Etude théorique des marches quantiques dissipatives sur des graphes complexes

Saad Yalouz

▶ **To cite this version:**

Saad Yalouz. Etude théorique des marches quantiques dissipatives sur des graphes complexes. Technologies Émergeantes [cs.ET]. Université Bourgogne Franche-Comté, 2018. Français. NNT : 2018UBFCD037 . tel-02129187

HAL Id: tel-02129187
https://theses.hal.science/tel-02129187

Submitted on 14 May 2019

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.

THÈSE DE DOCTORAT

pour obtenir le grade de docteur ès sciences délivré par

L'UFR DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

Etude théorique des marches quantiques dissipatives sur réseaux complexes

---

Spécialité : "Physique"

Thèse présentée et soutenue publiquement par

Saad Yalouz

le 15 Octobre 2018

Directeur de thèse : **Pr. Eugène de Prunelé**
Co-encadrant de thèse : **Dr. Vincent Pouthier**

Jury		
M. Pierre Joubert	Professeur	**Président**
M. Bertrand Georgeot	Directeur de recherche	Rapporteur
M. Francesco Piazza	Professeur	Rapporteur
M. Cyril Falvo	Maître de conférence	Examinateur
M. Vincent Pouthier	Chargé de recherche CNRS	Examinateur
M. Eugène de Prunelé	Professeur	Examinateur

Institut UTINAM, équipe PhAs
UMR CNRS 6213, Besançon, France

A mes grands parents, Khadija et Mohamed, Maria et Joaquim.
A mes parents, Irène et Abdel.
Vous tous qui êtes venus de très loin, vous m'avez offert la chance de m'accomplir ici aujourd'hui ...

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma plus profonde gratitude au Dr. Sylvain Picaud, directeur de l'institut UTINAM, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. J'aimerais tout particulièrement le remercier pour les nombreux moments de convivialité et toutes les grandes discussions que j'ai pu partager avec lui depuis mon arrivée au sein de l'équipe PhAs.

J'aimerais maintenant remercier les membres de mon Jury de thèse qui ont accepté d'évaluer mon travail de recherche.

Ainsi, je souhaiterais dire un grand merci au Pr. Pierre Joubert qui, au delà d'avoir été l'un des meilleurs enseignants que j'ai pu connaître à l'Université de Besançon, m'a fait l'honneur de présider mon Jury.

J'aimerais remercier sincèrement mon directeur de thèse, le Pr. Eugène de Prunelé. Sachez que j'ai véritablement apprécié votre présence constante au cours de ces trois années.

Je souhaiterais aussi remercier mes deux rapporteurs, messieurs Georgeot et Piazza, pour avoir fait le déplacement jusqu'à Besançon afin d'assister à ma soutenance. Votre enthousiasme scientifique fut un véritable plaisir. Et sachez que vos encouragements personnels et vos remarques très constructives ont représenté une source de motivation très importante pour moi.

De plus, je souhaiterais remercier le Dr. Cyril Falvo pour sa contribution significative à ce grand projet scientifique. Avoir pu échanger avec quelqu'un d'aussi motivé et motivant que toi a été vraiment stimulant. Par ailleurs, tu as joué un rôle important dans ma formation de physicien. Aussi, pour tout cela je te serai toujours très reconnaissant.

Pour finir, je souhaiterais remercier avec une très grande sincérité le Dr. Vincent Pouthier pour m'avoir donné la chance de me lancer dans cette belle aventure scientifique. Sache que pour moi, tu fais véritablement parti des "rencontres importantes" ayant influencé mon chemin jusque là. A des moments où la science m'a fait douter, où je me posais des questions sur l'avenir, tu as été présent pour moi... Au tout début déjà, en stage de Master 1, puis ensuite en stage de Master 2 et enfin en thèse. Aussi, merci pour la confiance que tu m'as accordée. Merci pour ta bienveillance, tes encouragements, ta passion scientifique, ton œil critique... Merci pour tous les rires, les engueulades, les pauses autour d'une "boisson réconfortante et revigorante" ... Ton amitié a beaucoup de valeur à mes yeux.

Pour poursuivre, j'aimerais remercier tous les membres du laboratoires UTINAM et des laboratoires extérieurs avec qui j'ai pu échanger au cours de cette thèse.

Merci à Bruno Bellomo pour nos discussions scientifiques et les moments sportifs passés ensemble. Merci à David Viennot pour le temps qu'il m'a consacré lorsque je me posais des questions d'ordre mathématique. Merci aussi à Delphine Vardanega pour tous les moments humains passés ensemble et son amitié. Merci aussi à mes anciens enseignants : José Lagès, Ludovic Martin-Gondre, Julien Montillaud, Manuel Grivet, Jean-Emannuel Groetz, Christophe Ramseyer, Remo Giust, Fabrice Devaux, Fabien Picaud, Vincent et Jeanna Ballenegger pour votre dynamisme scientifique constant et votre convivialité qui fait chaud au cœur. Merci à Carole et Christiane pour leur bienveillance constante, leur gentillesse et leur professionnalisme sans faille !

J'aimerais maintenant remercier tous les doctorants et post-doc que j'ai pu côtoyer.

Merci à toi mon petit Antoine, mon Nico, notre Nasello de compèt', Daniel, David, Celestin, Vincent, Timothée, Thibaut, Nicolo ... Ce petit groupe m'a permis à plusieurs reprises de relâcher la pression de la thèse quand il le fallait. Merci aussi à toi Guillaume Rollin d'avoir été là depuis la L3. Chaque seconde que l'on a passée ensemble a été un véritable plaisir humain et intellectuel mon ami. Je te souhaite plein de bonheur ... Un merci tout particulier va à mes amis que je connais depuis la L1 et avec qui j'ai pu faire de la musique : Antoine, Rémi et bien entendu mon Nono. Je vous aime mes amis. Nous avons commencé ensemble les sciences et un groupe de rock en Licence. Les mêmes passions règnent toujours même si elles évoluent dans le temps : nous restons unis par ces liens scientifiques et musicaux que nous avons créés.

J'aimerais maintenant remercier mes amis et ma famille.

Tout d'abord merci à toi mon Loïc que je connais depuis tout petit, depuis la primaire... Merci d'avoir toujours été là pour moi. Merci aussi à mon Timothée, à toi mon Louis, à toi Violaine, à Coralie, à toi mon Nathan que je suis si heureux d'avoir retrouvé en thèse ! Et un grand merci à l'ensemble des amis de l'Orchestre universitaire.

Du fond de mon cœur je remercie ma famille. Mon papa et ma maman, ma soeur Majdoline, mon (beau-)frère Chris, mon frère Yanis. Vous m'avez toujours accompagné et épaulé à travers la vie. Sans faille, toujours avec moi. Même loin les uns des autres, nous ne le sommes jamais vraiment ! Je vous aime. J'aimerais remercier aussi mes beaux parents qui constituent véritablement une seconde famille à laquelle je me suis "greffé" depuis quelques années... Une attention toute particulière à mon beau-papa pour les nombreuses relectures de ce manuscrit. Vous avez joué un rôle importante dans la réussite de cette rédaction.

Pour conclure ces remerciements, j'aimerais simplement dire à ma future petite femme (d'ici 2 mois ! !) que cette thèse n'aurait pas été la même sans elle (peut-être même qu'elle n'aurait jamais été tout court). Tu sais ma chérie, le métier de chercheur peut souvent apparaître comme un véritable sacerdoce. On ne compte pas ses heures, on est souvent présent sans l'être réellement... Pour réussir dans cette voie, on pourrait à tort penser qu'il ne faudrait avoir aucune attache, être solitaire sans lien... Mais tout cela est faux. J'en suis convaincu. Car sans l'amour qui nous unit, je n'aurais jamais pu faire tout cela. Et grâce à cet amour nous allons continuer à avancer ensemble sans craindre aucun obstacle. Aucun post-doc aussi éloigné soit-il ne fera flancher l'énergie que nous partageons. Je t'aime de tout mon cœur ma ptite poule. Merci pour tout ...

Table des matières

Table des matières vii

Introduction générale 1
0.1 Références . . . 6

1 Du concept de marche quantique au transport sur réseaux complexes 9
1.1 Origine de la marche quantique en temps continu . . . 9
1.1.1 Informatique quantique . . . 9
1.1.2 Naissance du concept de marche quantique en temps continu . . . 10
1.1.3 Marche aléatoire classique et marche quantique en temps continu . . . 11
1.1.4 Développement de nouveaux algorithmes quantiques . . . 12
1.2 Transport quantique sur des réseaux complexes . . . 13
1.2.1 Transfert d'état quantique sur des chaînes moléculaires . . . 13
1.2.2 Transport excitonique : transfert d'énergie et d'information . . . 15
1.2.3 Études variées du transport excitonique sur réseaux complexes . . . 18
1.3 Références . . . 21

2 Dynamique excitonique libre sur un graphe complexe 25
2.1 Hamiltonien excitonique et évolution libre . . . 25
2.1.1 Équivalence entre graphe et Hamiltonien de liaisons fortes . . . 25
2.1.2 Paramètres ω_ℓ et $\Phi_{\ell\ell'}$: excitons électroniques et vibrationnels . . . 28
2.1.3 Propagateur libre excitonique . . . 29
2.2 Transfert libre d'état quantique . . . 30
2.2.1 Définition de l'état initial du système . . . 30
2.2.2 Fidélité du transfert : cohérences de la matrice densité $\sigma(t)$ . . . 30
2.3 Application : transfert libre sur un graphe en étoile . . . 32
2.3.1 Structure du graphe et Hamiltonien associé . . . 32
2.3.2 Diagonalisation de H_{ex} : symétrie rotationnelle . . . 33
2.3.3 Étude analytique et numérique de la dynamique excitonique . . . 34
2.4 Références . . . 39

3 Dynamique excitonique sur graphe en présence d'un environnement 41
3.1 Le modèle de Holstein : environnement de phonons locaux . . . 42
3.1.1 Le modèle de Holstein . . . 42
3.1.2 Hamiltonien final et discussion des paramètres physiques . . . 43
3.2 Système exciton-phonon : effondrement des hypothèses de Born-Markov . . . 47
3.3 Théorie des perturbations quasi-dégénérée . . . 48
3.3.1 Recherche du générateur S . . . 49
3.3.2 Hamiltonien effectif final et processus d'habillage . . . 52
3.3.3 Simplification du Hamiltonien effectif : la théorie $PT^\star$ . . . 53
3.4 Transfert d'état quantique en présence d'un environnement de phonons . . . 57
3.4.1 Amplitudes de transition effectives . . . 57
3.4.2 Calcul des amplitudes de transition effectives . . . 58

3.5 Références . . . 62

4 Application de PT^* : exciton et phonons sur le graphe en étoile 65
4.1 Habillage exciton-phonon sur un graphe en étoile . . . 65
4.1.1 Étude de l'habillage excitonique . . . 66
4.1.2 Étude de l'habillage phononique . . . 70
4.2 Survie d'une information au cœur du graphe en étoile : résultats numériques . 76
4.2.1 Dynamique excitonique aux temps courts et intermédiaires . . . 77
4.2.2 Dynamique excitonique non-markovienne aux temps longs . . . 80
4.3 Discussion et interprétations . . . 82
4.3.1 Facteur de décohérence . . . 83
4.3.2 Enveloppe de décohérence : approche Lorentzienne . . . 84
4.3.3 Enveloppe de décohérence : signatures non-markoviennes . . . 85
4.3.4 Conclusion générale . . . 88
4.4 Références . . . 90

5 Comparaison entre la théorie PT^* et une approche numérique exacte 93
5.1 Approche numérique exacte . . . 94
5.1.1 Construction d'une base phononique tronquée . . . 94
5.1.2 Construction des éléments de la matrice Hamiltonienne . . . 97
5.1.3 Calcul des amplitudes de transition effectives . . . 99
5.2 Étude numérique PT^* vs. approche exacte . . . 100
5.2.1 Graphe en étoile . . . 101
5.2.2 Graphe roue . . . 103
5.2.3 Graphe chapeau . . . 104
5.2.4 Graphe complet . . . 106
5.2.5 Graphe complet avec désordre . . . 107
5.3 Discussion générale . . . 108
5.3.1 Efficacité de PT^* : dégénérescence et amplitudes de transition . . . 108
5.3.2 Mesure d'efficacité de PT^* en présence de dégénérescence . . . 109
5.3.3 Conclusions : théorie PT^* vs. approche exacte . . . 111

6 Transition de superradiance sur un graphe en étoile d'étoiles 125
6.1 Notion de transition de superradiance à un exciton . . . 126
6.1.1 Du modèle de Dicke à la transition de superradiance excitonique . . . 126
6.1.2 Hamiltonien effectif non-hermitien . . . 126
6.2 Transition de superradiance sur un graphe en étoile d'étoiles . . . 128
6.2.1 Réseau en étoile d'étoiles avec un piège central . . . 128
6.2.2 États propres du système . . . 129
6.2.3 Dynamique quantique excitonique . . . 132
6.3 Résultats numériques . . . 134
6.3.1 Résultats préliminaires avec $\Gamma = 0$: transfert excitonique libre . . . 134
6.3.2 Dynamique avec piège : étude de la transition de superradiance . . . 136
6.3.3 Évolution du spectre complexe du trimère en fonction de Γ . . . 137
6.3.4 Transition de superradiance : Transport et absorption sur le trimère . . . 142
6.4 Discussion générale . . . 143
6.4.1 Forme analytique de la population maximale absorbée $P_A(\infty)$ . . . 143
6.4.2 Restructuration et optimisation de l'absorption et du transport . . . 144
6.5 Références . . . 146

7 Interaction entre le désordre et la transition de superradiance **149**
7.1 Éléments théoriques . . . 150
7.1.1 Présentation du modèle . . . 150
7.1.2 Approche numérique . . . 151
7.2 Résultats numériques . . . 154
7.2.1 Temps d'absorption . . . 154
7.2.2 Étude de différentes configurations désordre/piégeage . . . 155
7.3 Discussion . . . 164
7.3.1 Faible piégeage et faible désordre . . . 164
7.3.2 Influence de l'intensité du piégeage . . . 165
7.3.3 Influence de l'intensité du désordre . . . 165
7.3.4 Région optimale d'absorption . . . 167
7.3.5 Conclusion et ouverture . . . 168
7.4 Références . . . 169

Conclusion générale **170**

A Probabilités sur le graphe en étoile d'étoiles **I**

Introduction générale

La *marche aléatoire* sur réseau est un concept théorique au potentiel étonnant. Concrètement, la force de ce modèle réside en peu de choses : des ingrédients simples, et une grande variété d'applications scientifiques. En effet, la description de la marche aléatoire ne nécessite que deux éléments fondamentaux avec d'un côté *un marcheur*, et de l'autre *un réseau*. Le *marcheur* peut être vu comme un objet mobile capable de se déplacer selon des lois probabilistes. Le *réseau*, constitué d'un ensemble de nœuds connectés, joue quant à lui le rôle de support pour la marche. Lorsque deux nœuds du réseau sont connectés, un lien s'établit entre eux si bien que le *marcheur* peut alors sauter de l'un à l'autre.

Bien qu'*a priori* très "ludique", le concept de marche sur réseau possède un très grand intérêt scientifique. On retrouve en effet des traces de ce concept dans bon nombre de problèmes physiques de transport classique de particules. Le *mouvement Brownien* par exemple, découvert en 1927 par le botaniste Robert Brown [1], représente un cas concret où la dynamique erratique de particules colloïdales s'apparente directement à celle d'une marche aléatoire classique. Par ailleurs, tous les phénomènes de diffusion décrivant le mouvement des molécules ou des atomes sur des surfaces [2–4] sont aussi des cas concrets dans lesquels le formalisme de marche aléatoire joue un rôle important.

Au delà du contexte physique pur, le concept de marche aléatoire classique s'est aussi illustré dans un domaine très important : celui de l'Informatique. En effet, de nombreux algorithmes fondent leurs mécaniques de calculs sur l'évolution d'un *marcheur virtuel* qui se déplace à travers *un réseau*. Par exemple, toute la famille des algorithmes de Monte Carlo [5, 6], parmi les premiers grands développements de la physique numérique moderne, fait appel à la notion de marche aléatoire. Et plus actuellement, le géant Google [7, 8] nous permet de réaliser des recherches ultra-rapides sur internet grâce à la marche sur réseau. Pour citer ce bel exemple, l'algorithme de Google fonctionne selon le principe connu sous le nom de *PageRank*[1]. Cette approche consiste à établir le classement selon l'importance de chaque site du réseau internet. Pour ce faire, Google modélise le parcours moyen qu'un individu pourrait réaliser entre plusieurs sites lorsqu'il parcourt internet. Dans ce contexte, *le marcheur* devient *un surfeur*, et le réseau n'est rien d'autre que le world wide web. La propagation du *surfeur*, intimement liée à la connexité du réseau, permet alors de définir sur quel site ce dernier passe en moyenne le plus de temps. Le *PageRank* s'établit alors simplement : la page la plus importante est celle sur laquelle le surfeur demeure en moyenne le plus longtemps.

Avec ces applications innovantes en Informatique, le concept de marche sur réseau s'est véritablement vu transcendé. En effet, que nous soyons adeptes du calcul scientifique, ou de simples utilisateurs d'internet, les ordinateurs que nous utilisons tous les jours usent et abusent de cet outil fondamental qu'est la marche aléatoire. Or avec l'évolution actuelle de la science de l'information, et plus particulièrement l'émergence de l'*Informatique quantique* [9], de grandes questions se sont posées au sein de la communauté scientifique autour de l'avenir de ce concept. On s'est demandé très naturellement, connaissant l'intérêt des

1. Du nom du co-fondateur de Google : Lawrence Edward Page

marches classiques sur réseaux, ce que pourrait apporter la notion de *marche quantique*. Mais aussi par quel moyen pourrait-on concrétiser un tel processus ? Pour étudier ce problème, de nombreux chercheurs ont alors tenté de développer des analogues quantiques au concept de marche. Et parmi les résultats les plus prometteurs est apparu le fameux modèle de *marche quantique en temps continu* [10]. Dans ce modèle, le marcheur n'est plus considéré comme un mobile classique mais comme un objet quantique dont la dynamique est gouvernée par *l'équation de Schrödinger*. Ce dernier évolue alors d'une façon inédite sur le réseau et présente une dynamique dont la richesse physique dépasse celle d'un simple marcheur classique.

Inspiré par ce concept, les physiciens se mirent alors en quête du système idéal qui pourrait permettre de réaliser concrètement cette *marche quantique*. Et c'est très naturellement que le concept d'exciton fut proposé. Mais que représente *un exciton* ? En l'occurrence, un exciton décrit un état excité local de la matière (électronique ou vibrationnel) capable de se délocaliser entre différents groupements moléculaires proches voisins. Dans la nature, la propagation d'un exciton sur un réseau moléculaire suit exactement les principes de la *marche quantique en temps continu*. C'est cette similitude frappante qui motiva la communauté scientifique à considérer ces objets comme les candidats idéaux pour concrétiser la marche quantique. Dans ce contexte, un grand nombre de physiciens se mit alors à étudier les propriétés exotiques que pouvait produire la dynamique excitonique sur des réseaux complexes. Et très vite, les scientifiques comprirent qu'au delà de simplement répondre aux besoins de l'algorithmique, l'étude de la marche quantique excitonique pouvait ouvrir la voie au développement d'un transport quantique innovant d'énergie ou même d'information.

En effet, à l'heure actuelle, le transport quantique à l'échelle nanométrique représente un enjeu scientifique très important. Savoir manipuler efficacement *l'énergie et l'information* est une donnée clé qui permettrait de répondre à des besoins technologiques allant de la communication quantique, au développement de l'énergie verte de demain. Dans ce contexte, le concept de *marche quantique excitonique* a su s'illustrer pleinement et a pu ouvrir de nouveaux horizons au monde du transport quantique. Par exemple, dans la technologie informatique actuelle notre capacité à minimiser la taille des composants nous mène dorénavant à flirter avec des échelles où les lois quantiques prédominent. Dans ce contexte, la communauté scientifique se penche activement sur le développement de protocoles de communication quantiques permettant d'assurer un transfert d'information fiable entre des composants nanoscopiques. Or pour répondre à ce besoin, la marche quantique excitonique peut être d'une grande aide. Convaincus par cette idée, de nombreux physiciens ont alors étudié la propagation excitonique sur des graphes divers et variés. Certains se sont par exemple intéressés à l'impact de la forme des réseaux sur le transport d'information [11–13]. Tandis que d'autres, connaissant bien la théorie des graphes [14], ont directement cherché la forme de réseau permettant de produire un transfert parfait [15]... Toute cette recherche centrée sur le transfert d'information fait aussi écho à une autre étude importante : celle du transfert d'énergie. En effet, actuellement toutes les sciences œuvrent à l'unisson pour trouver le moyen de développer l'énergie verte de demain. Dans ce contexte, motivés par les processus biologiques (photosynthèse ...), les physiciens du transport quantique ont élaboré un concept biomimétique innovant : développer des réseaux moléculaires capables de transférer et piéger efficacement de l'énergie. Pour réaliser de tels projets, la communauté scientifique peut compter sur la nanotechnologie et les prouesses de la chimie moderne. En effet, la chimie des polymères [16, 17], la chimie des colloïdes [18, 19] et toutes les techniques de dépôt moléculaire sur surface [20–22] permettent actuellement de construire des réseaux de matière très complexes (polymères hyperbranchés, fils moléculaires, quantum dots ...). Ces réseaux forment alors de véritables terrains de jeu pour la marche quantique d'un exciton. Dans ces conditions, de nombreux physiciens se sont alors inspirés de réseaux réalistes tels que le dendrimères [23–25] pour étudier comment la marche quantique d'un exciton pourrait permettre de véhiculer de l'énergie.

Malheureusement, quand on envisage de concrétiser une marche quantique excitonique sur un réseau moléculaire réel, un problème fondamental se pose : l'exciton correspond à un *système quantique ouvert* qui ne se propage pas librement. Il interagit en permanence avec les autres degrés de liberté de la molécule, en particulier *les phonons*, qui forment un environnement responsable de processus de relaxation (*décohérence*, *durée de vie finie* ...). La marche quantique perd de sa cohérence au fur et à mesure de la propagation. Dans le domaine des dendrimères par exemple, les problèmes de dissipation furent appréhendés de manière plus ou moins phénoménologique à travers des approches stochastiques [26–28] et des formes simplifiées du modèle du potentiel de déformation pour le couplage exciton-phonon [29, 30]. Bien que relativement intéressants, de tels modèles souffrent cependant du fait qu'ils négligent la dimension souvent réduite du réseau (effet de taille finie). Dans une toute autre mesure, l'exciton peut aussi interagir avec d'autres degrés de liberté externes associés par exemple à des systèmes quantiques "absorbants" (continuum). Dans ces conditions, l'énergie véhiculée par l'exciton se retrouve alors capturée de manière irréversible. Autour de ces phénomènes, de récentes études ont pu montrer que la qualité des processus d'absorption pouvait être intimement liée à la force du couplage entre l'exciton et ces systèmes externes absorbants. Lorsque le couplage est idéal, un super-transfert excitonique se produit sur le réseau si bien que l'énergie est alors absorbée en un temps optimal (transition de superradiance [31, 32]). Comprendre comment cette absorption d'énergie se produit sur un réseau moléculaire est primordial pour le développement d'applications quantiques et l'élaboration de protocole nanométrique de production d'énergie verte.

C'est dans ce contexte particulier que s'inscrit ce travail de thèse. Ce manuscrit présente une étude théorique de la marche quantique excitonique dissipative sur des réseaux moléculaires complexes. En l'occurrence, deux sujets sont abordés :

- D'une part, nous étudions les propriétés émergeant dans le cas d'un transfert d'information quantique réalisé par un exciton évoluant sur un réseau moléculaire complexe en présence de phonons locaux. Le but de cette étude étant de développer une approche théorique dépassant les méthodes usuelles de traitement du système exciton-phonon sur des réseaux moléculaires de petite taille. Cette approche doit alors pouvoir permettre de caractériser les modulations engendrées par la présence des phonons sur la qualité du transfert sur le réseau.
- D'autre part, nous étudions comment la présence d'un système quantique absorbant, modélisé en l'occurrence par des pièges locaux, peut permettre de réaliser un processus de supertransfert excitonique. Le but de cette étude est d'observer dans quelle mesure la force de ces pièges peut permettre d'optimiser l'absorption de l'énergie véhiculée par l'exciton lors de sa marche quantique.

Cette étude s'inscrit dans la continuité des thématiques de transport quantique et de physique des réseaux développées au sein du groupe PhAs [2] du laboratoire UTINAM [3] de l'Université de Besançon, Franche-Comté.

Ainsi dans un premier chapitre, nous présenterons avec plus de précisions les développements réalisés autour du concept de marche quantique. Nous montrerons tout d'abord, comment le concept de marche quantique en temps continu a pris naissance en informatique quantique. Puis nous aborderons ensuite, comment ce concept a pu transiter du monde de l'algorithmique vers celui du transport quantique. Nous nous attacherons a décrire la quantité et la diversité des travaux réalisés dans l'étude théorique du transfert d'information et d'énergie.

