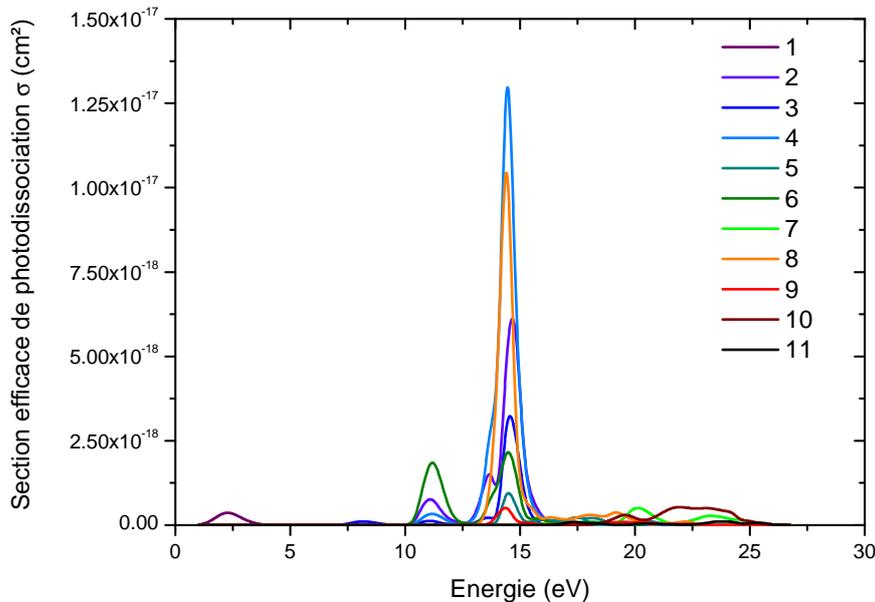


Figure 1.8: Sections efficaces de photodissociation partielles du niveau $v'' = 0$ de l'état $X \ ^3\Pi$ de CO^{2+} vers les 11 premiers canaux $^3\Sigma^-$.

[

Contrôle laser de réactions de photodissociation] Contrôle laser de réactions de photodissociation

Après avoir décrit la dynamique de photodissociation libre de HeH^+ et CO^{2+} , nous sommes allés un cran plus loin en calculant des champs laser guidant la dynamique de photodissociation vers des canaux spécifiques, de façon à favoriser leur dissociation en $\text{He}^+ + \text{H}$ et $\text{C}^{2+} + \text{O}$ plutôt qu'en $\text{He} + \text{H}^+$ et en $\text{C}^+ + \text{O}^+$. Pour y parvenir, nous avons utilisé deux techniques d'optimisation des champs de contrôle : la théorie du contrôle optimal (OCT) [43, 44] et une variante du contrôle local (LCT) [45–47] basée sur les opérateurs de Møller (développée précédemment lors d'une collaboration entre le Prof. Meier du laboratoire LCAR-IRSAMC de l'Université Paul Sabatier et le Laboratoire de Chimie Physique de l'Université Paris-Sud [21]).

Contrainte sur l'aire

Les champs lasers de contrôle optimisés théoriquement à l'aide de ces méthodes ne sont cependant pas toujours expérimentalement réalistes. L'un de ceux déterminés par Bomble *et*

al. dans le premier article sur le contrôle de la photodissociation de HeH^+ a par exemple une aire totale non nulle, comme illustré dans la figure 1.9 (courbe noire).

L'aire totale du champ électrique associé à une onde électromagnétique devrait pourtant en principe être nulle, ce qui a motivé les Prof. Sugny (Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, Université de Bourgogne) et Atabek (Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Université Paris-Sud) à proposer une contrainte, pondérée par un paramètre ν , permettant de minimiser l'aire des champs de contrôle lors de leur optimisation par la théorie du contrôle local ou la théorie du contrôle optimal [48].

Nous présentons dans ce travail les premiers résultats obtenus en implémentant cette contrainte en contrôle local, ainsi que nos résultats obtenus en l'implémentant en contrôle optimal. Nous combinons à cela une autre approche de la minimisation de l'aire de nos champs après optimisation, qui consiste à filtrer les basses fréquences dans leur transformée de Fourier (comme illustré sur la figure 1.9), qui correspondent à une contribution non-oscillante dite "Stark".