2. Physique Théorique et Astrophysique
3. Univers, Temps-fréquence, Interfaces, Nanostructures, Atmosphère et environnement, Molécules

Dans un second chapitre, nous introduirons les éléments théoriques usuellement utilisés dans la littérature pour étudier la propagation d'un exciton sur des réseaux moléculaires. Nous présenterons pour cela le modèle de liaisons fortes excitonique. A cette occasion, nous mettrons en avant tout particulièrement le lien géométrique existant entre ce modèle et la structure des réseaux que nous considérerons. Par la suite, nous introduirons le concept d'amplitude de transition et de matrice densité excitonique nécessaire à la description du transfert d'information. Pour illustrer tous ces concepts, nous conclurons par l'étude d'une application simple de transfert sur un graphe en étoile.

Le troisième chapitre de ce manuscrit nous permettra d'étendre le modèle de liaisons fortes excitonique au modèle de Hosltein afin de prendre en compte l'action d'un environnement perturbateur formé par un ensemble de modes locaux de vibration du réseau (phonons). Dans ce contexte, nous discuterons tout particulièrement de la forme du Hamiltonien résultant et de la façon avec laquelle le couplage exciton-phonon interagit sur les états du système global. Par la suite, nous introduirons une approche perturbative dégénérée opératorielle permettant de transformer le Hamiltonien général en un Hamiltonien exciton-phonon effectif. Nous discuterons alors de la forme du Hamiltonien effectif obtenu à travers la notion d'habillage excito-phononique. Pour raffiner ce modèle, nous introduirons la théorie PT^* qui consiste essentiellement à simplifier la forme de ce Hamiltonien. Pour conclure, nous définirons le concept théorique de propagateur effectif : objet fondamental permettant de décrire la propagation d'un exciton vecteur d'information en présence des phonons perturbateurs.

Dans un quatrième chapitre, nous présenterons une étude concernant la survie d'une information quantique (une superposition excitonique) initialement située au cœur d'un graphe en étoile en présence de phonons locaux. Pour ce faire, nous nous baserons sur la théorie PT^* afin de dériver analytiquement la forme des opérateurs encodant les processus d'habillage excito-phononiques. Puis nous introduirons une étude de la dynamique de la survie de l'information. Nous porterons une attention toute particulière sur l'évolution de l'information aux temps longs, siège de comportements fortement non-markoviens. Nous conclurons ce chapitre par une discussion sur les liens existant entre les processus d'habillage et les signatures exotiques que présente la dynamique excitonique aux temps courts et aux temps longs.

Dans un cinquième chapitre, nous introduirons une étude visant à définir le domaine de validité de la théorie PT^*. Pour ce faire, nous décrirons tout d'abord la méthode numérique exacte de référence que nous avons construite afin de vérifier la justesse des résultats fournis par PT^*. Dans un second temps, nous présenterons les résultats numériques de notre étude sur différents graphes. Nous discuterons finalement des avantages et inconvénients de chacune des deux méthodes employées pour décrire la dynamique exciton-phonon.

Le chapitre 6 marque une césure avec l'étude du transport excitonique en présence de phonons. En l'occurrence, nous laisserons derrière nous le concept de transfert d'information pour mieux nous concentrer sur le piégeage excitonique et le concept de transition de superradiance. Dans ce contexte, nous présenterons tout d'abord la notion de superradiance à un exciton. Nous discuterons pour cela du lien intime entre ce processus et la superradiance de Dicke connue en optique quantique. Nous introduirons par ailleurs les outils théoriques employés pour étudier ce type de phénomène à travers le concept de Hamiltonien non-hermitien. Par la suite, nous introduirons le système que nous avons considéré pour étudier le phénomène d'absorption : le graphe en étoile d'étoiles dont le site central est couplé à un continuum (piège absorbant). Nous présenterons les résultats numériques concernant la dynamique excitonique en absence et en présence de couplage avec le continuum. Finalement, nous conclurons ce chapitre par une discussion des effets des paramètres de taille du graphe ainsi que du couplage avec le continuum sur l'apparition de la transition de superradiance excitonique.

Le chapitre 7 est le dernier de ce manuscrit et constitue une extension de l'étude présentée dans le chapitre 6. En l'occurrence, l'idée que nous développerons dans cette dernière partie est liée à l'interaction existant entre le désordre et la transition de superradiance excitonique. Pour ce faire, nous considérerons le même graphe que celui introduit dans le chapitre 6. Cependant, nous supposerons cette fois-ci la présence d'un désordre local sur chacun des sites du graphe. Dans ce contexte, l'idée de notre étude est simple : comprendre dans quelle mesure l'amplitude du désordre local peut modifier la qualité du processus d'absorption sur le cœur du graphe. Pour présenter cette étude, nous introduirons dans un premier temps l'ensemble des observables que nous avons utilisées. Puis ensuite, nous présenterons nos résultats numériques. Nous attacherons une attention particulière au détail de différents cas de figure (faible/fort désordre et piégeage). Nous discuterons finalement des résultats obtenus et nous donnerons des interprétations concernant les effets combinés du désordre et de la transition de superradiance sur la dynamique excitonique.

0.1 Références

[1] R. Brown, "Xxvii. a brief account of microscopical observations made in the months of june, july and august 1827, on the particles contained in the pollen of plants ; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies," *The Philosophical Magazine*, vol. 4, no. 21, pp. 161–173, 1828. 1

[2] K. Oura, V. Lifshits, A. Saranin, A. Zotov, and M. Katayama, *Surface science : an introduction*. Springer Science & Business Media, 2013. 1

[3] E. Shustorovich, *Metal-surface reaction energetics. Theory and application to heterogeneous catalysis, chemisorption, and surface diffusion*. New York, NY (United States) ; VCH Publishers Inc., 1991.

[4] V. Pouthier and J. Light, "Surface self-diffusion of hydrogen on Cu (100) : A quantum kinetic equation approach," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, no. 3, pp. 1204–1216, 2000. 1

[5] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, "Equation of state calculations by fast computing machines," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, no. 6, pp. 1087–1092, 1953. 1

[6] N. Metropolis and S. Ulam, "The monte carlo method," *Journal of the American Statistical Association*, vol. 44, no. 247, pp. 335–341, 1949. 1

[7] A. Langville and C. Meyer, *Google's PageRank and Beyond : The Science of Search Engine Rankings*. Princeton, NJ, USA : Princeton University Press, 2012. 1

[8] S. Brin and L. Page, "The anatomy of a large-scale hypertextual web search engine," *Computer Networks and ISDN Systems*, vol. 30, no. 1-7, pp. 107–117, 1998. 1

[9] R. Feynman, "Simulating physics with computers," *International Journal of Theoretical Physics*, vol. 21, pp. 467–488, Jun 1982. 1

[10] E. Farhi and S. Gutmann, "Quantum computation and decision trees," *Physical Review A*, vol. 58, no. 2, p. 915, 1998. 2

[11] O. Mülken, A. Blumen, T. Amthor, C. Giese, M. Reetz-Lamour, and M. Weidemüller, "Survival probabilities in coherent exciton transfer with trapping," *Physical Review Letters*, vol. 99, no. 9, p. 090601, 2007. 2

[12] O. Mülken and A. Blumen, "Continuous-time quantum walks : Models for coherent transport on complex networks," *Physics Reports*, vol. 502, no. 2-3, pp. 37–87, 2011.

[13] S. Bose, "Quantum communication through an unmodulated spin chain," *Physical Review Letter*, vol. 91, p. 207901, Nov 2003. 2

[14] D. Koenig, *Theorie der endlichen und unendlichen Graphen*. Teubner-Archiv zur Mathematik 6, Teubner, 1986. 2

[15] M. Christandl, N. Datta, A. Ekert, and A. J. Landahl, "Perfect state transfer in quantum spin networks," *Physical Review Letters*, vol. 92, no. 18, p. 187902, 2004. 2

[16] M. Sowinska and Z. Urbanczyk-Lipkowska, "Advances in the chemistry of dendrimers," *New Journal of Chemistry*, vol. 38, no. 6, pp. 2168–2203, 2014. 2

[17] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, and P. Smith, "A new class of polymers : starburst-dendritic macromolecules," *Polymer Journal*, vol. 17, no. 1, p. 117, 1985. 2

[18] G. Scholes and G. Rumbles, "Excitons in nanoscale systems," *Nature Materials*, vol. 5, pp. 683–696, 2006. 2

[19] A. Guzelian, U. Banin, A. Kadavanich, X. Peng, and A. Alivisatos, "Colloidal chemical synthesis and characterization of InAs nanocrystal quantum dots," *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 10, pp. 1432–1434, 1996. 2

[20] P. M. Petroff, A. Lorke, and A. Imamoglu, "Epitaxially self-assembled quantum dots," *Physics Today*, vol. 54, 05 2001. 2

[21] S. Xin, P. Wang, A. Yin, C. Kim, M. Dobrowolska, J. Merz, and J. Furdyna, "Formation of self-assembling CdSe quantum dots on ZnSe by molecular beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 25, pp. 3884–3886, 1996.

[22] A. Lundskog, J. Palisaitis, C. W. Hsu, M. Eriksson, K. F. Karlsson, L. Hultman, P. O. A. Persson, U. Forsberg, P. O. Holtz, and E. Janzén, "InGaN quantum dot formation mechanism on hexagonal GaN/InGaN/GaN pyramids," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 30, p. 305708, 2012. 2

[23] A. Adronov, S. L. Gilat, J. M. Frechet, K. Ohta, F. V. Neuwahl, and G. R. Fleming, "Light harvesting and energy transfer in laser- dye-labeled poly (aryl ether) dendrimers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, no. 6, pp. 1175–1185, 2000. 2

[24] S. L. Gilat, A. Adronov, and J. M. Frechet, "Light harvesting and energy transfer in novel convergently constructed dendrimers," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 38, no. 10, pp. 1422–1427, 1999.

[25] V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, and M. Venturi, "Designing dendrimers based on transition-metal complexes. light-harvesting properties and predetermined redox patterns," *Accounts of Chemical Research*, vol. 31, no. 1, pp. 26–34, 1998. 2

[26] C. Supritz, A. Engelmann, and P. Reineker, "Energy transport in dendrimers," *Journal of Luminescence*, vol. 119, pp. 337–340, 2006. 3

[27] C. Supritz, A. Engelmann, and P. Reineker, "Optical absorption in dendrimers," *Journal of Luminescence*, vol. 122, pp. 759–761, 2007.

[28] C. Supritz, V. Gounaris, and P. Reineker, "Optical absorption and energy transport in compact dendrimers with unsymmetrical branching," *Journal of Luminescence*, vol. 128, no. 5-6, pp. 877–880, 2008. 3

[29] M. Nakano, M. Takahata, H. Fujita, S. Kiribayashi, and K. Yamaguchi, "Exciton migration dynamics in a dendritic molecular aggregate," *Chemical Physics Letters*, vol. 323, no. 3-4, pp. 249–256, 2000. 3

[30] M. Takahata, M. Nakano, H. Fujita, and K. Yamaguchi, "Mechanism of exciton migration of dendritic molecular aggregate : a master equation approach including weak exciton–phonon coupling," *Chemical Physics Letters*, vol. 363, no. 5-6, pp. 422–428, 2002. 3

[31] G. L. Celardo, F. Borgonovi, M. Merkli, V. I. Tsifrinovich, and G. P. Berman, "Superradiance transition in photosynthetic light-harvesting complexes," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 42, pp. 22105–22111, 2012. 3

[32] G. L. Celardo, G. G. Giusteri, and F. Borgonovi, "Cooperative robustness to static disorder : Superradiance and localization in a nanoscale ring to model light-harvesting systems found in nature," *Physical Review B*, vol. 90, no. 7, p. 075113, 2014. 3

Chapitre 1

Du concept de marche quantique au transport sur réseaux complexes

Le but de ce premier chapitre est d'illustrer comment l'idée de marche quantique sur réseau, initialement introduite pour les besoins de l'algorithmique quantique, a pu brillamment s'exporter au monde du transport quantique. Pour ce faire, nous allons dans une première partie introduire l'origine de la marche quantique en temps continu. Nous discuterons ainsi du concept d'informatique quantique et nous présenterons l'article fondamental dans lequel l'idée de marche quantique en temps continu est apparue pour la première fois. Dans une seconde partie, nous démontrerons comment le concept de marche quantique a pu trouver application dans le monde du transport quantique. Nous aborderons pour cela la très grande variété de développements concernant le transfert excitonique d'énergie et d'information sur des réseaux complexes nanoscopiques. Nous décrirons aussi les approches physico-chimiques qui pourraient permettre de concrétiser le concept de marche quantique.

1.1 Origine de la marche quantique en temps continu

1.1.1 Informatique quantique

Apparue au début des années 1980, l'idée originale *d'informatique quantique* émergea de la réflexion de physiciens comme *Richard Feynmann* [1], ou encore *David Deutsch* [2]. Pour résumer en quelques mots, le but de cet ambitieux projet est de développer un nouvel ordinateur qui, grâce aux lois de la mécanique quantique, permettrait de supplanter toutes les machines classiques que nous connaissons. En pratique, l'informatique quantique consiste à exploiter les propriétés quantiques (*superposition d'états*, *intrication*) d'un ensemble de composants physiques (molécules, atomes, photons ...) de sorte à développer de toutes nouvelles mécaniques de calcul. En suivant ces idées, la notion d'unité d'information est alors complètement redéfinie. La fameux bit classique de valeur 0 ou 1, est remplacé par une nouvelle unité d'information appelée qubit [1]. Le terme qubit représente alors un système quantique à deux niveaux $|0\rangle$ et $|1\rangle$ dont l'état quantique $|\Psi_{qubit}\rangle$ peut se trouver dans une superposition

$$|\Psi_{qubit}\rangle = c_0|0\rangle + c_1|1\rangle \quad \text{avec} \quad |c_0|^2 + |c_1|^2 = 1 \tag{1.1}$$

Au moyen de ces nouveaux outils, il a été clairement prouvé que le caractère quantique d'un tel ordinateur représenterait un réel avantage numérique. Pour citer quelques exemples, l'algorithme de Shor [3] fait partie des développements les plus marquants de l'informatique

1. Qubit : quantum of bit

quantique. Il s'agit là d'un algorithme quantique connu pour réaliser la factorisation d'un entier naturel N en nombres premiers plus rapidement que n'importe quelle approche classique (temps d'action polynomial en N). En pratique, l'utilisation d'un tel algorithme provoquerait un véritable éboulement dans le monde de la cryptographie. En effet, le chiffrement RSA utilisé mondialement pour sécuriser des transactions commerciales repose sur la factorisation de deux nombres premiers possédant un nombre important de digits. Pour cracker un tel code, la determination de ces deux nombres par un ordinateur classique nécessiterait des milliards d'années de calculs. Tandis qu'avec l'algorithme de Shor, un ordinateur quantique pourrait résoudre ce problème en l'espace de quelques minutes. Un autre exemple tout aussi intéressant est celui de l'algorithme quantique de Grover [4]. Cet algorithme est connu pour réaliser une recherche dans un registre comptant N entrées bien plus rapidement que toute autre approche classique (temps d'action en $\sqrt{N}$ contrairement aux temps des approches classiques en N). En l'occurrence, toute la force de cet algorithme repose sur la notion d'état quantique superposé. Là où une approche classique effectue de manière séquentielle sa recherche (élément par élément), un ordinateur quantique exploite le parallélisme quantique pour aller chercher l'information pertinente (parcours de tous les éléments en même temps). Outre l'optimisation de calculs numériques du quotidien (recherche d'un nom dans un annuaire, ...), l'algorithme de Grover pourrait représenter un outil très intéressant pour analyser des banques de données numériques massives (*Big Data*).

C'est dans ce contexte algorithmique innovant qu'est né le concept de "marche quantique sur réseau". L'idée étant de construire un analogue quantique à l'outil marche aléatoire tant utilisé en informatique classique. Parmi les modèles proposés, celui des *marches quantiques en temps continu* est apparu comme l'une des meilleurs alternatives pour satisfaire les besoins de l'informatique quantique. Nous allons maintenant présenter cette approche.

1.1.2 Naissance du concept de marche quantique en temps continu

Le concept de *marche quantique en temps continu* fut introduit pour la première fois en 1998 par Edward Farhi [5]. Dans son article, l'auteur s'était intéressé à l'exploration de graphes décisionnels par différents processus de marche. En l'occurrence, un graphe décisionnel est un réseau arborescent symbolisant une succession de choix consécutifs. Chaque choix établi permet d'accéder à des strates plus profondes du réseau et ainsi de tracer un chemin jusqu'à un niveau final N. La figure 1.1 représente une telle structure.

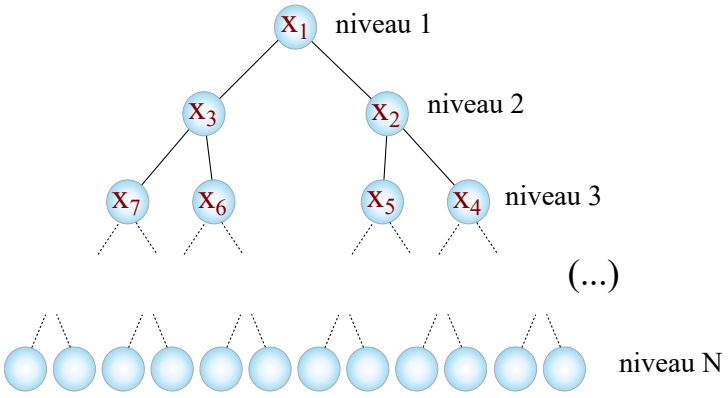


FIGURE 1.1 – Représentation d'un graphe décisionnel arborescent à N niveaux

Dans ce contexte, la question principale de Farhi était très simple : partant de la racine d'un tel graphe, quel type de marche permettrait le plus rapidement de traverser ce réseau de part en part ? Pour répondre à cette question, l'auteur proposa de comparer deux types de processus : d'un côté *une marche aléatoire en temps continu*, et de l'autre *une marche quantique en temps continu*.

Pour modéliser le processus de marche sur réseau, Farhi proposa de construire une matrice de taux transition H en s'inspirant directement de la structure du graphe étudié. Il proposa alors la forme suivante

$$H = -\gamma(A - D) \tag{1.2}$$

où γ représente le taux de transition entre sites connectés, et où les matrices A et D représentent respectivement la matrice d'adjacence et la matrice des degrés du réseau considéré. Ces deux matrices issues de l'algèbre de la *théorie des graphes* [6] sont très simples à comprendre. La matrice d'adjacence est uniquement composée de 0 et de 1 et permet de définir la connexité d'un réseau. Les éléments de cette matrice sont définis comme

$$A_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si le site } x_i \text{ pointe vers } x_j \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \tag{1.3}$$

La seconde matrice D encode le degré de chaque nœud du réseau considéré. En l'occurrence, sur un graphe le degré $d(x_i)$ d'un nœud x_i définit le nombre de liens entrant sur ce même nœud. Dans ces conditions, les éléments de la matrice D sont définis comme

$$D_{ij} = \delta_{ij} d(x_i) \tag{1.4}$$

Dans le cas présent, on notera que les graphes étudiés par Farhi ne sont pas orientés. Tous les liens émanant d'un nœud sont aussi considérés comme des liens entrants (double sens). Dans ces conditions, la matrice A est symétrique avec $A_{ij} = A_{ji}$. Ainsi, avec cette définition, la matrice H est hermitienne (matrice symétrique à coefficients réels). Dans le contexte ainsi décrit par Farhi, les éléments diagonaux de H (matrice D) décrivent pour un marcheur des transitions d'un site vers lui même, tandis que les éléments non-diagonaux (matrice A) décrivent des transitions entre les sites connectés.

1.1.3 Marche aléatoire classique et marche quantique en temps continu

Après avoir construit cette matrice de taux de transition, Farhi proposa alors de comparer deux modèles de marche. Le premier modèle proposé est celui d'une marche aléatoire markovienne en temps continu. Dans ce cas précis, la matrice H joue le rôle du générateur pour l'évolution temporelle de la marche classique. L'équation maîtresse associée est alors

$$\frac{d}{dt}\vec{p}(t) = -H\ \vec{p}(t) \tag{1.5}$$

où $\vec{p}(t) = (p_{x_1}(t), \ldots, p_{x_N}(t))^T$ est un vecteur colonne encodant la probabilité qu'un marcheur classique se trouve sur chaque nœud x du graphe à l'instant t. Dans ces conditions, on remarque que la solution de cette équation d'évolution est donnée par un opérateur d'évolution $C(t)$ défini comme

$$\vec{p}(t) = C(t)\vec{p}(0) \quad \text{avec} \quad C(t) = \exp(-Ht) \tag{1.6}$$

où $\vec{p}(0)$ représente l'état initial du marcheur classique sur le réseau à $t = 0$.

Compte tenu de la grande ressemblance entre ces équations d'évolution classique et les équations d'évolution quantique, Farhi proposa d'implémenter un second type de marche dont la dynamique serait directement gouvernée par *l'équation de Schrödinger* (formulée avec $\hbar = 1$)

$$\frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle = -iH\ |\Psi(t)\rangle \tag{1.7}$$

où $|\Psi(t)\rangle = (\Psi_{x_1}(t), \ldots, \Psi_{x_N}(t))^T$ est un vecteur colonne représentant l'amplitude de probabilité (la fonction d'onde) pour un marcheur quantique de se trouver sur chaque nœud x du graphe à l'instant t. La densité de probabilité pour le marcheur quantique d'être sur un site

x est alors donnée par $|\Psi_x(t)|^2$. La solution de l'équation de Schrödinger est aussi donnée par un opérateur d'évolution $G(t)$ défini comme

$$|\Psi(t)\rangle = G(t)|\Psi(0)\rangle \quad \text{avec} \quad G(t) = \exp(-iHt) \tag{1.8}$$

Ainsi, en se basant sur ces deux algèbres, Farhi caractérisa la capacité et la rapidité pour chaque marche à pénétrer au plus profond des graphes arborescents. En menant ses investigations, il montra la chose suivante : le temps de traversée d'un graphe par les deux types de marche est soit équivalent, soit plus court pour le cas de la marche quantique. Plus précisément, le temps de traversée des graphes décisionnels est généralement polynomial en N (profondeur du graphe) pour les deux méthodes. Dans ces conditions, marche quantique et marche classique sont aussi efficaces l'une que l'autre. Cependant, l'auteur démontra l'existence de graphes sur lesquels le temps de traversée par marche classique devenait exponentiel en N, tandis que le temps obtenu par marche quantique restait polynomial en N. Dans ce cas, les propriétés quantiques de propagation fournissent un avantage certain à la traversée du graphe. La marche quantique supplante alors totalement la marche classique.

1.1.4 Développement de nouveaux algorithmes quantiques

Avec son étude, Farhi fut le premier à dévoiler tout le potentiel du concept de marche quantique en temps continu à la communauté scientifique. Et après la publication de son article, il n'a fallu que peu de temps pour que de nombreux scientifiques utilisent cet outil afin de créer de nouveaux algorithmes quantiques. Sans pour autant entrer dans le détail techniques de tous ces développements, nous allons citer un exemple marquant : celui des travaux du physicien A.M. Childs.

Inspiré par l'approche de Farhi, Childs fut l'un des chercheurs les plus innovants pour développer des algorithmes basés sur le concept de marche quantique. En 2002 [7], ce dernier montra que l'utilisation de marche quantique en temps continu sur des graphes arborescents pouvait permettre de construire des algorithmes de recherche exponentiellement plus rapides que tout autre algorithme classique. Dans le même esprit, il montra en 2004 [8] que le concept de marche quantique en temps continu pouvait être utilisé comme alternative physique à l'algorithme de Grover. Il proposa notamment d'utiliser les graphes comme bases de données physiques sur lesquels implémenter des marches quantiques afin d'effectuer une recherche spatiale. Et pour terminer sur l'un de ses articles les plus marquants, Childs montra en 2009 [9] qu'il était possible d'utiliser le concept de marche quantique en temps continu pour effectuer n'importe quel calcul quantique. Dans cet article, le scientifique démontra notamment comment le design de graphe permettait de simuler n'importe quelle porte logique quantique nécessaire au calcul fondamental informatique. Pour donner un exemple visuel de ces graphes, la figure 1.2 illustre la forme d'un réseau théorique développé par le physicien pour manipuler des états d'entrée à deux qubits.

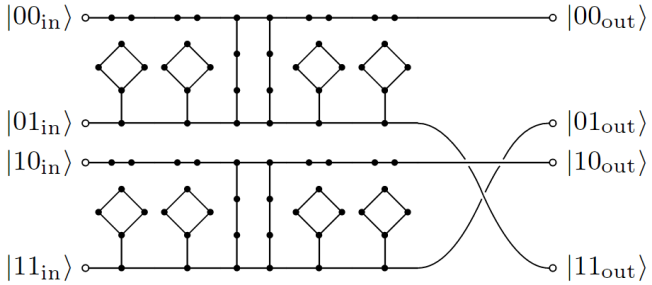


FIGURE 1.2 – Exemple de graphe permettant d'implémenter une porte d'Hadamard sur le second qubit suivi d'une porte C-NOT avec le second qubit comme élément de contrôle.

1.2 Transport quantique sur des réseaux complexes

Laissant derrière nous le monde de l'algorithmique, nous allons maintenant aborder le lien direct existant entre le domaine du transport quantique et le concept des marches quantiques en temps continu. Un physicien du solide averti remarquera sans peine l'analogie existant entre les modèles de *liaisons fortes* (*tight binding*) [10], utilisés pour décrire le transport quantique d'une particule physique sur réseau, et le modèle de Farhi qui décrit l'évolution d'un marcheur quantique. Dans les deux contextes, l'utilisation d'une matrice H permet d'encoder les interactions entre différents sites d'un réseau support. Et dans les deux cas, l'équation de Schrödinger gouverne l'évolution du processus de transport. Bien que ces deux domaines semblent équivalents, nous nous devons de souligner un fait important. Déjà bien avant l'idée de Farhi, le monde du transport quantique avait posé les premiers jalons du concept de marche quantique sur réseau. En effet, sans même utiliser la notion de "marche quantique", de nombreux scientifiques du solide s'étaient déjà intéressés à la propagation de particules physiques sur des réseaux moléculaires complexes. Toutes les études [11–14], tant théoriques qu'expérimentales, menées depuis les années 1970 autour des réseaux unidimensionnels, bidimensionnels, des cristaux moléculaires, des effets de désordre, sont autant d'exemples ayant démontré la maturité de cette science du transport.

Dans ce cadre, le modèle de Farhi n'est apparu que tardivement. Mais ce dernier permit notamment d'offrir au monde du transport quantique une ouverture sur d'autres univers. Autour du concept de marche quantique, une grande communauté de physiciens, mathématiciens et informaticiens s'est alors formée. Très vite, cette communauté comprit que les efforts combinés des uns et des autres permettrait de développer des concepts de transport quantique innovants. Et de nombreux exemples de recherche peuvent aujourd'hui témoigner de cette synergie scientifique. C'est là le but de cette section. Nous allons illustrer comment le concept de marche quantique a pu permettre d'apporter un regard neuf sur des problématiques de transport quantique modernes. Pour ce faire, nous allons aborder des exemples issus des deux axes importants de cette thèse : celui du transfert d'information et du transport d'énergie.

1.2.1 Transfert d'état quantique sur des chaînes moléculaires

En informatique quantique, l'un des problèmes pratiques fondamentaux consiste à trouver un protocole efficace permettant de transférer un état quantique à l'échelle nanométrique (ex : entre différents composants d'un ordinateur quantique). Pour traiter ce problème, des théoriciens se sont lancés dans la recherche du réseau parfait sur lequel établir ce transfert. Naturellement, la première idée fut d'utiliser des réseaux unidimensionnels : des chaînes moléculaires. Ces réseaux étant les structures les plus proches de toute la connectique informatique que nous connaissons à notre échelle (circuits imprimés, connexions filaires...).

Dans ce contexte, S. Bose imagina en 2003 [15] un protocole de communication simple. Pour commencer, il modélisa le processus de transport sur une chaîne à N sites par un Hamiltonien de liaison forte. Il assimila chaque site de la chaîne à un qubit (syst. à deux niveaux) interagissant avec ses proches voisins selon une amplitude ϕ. La figure 1.3 représente le réseau ainsi considéré. Pour initialiser le protocole, il proposa d'encoder un état quantique sur une extrémité x_1 de la chaîne. Du fait des interactions entre proches voisins, l'information encodée peut alors se transmettre de proche en proche en effectuant une véritable marche quantique en temps continu à travers la chaîne. En laissant évoluer cette marche on s'attend alors à ce que l'information soit transférée à l'autre extrémité x_N de la chaîne avec une probabilité de 100%. Dans ce contexte, Bose étudia l'effet de la longueur de ces chaînes sur la fidélité du transfert. Il observa notamment qu'au delà d'une longueur d'environ 10 sites, ce type de chaîne ne permettait pas de créer un transfert parfait (probabilité de transfert sur le site final $x_N < 100\%$). Il existait donc une limite d'efficacité liée à ce type de réseau.

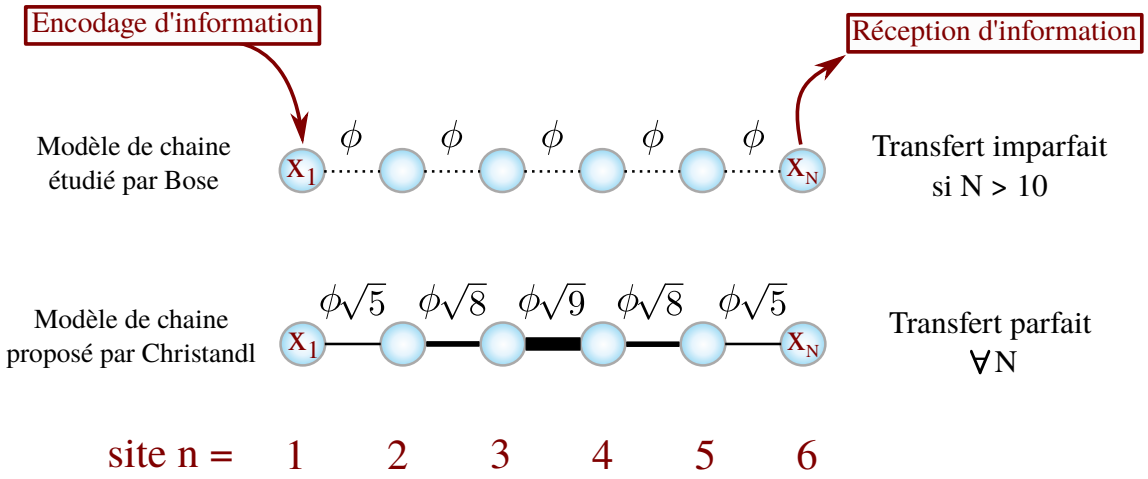


FIGURE 1.3 – Chaînes de sites permettant ou non de réaliser un transfert parfait d'état quantique

Peu de temps après les travaux de Bose, le physicien-mathématicien M.Chistandl publia en 2004 un article [16] qui compte parmi les plus marquants pour la communauté du transport quantique (et des marches quantiques). Dans son article, Christandl reconsidéra le problème de transfert d'état quantique sous un nouvel angle. Son idée était de construire un réseau de manière à ce que ce dernier réponde clairement au besoin demandé : la réalisation d'un transfert parfait. Pour ce faire, il s'inspira des travaux de Farhi et s'intéressa aux effets de la connexité d'un graphe sur un processus de transport quantique. Dans ce contexte, Christandl considéra un système physique dans lequel un Hamiltonien de liaisons fortes s'assimilait simplement à la matrice d'adjacence d'un graphe donné, soit

$$H = A \longrightarrow |\Psi(t)\rangle = \exp(-iAt)|\Psi(0)\rangle \tag{1.9}$$

Sans trop entrer dans les détails mathématiques de cette approche, la démarche de l'auteur peut être résumée comme suit : premièrement, Christandl chercha à définir les propriétés spectrales de la matrice d'adjacence A associée à des graphes admettant des transferts parfaits. Ce faisant, il montra qu'en considérant ces graphes comme des briques élémentaires, il était possible de construire un réseau plus grand permettant lui aussi de réaliser un processus de transfert parfait. Finalement, Christandl montra que la forme du réseau ainsi obtenu était totalement isomorphe à celle d'une chaîne de sites dont les interactions auraient été judicieusement modulées selon une loi

$$\phi_{nn+1} = \phi\sqrt{n(N-n)} \tag{1.10}$$

où ϕ_{nn+1} est la constante de saut entre le site indicé n et son voisin situé en $n+1$, et où N est le nombre de sites de la chaîne. L'allure du graphe obtenu est représentée sur la figure 1.3. On notera que cette loi proposée par Christandl est valable quel que soit le nombre de sites N considérés. Ainsi, dans l'hypothèse d'être capable de construire une telle chaîne, la distance sur laquelle un transfert parfait peut être réalisé est sans limite (contrairement à la chaîne proposée par Bose). En l'occurrence, pour des physiciens issus du monde de la matière condensée, ce résultat peut sembler extrêmement contre intuitif. En effet, avec son étude Christandl montre ici qu'en brisant la symétrie de la chaîne proposée par Bose, il devient possible de réaliser un transfert parfait d'information avec une probabilité de 100%. Et tout cela, en se basant fondamentalement sur le concept des marches quantiques en temps continu.

A titre de remarque, notons que le résultat proposé par Christandl fut étudié concrètement par des équipes d'expérimentateurs une dizaine d'année après en 2013 et 2014 [17, 18]. Pour ce faire, ces derniers ont modélisé la chaîne de site par un montage optique consistant en une juxtaposition de guides d'ondes couplés par des modes transverses évanescents. En modulant

ces couplages de sorte à respecter la relation définie par Christandl (1.10), ces équipes ont pu clairement montrer la possibilité pratique de réaliser un transfert parfait.

1.2.2 Transport excitonique : transfert d'énergie et d'information

De récentes études ont pu montrer le rôle crucial que jouaient les excitons dans les processus de transfert d'énergie présents au sein de bio-molécules nécessaires à la vie [19–24]. Qu'ils soit de nature électronique, comme les *excitons de frenkel*[2], ou encore vibrationnelle, comme les vibrons[3], les excitons agissent de la même façon sur les réseaux moléculaires. Ils se comportent comme de véritables marcheurs quantiques capables de véhiculer de l'énergie. L'étude de ces comportements a permis de développer une recherche innovante dans le monde du transport quantique énergétique. On se propose ici d'illustrer ces concepts.

❋ Description du processus de photosynthèse

Pour pouvoir vivre, les végétaux mais aussi certaines bactéries ont appris à utiliser l'énergie lumineuse du Soleil à leur avantage. Pour ce faire, ces organismes exploitent des complexes moléculaires photosynthétiques appelés *chromatophores*. Ces derniers permettent de capter l'énergie contenue dans des photons incidents afin de la transférer vers des centres réactionnels par le biais d'*exciton de frenkel*. Ces centres convertissent alors l'énergie reçue sous une forme chimique permettant de réaliser la synthèse d'ATP (Adénosyne Tri-Phosphate), carburant essentiel à l'organisme vivant. Pour illustrer ce processus, la figure 1.4 représente la forme d'un *chromatophore planaire* [26] présent chez les bactéries pourpres ainsi que le trajet typique qu'un exciton de frenkel réalise sur ce réseau moléculaire.

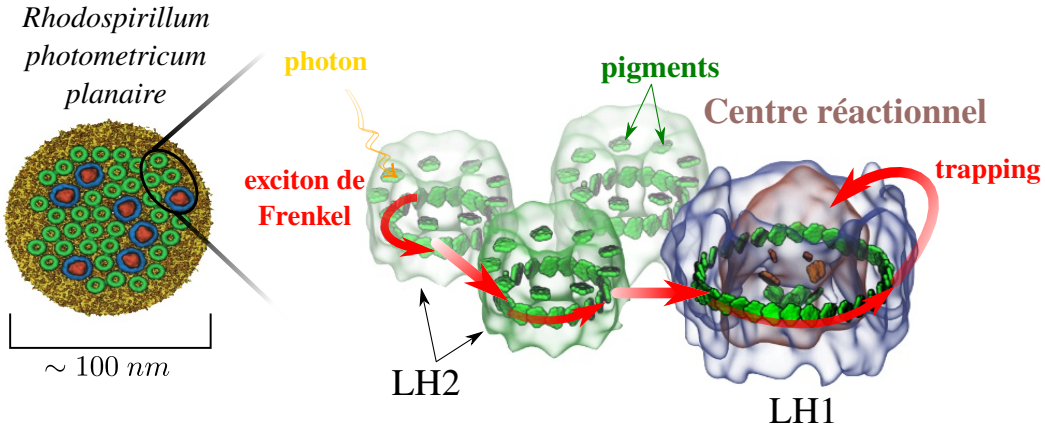


FIGURE 1.4 – Représentation d'un chromatophore planaire et ses complexes LH1 et LH2

Structurellement, un *chromatophore* est formé d'un ensemble de sous-unités photosynthétiques nanoscopiques ($\sim 10nm$) de deux types : LH1 et LH2 (LH : *Light Harvesting*). Chacun de ces complexes contient une collection de pigments caroténoïdes et chlorophylliens répartis en cercle et agissant comme des récepteurs de photons incidents. Lorsque un photon est absorbée par l'un d'entre eux, un *exciton de Frenkel* se crée localement. Du fait de la disposition des pigments, cet exciton va pouvoir transiter au sein même des complexes mais aussi entre différents complexes (LH2 $\leftrightarrow$ LH2 et LH2 $\leftrightarrow$ LH1). Lors de sa propagation, le passage de l'exciton sur un LH1 permet à ce dernier de se coupler au centre réactionnel de ce complexe où un processus irréversible de piégeage (*trapping*) se produit. Une fois capturé, l'exciton subit un processus de dissociation de charge permettant de libérer son énergie qui pourra par la suite être utilisée pour des réactions chimiques futures.

2. Théorisés par Y.Frenkel [25], ces excitons représentent des paires électron-trou très fortement liées.
3. Il s'agit de vibrations haute fréquence d'un groupement moléculaire.

❋ Les dendrimères : antennes artificielles collectrices de lumière

Lorsque l'on détaille le scénario de propagation d'un exciton sur des chromatophores, on se rend très vite compte que le processus de transport quantique sous-jacent est fondamentalement similaire à une marche quantique. D'un côté l'exciton joue le rôle du marcheur quantique physique, et de l'autre le chromatophore endosse le rôle de réseau complexe. Inspirés par ce processus, certains scientifiques ont alors cherché à développer un concept bio-mimétique innovant : construire un processus de transport quantique excitonique qui, à l'instar de la photosynthèse, permettrait de produire de l'énergie verte. Dans ce contexte, de nombreuses recherches ont été menées afin de trouver des réseaux moléculaires capable de mimer le comportement d'un chromatophore. Dans ce cadre, des chercheurs comme le physicien Shaul Mukamel proposèrent des candidats issus de la chimie des polymères : les dendrimères [27–30].

Le terme "dendrimère" introduit pour la première fois par Tomalia en 1985 [31], décrit des polymères de taille nanométrique dont la structure ramifiée rappelle typiquement la forme d'un arbre. Le mot dendrimère résulte de l'adjonction de deux termes d'origine grecque : "*dendron*" qui signifie "arbre" et "*meros*" qui signifie "parties". Ces polymères possèdent une structure arborescente formée d'une succession de couches de monomères se ramifiant autour d'un cœur central. Chacune de ces couches forme une génération de monomères connectés par des points focaux. Le nombre de points focaux définit alors la génération du dendrimère. La figure 1.5 représente la forme d'un dendrimère poly(aryl-ether) à quatre générations.

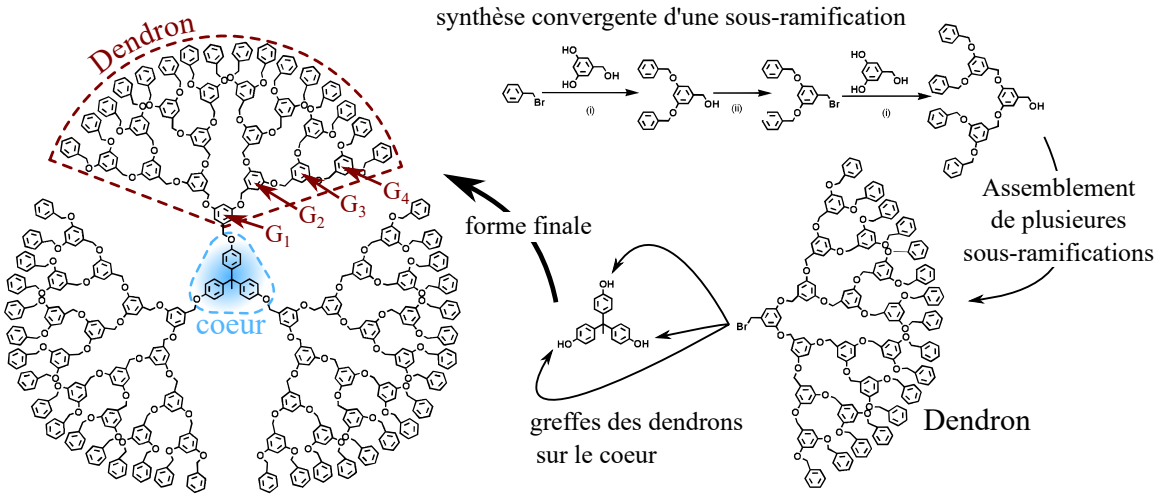


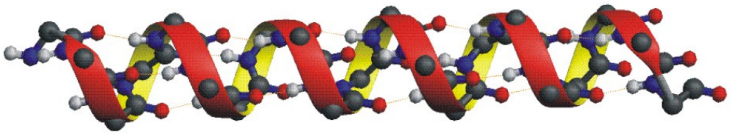
FIGURE 1.5 – Dendrimère poly(aryl-ether) et exemple de synthèse convergente.
Deux types de synthèse des dendrimères : *la première méthode est dite "convergente". On construit chaque dendron en partant des éléments de la périphérie. On procède par étape, de sorte à joindre les sous-ramifications obtenues dans les processus précédents sur un même monomère récepteur. Après plusieurs itérations, on obtient assez de sous-ramifications pour constituer des dendrons finaux. Pour finaliser le processus, on greffe ces dendrons sur un cœur central. La seconde méthode est dite "divergente". Dans ce cas, l'idée est de partir du cœur du dendrimère sur lequel on vient progressivement greffer des monomères. A chaque étape, de nouveaux monomères viennent s'attacher sur les anciens greffons pour générer une nouvelle couche générationnelle. [32]*

Pour exploiter ces structures moléculaires en tant qu'antenne artificielle collectrice de lumière, l'idée de base est simple : utiliser les couches les plus externes en tant que capteurs photoniques. Ce faisant, l'absorption d'un photon par un site périphérique permettrait de créer localement un exciton. Ce dernier pourrait alors se délocaliser entre monomères proches voisins jusqu'au cœur du dendrimère pour être finalement piégé. En se basant sur ce scénario, une multitude de chercheurs s'est alors penchée sur la caractérisation de la marche quantique excitonique sur des structures dendritiques [33–38]. Pour citer quelques faits mar-

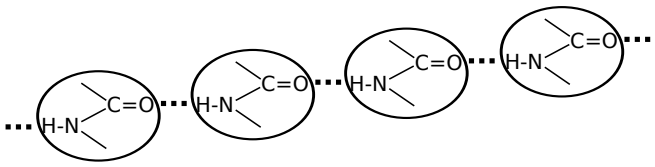
quants, des études ont pu par exemple montrer que la symétrie des réseaux dendritiques provoquait des phénomènes de localisation qui entravait la propagation d'exciton. Dans le même esprit, d'autres recherches ont pu montrer que la brisure de symétrie du réseau généré par un désordre local sur les sites pouvait permettre d'améliorer la qualité du transport excitonique. Ce résultat confirmant, à l'instar des développements de Christandl, que la présence d'un désordre sur des réseaux complexes pouvait avoir des effets bénéfiques insoupçonnés.

❋ Transport de vibrons sur les hélices-α

Dans les années 1970, le physicien A.S. Davydov proposa une théorie quantique afin d'expliquer comment l'énergie pouvait être transportée le long des protéines de structure secondaire en hélice-α [39]. L'idée est la suivante : une protéine est un bio-polymère formée à partir de seulement 20 monomères différents. Ces monomères sont des α-amino acides qui s'unissent par des liaisons peptidiques pour donner de longues chaînes polypeptidiques. Ces chaînes, enroulées en hélice, présentent une structure quasi-périodique le long de laquelle sont distribuées des unités peptidiques H-N-C=O reliées les unes aux autres par des liaisons hydrogènes. De part la géométrie de la protéine, ces unités peptidiques forment trois chaînes moléculaires parallèles à l'axe de l'hélice (voir figure 1.6). Une chaîne particulière représente donc un réseau moléculaire unidimensionnel formé par une succession d'unités peptidiques contenant le groupement C=O. D'un point de vue vibrationnel, l'étirement de la liaison C=O caractérise un mode normal de haute fréquence appelé mode amide-I.



(a) Représentation 3D d'une Hélice-α.



(b) Structure d'une sous-chaîne d'unités peptidiques.

FIGURE 1.6 – Forme d'une hélice-α et d'une chaîne d'unités peptidiques liées par liaisons hydrogènes.

Dans ce contexte, la théorie de Davydov fait jouer un rôle privilégié aux modes C=O. En effet, lorsqu'une molécule d'ATP vient se lier en un site particulier de la protéine, elle interagit avec les molécules d'eau du milieu et libère une énergie, qui, par couplage résonant, est convertie en une excitation de vibration interne C=O d'une unité peptidique particulière. L'interaction dipolaire entre les groupes C=O voisins entraîne la délocalisation de la vibration interne et la formation d'un exciton vibrationnel, le vibron, à l'origine du transport énergétique dans les hélices-α.

❋ Transport de vibrons sur des réseaux moléculaires adsorbés

Avec ces développements, Davydov mit en lumière l'intérêt des excitons vibrationnels comme moyen de transférer de l'énergie à l'échelle nanométrique. Autour de ce concept, un véritable engouement se produisit au sein de la communauté scientifique. Les physiciens se posèrent alors plusieurs questions : ne pourrait-on pas exploiter ces mécanismes pour réaliser par exemple un transfert d'énergie sur d'autres molécules ? dans ce contexte, quels réseaux moléculaires utilisés ? Mais aussi, comment pourrait-on concrètement manipuler ces vibrons ?

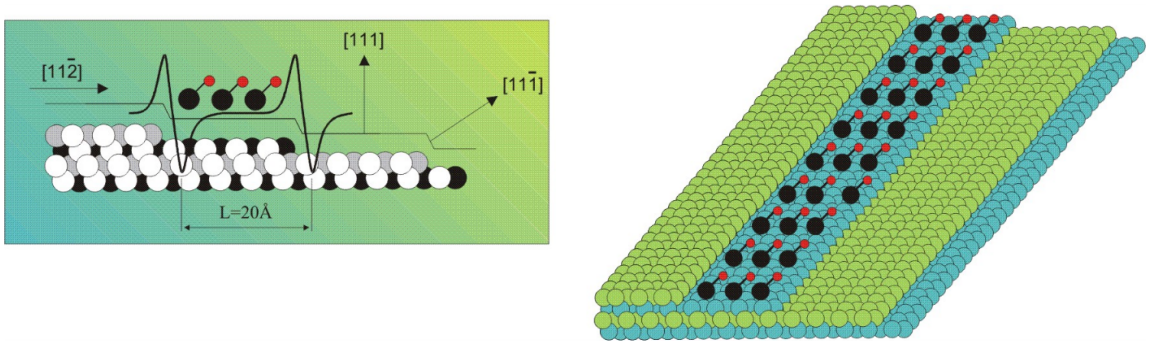


FIGURE 1.7 – Vue latérale et en 3D du confinement de molécule sur une surface vicinale de platine.

Pour répondre à ces question, la communauté scientifique peut compter sur tous les progrès réalisés en Science des surfaces. En effet, actuellement ce domaine excelle dans l'élaboration de nano-structures de géométrie parfaitement contrôlée. Par exemple, il a été montré récemment que l'auto-organisation des marches de surfaces favorise la croissance de structures moléculaires de basse dimension [40]. Deux exemples caractéristiques sont la formation de fils atomiques adsorbés au voisinage des marches et la création de monocouches moléculaires confinées entre deux marches. Les surfaces utilisées sont des surfaces vicinales métalliques, ou semi-conductrices, qui possèdent la forme d'un escalier ainsi que certaines surfaces reconstruites en forme de créneaux. La figure 1.7 illustre la structure typique de ces surfaces.

Outre la capacité à générer des nanostructures, la science des surfaces offre également la possibilité d'exploiter les propriétés des sondes locales comme le STM [4]. En effet, ces sondes peuvent jouer le rôle d'outils nanoscopiques permettant par exemple d'agir mécaniquement sur les molécules adsorbées. Mais de plus, de récentes études ont pu révéler que l'utilisation de ces sondes pouvait permettre d'exciter sélectivement une molécule en induisant des transitions vibrationnelles (et/ou électroniques) [41, 42]. Dans ces conditions, la possibilité d'exciter localement les vibrations internes des molécules par STM ouvre des possibilités très intéressantes. Grâce à cette méthode, nous pourrions par exemple créer où bon nous semble un exciton vibrationnel sur un réseau adsorbé. Ce vibron pourrait alors transporter de l'énergie et même de l'information à travers le réseau.