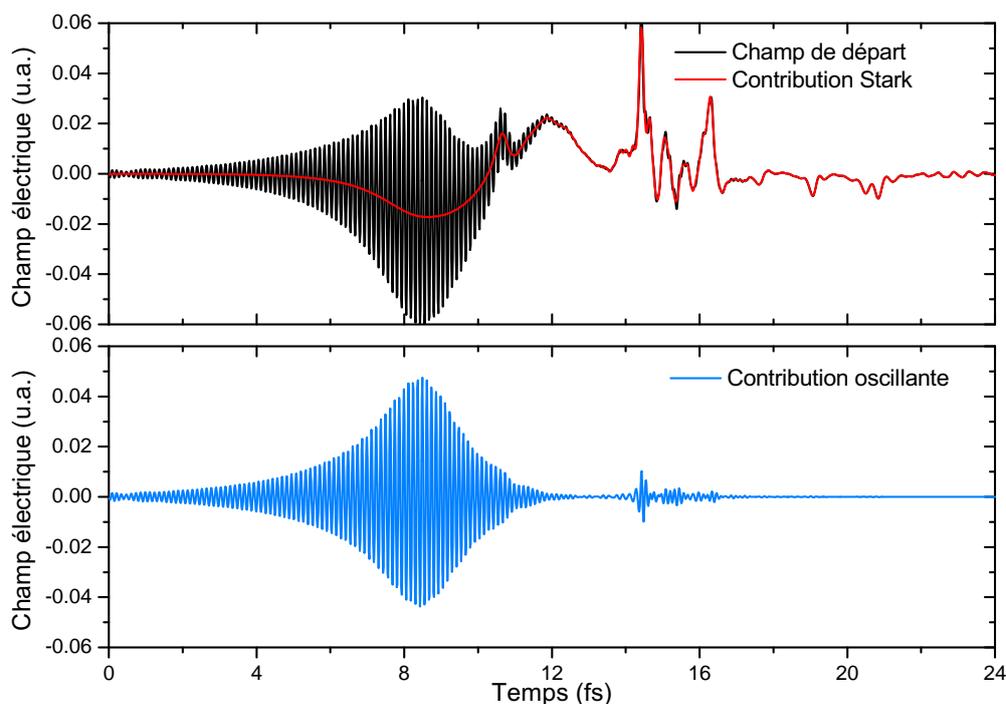


Figure 1.9: Le champ de contrôle de la photodissociation de HeH^+ optimisé par Bomble *et al.* avec les paramètres $\lambda = 4.2$, $\nu = 0$ (en haut, courbe noire) peut être séparé en une contribution "Stark" (en haut, courbe rouge) et une partie oscillante (en bas, courbe bleue) en filtrant sa transformée de Fourier.

Contrôle de la photodissociation de HeH^+

Le tableau 1.1 montre les meilleurs résultats que nous avons obtenus avec différents types d'impulsions laser: les champs LCT obtenus avec les paramètres $\lambda = 4.2$, $\nu = 0$ et $\nu = 0.10$, des champs gaussiens dont la fréquence correspond à des transitions résonnantes (avec soit une

valeur maximale du champ $E_{\max}(t)$ imposée, soit une fluence F_0 imposée), et les champs optimisés par OCT avec une fluence imposée fixe $F_0 = 0.06$ u.a. obtenus en utilisant soit une impulsion gaussienne, soit le champ LCT à $\nu = 0$ comme champ de départ (figure 1.10). Les résultats sont présentés pour les champs avant et après filtrage des composantes “Stark”.

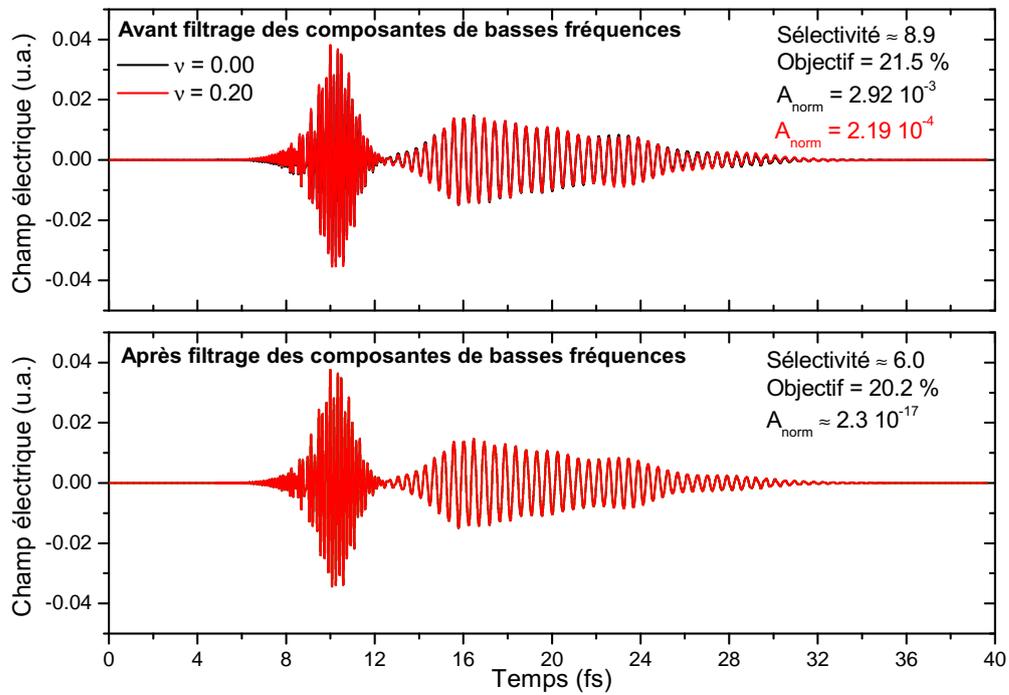


Figure 1.10: Champs optimisés à l’aide la théorie du contrôle optimale pour le contrôle de la photodissociation de HeH^+ , obtenus en utilisant le champ LCT comme point de départ, avant (en haut) et après (en bas) filtrage des composantes “Stark”.

Tableau 1.1 : Propriétés des meilleurs champs optimisés pour le contrôle de la photodissociation de HeH^+ . La durée t_f , la valeur maximale du champ électrique $E_{\max}(t)$ et la fluence F sont toutes exprimées en unités atomiques.

Champ	Objectif	t_f	$E_{\max}(t)$	Sélectivité	A_{norm}	F
LCT, $\nu = 0$	8.55 %	1000	0.068	1.067	6.39×10^{-4}	0.102
LCT $\nu = 0$, sans "Stark"	4.48 %	1000	0.047	1.243	-3.59×10^{-4}	0.049
LCT, $\nu = 0.10$	4.75 %	1000	0.024	0.797	-4.30×10^{-4}	0.045
LCT $\nu = 0.10$, sans "Stark"	3.41 %	1000	0.022	0.563	1.32×10^{-5}	0.058
Gaussienne $_{X-B}$, $E_{\max}(t)=0.05$	2.37 %	1638.4	0.050	0.853	0	0.376
Gaussienne $_{X-B}$, $F=0.06$	13.77 %	1638.4	0.017	0.722	0	0.060
OCT, Champ initial = Gaussienne $_{X-B}$, $F_0=0.06$	16.48 %	1638.4	0.049	1.067	5.94×10^{-2}	0.060
OCT, Champ initial = Gaussienne $_{X-B}$, $F_0=0.06$, sans "Stark"	12.35 %	1638.4	0.051	1.119	3.14×10^{-17}	0.058
OCT, Champ initial = LCT $_{\nu=0}$, $\nu = 0.20$, $F_0=0.06$	21.54 %	1638.4	0.039	8.894	2.19×10^{-4}	0.060
OCT, Champ initial = LCT $_{\nu=0}$, $\nu = 0.20$, $F_0=0.06$, sans "Stark"	20.24 %	1638.4	0.039	5.952	2.35×10^{-17}	0.060

Contrôle de la photodissociation de CO^{2+}

Le tableau 1.2 montre les meilleurs résultats que nous avons obtenus avec différents types d'impulsions laser: les champs LCT obtenus avec les paramètres $\lambda = 7.5$ et $\nu = 0$, un champ gaussien dont la fréquence correspond à une transition résonnante vers l'état-cible, le champ LCT modifié afin de servir de point de départ à l'algorithme de contrôle optimal et le champ optimisé par OCT avec le paramètre $\alpha_0 = 200$. Les champs obtenus ont une fluence plus élevée que pour HeH^+ en raison de la valeur plus petite des moments dipolaires de transition impliqués.

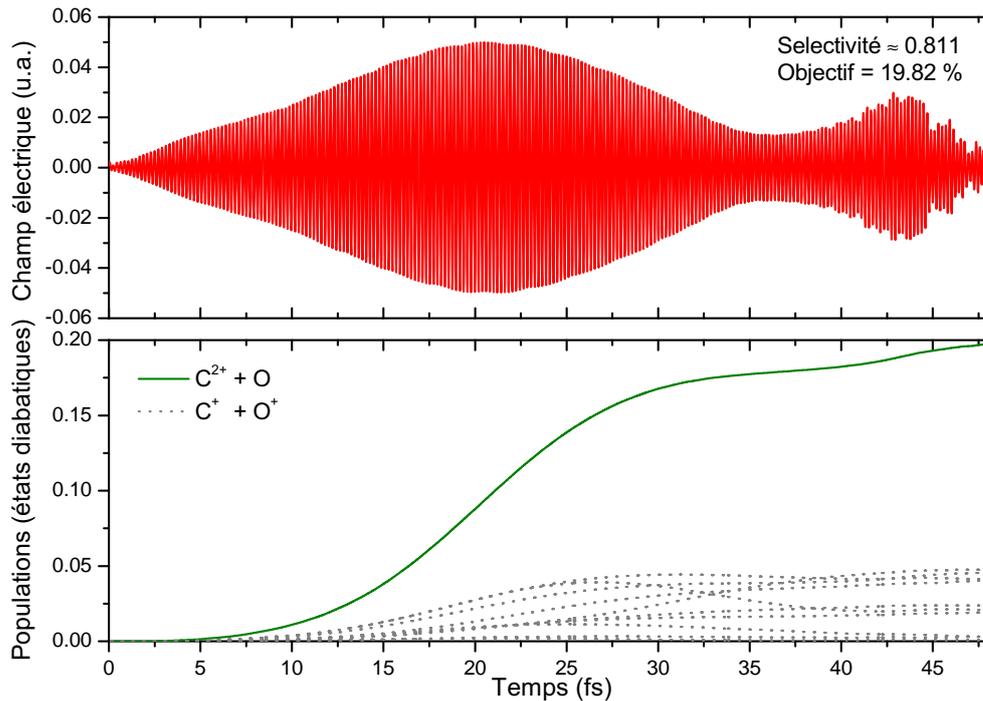


Figure 1.11: En haut : champ optimisé à l'aide de la théorie du contrôle optimale avec $\alpha_0 = 200$ pour le contrôle de la photodissociation de CO^{2+} , obtenu en utilisant le champ LCT comme point de départ. En bas : populations des états diabatiques en fonction du temps.

Tableau 1.2: Propriétés des meilleurs champs optimisés pour le contrôle de la photodissociation de CO_2^+ . La durée t_f , la valeur maximale du champ électrique $E_{\text{max}}(t)$ et la fluence F sont toutes exprimées en unités atomiques.

Champ	Objectif	t_f	$E_{\text{max}}(t)$	Sélectivité	A_{norm}	F
LCT $\lambda = 7.5$, $\nu = 0$	16.49 %	6500	0.032	0.797	7.92×10^{-5}	0.627
Gaussian X_{-9} , $E_{\text{max}}(t)=0.05$	1.30 %	2000	0.050	0.025	0	0.627
LCT, raccourci, avec enveloppe	9.01 %	2000	0.032	0.799	8.27×10^{-6}	0.347
OCT, Champ initial = LCT raccourci, $\alpha_0 = 200$	19.82 %	2000	0.050	0.811	0	0.905

Conclusions : contrôle de réactions de photodissociation

Nous avons tiré les conclusions suivantes de nos calculs sur HeH^+ and CO^{2+} :