1.2.3 Études variées du transport excitonique sur réseaux complexes

Inspirés par tous ces développements, des chercheurs du transport quantique se sont alors posés de multiples questions. Allant de l'impact de la forme des réseaux, jusqu'à l'interaction avec un environnement, en passant par la présence de pièges, de nombreuses études sont venues enrichir nos connaissances du transport quantique excitonique. Pour illustrer la grande diversité de cette recherche, nous allons donner quelques exemples d'études marquantes.

❋ Études des processus de piégeage excitonique

Le premier exemple que l'on peut donner est celui d'études directement inspirées par les processus d'absorption excitonique de la photosynthèse. Dans ce contexte, certains chercheurs se sont intéressés au concept de piégeage excitonique sur graphe. La physicienne E. Agliari [43] s'est par exemple penchée sur l'effet de l'emplacement des pièges excitoniques sur des réseaux circulaires. La figure 1.8 donne une représentation de ces conformations. En l'occurrence, Agliari a montré que la rapidité du processus d'absorption dépendait fondamentalement de la manière avec laquelle les pièges absorbants sont distribués tout au long du réseau circulaire

4. Scanning Tunneling Microscope (microscope à effet tunnel).

(de manière périodique ou séquentielle). Dans la même lignée, le Physicien G.L. Celardo s'est penché sur le même type de graphe mais en considérant cette fois-ci la présence d'un piège central. La figure 1.8 représente le "graphe roue" considéré. Grâce à ce modèle de graphe, ce dernier a caractérisé un phénomène de transition de superradiance excitonique [5] lié à la force du processus d'absorption [44]. Dans la foulée, Celardo étendit son modèle pour observer l'interaction entre le processus de superradiance et la présence d'un désordre local [45] sur le graphe. Il étudia ainsi les différentes interactions pouvant apparaître entre la transition de superradiance et la localisation de type Anderson induite par le désordre.

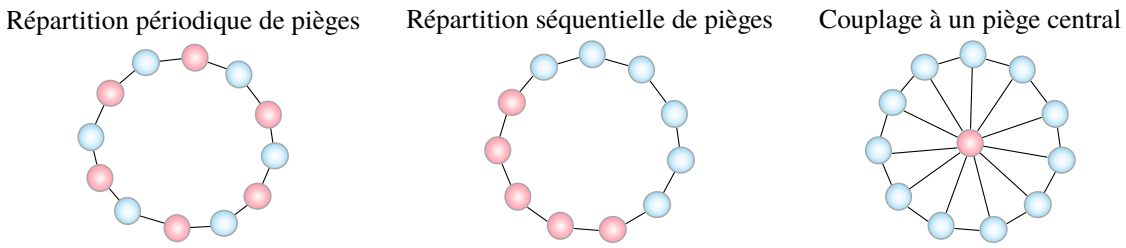


FIGURE 1.8 – Exemples de graphes comportant des pièges étudiés par E. Agliari et G.L. Celardo (les sites de capture sont représentés en rouge)

❋ Études sur des structures complexes

Le second exemple que nous pouvons donner concerne les travaux du physicien O. Mülken, reconnu pour avoir mené une véritable "investigation" du transport excitonique sur graphe [46]. Dans ses travaux, le chercheur a étudié des processus de marche quantique sur une multitude de réseaux tels que : les graphes en étoile, les réseaux petit-monde, les triangles de Sierpinski, les réseaux invariant d'échelle, les graphes de Erdös-Rényi . . . La figure 1.9 illustre quelques unes de ces structures.

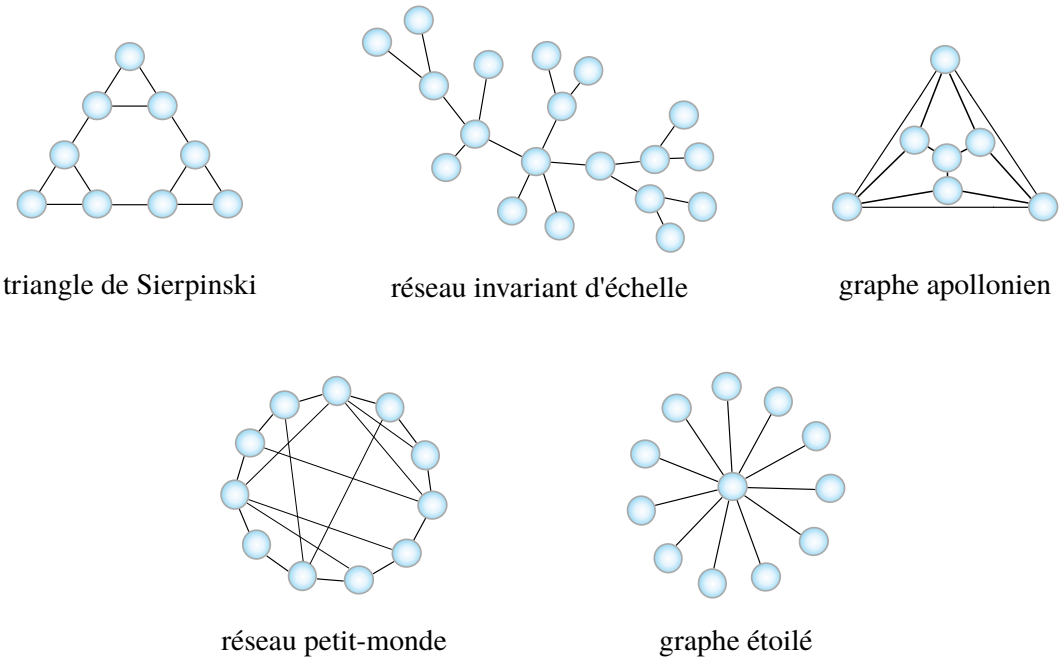


FIGURE 1.9 – Exemples de graphes sur lesquels la marche quantique a été étudiée par O. Mülken

5. En l'occurrence, la superrandiance excitonique peut être vue comme un "super-piégeage" énergétique

Inspiré fondamentalement par Farhi, les travaux de Mülken ont permis notamment de caractériser les différences entre le transport quantique et classique d'exciton sur réseau. Au delà de ce contexte, Mülken s'est aussi intéressé aux effets d'un désordre local et structurel, à l'impact des propriétés spectrales d'un graphe ou encore à la présence d'un environnement perturbant le processus de transport excitonique. Autant d'exemples expliquant pourquoi ce chercheur fait partie des scientifiques les plus remarquables du domaine du transport quantique sur réseau.

❋ Études des effets d'un environnement perturbatif

Pour terminer ce premier chapitre, nous allons aborder les études concernant la réalisation concrète des marches quantiques excitoniques. De manière générale, lorsqu'un exciton évolue sur un réseau moléculaire, ce dernier aura naturellement tendance à subir les effets de son environnement. Dans le cadre des réseaux moléculaires, les phonons, particules quantiques issues de la quantification des vibrations du réseau, représentent la première strate environnementale avec laquelle un exciton interagit le plus. Ainsi, pour décrire une marche quantique excitonique de manière réaliste, l'approche la plus "juste" est de considérer un exciton comme un système ouvert interagissant avec un environnement de phonons.

Dans ce contexte, des études ont été menées afin de quantifier dans quelle mesure cet environnement pouvait influencer le bon déroulement d'une marche quantique excitonique. Parmi les résultats les plus marquants, nous pouvons citer les travaux très innovants concernant le concept d'ENAQT ("Environment Assisted Quantum Transport"). En l'occurrence, les physiciens Rebentrost, Mosheni, Kassal ou encore Aspuru-Guzik ont montré dans leurs articles collaboratifs de 2008 [47, 48] que la présence d'un environnement purement déphasant pouvait permettre d'améliorer considérablement les processus de transport excitonique sur réseau. Fait important que Plenio remarqua aussi la même année [49] dans l'étude de transport quantique sur des bio-molécules. Ce résultat révéla notamment que dans le contexte de marche quantique excitonique, le mélange subtil entre des mécanismes de propagation cohérente (évolution libre), et des processus incohérents de saut (échanges d'énergie avec des phonons) pouvait permettre de générer un transport quantique hybride ultra efficace. Ainsi, contrairement à ce que l'on pouvait penser, les processus de *décohérence quantique* présent dans le cadre de transport excitonique réaliste pouvait avoir un effet bénéfique insoupçonné.

1.3 Références

[1] R. P. Feynman, "Simulating physics with computers," *International Journal of Theoretical Physics*, vol. 21, pp. 467–488, Jun 1982. 9

[2] D. Deutsch, "Quantum theory, the church–turing principle and the universal quantum computer," *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 400, no. 1818, pp. 97–117, 1985. 9

[3] P. W. Shor, "Polynomial-time algorithms for prime factorization and discrete logarithms on a quantum computer," *SIAM Review*, vol. 41, no. 2, pp. 303–332, 1999. 9

[4] L. K. Grover, "A fast quantum mechanical algorithm for database search," in *Proceedings of the Twenty-eighth Annual ACM Symposium on Theory of Computing*, STOC '96, (New York, NY, USA), pp. 212–219, ACM, 1996. 10

[5] E. Farhi and S. Gutmann, "Quantum computation and decision trees," *Physical Review A*, vol. 58, no. 2, p. 915, 1998. 10

[6] D. Konig, *Theorie der endlichen und unendlichen Graphen*, vol. 72. American Mathematical Soc., 2001. 11

[7] A. M. Childs, R. Cleve, E. Deotto, E. Farhi, S. Gutmann, and D. A. Spielman, "Exponential algorithmic speedup by a quantum walk," in *Proceedings of the thirty-fifth annual ACM symposium on Theory of computing*, pp. 59–68, ACM, 2003. 12

[8] A. M. Childs and J. Goldstone, "Spatial search by quantum walk," *Physical Review A*, vol. 70, no. 2, p. 022314, 2004. 12

[9] A. M. Childs, "Universal computation by quantum walk," *Physical Review Letters*, vol. 102, no. 18, p. 180501, 2009. 12

[10] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, and S. Rodriguez, *Solid state physics*. AAPT, 1978. 13

[11] R. Silbey, "Electronic energy transfer in molecular crystals," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 27, no. 1, pp. 203–223, 1976. 13

[12] R. Silbey and R. Munn, "General theory of electronic transport in molecular crystals. i. local linear electron–phonon coupling," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 72, no. 4, pp. 2763–2773, 1980.

[13] D. Dlott, M. Fayer, and R. Wieting, "Coherent one-dimensional exciton transport and impurity scattering," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 67, no. 8, pp. 3808–3817, 1977.

[14] P. Price, "Two-dimensional electron transport in semiconductor layers. i. phonon scattering," *Annals of Physics*, vol. 133, no. 2, pp. 217–239, 1981. 13

[15] S. Bose, "Quantum communication through an unmodulated spin chain," *Physical Review Letters*, vol. 91, p. 207901, Nov 2003. 13

[16] M. Christandl, N. Datta, A. Ekert, and A. J. Landahl, "Perfect state transfer in quantum spin networks," *Physical Review Letters*, vol. 92, no. 18, p. 187902, 2004. 14

[17] A. Perez-Leija, R. Keil, A. Kay, H. Moya-Cessa, S. Nolte, L.-C. Kwek, B. M. Rodríguez-Lara, A. Szameit, and D. N. Christodoulides, "Coherent quantum transport in photonic lattices," *Physical Review A*, vol. 87, no. 1, p. 012309, 2013. 14

[18] R. J. Chapman, M. Santandrea, Z. Huang, G. Corrielli, A. Crespi, M.-H. Yung, R. Osellame, and A. Peruzzo, "Experimental perfect state transfer of an entangled photonic qubit," *Nature Communications*, vol. 7, p. 11339, 2016. 14

[19] 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*, vol. 446, no. 7137, p. 782, 2007. 15

[20] T. Brixner, J. Stenger, H. M. Vaswani, M. Cho, R. E. Blankenship, and G. R. Fleming, "Two-dimensional spectroscopy of electronic couplings in photosynthesis," *Nature*, vol. 434, no. 7033, p. 625, 2005.

[21] J. Edler, R. Pfister, V. Pouthier, C. Falvo, and P. Hamm, "Direct observation of self-trapped vibrational states in α-helices," *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 10, p. 106405, 2004.

[22] C. Falvo and V. Pouthier, "Vibron-polaron in α-helices. ii. two-vibron bound states," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, no. 18, p. 184710, 2005.

[23] C. Falvo and V. Pouthier, "Vibron-polaron in α-helices. i. single-vibron states," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, no. 18, p. 184709, 2005.

[24] A. Davydov, *Theory of molecular excitons*. Springer, 2013. 15

[25] J. Frenkel, "On the transformation of light into heat in solids. i," *Physical Review*, vol. 37, no. 1, p. 17, 1931. 15

[26] D. E Chandler, J. Strümpfer, M. Sener, S. Scheuring, and K. Schulten, "Light harvesting by lamellar chromatophores in rhodospirillum photometricum," *Biophysical Journal*, vol. 106, pp. 2503–2510, 06 2014. 15

[27] S. Mukamel, "Photochemistry : Trees to trap photons," *Nature*, vol. 388, no. 6641, p. 425, 1997. 16

[28] A. Adronov, S. L. Gilat, J. M. Frechet, K. Ohta, F. V. Neuwahl, and G. R. Fleming, "Light harvesting and energy transfer in laser- dye-labeled poly (aryl ether) dendrimers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, no. 6, pp. 1175–1185, 2000.

[29] S. L. Gilat, A. Adronov, and J. M. Frechet, "Light harvesting and energy transfer in novel convergently constructed dendrimers," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 38, no. 10, pp. 1422–1427, 1999.

[30] V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, and M. Venturi, "Designing dendrimers based on transition-metal complexes. light-harvesting properties and predetermined redox patterns," *Accounts of Chemical Research*, vol. 31, no. 1, pp. 26–34, 1998. 16

[31] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, and P. Smith, "A new class of polymers : starburst-dendritic macromolecules," *Polymer Journal*, vol. 17, no. 1, p. 117, 1985. 16

[32] M. Sowinska and Z. Urbanczyk-Lipkowska, "Advances in the chemistry of dendrimers," *New Journal of Chemistry*, vol. 38, no. 6, pp. 2168–2203, 2014. 16

[33] K. Harigaya, "Coupled exciton model with off-diagonal disorder for optical excitations in extended dendrimers," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 1, no. 7, pp. 1687–1689, 1999. 16

[34] K. Harigaya, "Optical excitations in fractal antenna supermolecules with conjugated electrons : extended dendrimers," *Chemical Physics Letters*, vol. 300, no. 1-2, pp. 33–36, 1999.

[35] K. Harigaya, "Optical excitations in diphenylacetylene based dendrimers studied by a coupled exciton model with off-diagonal disorder," *International Journal of Modern Physics B*, vol. 13, no. 19, pp. 2531–2544, 1999.

[36] V. Pouthier, "Disorder-enhanced exciton delocalization in an extended dendrimer," *Physical Review E*, vol. 90, no. 2, p. 022818, 2014.

[37] V. Pouthier, "Exciton localization-delocalization transition in an extended dendrimer," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 139, no. 23, p. 234111, 2013.

[38] O. Mülken, V. Bierbaum, and A. Blumen, "Coherent exciton transport in dendrimers and continuous-time quantum walks," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, no. 12, p. 124905, 2006. 16

[39] A. Davydov and N. Kislukha, "Solitary excitons in one-dimensional molecular chains," *Physica Status Solidi (b)*, vol. 59, no. 2, pp. 465–470, 1973. 17

[40] M.-C. Desjonqueres and D. Spanjaard, *Concepts in surface physics*. Springer Science & Business Media, 2012. 18

[41] L. Lauhon and W. Ho, "Electronic and vibrational excitation of single molecules with a scanning tunneling microscope," *Surface Science*, vol. 451, no. 1-3, pp. 219–225, 2000. 18

[42] W. Ho, "Single-molecule chemistry," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 117, no. 24, pp. 11033–11061, 2002. 18

[43] E. Agliari, O. Muelken, and A. Blumen, "Continuous-time quantum walks and trapping," *International Journal of Bifurcation and Chaos*, vol. 20, no. 02, pp. 271–279, 2010. 18

[44] G. L. Celardo, F. Borgonovi, M. Merkli, V. I. Tsifrinovich, and G. P. Berman, "Superradiance transition in photosynthetic light-harvesting complexes," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 42, pp. 22105–22111, 2012. 19

[45] G. L. Celardo, G. G. Giusteri, and F. Borgonovi, "Cooperative robustness to static disorder : Superradiance and localization in a nanoscale ring to model light-harvesting systems found in nature," *Physical Review B*, vol. 90, no. 7, p. 075113, 2014. 19

[46] O. Mülken, A. Blumen, T. Amthor, C. Giese, M. Reetz-Lamour, and M. Weidemüller, "Survival probabilities in coherent exciton transfer with trapping," *Physical Review Letters*, vol. 99, no. 9, p. 090601, 2007. 19

[47] M. Mohseni, P. Rebentrost, S. Lloyd, and A. Aspuru-Guzik, "Environment-assisted quantum walks in photosynthetic energy transfer," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 129, no. 17, p. 11B603, 2008. 20

[48] P. Rebentrost, M. Mohseni, I. Kassal, S. Lloyd, and A. Aspuru-Guzik, "Environment-assisted quantum transport," *New Journal of Physics*, vol. 11, no. 3, p. 033003, 2009. 20

[49] M. B. Plenio and S. F. Huelga, "Dephasing-assisted transport : quantum networks and biomolecules," *New Journal of Physics*, vol. 10, no. 11, p. 113019, 2008. 20

Chapitre 2

Dynamique excitonique libre sur un graphe complexe

Dans ce second chapitre, nous allons introduire les éléments théoriques essentiels pour décrire la propagation libre d'un exciton sur un graphe complexe. Pour ce faire, nous allons dans une première partie décrire les hypothèses de base permettant d'associer à un graphe moléculaire donné un Hamiltonien excitonique de liaisons fortes. Nous présenterons aussi quelques ordres de grandeurs concernant les paramètres physiques utilisés dans la littérature concernant la propagation excitonique. Nous introduirons par la même occasion l'objet central permettant de décrire l'évolution d'un exciton : le propagateur libre. Dans une seconde partie, nous présenterons le contexte de base de transfert d'état quantique sur réseau. Nous montrerons alors comment les éléments du propagateur libre permettent de donner une estimation de la fidélité du transfert d'information quantique à travers un graphe. Pour terminer, dans une troisième et dernière partie nous donnerons un exemple concret d'étude du transfert libre d'information sur un graphe en étoile. A cette occasion, nous étudierons la propagation d'une information quantique encodée initialement soit au cœur du graphe, soit sur un site périphérique.

2.1 Hamiltonien excitonique et évolution libre

2.1.1 Équivalence entre graphe et Hamiltonien de liaisons fortes

Pour modéliser la marche quantique d'un exciton, nous allons construire un Hamiltonien de liaisons fortes excitonique H_{ex} en lien direct avec la structure du réseau que l'on souhaite étudier. Pour ce faire, notre point de départ est simple : nous considérons un graphe (non-dirigé), possédant au total N_S sites. Ce graphe représentera pour nous une architecture moléculaire hypothétique sur lequel un exciton pourra se déplacer. Partant de ce réseau, nous réalisons alors deux hypothèses importantes.

Tout d'abord, chaque site du graphe représente une sous-unité moléculaire dont les propriétés physiques (électroniques ou vibrationnelles) peuvent être modélisées par un système à deux niveaux. Ainsi, si l'on décrit chaque site par un indice $\ell = 1, 2, \ldots, N_S$, nous pouvons alors associer à chacun d'entre eux un état fondamental $|g_\ell\rangle$ d'énergie nulle (référence en énergie), et un état excité $|e_\ell\rangle$ d'énergie ω_ℓ. En l'occurrence, la quantité ω_ℓ représentera la fréquence de Bohr d'excitation de chacun des sites. Dans ce contexte, on considérera que tous

les états introduits ici sont orthonormés, d'où les relations

$$\begin{aligned} \langle e_{\ell'}|e_\ell\rangle &= \delta_{\ell'\ell} \\ \langle g_{\ell'}|g_\ell\rangle &= \delta_{\ell'\ell} \\ \langle g_{\ell'}|e_\ell\rangle &= 0 \end{aligned} \tag{2.1}$$

En partant de cette hypothèse, nous allons considérer un espace de Hilbert excitonique formé par la jonction de deux sous-espaces de Hilbert à zéro et un exciton comme $\mathcal{H}_{ex} = \mathcal{H}^0_{ex} \oplus \mathcal{H}^1_{ex}$. Le sous-espace à zéro exciton $\mathcal{H}^0_{ex}$ est sous-tendu par un unique vecteur de vide excitonique $|\varnothing_{ex}\rangle$ défini comme

$$|\varnothing_{ex}\rangle \equiv \bigotimes_\ell |g_\ell\rangle \tag{2.2}$$

Cet état décrit une situation où tous les sites du graphe se trouvent respectivement dans leur niveau fondamental. Concernant le sous-espace à un exciton $\mathcal{H}^1_{ex}$, ce dernier sera sous-tendu par un ensemble de N_S états locaux du type

$$|\ell\rangle \equiv |e_\ell\rangle \otimes \left(\bigotimes_{\ell'\neq\ell} |g_{\ell'}\rangle\right) \tag{2.3}$$

Chaque état $|\ell\rangle$ décrit une configuration pour laquelle seul le site ℓ se trouve dans son état excité, tous les autres sites étant dans leur état fondamental. Plus simplement, l'état $|\ell\rangle$ signifie la présence d'un exciton sur le site ℓ du graphe. En nous basant sur les relations d'orthogonalité définies par (2.1), on peut alors montrer que les états introduits jusqu'à présent suivent des relations similaires

$$\begin{aligned} \langle \ell'|\ell\rangle &= \delta_{\ell'\ell} \\ \langle \varnothing_{ex}|\ell\rangle &= 0 \end{aligned} \tag{2.4}$$

Pour poursuivre dans la construction du modèle de liaisons fortes, nous devons maintenant considérer les interactions entre sites. Pour ce faire, nous allons émettre l'hypothèse que les couplages entre états excités locaux (*i.e.* les $|\ell\rangle$) suivent la connexité du réseau considéré. En d'autres termes, si un exciton se trouve sur un site initial ℓ, alors ce dernier pourra se propager vers un site ℓ' si et seulement si les deux sites en jeu sont connectés sur le réseau. Dans ce contexte, nous savons que la donnée clé est la matrice d'adjacence A du réseau. On rappelle que cette matrice se définie comme

$$A_{\ell\ell'} = \begin{cases} 1 & \text{si les sites } \ell \text{ et } \ell' \text{ sont connectés.} \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \tag{2.5}$$

En connaissant la forme de A, nous pouvons construire une matrice de couplage excitonique Φ réelle et symétrique dont les éléments dans la base locale $\{|\ell\rangle\}$ sont

$$\Phi_{\ell\ell'} = \phi_{\ell\ell'} A_{\ell\ell'} \tag{2.6}$$

où $\phi_{\ell\ell'}$ représente la constante de saut excitonique entre deux sites ℓ et ℓ' du graphe. A ce stade, marquons un bref arrêt pour discuter l'origine physique de tels couplages excitoniques. Dans la nature, les amplitudes d'interactions $\phi_{\ell\ell'}$ sont en réalité basées sur des interactions coulombiennes à faible portée [1]. Lorsqu'un exciton se trouve sur un site ℓ, un couplage se produit entre le dipôle d_ℓ du site porteur de l'exciton et le dipôle $d_{\ell'}$ d'un site voisin connecté. Ces interactions dipôle-dipôle permettent à la molécule initialement porteuse de l'exciton de transmettre son énergie à la molécule qui lui est attenante. La force de cette interaction étant encodée dans une constante de saut $\phi_{\ell\ell'} \propto d_{\ell'} d_\ell / R^3_{\ell\ell'}$ qui dépend directement de la distance $R_{\ell\ell'}$ séparant les deux sous-unités moléculaires interagissantes (*i.e.* les deux sites connectés).