- Bien que des impulsions gaussiennes puissent, de prime abord, sembler parfois mener à des objectifs plus élevés que des impulsions laser optimisées par LCT, la comparaison d'impulsions de même fluence montrent que les gaussiennes sont beaucoup moins efficaces. De plus, elles mènent à des sélectivités relativement basses dans des systèmes où la dynamique est fortement influencée par des couplages non-adiabatiques, comme HeH^+ et CO^{2+} .
- La contrainte sur l'aire est efficace, que ce soit en contrôle local ou en contrôle optimal, mais trouver la valeur du paramètre ν qui mène à la fois à une aire très petite et à un objectif final raisonnable nécessite plusieurs calculs. Dans les cas étudiés ici, filtrer les composantes à basse fréquence de nos champs mène déjà à une diminution significative de leur aire totale.
- L'algorithme de contrôle optimal mène à des impulsions beaucoup plus efficaces quand les champs optimisés par la théorie du contrôle local sont utilisés comme point de départ plutôt que de simples impulsions gaussiennes.
- Bien que les champs obtenus en utilisant la théorie du contrôle local mènent à des objectifs moins élevés que ceux obtenus en utilisant la théorie du contrôle optimal, leur spectre est beaucoup plus simple, ce qui est susceptible de simplifier leur implémentation expérimentale.

Une meilleure sélectivité entre les différents canaux de photodissociation pourrait certainement être obtenue en utilisant des contraintes supplémentaires de façon à pénaliser ou à interdire le transfert de population vers certains états [49, 50].

Calcul quantique moléculaire

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'une des applications potentielles des méthodes de contrôle laser : l'utilisation de molécules comme "ordinateurs quantiques". Différentes stratégies ont en effet été imaginées au cours des dernières années pour tirer parti des propriétés quantiques d'objets microscopiques, comme les molécules, afin d'effectuer certains calculs plus rapidement qu'avec n'importe quel ordinateur classique.

Notre objectif dans ce travail n'est pas de donner une stratégie fonctionnelle pour permettre l'utilisation de molécules comme ordinateurs quantiques capables de manipuler un grand nombre de bits quantiques ("qubits"), mais d'explorer une possibilité de solution à certains des obstacles qui doivent d'abord être surmontés : le problème de la décohérence (la perte de l'information quantique sous l'effet de l'interaction avec l'environnement) et le problème de l'extensibilité (la difficulté d'encoder un grand nombre de qubits dans un système quantique et

de les manipuler). Nous étudions plus précisément, à l'aide d'un modèle simplifié, la possibilité d'implémenter des opérations logiques *intermoléculaires*, c'est-à-dire sur des qubits encodés dans des états d'énergie de molécules différentes qui interagissent les unes avec les autres.

Modèle utilisé

Notre modèle s'inspire de celui proposé par le Prof. DeMille [27] et consiste à encoder les qubits dans les états hyperfins de molécules diatomiques polaires piégées "communiquant" par le biais de leur interaction dipôle-dipôle. Ces molécules présentent en effet de nombreux avantages : elles peuvent être créées à très basse température et piégées, leur interaction dipôle-dipôle est particulièrement forte, et leurs états hyperfins ont à la fois un temps de décohérence relativement long et une structure suffisamment complexe pour permettre l'encodage d'un grand nombre de qubits [27, 51, 52].

Dans notre modèle, les molécules de $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$ sont supposées piégées dans un réseau optique : nous avons fait l'approximation qu'elles sont immobiles dans l'espace (avec une distance de 100 nm entre leurs centres de masse), et alignées sur l'axe intermoléculaire Z . Un champ magnétique intense est utilisé pour provoquer le splitting des états hyperfins. De plus, un champ électrique avec un gradient le long de l'axe de piégeage permet l'adressage individuel de chacune des molécules [27].

Les molécules se trouvent au départ dans leur niveau d'énergie le plus bas (électronique, vibrationnel, rotationnel et hyperfin) et restent tout au long du calcul dans les deux niveaux rotationnels les plus bas du niveau vibrationnel $\nu = 0$ de leur état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$. Les autres niveaux d'énergie des molécules n'ont pas été pris en compte dans nos calculs.

Implémentations théoriques de l'algorithme de Grover

À l'aide de ce modèle, nous avons implémenté théoriquement une version à 2 et à 3 qubits de l'algorithme quantique de recherche de Grover, qui permet de trouver un élément précis dans une base de données désordonnée qui en contient N en un nombre d'opérations proportionnel à \sqrt{N} (plutôt qu'à $N/2$, comme le ferait le plus efficace des algorithmes classiques). Les opérations logiques successives qui composent l'algorithme sont réalisées à l'aide de champs lasers optimisés par la théorie du contrôle optimal multicible [53] afin de réaliser les transferts de population appropriés entre les états dans lesquels les qubits sont encodés. Les optimisations ont été menées pendant plusieurs centaines d'itérations, jusqu'à ce que la fidélité des champs de contrôle atteigne plus de 99 %.

Trois versions de l'algorithme de Grover ont été simulées : une version à 2 et une version à 3 qubits en encodant ceux-ci dans les états hyperfins d'une même molécule de $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$, et une version à 2 qubits en encodant ceux-ci dans les états hyperfins de deux molécules de $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$ voisines interagissant via leurs dipôles permanents. Les figures 1.12 et 1.13 montrent respectivement l'encodage choisi pour les qubits et les champs de contrôle que nous avons optimisés dans ce dernier cas. La fidélité très élevée de nos champs de contrôle permet la réalisation de

plusieurs itérations successives de l'algorithme sans perte significative de population dans les états-cibles.