En réunissant ces deux hypothèses, nous pouvons alors définir pour chaque graphe que nous étudierons un Hamiltonien de liaisons fortes qui s'écrit comme (avec $\hbar = 1$)

$$H_{ex} = \sum_{\ell=1}^{N_S} \omega_\ell |\ell\rangle\langle\ell| + \sum_{\ell,\ell'=1}^{N_S} \Phi_{\ell\ell'} |\ell\rangle\langle\ell'| \tag{2.7}$$

Dans le cas présent, la diagonale du Hamiltonien décrit les propriétés locales de chaque site du graphe, *i.e.* les fréquences de Bohr ω_ℓ des systèmes à deux niveaux locaux. Les éléments non-diagonaux représentent quant à eux les couplages $\Phi_{\ell\ell'}$ existant entre les différents sites connectés du graphe. Afin de donner une illustration claire de ce que représente chaque élément de ce Hamiltonien, nous avons représenté sur la figure 2.1 le graphe équivalent à un complexe moléculaire de *Fenna-Matthews-Olson* (FMO). Pour présenter quelque peu ce graphe, il faut savoir que les complexes FMO sont des réseaux moléculaires photosynthétiques présents au sein des bactéries sulfureuses vertes sur lesquels le transport énergétique est réalisé par des excitons de Frenkel. Ce type de réseau a été étudié dans divers contextes de transport quantique allant de la marche quantique excitonique en présence d'un environnement [2] (concept ENAQT), aux effets de transition de superradiance [3]. Sur la partie gauche de l'image, les sept sous-unités moléculaires composant l'unité FMO sont représentées. Les flèches reliant les différents sites symbolisent les couplages excitoniques $\Phi_{\ell\ell'}$ considérés. On notera que les paramètres physiques donnés ici sont exprimés en cm^{-1}. Par ailleurs, les énergies locales on été décalées de sorte à poser comme référence l'énergie du site moléculaire numéro 3 avec $\omega_3 \simeq 12\,000\ cm^{-1}$. Nous avons représenté sur la droite de l'image la structure du graphe équivalent au complexe FMO avec l'ensemble des paramètres physiques $\Phi_{\ell\ell'}$ et ω_ℓ introduits précédemment.

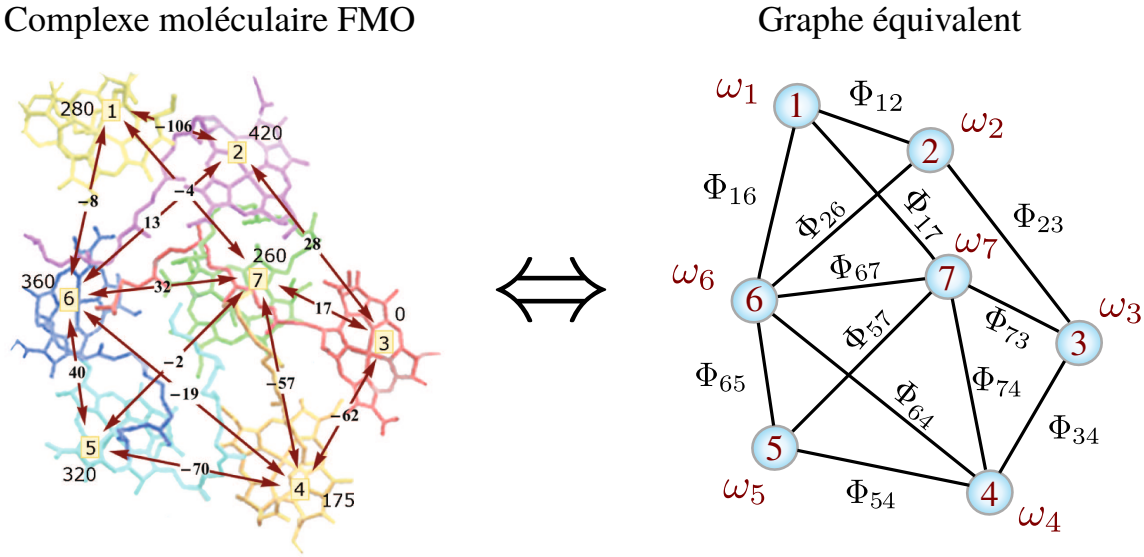


FIGURE 2.1 – Complexe moléculaire Fenna-Mathews-Olson et son réseau équivalent

Pour clore cette discussion sur le Hamiltonien de liaisons fortes excitonique H_{ex}, introduisons la forme diagonalisée de cet opérateur

$$H_{ex} = \sum_{k=1}^{N_S} \omega_k |\chi_k\rangle\langle\chi_k| \tag{2.8}$$

Il s'agit là d'une réécriture qui nous sera très utile dans nos études futures. En l'occurrence, les quantités ω_k représentent les énergies propres du Hamiltonien H_{ex} et les $|\chi_k\rangle$ les états propres à un exciton associés. On remarquera que dans les deux formes données du Hamiltonien H_{ex} l'état de vide excitonique $|\varnothing_{ex}\rangle$ n'apparaît pas explicitement. La raison est simple, $|\varnothing_{ex}\rangle$ est un état totalement indépendant du reste des états à un exciton (aucun couplage avec les $|\ell\rangle$). Il s'agit donc d'un état propre singulier du système excitonique d'énergie propre nulle.

2.1.2 Paramètres ω_ℓ et $\Phi_{\ell\ell'}$: excitons électroniques et vibrationnels

Pour nous qui allons considérer des graphes divers et variés, il est important d'introduire les différents ordres de grandeurs que l'on retrouve dans la nature concernant les paramètres physiques introduits précédemment. Nous allons donc maintenant discuter des amplitudes possibles des énergies de site ω_ℓ ainsi que celles des couplages $\Phi_{\ell\ell'}$.

Dans un premier temps, abordons la question des énergies de site ω_ℓ. Dans la nature, l'amplitude des énergies excitoniques ω_ℓ dépend fondamentalement du type d'exciton que l'on considère ainsi que de la structure moléculaire en jeu. Dans le cas des excitons de Frenkel par exemple, le spectre d'excitation est de nature électronique et est donc situé dans le visible et l'UV. Dans ces conditions, les énergies typiques de sites évoluent sur des ordres de grandeurs de plusieurs dizaines de milliers de cm^{-1}. Pour citer quelques exemples, les différents complexes FMO (*Chlorobium tepidum* et *Prosthecochloris aestuarii*) peuvent présenter des énergies de sites de l'ordre de 12 000 cm^{-1} [4–6]. Dans un autre contexte, certains agrégats de forme dendritique peuvent présenter des énergies plus élevées de l'ordre de 38 000 cm^{-1} [7]. Et dans d'autres situations, des réseaux de forme sphérique tels que le fullerène C60 présentent des valeurs intermédiaires de ω_ℓ de l'ordre de 16 000 cm^{-1} [8]. Concernant les excitons vibrationnels (vibrons), les énergies ω_ℓ changent d'ordre de grandeur. En effet, le spectre d'excitation vibrationnel étant situé dans l'infrarouge, les énergies ω_ℓ sont plus faibles et n'évoluent que sur quelques milliers de cm^{-1}. Par exemple, dans le cas des monocouches moléculaires adsorbées, l'énergie de vibration du groupement C=O sur du Ruthénium est de l'ordre de 1 990 cm^{-1} [9]. De manière similaire, l'énergie de vibration de H sur silicium est de 2 100 cm^{-1} [10]. Et dans le cas des hélice-α (chaînes moléculaires poly-peptidiques) l'énergie vibrationnelle du groupement N-H un peu plus élevée avec 3 300 cm^{-1} [11].

Concernant maintenant les interactions excitoniques $\Phi_{\ell\ell'}$, notons qu'à l'instar des énergies ω_ℓ, l'amplitude du couplage dipôle-dipôle dépendra énormément de la géométrie moléculaire considérée et du type d'exciton. Par exemple dans le cas des excitons vibrationnels, les valeurs de couplage dipôle-dipôle évolueront sur une dizaine de cm^{-1}. Pour citer quelques exemples, le transfert de vibrons dans les monocouches moléculaires CO/Ru s'effectue par des couplages dipôle-dipôle de l'ordre de ~ 4 cm^{-1} [12]. De même, sur des monocouches adsorbées CO/NaCl ces couplages peuvent varier dans un intervalle allant de ~ 3 cm^{-1} à ~ 12 cm^{-1}. Et dans le cas des hélice-α ces amplitudes sont de l'ordre de ~ 5 cm^{-1} [11]. Dans le contexte des excitons de Frenkel, le couplage excitonique est plus grand et évolue sur une centaine de cm^{-1}. Pour citer quelques exemples, au sein des complexes photosynthétiques LH2 *Rhodopseudomonas acidophila*, les amplitudes $\Phi_{\ell\ell'}$ peuvent varier dans un intervalle situé entre $\sim$ 10 cm^{-1} et ~ 300 cm^{-1} [13, 14]. Pour citer un dernier exemple, le cas des complexes FMO montre que ces couplages peuvent évoluer dans un intervalle allant de ~ 1 cm^{-1} à ~ 100 cm^{-1}.

Connaissant ces différents ordres de grandeur, les domaines énergétiques que nous considérerons dans la suite de notre étude s'inscriront à la fois dans un contexte d'exciton vibrationnel et électronique. Plus précisément, nous supposerons que les couplages excitoniques entre les sites d'un graphe évoluent sur des amplitudes de quelques cm^{-1}. Ce cadre spécifique décrit très bien des excitons vibrationnels mais peut aussi correspondre à des excitons de Frenkel présentant des interactions dipôle-dipôles moyennes/faibles entre sites. Concernant les énergies locales, nous allons rester dans la même idée que celle établie pour les couplages dipôle-dipôle. Nous considérerons donc que l'amplitude typique des fréquence de Bohr locales ω_ℓ sera de l'ordre plusieurs milliers, voire de l'ordre de la dizaine de milliers de cm^{-1}.

2.1.3 Propagateur libre excitonique

Connaissant les propriétés du Hamiltonien de liaisons fortes H_{ex}, nous allons maintenant introduire l'outil essentiel permettant de décrire la dynamique d'un exciton sur un graphe : le propagateur libre excitonique. En vertu des principes quantiques fondamentaux, nous savons que les propriétés du système excitonique sont encodées au sein d'un état quantique $|\Psi_{ex}(t)\rangle$. L'évolution temporelle de cet état est gouvernée par l'équation de Schrödinger (avec $\hbar = 1$)

$$i\frac{d}{dt}|\Psi_{ex}(t)\rangle = H_{ex}|\Psi_{ex}(t)\rangle \tag{2.9}$$

En intégrant formellement cette équation, sa solution est donnée par le propagateur excitonique libre $G(t)$. Cet opérateur permet de faire évoluer l'état quantique du système dans le temps comme

$$|\Psi_{ex}(t)\rangle = G(t)|\Psi_{ex}(0)\rangle \quad \text{avec} \quad G(t) = \exp\left(-iH_{ex}t\right) \tag{2.10}$$

où $|\Psi_{ex}(0)\rangle$ est l'état quantique initial de l'exciton. Ceci étant, nous voyons que pour connaître la dynamique quantique excitonique sur un réseau, il nous faut caractériser la forme du propagateur $G(t)$. Pour ce faire, nous pouvons nous référer aux états propres du Hamiltonien H_{ex}. En effet, dans cette base propre excitonique, l'opérateur d'évolution est diagonal et s'écrit comme

$$G(t) = \sum_{k=1}^{N_S} e^{-i\omega_k t}|\chi_k\rangle\langle\chi_k| \tag{2.11}$$

En partant de cette forme de $G(t)$, nous allons maintenant introduire un objet fondamental pour nos études : les amplitudes de transition excitoniques. Il est question ici des coefficients de matrice $G_{\ell\ell_0}(t)$ du propagateur excitonique libre dans la base des états locaux $\{|\ell\rangle\}$. Ces coefficients représentent l'amplitude de probabilité de trouver l'exciton dans un état $|\ell\rangle$ (*i.e.* sur un site ℓ) sachant qu'il se trouvait initialement dans un état $|\ell_0\rangle$ (*i.e.* sur le site ℓ_0). La forme de ces amplitudes peut être obtenue à partir de la formule précédente

$$\langle\ell|G(t)|\ell_0\rangle = G_{\ell\ell_0}(t) = \sum_{k=1}^{N_S} e^{-i\omega_k t}\langle\ell|\chi_k\rangle\langle\chi_k|\ell_0\rangle \tag{2.12}$$

Dans le cas présent, cette expression montre clairement le rôle clef joué par les interférences quantiques dans les processus de transport excitonique. En effet, pour effectuer une transition entre deux sites du réseau, un exciton empruntera simultanément une multitude de chemins. Un chemin correspondant à une transition via un état propre $|\chi_k\rangle$ particulier. En vertu des lois de la mécanique quantique, pour caractériser l'amplitude de transition globale, il faut réaliser la somme des amplitudes associées à chaque chemin. L'équation (2.12) montre alors que la réalisation d'un tel processus dépend fondamentalement des interférences entre les différents chemins. De telles interférences, comme nous le verrons par la suite, peuvent favoriser la propagation de l'exciton ou, à l'inverse, inhiber sa capacité à se délocaliser.

Pour conclure sur les amplitudes de transition excitoniques, remarquons que le propagateur excitonique possède aussi des projections particulières impliquant l'état à zéro exciton

$$\begin{aligned} \langle\varnothing_{ex}|G(t)|\varnothing_{ex}\rangle &= G_{\varnothing_{ex}\varnothing_{ex}}(t) = 1 \\ \langle\ell|G(t)|\varnothing_{ex}\rangle &= G_{\ell\varnothing_{ex}}(t) = 0 \\ \langle\varnothing_{ex}|G(t)|\ell\rangle &= G_{\varnothing_{ex}\ell}(t) = 0 \end{aligned} \tag{2.13}$$

En l'occurrence, l'état $|\varnothing_{ex}\rangle$ étant un état propre du Hamiltonien H_{ex} (énergie propre nulle), un système excitonique débutant dans un état de vide global demeurera *ad vitam aeternam* dans ce même état. Dans ces conditions, il ne pourra jamais exister de transition d'un état de vide excitonique $|\varnothing_{ex}\rangle$ vers un état local à un exciton $|\ell\rangle$.

2.2 Transfert libre d'état quantique

2.2.1 Définition de l'état initial du système

Pour étudier le processus de transfert d'état quantique sur un graphe, nous allons directement nous baser sur le protocole décrit par Bose dans son article de 2003 [15]. Par conséquent, nous allons considérer un réseau moléculaire initialement à l'équilibre thermodynamique à la température T (ex : température ambiante $T = 300K \Rightarrow k_B T \sim 200cm^{-1}$). Dans le cas des excitons éléctroniques et vibrationnels (Frenkel, vibrons ...), la fréquence de Bohr des systèmes à deux niveaux est très élevée en comparaison à l'énergie thermique $\omega_\ell \gg k_B T$ (l'amplitude des ω_ℓ évoluant sur plusieurs milliers voire plusieurs dizaines de milliers de cm^{-1}). Dans ces conditions, les premiers niveaux excités excitoniques, décrits par les états $|\ell\rangle$, ne peuvent être peuplés thermiquement. On peut alors faire l'hypothèse que le système exitonique se trouve initialement dans un état de vide global

$$|\Psi_{ex}(0)\rangle = |\varnothing_{ex}\rangle \tag{2.14}$$

Pour amorcer un processus de transport quantique d'information, nous allons supposer qu'un site moléculaire indicé ℓ_0 est porté dans un état excité au moyen d'un champs externe (ex : une pointe STM). La modulation de ce champ permettrait alors d'encoder un état quantique initial sur le qubit ℓ_0 sous la forme d'une superposition

$$|\Psi_{ex}(0)\rangle = c_0|\varnothing_{ex}\rangle + c_1|\ell_0\rangle \tag{2.15}$$

où $|c_0|^2 + |c_1|^2 = 1$. Connaissant cet état initial, transférer une information quantique à travers un graphe donné revient à mesurer la capacité du système excitonique à évoluer de sorte à produire une copie parfaite (ou très proche) de l'état du qubit initial ℓ_0 sur un autre qubit situé au site ℓ. Autrement dit, cela revient à observer si après un temps d'évolution t le système excitonique se trouve dans une superposition quantique du type

$$|\Psi_{ex}(t)\rangle = c_0|\varnothing_{ex}\rangle + c_1 e^{i\eta}|\ell\rangle \tag{2.16}$$

où le terme η représente une phase que l'on supposera connue et qui pourra sans mal être supprimée au moyen d'une porte quantique de *phase-shift* [16].

2.2.2 Fidélité du transfert : cohérences de la matrice densité $\sigma(t)$

Pour étudier la fidélité du transfert d'état quantique, nous allons introduire un outil important : la matrice densité excitonique. Cette matrice très commode, que l'on notera $\sigma(t)$, permet d'encoder toute l'information utile pour décrire l'état du système quantique excitonique à chaque instant t. Dans le cadre d'une évolution libre, la forme de $\sigma(t)$ est directement reliée à l'état quantique $|\Psi_{ex}(t)\rangle$ comme

$$\sigma(t) = |\Psi_{ex}(t)\rangle\langle\Psi_{ex}(t)| \tag{2.17}$$

Grâce aux propriétés du propagateur libre données par (2.10), nous pouvons relier la forme de la matrice densité $\sigma(t)$ à sa condition initiale $\sigma(0)$ comme

$$\sigma(t) = G(t)\sigma(0)G^\dagger(t) \quad \text{avec} \quad \sigma(0) = |\Psi_{ex}(0)\rangle\langle\Psi_{ex}(0)| \tag{2.18}$$

Les éléments de la matrice densité $\sigma(t)$ peuvent être séparés en deux catégories : les éléments diagonaux qui décrivent des populations, et les éléments non-diagonaux qui décrivent des cohérences. De manière générale, une population excitonique $\sigma_{aa}(t)$ est un nombre purement réel décrivant la probabilité de trouver le système excitonique à l'instant t dans un état $|a\rangle$ quelconque (état excité local ou état de vide). En partant de la structure du propagateur libre (2.10), il est possible de donner la forme générique d'une population comme

$$\sigma_{aa}(t) = \langle a|G(t)|\Psi_{ex}(0)\rangle\langle\Psi_{ex}(0)|G^\dagger(t)|a\rangle \tag{2.19}$$

Ainsi, cette relation montre par exemple que si un exciton se trouve initialement sur un site ℓ_0 avec $|\Psi_{ex}(0)\rangle = |\ell_0\rangle$, alors la probabilité $\sigma_{aa}(t)$ de le trouver dans un état $|a\rangle$ au temps t prend une forme très simple [1]

$$\sigma_{aa}(t) = |G_{a\ell_0}(t)|^2 \tag{2.20}$$

où l'on retrouve le module carré de l'amplitude de transition excitonique reliant l'état $|\ell_0\rangle$ à l'état $|a\rangle$ comme définie par (2.12). Dans un autre contexte, les cohérences $\sigma_{ab}(t)$ sont des nombres complexes qui décrivent la capacité pour le système quantique à développer ou maintenir une superposition quantique entre deux états $|a\rangle$ et $|b\rangle$ quelconques. Il est aussi possible de donner la forme générique d'une cohérence en partant de la structure du propagateur libre (2.10). On obtient ainsi

$$\sigma_{ab}(t) = \langle a|G(t)|\Psi_{ex}(0)\rangle\langle\Psi_{ex}(0)|G^\dagger(t)|b\rangle \tag{2.21}$$

En faisant l'hypothèse qu'un exciton se trouve initialement sur un site ℓ_0 avec $|\Psi_{ex}(0)\rangle = |\ell_0\rangle$, cette cohérence devient alors

$$\sigma_{ab}(t) = G_{a\ell_0}(t)\ G^*_{b\ell_0}(t) \tag{2.22}$$

où l'on retrouve simplement le produit de deux amplitudes de transition symbolisant physiquement la "cohérence" du transfert excitonique de $|\ell_0\rangle$ vers l'état $|a\rangle$ et de $|\ell_0\rangle$ vers l'état $|b\rangle$.

Connaissant ces quelques propriétés, de nombreuses définitions ont été introduites dans la littérature afin d'étudier la fidélité du transfert d'état quantique. La plus commune étant la fidélité de Schumacher. L'idée de cette approche est d'introduire pour chaque qubit d'un graphe une matrice densité locale $\sigma^{(\ell)}(t)$ [2]. Dans ce contexte, transférer fidèlement une information d'un site ℓ_0 vers un site ℓ donné reviendrait à réaliser une copie parfaite des cohérences et des populations de la matrice originale de sorte à obtenir $\sigma^{(\ell)}(t) = \sigma^{(\ell_0)}(0)$. Bien que cette approche soit l'une des plus courantes, nous avons choisi pour réaliser nos études de nous restreindre à une mesure simplifiée de la fidélité. En l'occurrence, nous allons nous intéresser aux cohérences excitoniques $\sigma_{\ell\varnothing_{ex}}(t)$. Dans ce contexte, un élément non-diagonal particulier $\sigma_{\ell\varnothing_{ex}}(t)$ de la matrice densité décrit la capacité du qubit situé au site ℓ à développer ou maintenir une superposition quantique entre un état excité et le vide. En d'autres termes, cet objet indique si la superposition $|\Psi_{ex}(0)\rangle = c_0|\varnothing_{ex}\rangle + c_1|\ell_0\rangle$ initialement créée en ℓ_0 a bien été transférée (à une phase près) au site ℓ. Si $\sigma_{\ell\varnothing_{ex}} \sim 0$ alors le qubit ℓ n'est pas porteur de l'état superposé. En revanche, si $\sigma_{\ell\varnothing_{ex}} \sim \sigma_{\ell_0\varnothing_{ex}}$ alors ce même qubit a reçu l'état superposé.

En l'occurrence, l'évolution temporelle d'une cohérence $\sigma_{\ell\varnothing_{ex}}(t)$ est directement reliée à la cohérence initiale $\sigma_{\ell_0\varnothing_{ex}}(0) = c_0c_1^\star$ comme suit

$$\sigma_{\ell\varnothing_{ex}}(t) = G_{\ell\ell_0}(t)\sigma_{\ell_0\varnothing_{ex}}(0) \tag{2.23}$$

où l'on retrouve explicitement l'amplitude de transition excitonique $G_{\ell\ell_0}(t)$ comme définie par l'équation (2.12). Sachant que le module d'une amplitude de transition est toujours compris entre zéro et un [3], réaliser un transfert d'état quantique de haute fidélité au temps t du site ℓ_0 au site ℓ revient à observer

$$|G_{\ell\ell_0}(t)| \sim 1 \tag{2.24}$$

Cette condition représentera dans nos études la signature d'un transfert de bonne fidélité. Avec cette relation, nous remarquons que l'amplitude de transition $G_{\ell\ell_0}(t)$ joue un rôle clé dans la description d'un transfert efficace. En faisant abstraction de l'état propre de vide $|\varnothing_{ex}\rangle$, la condition $|G_{\ell\ell_0}(t)| \sim 1$ peut être perçue comme la mesure d'une délocalisation

1. Pour écrire cette relation nous nous sommes basés sur le fait que $G^\dagger_{AB}(t) = G^*_{BA}(t)$
2. Pour ce faire, on réduit la matrice densité excitonique en réalisant une trace partielle sur l'ensemble des autres degrés de libertés excitoniques.
3. Dans le cas précis de l'utilisation de bases orthonormées.

totale au temps t d'un exciton initialement situé en ℓ_0 vers un site cible ℓ. Ainsi, nous voyons que toute l'efficacité du transfert d'état quantique est intimement liée à la bonne réalisation de la marche quantique d'un exciton sur un graphe.

2.3 Application : transfert libre sur un graphe en étoile

Pour illustrer les idées précédentes, nous allons réaliser l'étude du transfert d'état quantique sur un graphe en étoile. Ce type de graphe fait partie des structures les plus élémentaires de la théorie des graphe. Il s'agit là d'un réseau assez simple pour être traité analytiquement, et assez compliqué pour présenter des comportements quantiques riches et variés.

2.3.1 Structure du graphe et Hamiltonien associé

Le *graphe en étoile* représente l'une des structures les plus basiques de la théorie des graphes. Il s'agit d'un réseau connecté dont la forme est très proche de celle de bon nombre de macro-molécules naturelles mais aussi celle de polymères de synthèse tels que les dendrimères (*cf. Chapitre 1)*.

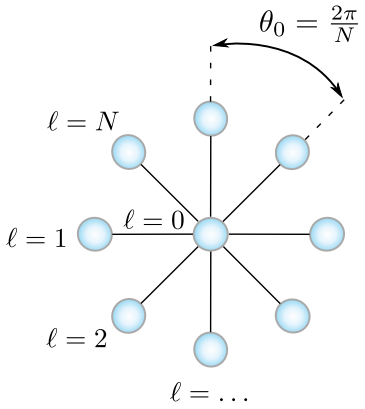


FIGURE 2.2 – Le graphe en étoile : un site central connecté à N sites périphériques

Comme l'illustre la figure 2.2, le graphe en étoile se compose d'un site central de cœur, indicé $\ell = 0$, sur lequel se rattachent N branches. Chacune de ces branches connecte le site de cœur à l'un des N sites périphériques que l'on indicera $\ell = 1 \ldots N$. On compte ainsi un nombre total de $N_S = N+1$ sites présents sur ce réseau. Une remarque importante ici est que la forme étoilée du graphe présente sur une symétrie par rotation discrète d'angle $\theta_0 \equiv 2\pi/N$ dépendant directement du nombre de sites périphériques considérés.

En suivant la démarche décrite dans les sections précédentes, nous pouvons associer à ce graphe un Hamiltonien excitonique H_{ex} de liaison forte comme

$$H_{ex} = \sum_{\ell=0}^{N} \omega_0 |\ell\rangle\langle\ell| + \sum_{\ell=1}^{N} \Phi(|\ell\rangle\langle 0| + |0\rangle\langle\ell|) \tag{2.25}$$

Dans le cas présent, nous avons supposé d'une part que chaque site du graphe possède une même fréquence de Bohr locale ω_0, et d'autre part que chaque couplage inter-site est de même amplitude avec $\Phi_{\ell 0} = \Phi,\ \forall \ell = 1, \ldots, N_S$.

2.3.2 Diagonalisation de H_{ex} : symétrie rotationnelle

Pour pouvoir étudier le transfert d'état quantique sur ce graphe, nous allons diagonaliser le Hamiltonien H_{ex}. Pour ce faire, nous allons exploiter la symétrie par rotation d'angle $\theta_0 \equiv 2\pi/N$ du réseau en introduisant l'opérateur de rotation $\hat{R}_{\theta_0}$. L'action de cet opérateur de symétrie dans la base des états locaux $\{|\ell\rangle\}$ est donnée par

$$\hat{R}_{\theta_0}|\ell\rangle = \begin{cases} |0\rangle & \text{si } \ell = 0, \text{ invariance du site de coeur} \\ |\ell+1\rangle & \text{si } \ell > 0, \text{ rotations périphériques, avec } |N+1\rangle \equiv |1\rangle \end{cases} \tag{2.26}$$

Du fait de la symétrie du graphe, nous savons que l'opérateur $\hat{R}_{\theta_0}$ commute avec le Hamiltonien excitonique H_{ex}. Dans ces conditions, ces deux opérateurs sont amenés à avoir des vecteurs propres en commun. Ainsi, pour diagonaliser H_{ex}, nous allons chercher tout d'abord les vecteurs propres de $\hat{R}_{\theta_0}$. En nous basant sur les développements connus dans le cadre des systèmes à invariance translationnelle [17], nous pouvons montrer que les états propres de $\hat{R}_{\theta_0}$ sont formés d'une part de l'état de cœur $|0\rangle$, et d'autre part de N états de Bloch circulaires $|\chi_k\rangle$ dont la forme est

$$|\chi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\ell=1}^{N} e^{i\theta_0 k\ell} |\ell\rangle \quad \text{avec } k = 1, \ldots, N \tag{2.27}$$

En partant de cette base d'états, nous pouvons alors réécrire le Hamiltonien excitonique H_{ex} sous une forme bloc diagonale du type

$$\begin{aligned} H_{ex} = & \sum_{k=1}^{N-1} \omega_0 |\chi_k\rangle\langle\chi_k| \\ & + \omega_0 \Big(|0\rangle\langle 0| + |\chi_N\rangle\langle\chi_N| \Big) \\ & + \Phi\sqrt{N} \Big(|\chi_N\rangle\langle 0| + |0\rangle\langle\chi_N| \Big) \end{aligned} \tag{2.28}$$

La première ligne du terme de droite montre que les vecteurs $|\chi_k\rangle$ avec $k = 1, \ldots, N-1$ sont des états propres dégénérés du Hamiltonien H_{ex} (valeur propre ω_0). Nous qualifieront ces états *d'inhomogènes* du fait que leur fonction d'onde $\langle\ell|\chi_k\rangle = e^{i\theta_0 k\ell}/\sqrt{N}$ présente une phase inégale sur les sites de la périphérie du graphe. Les deux dernières lignes du termes de droite montrent l'existence d'un bloc de dimension deux non-diagonalisé. Ce bloc dénote l'existence d'un couplage en $\Phi\sqrt{N}$ entre un état excité situé au cœur $|0\rangle$, et un état excité réparti de façon homogène en périphérie $|\chi_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\ell=1}^{N} |\ell\rangle$. En diagonalisant ce bloc nous obtenons alors la forme des deux derniers états propres de H_{ex} notés $|\chi_\pm\rangle$ et définis comme

$$|\chi_\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle \pm |\chi_N\rangle) \text{ , d'énergie propre : } \omega_\pm = \omega_0 \pm \Phi\sqrt{N} \tag{2.29}$$

En opposition aux états inhomogènes $|\chi_k\rangle$ avec $k = 1, \ldots, N-1$, nous qualifierons ces deux états propres $|\chi_\pm\rangle$ d'états *d'homogènes* du fait de l'absence de phase exponentielle sur les sites périphériques du graphe. Finalement, en regroupant tout ces états propres, nous arrivons à la forme diagonalisée complète du Hamiltonien excitonique

$$H_{ex} = \omega_+ |\chi_+\rangle\langle\chi_+| + \omega_- |\chi_-\rangle\langle\chi_-| + \sum_{k=1}^{N-1} \omega_0 |\chi_k\rangle\langle\chi_k| \tag{2.30}$$

Connaissant les différents états propres du Hamiltonien excitonique H_{ex}, nous pouvons maintenant construire explicitement le propagateur $G(t) = \exp(-iH_{ex}t)$. En utilisant la base propre de H_{ex}, on montre après quelques calculs que ce propagateur s'écrit comme

$$\begin{aligned} G(t) = e^{-i\omega_0 t}\Bigg\{ &\Big(|0\rangle\langle 0| + |\chi_N\rangle\langle\chi_N|\Big)\ \cos(\Phi\sqrt{N}t) \\ &- i\Big(|\chi_N\rangle\langle 0| + |0\rangle\langle\chi_N|\Big)\ \sin(\Phi\sqrt{N}t) \\ &+ \sum_{k=1}^{N-1} |\chi_k\rangle\langle\chi_k|\Bigg\} \end{aligned} \tag{2.31}$$

Dans le membre de droite, les deux premières lignes sont directement issues d'interférences quantiques entre les états homogènes $|\chi_\pm\rangle$. La troisième et dernière ligne s'associe aux états de Bloch circulaires dégénérés inhomogènes $|\chi_k\rangle$ avec $k = 1, \ldots, N-1$. Nous utiliserons cette forme commode du propagateur pour discuter des résultats numériques que nous allons présenter dans la section qui va suivre.

2.3.3 Étude analytique et numérique de la dynamique excitonique

Nous allons maintenant étudier l'évolution temporelle d'un état quantique encodé sur un site du graphe en étoile. Pour ce faire, nous allons nous intéresser à deux cas de figure. Le premier cas sera celui d'une superposition quantique initialement encodée sur le cœur du graphe. Le second cas sera celui d'une superposition quantique initialement encodée sur un site de la périphérie du graphe.

❋ Superposition initiale au cœur $|\Psi_{ex}(0)\rangle = c_0|\varnothing_{ex}\rangle + c_1|0\rangle$

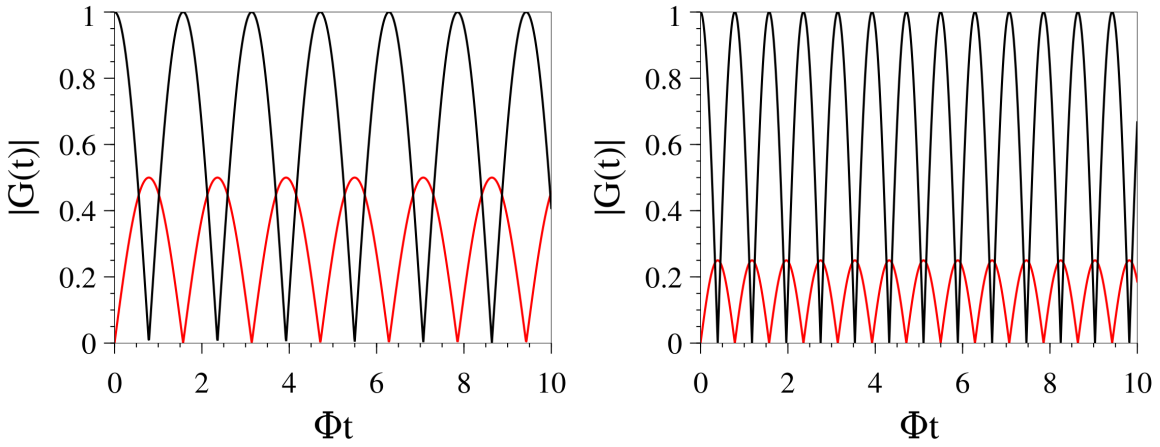
Lorsque l'on encode initialement un état superposé sur le cœur du graphe en étoile, la symétrie du problème fait que seuls deux types de processus dynamique entrent en compte. Le premier processus, décrit par l'élément $|G_{00}(t)|$ du propagateur, représente la survie de l'état initial. Le second type de processus, décrit par les éléments $|G_{\ell 0}(t)|$ du propagateur, représente le transfert de l'information vers des sites périphériques $\ell = 1, \ldots, N$. Nous pouvons évaluer analytiquement la forme de ces éléments en partant de la forme du propagateur (2.31). En réalisant les projections adéquates, on montre après quelques calculs que le module de l'amplitude de survie s'écrit comme suit

$$|G_{00}(t)| = |\cos(\Phi\sqrt{N}t)| \tag{2.32}$$

Et de la même façon, on peut montrer que le module de l'amplitude de transition du cœur vers chaque site périphérique suit

$$|G_{\ell 0}(t)| = \left|\frac{\sin(\Phi\sqrt{N}t)}{\sqrt{N}}\right| \tag{2.33}$$

Pour mieux se représenter l'évolution de ces éléments, nous avons réalisé deux tracés : l'un pour un graphe contenant $N = 4$ sites périphériques, l'autre pour un graphe plus grand contenant $N = 16$ sites périphériques. La figure 2.3 illustre les résultats obtenus. On remarquera que le transfert du cœur vers la périphérie se fait de manière homogène et égale. Dans ce contexte, nous n'avons représenté ici qu'une seule courbe en rouge pour modéliser les éléments $|G_{\ell 0}(t)|$. L'évolution temporelle de $|G_{00}(t)|$ est quant à elle représentée en noir.



(a) nombre de sites périphériques $N = 4$ (b) nombre de sites périphériques $N = 16$

FIGURE 2.3 – Dynamique d'un état quantique initial au cœur du graphe en étoile

Dans le cas présent, nous voyons clairement que les éléments $|G_{00}(t)|$ et $|G_{\ell 0}(t)|$ évoluent selon une même période $\tau = \pi/(\Phi\sqrt{N})$. En l'occurrence, cette période définit l'intervalle de temps sur lequel l'information quantique oscille entre le site central du graphe et les sites de la périphérie. Pour mieux le comprendre, détaillons le scénario de transfert de l'information sur une période τ complète. A $t = 0$ la superposition quantique excitonique est encodée au cœur, d'où $|G_{00}(0)| = 1$ et $|G_{\ell 0}(0)| = 0$. Dès lors que $t > 0$, le processus de transfert s'enclenche et l'information commence à s'étendre vers les sites périphériques. Au bout d'un temps $\tau/2$ l'information a totalement quitté le site initialement porteur avec $|G_{00}(\tau/2)| = 0$, et la fidélité du transfert atteint un maximum sur chaque site de la périphérie avec

$$|G_{\ell 0}(\tau/2)|^{MAX} = \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{2.34}$$

S'en suit alors un retour complet de l'information au cœur du graphe au bout d'un temps τ marqué par l'apparition d'une récurrence quantique complète $|G_{00}(\tau)| = 1$ et de $|G_{\ell 0}(\tau)| = 0$. Le système est ainsi revenu dans son point de départ.

Ce petit scenario que nous venons de détailler montre clairement le rôle important joué par le paramètre de taille N dans la dynamique du transfert. Dans le cas présent, ce paramètre influence d'une part la durée τ d'évolution du processus et d'autre part le maximum des amplitudes de transfert vers la périphérie. L'origine de cet effet de taille provient directement des états propres impliqués. En l'occurrence, le calcul des éléments $|G_{\ell 0}(t)|$ et $|G_{00}(t)|$ est issu des deux premières lignes du propagateur (2.31). Ces deux lignes sont en fait le résultat direct d'interférences quantiques entre les deux états homogènes $|\chi_{\pm}\rangle$. Dans ce contexte, on comprend très bien que la forme de la période $\tau = \pi/(\Phi(\sqrt{N})$ tire son origine des interférences entre les phases temporelles $\exp(\pm i\Phi\sqrt{N}t)$ associées à ces états. Ainsi, plus la taille du graphe N sera importante et plus la durée τ des oscillations quantiques sera courte. Concernant les amplitudes de transfert, le maximum de fidélité donnée par (2.34) montre clairement que le transfert vers la périphérie sera d'autant plus faible que le paramètre de taille N sera grand. En réalité, cet effet de taille s'associe à un phénomène de "dilution" de l'information. En effet, en observant plus particulièrement les états $|\chi_{\pm}\rangle$, nous pouvons clairement voir que ces derniers ont tendance à répartir équitablement une excitation initialement présente au cœur vers les sites périphériques. Or, si le nombre de sites périphériques N est conséquent alors cette information aura tendance à se diluer sur la périphérie. D'où la diminution de la fidélité du transfert, et l'apparition de maxima $|G_{\ell 0}(t)|^{MAX} = 1/2$ pour $N = 4$ et $|G_{\ell 0}(t)|^{MAX} = 1/4$ pour $N = 16$ comme le montre la figure 2.3.

❋ **Superposition initiale sur un site périphérique** $|\Psi_{ex}(0)\rangle = c_0|\varnothing_{ex}\rangle + c_1|1\rangle$

Lorsque l'on encode initialement un état superposé sur un site périphérique $\ell_0 = 1$, la symétrie du problème fait que seuls trois types de processus dynamique entrent en compte. Le premier processus, décrit par l'élément $|G_{11}(t)|$ du propagateur, représente la survie de l'état initial en périphérie. Le second type de processus, décrit par les éléments $|G_{01}(t)|$ du propagateur, représente le transfert de l'information vers le cœur. Le troisième processus, décrit par l'élément $|G_{\ell 1}(t)|$ du propagateur, représente le transfert de l'information vers tout autre site périphérique $\ell > 0$ avec $\ell \neq 1$. Nous pouvons évaluer analytiquement la forme de ces éléments en partant de la forme du propagateur (2.31). En réalisant les projections adéquates, on montre alors que le module de l'amplitude de survie s'écrit comme

$$|G_{11}(t)| = \left| 1 - \frac{2\sin^2(\Phi\sqrt{N}t/2)}{N} \right| \tag{2.35}$$

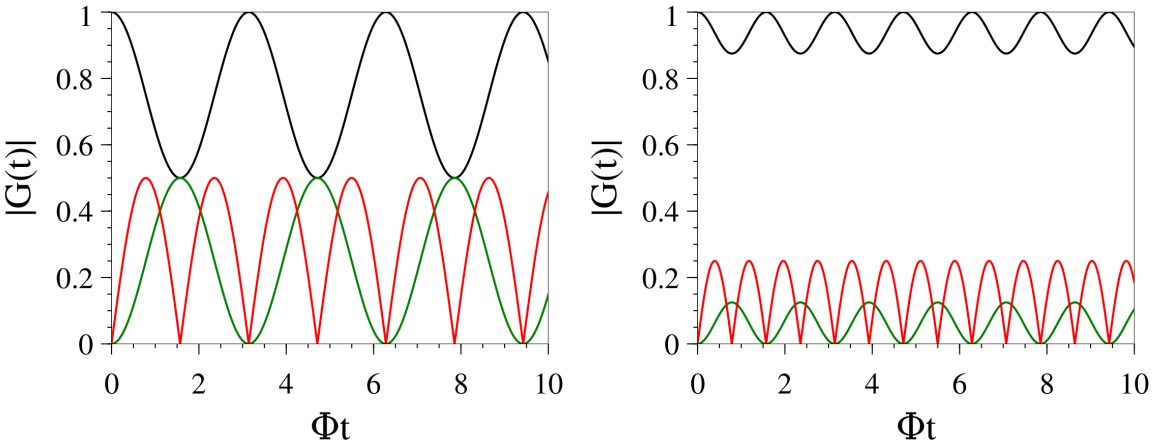
De la même façon, la forme du module de l'amplitude de transfert vers le cœur est

$$|G_{01}(t)| = \left| \frac{\sin(\Phi\sqrt{N}t)}{\sqrt{N}} \right| \tag{2.36}$$

Et pour finir, le module de l'amplitude de transfert vers un autre site périphérique est

$$|G_{\ell 1}(t)| = \left| \frac{2\sin^2(\Phi\sqrt{N}t/2)}{N} \right| \tag{2.37}$$

Pour mieux se représenter l'évolution de ces éléments, nous avons réalisé deux tracés : l'un avec un graphe contenant $N = 4$ sites périphériques, l'autre avec un graphe plus grand contenant $N = 16$ sites périphériques. La figure 2.4 illustre les résultats obtenus. Similairement au cas d'étude précédent, on remarquera que le transfert d'information du site initial $\ell_0 = 1$ vers tout autre site périphérique ℓ est identique. Dans ce contexte, nous n'avons donc utilisé qu'une seule courbe verte pour modéliser les éléments $|G_{\ell 1}(t)|$. L'évolution temporelle de l'élément $|G_{11}(t)|$ est quant à elle représentée par une courbe noire. Et celle de l'élément $|G_{01}(t)|$ est quant à elle représentée par une courbe rouge.



(a) nombre de sites périphériques $N = 4$ (b) nombre de sites périphériques $N = 16$

FIGURE 2.4 – Dynamique d'un état quantique initial sur la périphérie du graphe en étoile

A l'instar du précédent cas d'étude, remarquons que les trois signaux $|G_{11}(t)|$, $|G_{01}(t)|$ et $|G_{\ell 1}(t)|$ sont périodiques. Pour être plus précis, $|G_{11}(t)|$ et $|G_{\ell 1}(t)|$ évoluent selon une même période $\tau = 2\pi/(\Phi\sqrt{N})$ tandis que $|G_{01}(t)|$ évolue sur une période deux fois plus courte $\tau/2$. En l'occurrence, la période τ définit la durée sur laquelle l'information quantique

oscille à travers le graphe. Pour mieux le comprendre, détaillons le scénario de transfert de l'information sur une période τ complète. A $t = 0$, l'information est encodée sur le site initial périphérique $\ell_0 = 1$ d'où $|G_{11}(0)| = 1$, $|G_{01}(0)| = 0$ et $|G_{\ell 1}(0)| = 0$. Lorsque $t > 0$, le processus de transfert s'enclenche et l'information entame alors son chemin vers le reste du graphe. Le site de cœur constitue l'étape transitoire avant d'atteindre les autres sites périphériques. Raison pour laquelle c'est ce premier site qui admet un premier maximum de fidélité au bout d'un temps $\tau/4$ avec

$$|G_{01}(\tau/4)|^{MAX} = \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{2.38}$$

Il faut attendre un temps un peu plus long $\tau/2$ pour que l'information dépasse le cœur et puisse faire naître un maximum de fidélité sur les autres sites de la périphérie comme

$$|G_{\ell 1}(\tau/2)|^{MAX} = \frac{2}{N} \tag{2.39}$$

Simultanément, sur le site initial $\ell_0 = 1$, l'amplitude de survie atteint une valeur minimale

$$|G_{11}(\tau/2)|^{MIN} = 1 - \frac{2}{N} \tag{2.40}$$

S'ensuit alors un retour de l'information des sites périphériques ℓ vers le site initial $\ell_0 = 1$ en passant par le cœur. Ce retour est alors marqué par l'apparition d'une récurrence quantique complète au bout du temps τ avec $|G_{11}(\tau)| = 1$, $|G_{01}(\tau)| = 0$ et $|G_{\ell 1}(\tau)| = 0$. A cet instant précis, le système revient donc à son point de départ.

Comme le montre ce scenario, de nouveau le paramètre de taille N joue un rôle fondamental dans la dynamique du système. Outre les effets de N sur la durée d'oscillation de l'information, ou encore sa "dilution", un nouveau phénomène apparaît ici : la localisation de l'information sur le site initial. En effet, la présence d'un minimum de l'amplitude de survie dépendant de N démontre clairement l'impact de ce paramètre de taille sur la bonne délocalisation de l'information. Pour mieux observer ce phénomène, la figure 2.5 illustre l'évolution des éléments $|G_{11}(t)|^{MIN}$, $|G_{01}(t)|^{MAX}$ et $|G_{\ell 1}(t)|^{MAX}$ en fonction du paramètre N. Nous avons respectivement représenté ces trois quantités par des courbes noires, rouges et vertes.

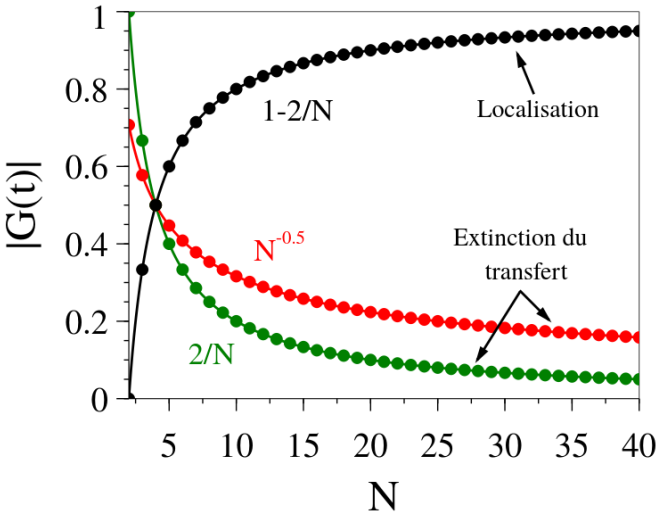


FIGURE 2.5 – $|G_{11}(t)|^{MIN}$, $|G_{01}(t)|^{MAX}$ et $|G_{\ell 1}(t)|^{MAX}$ en fonction de la taille N du graphe

En l'occurrence, la forme de ces amplitudes min/max montre clairement toute l'importance du paramètre de taille sur la propagation de l'information. En effet, lorsque l'on augmente N, la valeur minimale de survie $|G_{11}(t)|^{MIN}$ croît très rapidement vers l'unité. Ce

qui dénote que l'information tend à se figer sur le site initial périphérique. Conjointement, l'annulation des valeurs maximales $|G_{01}(t)|^{MAX}$ et $|G_{\ell 1}(t)|^{MAX}$ pour des grandes valeurs de N démontre l'extinction de tous les processus de transfert.

Pour mieux interpréter le phénomène de localisation de l'information, il nous faut nous plonger dans le rôle que joue chaque état propre de H_{ex} dans ce transfert. Contrairement au cas d'étude précédent, la dynamique produite avec un état initial en périphérie ne repose pas uniquement sur le sous-espace des états homogènes. En réalité, lorsque l'on dérive analytiquement les relations (2.35), (2.36) et (2.33), on se rend très vite compte que la forme de ces amplitudes est le résultat d'interférences quantiques mêlant tous les états propres du système. Dans ce contexte, il apparaît notamment que les états inhomogènes, fortement dégénérés, jouent un rôle très important. Pour mieux le voir, détaillons brièvement le calcul de l'amplitude de survie $|G_{11}(t)|$. En partant du propagateur donné par (2.31), on obtient la forme brute

$$|G_{11}(t)| = \underbrace{\left| e^{-i\omega_0 t}\cos(\Phi\sqrt{N}t)\langle 1|\chi_N\rangle\langle\chi_N|1\rangle \right.}_{\text{états homogènes}} + \underbrace{\left. \sum_{k=1}^{N-1} e^{-i\omega_0 t}\langle 1|\chi_k\rangle\langle\chi_k|1\rangle \right|}_{\text{états inhomogènes}} \tag{2.41}$$

Dans le membre de droite, le premier terme décrit les interférences se produisant uniquement entres les états homogènes. Le second terme donné par la somme $\sum_{k=1}^{N-1}$ décrit quant à lui les interférences entre états inhomogènes. En développant séparément chacun de ces deux termes, on obtient alors la forme suivante

$$|G_{11}(t)| = \underbrace{\left| \frac{\cos(\Phi\sqrt{N}t)}{N} \right.}_{\text{états homogènes}} + \underbrace{\left. \frac{N-1}{N} \right|}_{\text{états inhomogènes}} \tag{2.42}$$

Ce résultat montre toute l'importance du poids des états inhomogènes dans la survie de l'état initial. En l'occurrence, pour des valeurs $N \gg 1$, la dégénérescence en $N-1$ des états inhomogènes produit une interférence constante dans le temps en $(N-1)/N$. En contrepartie, les deux états homogènes agissent de concert pour former une interférence évoluant dans le temps sur une amplitude $1/N$. Ainsi, plus le paramètre N augmente, plus la dégénérescence des états inhomogènes croît et plus l'amplitude de leurs interférences sur le site initial se rapproche de l'unité. Dans une toute autre mesure, l'augmentation de N provoque l'anéantissement des interférences produites par les états homogènes. Ce scenario montre clairement que pour des graphes en étoile de taille importante, la dynamique d'un état initialement encodée sur un site périphérique sera dominée par les états dégénérés entravant la bonne propagation de l'information. Tout naturellement, les effets secondaires de cette localisation sont la disparition des amplitudes de transfert vers tous les autres sites du graphe.