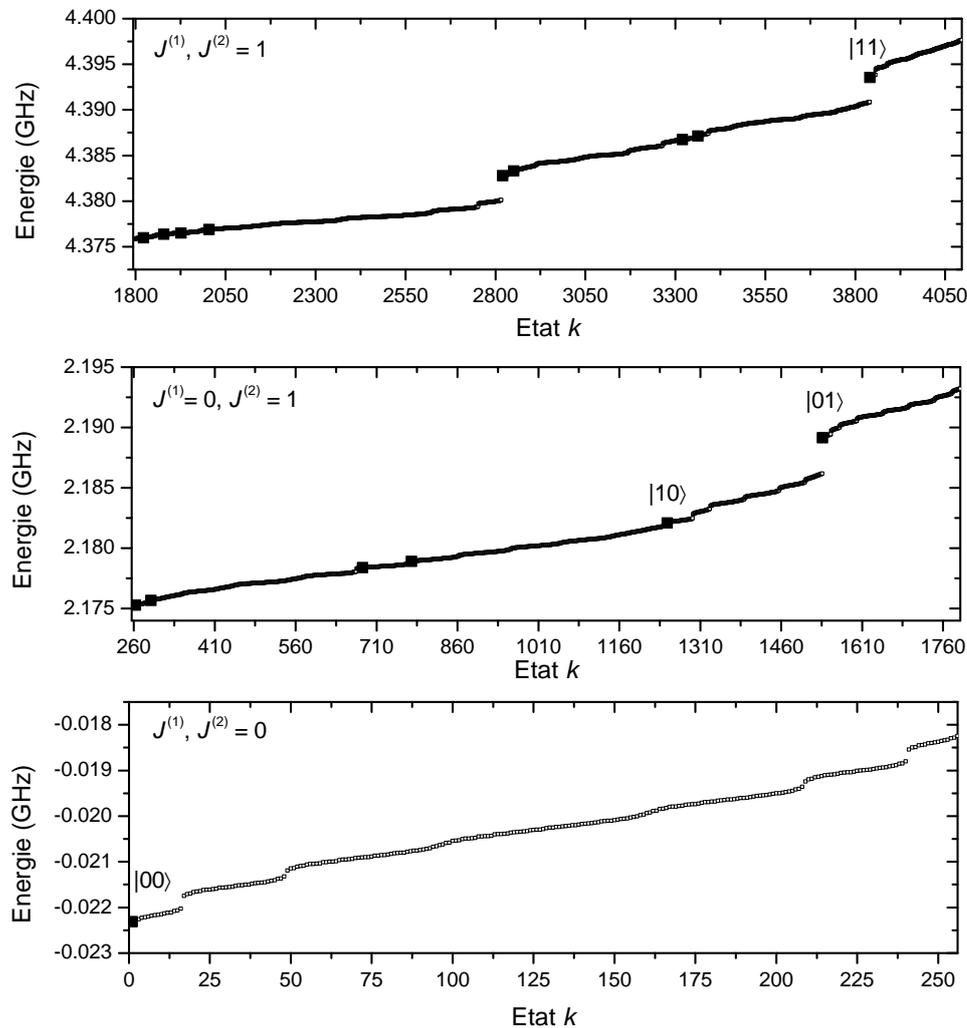


Figure 1.12: Niveaux d'énergie de deux molécules de $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$ exposées à un champ magnétique de 500 et 400 gauss, respectivement. Les carrés noirs représentent les seize états inclus dans nos calculs.

Nos résultats indiquent que la réalisation d'opérations logiques conditionnelles intermoléculaires est possible, ce qui ouvre des perspectives intéressantes en terme d'extensibilité : plutôt que d'encoder un nombre important de qubits sur une seule molécule, il pourrait être intéressant d'utiliser plusieurs molécules en interaction, portant chacune un petit nombre de qubits [8].

Il faudrait toutefois vérifier que ces résultats se confirment dans des modèles plus fidèles à la réalité. De plus, nos champs optimisés (chronologiquement, les premiers calculés dans le cadre de cette thèse) induisent des oscillations importantes des populations et pourraient être améliorés de différentes façons, par exemple en ajoutant une contrainte sur leur aire et sur leur fluence.

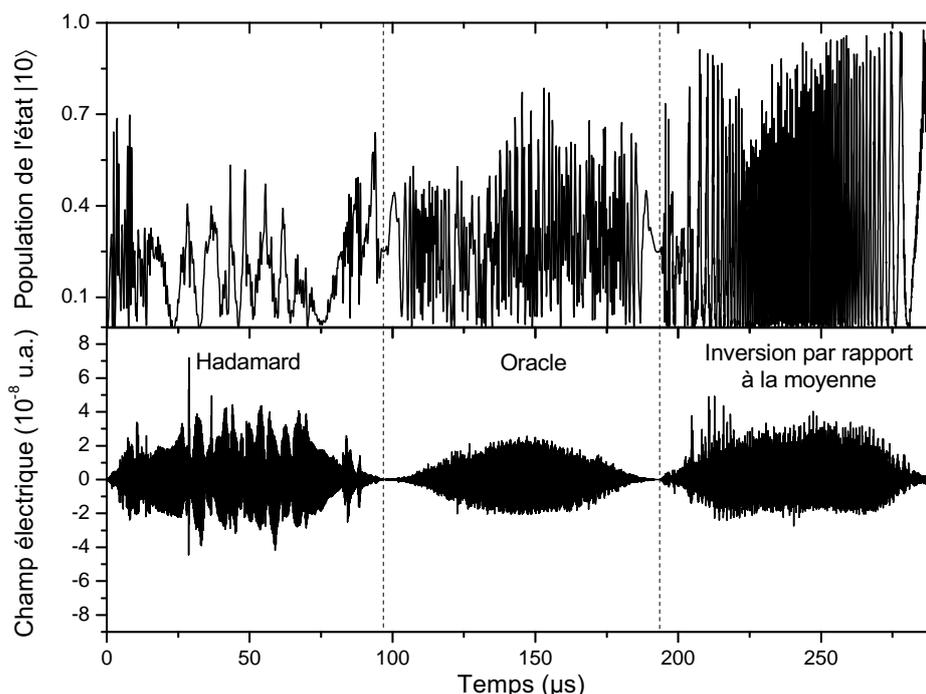


Figure 1.13: Champs optimisés (en bas) et évolution de la population dans l'état-cible $|10\rangle$ (en haut) en fonction du temps pour notre implémentation de l'algorithme de Grover à deux qubits dans les états hyperfins de deux molécules de $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$ en interaction.

Conclusions

Dans ce travail, nous avons étudié théoriquement les propriétés statiques de systèmes moléculaires diatomiques, leur dynamique de photodissociation et d'association radiative, le contrôle de leur photodissociation à l'aide de champs lasers, et l'application potentielle des méthodes de contrôle quantique à la réalisation d'ordinateurs quantiques moléculaires.

Des progrès importants doivent toutefois encore être réalisés avant que des ordinateurs quantiques moléculaires capables de surpasser nos ordinateurs classiques ne puissent être créés. Comme l'illustre ce travail, la description théorique de petites molécules n'est pas un problème trivial, surtout lorsqu'elle doit être réalisée avec une haute précision (condition essentielle à l'optimisation théorique de champs de contrôle fiables). De plus, bien que le contrôle laser de processus chimiques ait beaucoup évolué depuis ses débuts, des progrès importants doivent encore être réalisés afin de combler l'écart qui existe souvent entre les prédictions théoriques et les réalisations expérimentales.

De tels progrès ouvriraient toutefois la voie à des applications révolutionnaires, telles que l'utilisation de molécules comme ordinateurs quantiques — qui pourraient à leur tour révolutionner la façon dont nous décrivons théoriquement les molécules.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Loreau, J. Liévin, P. Palmeri, P. Quinet, and N. Vaeck. *Ab initio* calculation of the 66 low lying electronic states of HeH^+ : adiabatic and diabatic representations. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 43:065101, 2010. doi:[10.1088/0953-4075/43/6/065101](https://doi.org/10.1088/0953-4075/43/6/065101).
- [2] J. Loreau, J. Liévin, and N. Vaeck. Radiative lifetime of the $a^3\Sigma^+$ state of HeH^+ from *ab initio* calculations. *J. Chem. Phys.*, 133:114302, 2010. doi:[10.1063/1.3481782](https://doi.org/10.1063/1.3481782).
- [3] J. Loreau, K. Sodoga, D. Lauvergnat, M. Desouter-Lecomte, and N. Vaeck. *Ab initio* calculation of $\text{H} + \text{He}^+$ charge transfer cross sections for plasma physics. *Phys. Rev. A*, 82:012708, 2010. doi:[10.1103/PhysRevA.82.012708](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.82.012708).
- [4] J. Loreau, J. Lecointre, X. Urbain, and N. Vaeck. Rovibrational analysis of the XUV photodissociation of HeH^+ ions. *Phys. Rev. A*, 84:053412, 2011. doi:[10.1103/PhysRevA.84.053412](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.84.053412).
- [5] K. Sodoga, J. Loreau, D. Lauvergnat, Y. Justum, N. Vaeck, and M. Desouter-Lecomte. Photodissociation of the HeH^+ ion into excited fragments ($n = 2, 3$) by time-dependent methods. *Phys. Rev. A*, 80:033417, 2009. doi:[10.1103/PhysRevA.80.033417](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.80.033417).
- [6] L. Bomble, D. Lauvergnat, F. Remacle, and M. Desouter-Lecomte. Vibrational computing: Simulation of a full adder by optimal control. *J. Chem. Phys.*, 128:064064110, 2008. doi:[10.1063/1.2806800](https://doi.org/10.1063/1.2806800).
- [7] L. Bomble, D. Lauvergnat, F. Remacle, and M. Desouter-Lecomte. Controlled full adder or subtractor by vibrational quantum computing. *Phys. Rev. A*, 80:022332, 2009. doi:[10.1103/PhysRevA.80.022332](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.80.022332).