En l'occurrence, notons que ce phénomène exotique a déjà été étudié par le physicien Oliver Mulken [18]. Dans la littérature, le nom donné à ce processus est celui de : "localisation par dégénérescence spectrale".

2.4 Références

[1] V. May and O. Kühn, *Charge and energy transfer dynamics in molecular systems*. John Wiley & Sons, 2008. 26

[2] M. Mohseni, P. Rebentrost, S. Lloyd, and A. Aspuru-Guzik, "Environment-assisted quantum walks in photosynthetic energy transfer," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 129, no. 17, p. 11B603, 2008. 27

[3] G. L. Celardo, F. Borgonovi, M. Merkli, V. I. Tsifrinovich, and G. P. Berman, "Superradiance transition in photosynthetic light-harvesting complexes," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 42, pp. 22105–22111, 2012. 27

[4] M. Cho, H. M. Vaswani, T. Brixner, J. Stenger, and G. R. Fleming, "Exciton analysis in 2d electronic spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 21, pp. 10542–10556, 2005. PMID : 16852278. 28

[5] M. Sarovar, A. Ishizaki, G. R. Fleming, and K. B. Whaley, "Quantum entanglement in photosynthetic light-harvesting complexes," *Nature Physics*, vol. 6, no. 6, p. 462, 2010.

[6] J. Adolphs and T. Renger, "How proteins trigger excitation energy transfer in the FMO complex of green sulfur bacteria," *Biophysical journal*, vol. 91, no. 8, pp. 2778–2797, 2006. 28

[7] M. Nakano, M. Takahata, H. Fujita, S. Kiribayashi, and K. Yamaguchi, "Exciton migration dynamics in a dendritic molecular aggregate," *Chemical Physics Letters*, vol. 323, no. 3, pp. 249 – 256, 2000. 28

[8] R. Lof, M. Van Veenendaal, B. Koopmans, H. Jonkman, and G. Sawatzky, "Band gap, excitons, and coulomb interaction in solid c 60," *Physical Review Letters*, vol. 68, no. 26, p. 3924, 1992. 28

[9] V. Pouthier, "Two-vibron bound states in CO/Ru (001) : An effective hamiltonian approach," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, no. 20, pp. 9364–9371, 2003. 28

[10] R. Honke, P. Jakob, Y. Chabal, A. Dvořák, S. Tausendpfund, W. Stigler, P. Pavone, A. Mayer, and U. Schröder, "Anharmonic adlayer vibrations on the Si (111) : H surface," *Physical Review B*, vol. 59, no. 16, p. 10996, 1999. 28

[11] J. Edler, R. Pfister, V. Pouthier, C. Falvo, and P. Hamm, "Direct observation of self-trapped vibrational states in α-helices," *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 10, p. 106405, 2004. 28

[12] V. Pouthier, "Localized two-vibron bound-state dynamics in a molecular lattice with a defect : Resonances between bound, localized, and free states," *Physical Review B*, vol. 71, no. 11, p. 115401, 2005. 28

[13] S. Jang and R. J. Silbey, "Single complex line shapes of the B850 band of LH2," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, 2003. 28

[14] S. Jang and Y.-C. Cheng, "Resonance energy flow dynamics of coherently delocalized excitons in biological and macromolecular systems : Recent theoretical advances and open issues," *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science*, vol. 3, no. 1, pp. 84–104, 2013. 28

[15] S. Bose, "Quantum communication through an unmodulated spin chain," *Physical Review Letters*, vol. 91, no. 20, p. 207901, 2003. 30

[16] M. Christandl, N. Datta, A. Ekert, and A. J. Landahl, "Perfect state transfer in quantum spin networks," *Physical Review Letters*, vol. 92, no. 18, p. 187902, 2004. 30

[17] C. Kittel and P. McEuen, *Introduction to solid state physics*, vol. 8. Wiley New York, 1996. 33

[18] O. Mülken and A. Blumen, "Continuous-time quantum walks : Models for coherent transport on complex networks," *Physics Reports*, vol. 502, no. 2-3, pp. 37–87, 2011. 38

Chapitre 3

Dynamique excitonique sur graphe en présence d'un environnement

Connaître l'évolution libre d'un exciton sur un réseau moléculaire constitue une première étape importante lorsque l'on souhaite étudier une marche quantique excitonique. Cependant, cette approche reste très idéale et ne reflète pas les conditions réelles de parcours de la particule. En réalité, lorsqu'un exciton évolue sur un réseau moléculaire, ce dernier subit constamment les effets de son environnement. Parmi les différentes perturbations extérieures, les phonons, quasi-particules issues de la quantification des vibrations du réseau moléculaire, constituent la strate environnementale la plus directe avec laquelle un exciton interagit. Dans ce contexte, considérer un exciton comme un système quantique fermé n'a donc plus de sens. La particule se comporte plutôt comme un système quantique ouvert qui, au cours de sa marche quantique, échange de l'énergie avec son environnement phononique. Connaître la manière avec laquelle ces échanges se produisent nous donne alors une information capitale pour comprendre tous les nouveaux phénomènes modulant la marche quantique.

Pour tenter de s'approcher au plus près de la réalité physique, nous allons donc étendre le modèle de marche quantique excitonique présenté précédemment. Pour ce faire, nous allons considérer l'existence d'un environnement quantique de phonons interagissant avec l'exciton. Ce chapitre va nous permettre de présenter notre approche. Ainsi, nous introduirons dans une première partie le modèle de système exciton-phonon utilisé : le modèle de Holstein. Nous présenterons toutes les hypothèses de base de cette approche ainsi que les propriétés spectrales du Hamiltonien associé. Dans une seconde partie, nous présenterons le concept de matrice densité réduite excitonique ainsi que les approches usuelles permettant d'étudier l'évolution d'un exciton en présence d'un environnement. Nous discuterons des raisons pour lesquelles ces mêmes approches (hypothèses de Born-Markov) tendent à s'effondrer dans le contexte de notre étude. Pour remédier à ce problème, nous introduirons alors dans une troisième section, une approche perturbative quasi-dégénérée permettant de traiter sur un pied d'égalité exciton et phonons [1]. Nous décrirons la méthode ainsi que tous les processus d'habillage excito-phononiques qui en découlent. Pour conclure ce chapitre, nous aborderons dans une dernière section le transfert d'état quantique en présence de l'environnement de phonons. Nous aurons ainsi l'occasion d'introduire le rôle central des amplitudes de transition effective et de donner une forme analytique de ces nouveaux objets.

3.1 Le modèle de Holstein : environnement de phonons locaux

Pour décrire l'environnement phononique d'un exciton, nous allons nous baser sur une approche bien connue en physique du solide : le modèle de Holstein [2, 3]. Pour un réseau moléculaire donné, ce modèle décrit les interactions existant entre les vibrations de chaque site moléculaire et leur état d'excitation local ; en d'autres termes, les échanges énergétiques entre un exciton (électronique ou vibrationnel) et son environnement de phonons locaux. Dans un premier temps, nous allons détailler les différentes hypothèses à l'origine du modèle. Puis dans un second temps, nous discuterons des effets du couplage exciton-phonon.

3.1.1 Le modèle de Holstein

L'hypothèse fondamentale du modèle de Holstein consiste à supposer que chaque site du réseau forme une sous-unité moléculaire de masse M vibrant localement et de manière indépendante. Cette hypothèse revient donc à considérer qu'en plus des propriétés excitoniques locales (système à deux niveaux), chaque site du graphe possède maintenant des degrés de liberté phononiques et vibre tel un oscillateur harmonique indépendant. Dans ces conditions, nous pouvons décrire ces vibrations au moyen d'un Hamiltonien de phonons libres H_{ph} qui s'écrit comme

$$H_{ph} = \sum_{\ell} \frac{1}{2M} p_\ell^2 + \frac{1}{2} K x_\ell^2 \tag{3.1}$$

où x_ℓ représente le déplacement du groupement moléculaire associé au site ℓ, et où p_ℓ dénote son moment conjugué. La quantité K représente la constante de raideur de chaque ressort local. On considérera par la suite que les quantités M et K sont les mêmes quel que soit le site considéré. Connaissant la forme de base de H_{ph}, nous allons réécrire ce Hamiltonien dans une forme de seconde quantification en introduisant les opérateurs création et annihilation phononiques locaux (avec $\hbar = 1$)

$$\begin{cases} a_\ell &= \sqrt{\frac{M\Omega_0}{2}} \left(x_\ell + \frac{i}{M\Omega_0} p_\ell \right) \\ a_\ell^\dagger &= \sqrt{\frac{M\Omega_0}{2}} \left(x_\ell - \frac{i}{M\Omega_0} p_\ell \right) \end{cases} \tag{3.2}$$

où $\Omega_0 = \sqrt{K/M}$ représente la fréquence propre des vibrations locales du réseau. En partant de la forme de ces opérateurs, le Hamiltonien libre des phonons devient

$$H_{ph} = \sum_{\ell} \Omega_0 a_\ell^\dagger a_\ell \tag{3.3}$$

où nous avons posé l'énergie de vide phononique comme référence des énergies. Cette forme particulière de H_{ph} émerge du traitement quantique des vibrations collectives basse fréquence du réseau. Les opérateurs $a_\ell^\dagger$ et a_ℓ créent et détruisent respectivement un phonon (*i.e.* un quantum de vibration) sur un site ℓ du graphe (*i.e.* dans le mode ℓ de vibration). A ces nouveaux degrés de liberté phononiques sera associé un espace de Hilbert que l'on notera $\mathcal{H}_{ph}$. Mathématiquement, la construction de cet espace peut être vue comme le résultat de l'action répétée des différents opérateurs créations $a_\ell^\dagger$ sur l'état de vide phononique

$$|\varnothing_{ph}\rangle \equiv \bigotimes_{\ell} |0_\ell\rangle \tag{3.4}$$

où l'état $|\varnothing_{ph}\rangle$ décrit simplement l'absence de phonon sur chacun des sites ℓ du réseau. En procédant ainsi, on arrive à générer une base d'états nombres (états de Fock) du type $|n_1, n_2, \ldots\rangle$ décrivant la présence de n_1 phonons sur le site $\ell = 1$, n_2 phonons sur le site $\ell = 2$ etc. La dimension de l'espace $\mathcal{H}_{ph}$ résultant est alors infinie : $\dim(\mathcal{H}_{ph}) = +\infty$.

Connaissant la forme de H_{ph}, l'étape suivante consiste à introduire les interactions entre les différents degrés de liberté excitoniques et phononiques. Pour ce faire, nous allons nous baser sur une approche bien connue de la physique du solide : celle du *potentiel de déformation* [4]. L'idée principale de ce modèle est de considérer que, pour chaque site ℓ du graphe, l'oscillation x_ℓ d'un site produira des fluctuations stochastiques de la fréquence de Bohr excitonique ω_ℓ du système à deux niveaux associé. Ce qui mathématiquement peut être traduit par la relation

$$\omega_\ell(x_\ell) = \omega_\ell + C\ x_\ell \tag{3.5}$$

où C représente la force du couplage exciton-phonon. L'introduction de cette interaction locale exciton-phonon revient alors à considérer l'existence d'un Hamiltonien de couplage exciton-phonon ΔH qui s'écrit comme [1]

$$\Delta H = \sum_\ell M^{(\ell)}(a_\ell^\dagger + a_\ell) \tag{3.6}$$

où $M^{(\ell)}$ représente la matrice de couplage exciton-phonon associée au mode ℓ (couplage sur le site ℓ du graphe). Cette matrice est diagonale dans la base des états excitoniques $|\ell\rangle$ comme

$$M^{(\ell)} = \Delta_0 |\ell\rangle\langle\ell| \tag{3.7}$$

où nous avons introduit $\Delta_0 = C/\sqrt{2M\Omega_0}$ comme redéfinition de la constante de couplage exciton-phonon. En l'occurrence, la forme de $M^{(\ell)}$ retranscrit bien l'hypothèse de départ voulant que l'état d'excitation local $|\ell\rangle$ admette des fluctuations d'énergie liées à la présence de phonons locaux. Comme le montre la présence des opérateurs création/annihilation dans ΔH, ces fluctuations sont issues de processus d'émission/absorption de phonons dans un mode local de vibration ℓ. Par ailleurs, on remarquera qu'au delà de ces effets locaux, le couplage exciton-phonon permet de réaliser des transitions excitoniques jusqu'à présent impossibles. En effet, dans la base des états propres à un exciton $\{|\chi_k\rangle\}$, la matrice de couplage exciton-phonon est non-diagonale et s'écrit

$$M^{(\ell)}_{k'k} = \Delta_0 \langle\chi_{k'}|\ell\rangle\langle\ell|\chi_k\rangle \tag{3.8}$$

Ainsi, le couplage ΔH montre qu'un exciton dans l'état propre $|\chi_k\rangle$ pourra transiter vers un autre état $|\chi_{k'}\rangle$ dans la condition où, sur un site ℓ donné du réseau, les deux fonctions d'onde propres admettent un recouvrement non-nul (*i.e.* $M^{(\ell)}_{k'k} \neq 0$). Dans ces conditions, la présence des opérateurs création/annihilation indique que ce type de transition peut s'effectuer via l'absorption/émission d'un phonon dans le mode local associé au site ℓ.

3.1.2 Hamiltonien final et discussion des paramètres physiques

En regroupant l'ensemble des contributions du problème exciton-phonon, le Hamiltonien global du système s'écrit finalement

$$H = H_0 + \Delta H \tag{3.9}$$

où $H_0 = H_{ex} + H_{ph}$ représente le Hamiltonien d'évolution libre exciton-phonon et ΔH le Hamiltonien de couplage. Ce Hamiltonien général agit dans un espace de Hilbert $\mathcal{H}$ formé par le produit tensoriel du sous-espace excitonique (à zéro et un exciton) avec le sous-espace phononique (états nombres) comme $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ex} \otimes \mathcal{H}_{ph}$. Étant donné que le Hamiltonien général H conserve le nombre d'excitons, son espace de Hilbert se décompose en deux sous-espaces : un espace à zéro exciton $\mathcal{H}^{(0)}$, et un espace à un exciton $\mathcal{H}^{(1)}$. Nous allons maintenant détailler les propriétés de H dans chacun de ces deux sous-espaces.

1. Pour trouver la forme de ΔH, il suffit d'injecter la nouvelle forme des fréquences de Bohr ω_ℓ au sein du Hamiltonien libre excitonique H_{ex} et de réécrire x_ℓ en termes d'opérateurs création/annihilation.

❋ Sous-espace $\mathcal{H}^{(0)}$ à zéro exciton

Lorsque l'on considère le vide excitonique $|\varnothing_{ex}\rangle$, l'expression du Hamiltonien général se simplifie grandement. En effet, comme le montre l'équation (3.6), l'opérateur de couplage ΔH s'annule complètement en absence d'exciton. Cette propriété provient du fait que ΔH ne couple que des états à un exciton avec les phonons locaux. Ainsi, dans le sous-espace à zéro exciton, il n'existe aucune interaction entre les degrés de liberté excitoniques et phononiques, et le Hamiltonien général se réduit simplement à $H = H_{ph}$.

Partant de cette propriété, il devient très facile de définir la forme des états propres du Hamiltonien H dans le sous-espace à zéro exciton $\mathcal{H}^{(0)}$. En l'occurrence, ces états sont simplement donnés par les vecteurs $|\Psi(\varnothing_{ex}, \{n_\ell\})\rangle$ résultant du produit tensoriel entre l'état de vide excitonique et les états nombres phononiques comme

$$|\Psi(\varnothing_{ex}, \{n_\ell\})\rangle = |\varnothing_{ex}\rangle \otimes |n_1, n_2, \ldots\rangle, \text{ d'énergie propre } E_n = n\Omega_0 \tag{3.10}$$

Physiquement, ces états décrivent une configuration du réseau pour laquelle un ensemble de $n = \sum_\ell n_\ell$ phonons locaux évoluent librement en l'absence d'exciton.

A ce stade, remarquons une propriété très importante de ces états propres exciton-phonons : leur très forte dégénérescence. En effet, la présence des états nombres $|n_1, n_2, \ldots\rangle$ suggère l'existence de multiples configurations phononiques du réseau permettant d'obtenir une même énergie propre $E_n = n\Omega_0$. Pour illustrer simplement cette idée, imaginons un réseau contenant $N_S = 2$ sites et posons le cas d'un seul phonon $n = 1$ d'énergie Ω_0. Dans ces conditions, nous savons par exemple que les deux états propres suivant partagent une même énergie propre $E_1 = \Omega_0$

$$\left.\begin{array}{l} |\Psi(\varnothing_{ex}, \{n_\ell\})\rangle = |\varnothing_{ex}\rangle \otimes |1, 0\rangle \\ |\Psi(\varnothing_{ex}, \{n_\ell\})\rangle = |\varnothing_{ex}\rangle \otimes |0, 1\rangle \end{array}\right\} \text{même énergie propre } E_1 = \Omega_0 \tag{3.11}$$

En l'occurrence, la différence entre ces deux configurations est simple : le premier état décrit la présence d'un phonon sur le site $\ell = 1$ du réseau tandis que le second considère un phonon sur le site $\ell = 2$. On observe ainsi une dégénérescence d'ordre 2. Dans le même esprit, si l'on avait considéré $n = 1$ phonon pour $N_S = 3$ sites, la dégénérescence de l'énergie résultante $E_1 = \Omega_0$ serait alors d'ordre 3. Dans un autre cas de figure, en considérant maintenant $n = 2$ phonons pour $N_S = 3$ sites, la dégénérescence de l'énergie résultante $E_2 = 2\Omega_0$ serait d'ordre 6. Ainsi, comme le montrent ces exemples, la dégénérescence d'une énergie E_n va dépendre typiquement du nombre de sites N_S considérés, mais aussi du nombre n de phonons considérés. Dans ces conditions, un instant de réflexion convaincra le lecteur que la dégénérescence $g(E_n)$ d'un niveau $E_n = n\Omega_0$ correspond simplement au nombre de façons différentes qu'il existe pour répartir n phonons indiscernables sur les N_S sites d'un graphe. Ce qui mathématiquement s'écrit comme

$$g(E_n) = \frac{(n + N_S - 1)!}{n!(N_S - 1)!} \tag{3.12}$$

Cette formule montre clairement que, pour un nombre n de phonons donné, plus la taille N_S du graphe sera imposante plus forte sera la dégénérescence de l'énergie E_n.

Pour conclure sur ce sous-espace $\mathcal{H}^{(0)}$ à zéro exciton, rappelons que tous les états dégénérés donnés par (3.10) restent des états propres du Hamiltonien global H. Ainsi, si à $t = 0$ le système excitonique ne présente aucune excitation, on pourra considérer que le système global exciton-phonon se trouvera dans un état d'équilibre stable.

❋ Sous-espace $\mathcal{H}^{(1)}$ à un exciton

Dans le sous-espace à un exciton $\mathcal{H}^{(1)}$, les propriétés du système se complexifient du fait de l'action de ΔH. Pour bien comprendre les effets produits par ce couplage, nous allons dans un premier temps introduire les propriétés du système exciton-phonon non-perturbé (*i.e.* avec $\Delta H = 0$). Dans ce cas précis, le Hamiltonien exciton-phonon se résume simplement au Hamiltonien d'évolution libre $H = H_0$. Les états propres du système global sont alors les états propres non-perturbés $|\Psi(\chi_k, \{n_\ell\})\rangle$ de H_0. Ces vecteurs résultent du produit tensoriel entre les états propres à un exciton et les états nombres phononiques comme

$$|\Psi(\chi_k, \{n_\ell\})\rangle = |\chi_k\rangle \otimes |n_1, n_2, \ldots\rangle, \text{ d'énergie propre non-perturbée } E_{k,n} = \omega_k + n\Omega_0 \quad (3.13)$$

Physiquement, ces états décrivent une configuration du réseau pour laquelle un ensemble de $n = \sum_\ell n_\ell$ phonons locaux évoluent librement en présence d'un exciton dans l'état $|\chi_k\rangle$. Pour des raisons similaires au cas du sous-espace $\mathcal{H}^{(0)}$, ces états propres non-perturbés vont présenter de fortes dégénérescences. Ainsi, une énergie non-perturbée $E_{k,n} = \omega_k + n\Omega_0$ possédera un degré de dégénérescence $g(E_{k,n})$ comme

$$g(E_{k,n}) = g(\omega_k) \times g(E_n) = g(\omega_k) \times \frac{(n + N_S - 1)!}{n!(N_S - 1)!} \quad (3.14)$$

où nous avons introduit un terme supplémentaire $g(\omega_k)$ pour tenir compte d'éventuelles dégénérescences excitoniques associées à l'énergie ω_k.

Concernant le spectre du Hamiltonien libre H_0, nous allons maintenant introduire une hypothèse importante. Dans notre étude, nous considérerons un contexte physique "non-adiabatique". En d'autres termes, si l'on appelle $\Delta\omega$ la largeur de la bande spectrale à un exciton, un cadre non-adiabatique revient à considérer

$$\frac{\Delta\omega}{\Omega_0} \ll 1 \quad (3.15)$$

Physiquement, cette hypothèse décrit le fait que les degrés de liberté phononiques évoluent plus rapidement que les degrés de liberté excitoniques. Plus précisément, nous considérons ici que la "vitesse de propagation" excitonique au sein d'un graphe ($\propto \Delta\omega$) reste faible devant la fréquence des vibrations du réseau. Dans notre étude, rappelons que l'amplitude des interactions dipôle-dipôle considérées $\Phi_{\ell\ell'}$ est de l'ordre de quelques cm^{-1}. Par conséquent, nous pouvons considérer que la largeur typique du spectre excitonique $\Delta\omega$ sera de même envergure. Ainsi, pour respecter le critère posé précédemment nous considérerons que la fréquence de vibration phononique Ω_0 sera de l'ordre de quelques centaines de cm^{-1}.

En partant de cette hypothèse de non-adiabaticité, le spectre du Hamiltonien d'évolution libre $H = H_0$ adopte alors une structure formée par une succession de multiplicités bien séparées. Comme l'illustre la figure 3.1, une multiplicité m_n représente une bande spectrale centrée sur une énergie $n\Omega_0$ dont la largeur est donnée par $\Delta\omega$. Cette bande possède la particularité de regrouper tous les états excito-phononiques non-perturbés $|\Psi(\chi_k, \{n_\ell\})\rangle$ conservant un même nombre $n = \sum_\ell n_\ell$ de phonons. Pour symboliser la forte dégénérescence des états propres de H_0, nous avons représenté au sein de chaque multiplicité m_n les états $|\Psi(\chi_k, \{n_\ell\})\rangle$ par des traits noirs. Les nuages bleus schématisent un groupe de N_S états $|\Psi(\chi_k, \{n_\ell\})\rangle$ représentatif d'un ensemble complet d'états $|\chi_k\rangle$ excitoniques (*i.e.* formant autour de $E_n = n\Omega_0$ un "spectre local excitonique"). La répétition de ce nuage dans une multiplicité m_n symbolise simplement la dégénérescence en $g(E_n)$ de ces groupes états.

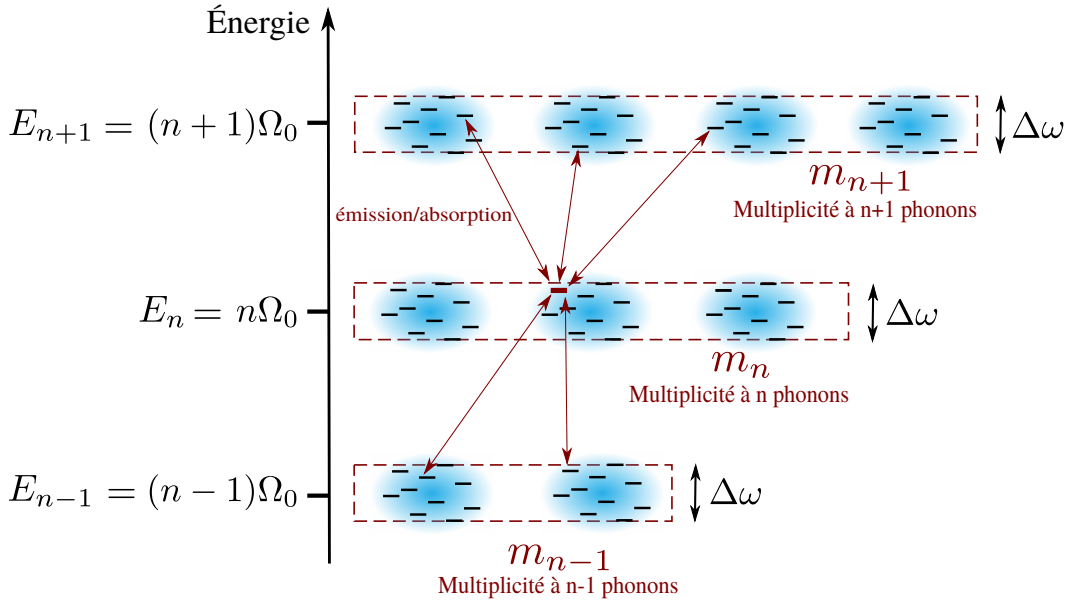


FIGURE 3.1 – Illustration du spectre de H_0 et des couplages entre les différentes multiplicités m_n.