- [8] L. Bomble, P. Pellegrini, P. Ghesquière, and M. Desouter-Lecomte. Toward scalable information processing with ultracold polar molecules in an electric field: a numerical investigation. *Phys. Rev. A*, 82:062323, 2010. doi:10.1103/PhysRevA.82.062323.
- [9] L. Bomble, D. Lauvergnat, F. Remacle, and M. Desouter-Lecomte. Controlled full adder or subtractor by vibrational computing. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18:15628–15635, 2010. doi:10.1039/C003687K.
- [10] W. Roberge and A. Dalgarno. The formation and destruction of HeH⁺ in astrophysical plasmas. *Astrophys. J.*, 255:489–496, 1982. doi:10.1086/159849.
- [11] D. Galli and F. Palla. The chemistry of the early Universe. *Astron. Astrophys.*, 335:403–420, 1998. URL: <http://arxiv.org/abs/astro-ph/9803315>.
- [12] S. Lepp, P. C. Stancil, and A. Dalgarno. Atomic and molecular processes in the early Universe. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 35:R57–R80, 2002. doi:10.1088/0953-4075/35/10/201.
- [13] I. Dabrowski and G. Herzberg. The predicted infrared spectrum of HeH⁺ and its possible astrophysical importance. *Transactions of the New York Academy of Sciences*, 38(1):14–25, 1977. doi:10.1111/j.2164-0947.1977.tb02944.x.
- [14] J. H. Black. Molecules in planetary nebulae. *Astrophys. J.*, 222:125–131, 1978. doi:10.1086/156128.
- [15] C. Cecchi-Pestellini and A. Dalgarno. Emission of HeH⁺ in nebulae. *Astrophys. J.*, 413:611–618, 1993. doi:10.1086/173030.
- [16] S. Miller, J. Tennyson, S. Lepp, and A. Dalgarno. Identification of features due to H₃⁺ in the infrared spectrum of supernova 1987A. *Nature*, 355:420–422, 1992. doi:10.1038/355420a0.
- [17] A. E. Engel, N. Doss, G. J. Harris, and J. Tennyson. Calculated spectra for HeH⁺ and its effect on the opacity of cool metal-poor stars. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 357:471–477, 2005. doi:10.1111/j.1365-2966.2005.08611.x.
- [18] G. J. Harris, A. E. Lynas-Gray, S. Miller, and J. Tennyson. The role of HeH⁺ in cool helium-rich white dwarfs. *Astrophys. J.*, 617(2):L134–L146, 2004. doi:10.1086/427391.
- [19] D. R. Flower and E. Roueff. On The Formation and Destruction of HeH⁺ in Gaseous Nebulae and the Associated Infra-red Emission Line Spectrum. *Astron. Astrophys.*, 72:361–366, 1979. URL: <http://adsabs.harvard.edu/abs/1979A%26A....72..361F>.
- [20] J. M. Moorhead, R. P. Lowe, J. P. Maillard, W. H. Wehlau, and P. F. Bernath. Search for HeH⁺ in NGC 7027. *Astrophys. J.*, 326:899, 1988. doi:10.1086/166147.

- [21] L. Bomble, A. Chenel, C. Meier, and M. Desouter-Lecomte. Local control of non-adiabatic dissociation dynamics. *J. Chem. Phys.*, 134:204112, 2011. doi:[10.1063/1.3589911](https://doi.org/10.1063/1.3589911).
- [22] R. Conrad. *Phys. Z.*, 31:888, 1930.
- [23] J. D. Eland, M. Hochlaf, G. C. King, P. S. Kreyenin, R. J. LeRoy, I. R. McNab, and J.-M. Robbe. Photo double ionization spectra of CO: comparison of theory with experiment. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 37:3197, 2004. doi:[10.1088/0953-4075/37/15/014](https://doi.org/10.1088/0953-4075/37/15/014).
- [24] E. Wells, J. McKenna, A. M. Saylor, B. Jochim, N. Gregerson, R. Averin, M. Zohrabi, K. D. Carnes, and I. Ben-Itzhak. Closed-loop control of vibrational population in CO²⁺. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 43:015101, 2010. doi:[10.1088/0953-4075/43/1/015101](https://doi.org/10.1088/0953-4075/43/1/015101).
- [25] F. Mrugała. A computational study of metastable states of CO²⁺. *J. Chem. Phys.*, 129:064314, 2008. doi:[10.1063/1.2948389](https://doi.org/10.1063/1.2948389).
- [26] J. Lecointre, D. S. Belic, J. J. Jureta, K. Becker, H. Deustch, J. Limtrakul, T. D. Märk, M. Probst, and P. Defrance. Absolute cross sections and kinetic energy release for doubly and triply charged fragments produced by electron impact on CO⁺. *Institute of Physics Publishing*, 40:85–100, 2007. doi:[10.1088/0953-4075/40/1/008](https://doi.org/10.1088/0953-4075/40/1/008).
- [27] D. DeMille. Quantum Computation with Trapped Polar Molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 88:067901, 2002. doi:[10.1103/PhysRevLett.88.067901](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.067901).
- [28] S. Inouye, J. Goldwin, M. L. Olsen, C. Ticknor, J. L. Bohn, and D. S. Jin. Observation of Heteronuclear Feshbach Resonances in a Mixture of Bosons and Fermions. *Phys. Rev. Lett.*, 93(18):183201, 2004. doi:[10.1103/PhysRevLett.93.183201](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.183201).
- [29] K.-K. Ni, S. Ospelkaus, M. H. G. de Miranda, A. Pe'er, B. Neyenhuis, J. J. Zirbel, S. Kotochigova, P. S. Julienne, D. S. Jin, and J. Ye. A High Phase-Space-Density Gas of Polar Molecules. *Science*, 322:231–235, 2008. doi:[10.1126/science.1163861](https://doi.org/10.1126/science.1163861).
- [30] S. Ospelkaus, K.-K. Ni, G. Quémener, B. Neyenhuis, D. Wang, M. H. G. de Miranda, J. L. Bohn, J. Ye, and D. S. Jin. Controlling the hyperfine state of rovibronic ground-state polar molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 104:030402, 2010. doi:[10.1103/PhysRevLett.104.030402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.030402).
- [31] S. Ospelkaus, K.-K. Ni, D. Wang, M. H. G. de Miranda, G. Quémener, P. S. Julienne, J. L. Bohn, D. S. Jin, and J. Ye. Quantum-State Controlled Chemical Reactions of Ultracold Potassium-Rubidium Molecules. *Science*, 327(5967):853–857, 2010. doi:[10.1126/science.1184121](https://doi.org/10.1126/science.1184121).
- [32] A. C. Hurley and V. W. Maslen. Potential Curves for Doubly Positive Diatomic Ions. *J. Chem. Phys.*, 34:1919, 1961. doi:[10.1016/0022-2852\(62\)90209-6](https://doi.org/10.1016/0022-2852(62)90209-6).
- [33] R. W. Wetmore, R. J. Le Roy, and R. K. Boyd. Theoretical Investigation of the Diatomic Dication CO²⁺. *J. Phys. Chem.*, 88:6318–6328, 1984. doi:[10.1021/j150669a053](https://doi.org/10.1021/j150669a053).

- [34] P. Lablanquie, J. Delwiche, M.-J. Hubin-Franskin, I. Nenner, P. Morin, K. Ito, J. H. D. Eland, J.-M. Robbe, G. Gandara, J. Fournier, and P. G. Fournier. Experimental and theoretical investigation of the spectroscopy and dynamics of multiply charged CO cations. *Phys. Rev. A*, 40:5673–5689, 1989. doi:10.1103/PhysRevA.40.5673.
- [35] M. Larsson, B. J. Olsson, and P. Sigray. Theoretical Study of the CO²⁺ dication. *Chemical Physics*, 139:457–469, 1989. doi:10.1016/0301-0104(89)80157-0.
- [36] L. H. Andersen, J. H. Posthumus, O. Vahtras, H. Agren, N. Elander, A. Nunez, A. Scrinzi, M. Natiello, and M. Larsson. Very slow spontaneous dissociation of CO²⁺ observed by means of a heavy ion storage ring. *Phys. Rev. Lett.*, 71:1812–1815, 1993. doi:10.1103/PhysRevLett.71.1812.
- [37] G. Dawber, A. G. McConkey, L. Avaldi, M. A. MacDonald, G. C. King, and R. I. Hall. Threshold photoelectrons coincidence spectroscopy of doubly-charged ions of nitrogen, carbon monoxide, nitric oxide and oxygen. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 27:2191–2209, 1994. doi:10.1088/0953-4075/27/11/014.
- [38] M. Hochlaf, R. I. Hall, F. Penent, P. Kjeldsen, H. AN Lablanquie, M. Lavollée, and J. H. D. Eland. Threshold photoelectrons coincidence spectroscopy of N₂²⁺ and CO²⁺ ions. *Chemical Physics*, 207:159–165, 1996. doi:10.1016/0301-0104(96)00056-0.
- [39] T. Šedivcová, P. R. Žd’ánská, V. Špirko, and J. Fišer. Computed lifetimes of metastable states of CO²⁺. *J. Chem. Phys.*, 124:214303, 2006. doi:10.1063/1.2198835.
- [40] P. Kumar and N. Sathyamurthy. Potential energy curves for neutral and multiply charged carbon monoxide. *Pramana*, 74:49–55, 2010. doi:10.1007/s12043-010-0006-y.
- [41] H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, and al. MOLPRO, version 2006.1. A package of *ab initio* programs, 2006.
- [42] A. J. Jerri. *The Gibbs Phenomenon in Fourier Analysis, Splines and Wavelet Approximations*. Springer, Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [43] L. S. Pontryagin. Classics of Soviet Mathematics – L. S. Pontryagin Selected Works in Four Volumes. In *The Mathematical Theory of Optimal Processes*, volume 4. CRC Press, 1987.
- [44] W. Zhu, J. Botina, and H. Rabitz. Rapidly convergent iteration methods for optimal control population. *J. Chem. Phys.*, 108:1953, 1998. doi:10.1063/1.475576.
- [45] R. Kosloff, A. D. Hammerich, and D. Tannor. Excitation without demolition: Radiative excitation of ground-surface vibration by impulsive stimulated Raman scattering with damage control. *Phys. Rev. Lett.*, 69(15):2172–2175, 1992. doi:10.1103/PhysRevLett.69.2172.

-
- [46] A. Bartana, R. Kosloff, and D. J. Tannor. Laser cooling of molecular internal degrees of freedom by a series of shaped pulses. *J. Chem. Phys.*, 99:196, 1993. doi:[10.1063/1.465797](https://doi.org/10.1063/1.465797).
- [47] V. Engel, C. Meier, and D. J. Tannor. Local control theory: recent applications to energy and particle transfer processes in molecules. *Adv. Chem. Phys.*, 141:29–101, 2009. doi:[10.1002/9780470431917.ch2](https://doi.org/10.1002/9780470431917.ch2).
- [48] 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. *J. Mod. Opt.*, 2013. doi:[10.1080/09500340.2013.844281](https://doi.org/10.1080/09500340.2013.844281).
- [49] V. S. Malinovsky, C. Meier, and D. J. Tannor. Optical paralysis in electronically congested systems: application to large-amplitude vibrational motion of ground state N₂. *Chem. Phys.*, 221:67–76, 1997. doi:[10.1016/S0301-0104\(97\)00126-2](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(97)00126-2).
- [50] J. P. Palao, R. Kosloff, and C. P. Koch. Protecting coherence in optimal control theory: State-dependent constraint approach. *Phys. Rev. A*, 77:063412, 2008. doi:[10.1103/PhysRevA.77.063412](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.77.063412).
- [51] P. Pellegrini, S. Vranckx, and M. Desouter-Lecomte. Implementing quantum algorithms in hyperfine levels of ultracold polar molecules by optimal control. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:18864–18871, 2011. doi:[10.1039/C1CP21184F](https://doi.org/10.1039/C1CP21184F).
- [52] E. Kuznetsova, R. Côté, K. Kirby, and S. F. Yelin. Analysis of experimental feasibility of polar-molecule-based phase gates. *Phys. Rev. A*, 78(1):012313, 2008. doi:[10.1103/PhysRevA.78.012313](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.78.012313).
- [53] C. M. Tesch and R. de Vivie-Riedle. Quantum Computation with Vibrationally Excited Molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 89:157901, 2002. doi:[10.1103/PhysRevLett.89.157901](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.157901).