Connaissant les propriétés du Hamiltonien H en absence de couplage, considérons maintenant que le couplage exciton-phonon est actif $\Delta H > 0$. Dans ce nouveau contexte, les états propres non-perturbés $|\Psi(\chi_k, \{n_\ell\})\rangle$ de H_0 ne sont plus les états propres de H. En effet, le Hamiltonien ΔH vient coupler ces états au moyen de processus d'émission/absorption phononiques. Pour mieux observer les effets de ce couplage dans le spectre de H_0, nous avons représenté sur la figure 3.1 les différentes transitions excitoniques possibles par des flèches rouges. On remarquera que ces transitions ne peuvent se produire qu'entre deux multiplicités consécutives différant d'un quantum de vibration Ω_0. Considérant ces nouveaux couplages, les propriétés du système exciton-phonon changent de tout ce que l'on a pu voir précédemment. En l'occurrence, le mélange des degrés de liberté excito-phononiques encodé dans ΔH génère de nouveaux états propres et de nouvelles valeurs propres résultant de l'intrication des états non-perturbés $|\Psi(\chi_k, \{n_\ell\})\rangle$. Connaître ces nouvelles propriétés permettraient de résoudre complètement le problème de transport excitonique en présence de phonons. Cependant cette tâche est extrêmement complexe, voire impossible, à moins de réaliser des développements perturbatifs.

Ainsi, pour pouvoir traiter l'opérateur H, nous allons considérer un contexte perturbatif. Pour ce faire, nous allons supposer que les interactions entre exciton et phonons restent faibles. D'un point de vue spectral, cette hypothèse de couplage faible implique que l'amplitude du couplage ΔH doit rester petite devant la différence typique d'énergie du Hamiltonien d'évolution libre H_0 non-perturbé. Ce qui revient à poser

$$\frac{\Delta_0}{\Omega_0 - \Delta\omega} \ll 1 \tag{3.16}$$

On s'assure ainsi que les couplages engendrés par le Hamiltonien ΔH agissent comme des perturbations du système exciton-phonon lorsque $H = H_0$.

Remarque : A ce stade, nos connaissances du système exciton-phonon seraient assez solides pour pouvoir nous lancer dans une étude numérique de la marche quantique excitonique en présence de phonons. En effet, comme nous le montrerons dans le Chapitre 5, des méthodes numériques pourraient être employées pour construire complètement le Hamiltonien exciton-phonon H et le diagonaliser. Or, pour le moment notre projet est de traiter *analytiquement* le problème exciton-phonon le plus profondément possible. Les sections qui vont suivre vont nous permettre d'introduire l'approche théorique que nous avons développée à cette occasion.

3.2 Système exciton-phonon : effondrement des hypothèses de Born-Markov

Connaître la dynamique d'un exciton en présence d'un environnement pourrait apparaître comme très difficile si l'on se référait uniquement aux états excito-phononiques du système global. Fort heureusement, le formalisme de la matrice densité réduite [4, 5] peut nous apporter une grande aide pour réaliser ce type d'étude. Cette approche, issue de la théorie des systèmes ouverts, est utilisée dès lors que l'on souhaite connaître l'évolution d'un sous-système quantique appartenant à un système composite. Connaissant la matrice densité $\rho(t)$ du système composite, l'idée est alors de construire pour le sous-système qui nous intéresse une matrice densité réduite $\sigma(t)$ au moyen d'une opération de trace partielle sur tous les degrés de liberté non-pertinents. Dans notre cas d'étude, nous souhaitons étudier l'évolution d'un exciton en présence de phonons perturbateurs. Pour ce faire, nous allons donc introduire une matrice densité réduite excitonique $\sigma(t)$. En appelant $\rho(t)$ la matrice densité du système exciton-phonon, la matrice densité réduite excitonique se définit alors comme

$$\sigma(t) = \mathrm{Tr}_{ph}[\rho(t)] \tag{3.17}$$

où $\mathrm{Tr}_{ph}[\ldots]$ représente l'opération de trace partielle sur l'ensemble des degrés de liberté phononiques. L'opérateur $\sigma(t)$ ainsi obtenu n'agit que dans le sous-espace excitonique $\mathcal{H}_{ex}$ et encode toute l'information nécessaire concernant l'évolution temporelle du système excitonique en présence de son environnement.

A ce stade, remarquons que lorsque le couplage exciton-phonon s'annule $\Delta H = 0$, la forme de la matrice $\sigma(t)$ donnée par l'équation (3.17) est rigoureusement identique à celle définie par les équations (2.17) et (2.18) du chapitre précédent. Ceci étant, lorsque $\Delta H \neq 0$, le système excitonique s'ouvre et interagit avec son environnement. Dans ces conditions, une intrication naît entre les degrés de liberté excitoniques et phononiques conduisant à une modulation de la forme de $\sigma(t)$. Le calcul de $\sigma(t)$ devient alors très difficile, voire impossible, sans l'introduction de quelques approximations.

Pour résoudre ce problème, les approches les plus usuelles consistent à considérer que l'environnement phononique forme un "grand réservoir" constitué d'une multitude de degrés de liberté. Dans ces conditions, l'introduction des fameuses hypothèses de Born-Markov permet de dériver une forme commode d'équation maîtresse pour décrire l'évolution de la matrice densité réduite $\sigma(t)$. Ces hypothèses sont de deux sortes. L'hypothèse de Born consiste à supposer que la matrice densité générale peut être scindée, à tout instant t, en un produit tensoriel du type

$$\rho(t) = \rho_{ph} \otimes \sigma(t) \tag{3.18}$$

où ρ_{ph} représente la matrice densité réduite de l'environnement indépendante du temps. Cette hypothèse forte introduit deux idées : premièrement l'inexistence de corrélation entre les deux sous-systèmes à chaque instant t, deuxièmement l'absence d'évolution temporelle de la matrice densité ρ_{ph} liée à l'environnement de phonons. L'idée étant que l'environnement phononique représente un système si "volumineux" que ses interactions avec le système excitonique ne le perturbe que très faiblement. Dans ces conditions, l'environnement reste *ad vitam aeternam* dans son état d'équilibre initial ρ_{ph}. La seconde hypothèse, dite "de Markov", est en totale cohérence avec l'hypothèse de Born. Sans entrer dans les détails calculatoires, l'hypothèse de Markov consiste à supposer que l'environnement de phonons perd très vite la mémoire de ses interactions avec le système excitonique et retourne très rapidement dans son état d'équilibre. Cette perte de mémoire brusque de l'environnement permet alors de simplifier grandement les équations et de construire une équation maîtresse markovienne bien plus simple à résoudre.

Connaissant cette méthode, nous nous sommes alors posés la question suivante : les approches usuelles de Born-Markov sont elles judicieuses dans le cas de système de dimension réduite ? En effet, les systèmes que l'on considère, des graphes moléculaires, possèdent de très faibles dimensions. Dans ces conditions, l'environnement de phonons devient un système quantique à part entière avec un spectre discret. Le confinement des phonons sur le réseau génère une dynamique pour l'environnement qui présente alors des récurrences quantiques importantes. En d'autres termes, l'environnement se souvient de sa dynamique passée et ne peut plus être considéré comme un "grand réservoir" au sens des hypothèses de Born-Markov. Dans ce contexte, l'utilisation des approches usuelles produit des résultats erronés et "non-physiques" (divergences des éléments de $\sigma(t)$, perte de la positivité ...) [6, 7]. Il devient alors nécessaire de trouver de nouvelles méthodes pour étudier l'évolution de la matrice densité $\sigma(t)$.

Pour parer à ce problème, nous allons outrepasser ces approches et traiter sur un pied d'égalité les deux sous-systèmes excitonique et phononique. Pour ce faire, nous allons utiliser une approche connue sous le nom de *théorie des perturbations quasi-degénérée* [8, 9]. Cette méthode perturbative permet de réécrire le Hamiltonien exciton-phonon dans un format bien plus commode pour étudier l'évolution de la matrice densité $\sigma(t)$. Dans ce cadre précis, nous n'effectuerons aucune hypothèse quant à la nature de l'environnement. La section qui va suivre va permettre de présenter l'approche utilisée.

3.3 Théorie des perturbations quasi-dégénérée

Dans notre cas d'étude l'utilité d'une approche quasi-dégénérée réside dans le fait que le spectre non-perturbé de H_0 possède à la base une très forte dégénérescence. Dans ces conditions, utiliser une approche perturbative standard serait inapproprié car cette dernière deviendrait instable et divergerait du fait de l'apparition de "petits diviseurs". Ceci étant, il est important pour nous d'attirer l'attention sur le fait que, dans notre cas d'étude, l'apparition de ces divergences est plus subtile qu'il n'y parait. Pour mieux le comprendre, réécrivons le Hamiltonien général dans une forme usuelle de traitement perturbatif

$$H = H_0 + \Delta H \tag{3.19}$$

où $H_0 = H_{ex} + H_{ph}$ représente le Hamiltonien d'évolution libre exciton-phonon non-perturbé, et ΔH le Hamiltonien de couplage. Dans le cas présent, la perturbation est donnée par l'action de l'opérateur ΔH sur les états non-perturbés $|\Psi(\chi_k, \{n_\ell\})\rangle$ de H_0. Partant de ce contexte, nous pourrions dans un premier temps penser qu'une théorie perturbative standard serait une solution adéquate pour traiter le problème. En effet, comme décrit dans les sections précédentes, nous savons que le couplage ΔH relie uniquement des états non-perturbés appartenant à deux multiplicités adjacentes (ex : $m_n \leftrightarrow m_{n+1}$). Ces états étant séparés d'une énergie $\sim \Omega_0$, ils ne partagent donc pas une même énergie propre non-perturbée. Dans ces conditions, la détermination des énergies perturbées à l'ordre deux par une théorie des perturbations standard ne présenterait aucune divergence. Nous pourrions alors penser que "tout fonctionne". Or, le véritable problème se révèle lorsque l'on souhaite évaluer la forme des états propres perturbés à l'ordre deux. A ce moment précis, le calcul standard génère des termes divergents liés à l'apparition d'un couplage effectif entre des états propres de H_0 dégénérés. En effet, deux états propres de H_0 dégénérés appartenant à une même multiplicité m_n peuvent interagir indirectement par le biais d'un état intermédiaire appartenant à une multiplicité adjacente $m_{n\pm1}$ (voir figure 3.1). Ce type de processus étant mal pris en compte par la théorie des perturbations standard, cette dernière diverge alors et produit un calcul totalement erroné des états et des énergies perturbés.

Pour surmonter ce problème, l'idée fondamentale de l'approche quasi-dégénérée consiste à construire une nouvelle forme du Hamiltonien général H de sorte à prendre en compte proprement toutes ces interactions effectives. Pour ce faire, la méthode repose sur l'utilisation d'une transformation unitaire spécifique $U = \exp(S)$ dépendant d'un générateur $S = -S^\dagger$ anti-hermitien. Cette transformation doit permettre de construire un Hamiltonien effectif

$$\tilde{H} = UHU^\dagger \tag{3.20}$$

de mêmes valeurs propres que H, et dont la structure est diagonale par bloc selon les multiplicités m_n contenant l'ensemble des états dégénérés. En d'autres termes

$$H = \begin{bmatrix} & & \\ & & \\ & & \ddots \end{bmatrix} \xRightarrow{U} \tilde{H} = \begin{bmatrix} m_0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & m_1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & m_2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & m_{\dots} \end{bmatrix} \tag{3.21}$$

Dans ce contexte, la transformation $U = \exp(S)$ agit de deux manières [10]. Premièrement, elle permet de donner une représentation effective du couplage exciton-phonon dans une base bloc-diagonale d'états conservant un même nombre n de phonons. Les éléments de la matrice $\tilde{H}$ encodent alors les différents effets d'habillage entre exciton et phonons. Deuxièmement, la transformation $U = \exp(S)$ agit sur les états non-perturbés du système de sorte à construire une base d'états $|\tilde{\Psi}(\chi_k, \{n_\ell\})\rangle \equiv U|\Psi(\chi_k, \{n_\ell\})\rangle$ qui conservent le nombre de phonons. Ces états résultent de l'intrication des anciens états propres non-perturbés du système générée par le couplage exciton-phonon.

Connaissant ces propriétés, nous allons maintenant décrire la démarche à suivre pour construire ce Hamiltonien effectif. Nous discuterons ensuite de sa forme finale et des effets d'habillage émergeant de la transformation introduite. Pour terminer, nous introduirons les hypothèses nous permettant de construire notre approche PT^* qui constitue une forme réduite de la théorie des perturbations dégénérée.

3.3.1 Recherche du générateur S

Notre objectif est ici de déterminer la forme de la transformation $U = \exp(S)$ de sorte à générer un Hamiltonien effectif qui conserve le nombre de phonons. Pour traiter ce problème, nous allons supposer que chaque opérateur $\mathcal{O}$ agissant dans l'espace de Hilbert excito-phononique $\mathcal{H}$ peut se décomposer en une somme de deux contributions comme

$$\mathcal{O} \equiv \mathcal{O}^C + \mathcal{O}^{NC} \tag{3.22}$$

où $\mathcal{O}^C$ représente la partie de $\mathcal{O}$ qui conserve le nombre de phonons et $\mathcal{O}^{NC}$ sa partie non-conservative. A partir de cette définition, la condition de forme sur $\tilde{H}$ peut être reformulée simplement comme

$$\begin{gathered} \tilde{H} \equiv (UHU^\dagger)^C \\ \text{Si } (UHU^\dagger)^{NC} \equiv 0 \end{gathered} \tag{3.23}$$

Cette condition de forme sur le Hamiltonien effectif va être notre fil conducteur pour déterminer la forme de la transformation $U = \exp(S)$. Par ailleurs, pour compléter cette condition, nous allons réaliser un choix de jauge en considérant $S \equiv S^{NC}$ [11].

❋ Contraintes sur le générateur

Pour construire $\tilde{H}$, la première étape à réaliser consiste à développer la forme de l'opérateur $UHU^\dagger$. Malheureusement, sauf dans des cas particuliers relativement simples, il est très difficile de calculer exactement la transformation unitaire U. Pour surmonter cette difficulté, nous allons donc réaliser un développement perturbatif du générateur en posant l'ansatz

$$S = S_1 + S_2 + \dots \tag{3.24}$$

où S_i est une contribution opératorielle antihermitienne d'ordre i par rapport à la perturbation ΔH. En utilisant cette définition, le développement de Campbell-Hausdorff nous permet d'écrire l'opérateur $UHU^\dagger$ sous la forme d'une série perturbative

$$\begin{aligned} UHU^\dagger = & H_0 \\ & + \Delta H + [S_1, H_0] \\ & + [S_1, \Delta H] + [S_2, H_0] + \frac{1}{2}[S_1, [S_1, H_0]] \\ & + \dots \end{aligned} \tag{3.25}$$

Dans cette équation, chaque ligne du terme de droite représente le résultat du développement aux différents ordres en ΔH. Dans le cadre d'une perturbation faible, nous allons considérer que cette série converge à l'ordre 2 et donc négliger tous les termes d'ordre supérieur. Par extension, cette hypothèse revient à considérer que le générateur se réduit simplement à une somme de deux termes $S = S_1 + S_2$. Dans ce contexte, nous pouvons alors appliquer la condition de forme donnée par (3.23). Ainsi, pour pouvoir construire un Hamiltonien $\tilde{H}$ qui conserve le nombre de phonons, nous allons imposer des contraintes sur les termes S_1 et S_2 de la transformation de sorte à annuler tous les termes non-conservatifs. La première contrainte est liée au terme du premier ordre S_1 du générateur

$$[H_0, S_1] = \Delta H \tag{3.26}$$

Cette condition permet d'annuler le terme non-conservatif ΔH. En supposant que cette condition est respectée, la forme de S_1 doit alors être connue. Dans ces circonstances, nous pouvons introduire une seconde condition liée cette fois-ci au terme du second ordre S_2 comme

$$[H_0, S_2] = \frac{1}{2}[S_1, \Delta H]^{NC} \tag{3.27}$$

Ainsi, en respectant chacune de ces deux conditions, la détermination ordre par ordre des contributions S_1 et S_2 du générateur permet finalement d'obtenir un Hamiltonien effectif qui conserve le nombre de phonons comme

$$\tilde{H} = H_0 + \frac{1}{2}[S_1, \Delta H]^{C} \tag{3.28}$$

❋ Calcul ordre par ordre du générateur

Pour mieux comprendre comment arriver à la forme finale du Hamiltonien effectif (3.28), nous allons détailler le développement à réaliser. Pour ce faire, nous devons tout d'abord déterminer la forme du terme du premier ordre S_1 de sorte à respecter l'équation (3.26). On introduit pour cela une forme opératorielle comme

$$S_1 \equiv \sum_\ell \left(Z^{(\ell)}\ a_\ell^\dagger - Z^{(\ell)\dagger}\ a_\ell \right) \tag{3.29}$$

où $Z^{(\ell)}$ et $Z^{(\ell)\dagger}$ sont des opérateurs excitoniques à évaluer. En calculant le commutateur $[H_0, S_1]$ et en réalisant une identification des termes de chaque membre de l'équation (3.26),

on montre que la forme des opérateurs $Z^{(\ell)}$ et $Z^{(\ell)\dagger}$ est

$$\langle\chi_k|Z^{(\ell)}|\chi_{k'}\rangle = \frac{\langle\chi_k|M^{(\ell)}|\chi_{k'}\rangle}{\Omega_0 + \omega_k - \omega_{k'}} \tag{3.30}$$

$$\langle\chi_k|Z^{(\ell)\dagger}|\chi_{k'}\rangle = \frac{\langle\chi_k|M^{(\ell)}|\chi_{k'}\rangle}{\Omega_0 + \omega_{k'} - \omega_k} \tag{3.31}$$

Ce qui nous permet de caractériser entièrement la forme de S_1. Connaissant ce premier terme, nous pouvons maintenant passer à la seconde étape et déterminer la forme de S_2. Sachant que l'égalité donnée par (3.26) est respectée, nous pouvons réécrire le Hamiltonien effectif dans une forme plus simple comme

$$\tilde{H} = H_0 + \underbrace{[S_2, H_0] + \frac{1}{2}[S_1, \Delta H]}_{\text{conditon de forme sur } \tilde{H}} \tag{3.32}$$

Avec cette expression, nous voyons clairement que la condition sur le commutateur $[S_2, H_0]$ (et *i.e.* sur S_2) donnée par la contrainte (3.27) est bien celle qui viendra à terme modeler le Hamiltonien effectif selon nos désirs. Pour résoudre le problème, nous devons déterminer la forme de S_2 de sorte à respecter (3.27). Connaissant la forme de S_1, évaluons tout d'abord la forme du commutateur $\frac{1}{2}[S_1, \Delta H]$. Après quelques calculs nous obtenons

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}[S_1, \Delta H] = &\sum_{\ell,\ell'} \left(A^{(\ell\ell')}\ a^\dagger_\ell a^\dagger_{\ell'} + A^{(\ell\ell')\dagger}\ a_{\ell'} a_\ell\right) \\ &+ \sum_{\ell,\ell'} \left(A^{(\ell\ell')}\ a^\dagger_\ell a_{\ell'} + A^{(\ell\ell')\dagger}\ a^\dagger_{\ell'} a_\ell\right) \\ &+ \sum_\ell C_\ell\end{aligned} \tag{3.33}$$

où $A^{(\ell\ell')} \equiv \frac{1}{2}[Z_\ell, M_{\ell'}]$ et $C_\ell \equiv -\frac{1}{2}(M_\ell Z_\ell + Z^\dagger_\ell M_\ell)$ sont des opérateurs purement excitoniques. En partant de cette forme brute, nous pouvons sans mal trouver la partie ne conservant pas le nombre de phonons dans ce commutateur

$$\frac{1}{2}[S_1, \Delta H]^{NC} = \sum_{\ell,\ell'} \left(A^{(\ell\ell')}\ a^\dagger_\ell a^\dagger_{\ell'} + A^{(\ell\ell')\dagger}\ a_{\ell'} a_\ell\right) \tag{3.34}$$

Connaissant cette contribution nous pouvons alors chercher la forme de S_2. Pour ce faire, nous allons poser

$$S_2 \equiv \sum_{\ell,\ell'} \left(E^{(\ell\ell')}\ a^\dagger_\ell a^\dagger_{\ell'} - E^{(\ell\ell')\dagger}\ a_{\ell'} a_\ell\right) \tag{3.35}$$

où $E^{(\ell\ell')}$ et $E^{(\ell\ell')\dagger}$ sont des opérateurs excitoniques à évaluer. En calculant le commutateur $[S_2, H_0]$ et en réalisant une identification terme à terme avec l'équation (3.34), on arrive alors à déterminer la forme des opérateurs $E^{(\ell\ell')}$ et $E^{(\ell\ell')\dagger}$ présents dans S_2 comme

$$\langle\chi_k|E^{(\ell\ell')}|\chi_{k'}\rangle = \frac{\langle\chi_k|A^{(\ell\ell')}|\chi_{k'}\rangle}{\omega_k - \omega_{k'} + 2\Omega_0} \tag{3.36}$$

$$\langle\chi_k|E^{(\ell\ell')\dagger}|\chi_{k'}\rangle = \frac{\langle\chi_k|A^{(\ell\ell')\dagger}|\chi_{k'}\rangle}{\omega_{k'} - \omega_k + 2\Omega_0} \tag{3.37}$$

Ce qui clôt notre caractérisation du générateur $S = S_1 + S_2$ au second ordre des perturbations.

3.3.2 Hamiltonien effectif final et processus d'habillage

En suivant la démarche précédente, nous arrivons finalement à construire un Hamiltonien effectif exciton-phonon au second ordre des perturbations qui conserve le nombre total de phonons. Sa forme est alors donnée par

$$\tilde{H} = H_{ex} + \delta H_{ex} + \sum_{\ell,\ell'} \sum_{k_1,k_2} \left[\Omega_0 \delta_{\ell\ell'} \delta_{k_1 k_2} + \langle \chi_{k_1} | \Lambda_{\ell\ell'} | \chi_{k_2} \rangle \right] a_\ell^\dagger a_{\ell'} \otimes |\chi_{k_1}\rangle\langle\chi_{k_2}| \tag{3.38}$$

Cette nouvelle forme du Hamiltonien général met en avant deux nouveaux opérateurs δH_{ex} et Λ agissant dans le sous-espace de Hilbert à un exciton $\mathcal{H}^{(1)}$. Les éléments de matrice de l'opérateur δH_{ex} sont donnés par

$$\langle \chi_{k_1} | \delta H_{ex} | \chi_{k_2} \rangle = \frac{1}{2} \sum_\ell \sum_k \frac{M^{(\ell)}_{k_1 k} M^{(\ell)}_{k k_2}}{\omega_{k_1} - \omega_k - \Omega_0} + \frac{M^{(\ell)}_{k_1 k} M^{(\ell)}_{k k_2}}{\omega_{k_2} - \omega_k - \Omega_0} \tag{3.39}$$

Tandis que les éléments de Λ sont donnés par

$$\begin{aligned} \langle \chi_{k_1} | \Lambda_{\ell\ell'} | \chi_{k_2} \rangle = & \frac{1}{2} \sum_k \frac{M^{(\ell)}_{k_1 k} M^{(\ell')}_{k k_2}}{\omega_{k_1} - \omega_k + \Omega_0} + \frac{M^{(\ell')}_{k_1 k} M^{(\ell)}_{k k_2}}{\omega_{k_2} - \omega_k - \Omega_0} \\ & + \frac{1}{2} \sum_k \frac{M^{(\ell')}_{k_1 k} M^{(\ell)}_{k k_2}}{\omega_{k_1} - \omega_k - \Omega_0} + \frac{M^{(\ell)}_{k_1 k} M^{(\ell')}_{k k_2}}{\omega_{k_2} - \omega_k + \Omega_0} \end{aligned} \tag{3.40}$$

Dans le cas présent, l'opérateur δH_{ex}, de projection $\langle \chi_{k_1} | \delta H_{ex} | \chi_{k_2} \rangle$, représente la correction du Hamiltonien libre excitonique H_{ex} provenant du couplage excito-phononique. Comme l'illustre la figure 3.2, l'origine physique de ce terme correctif est intimement liée à des processus d'émission spontanée de phonons.

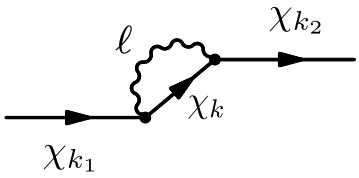


FIGURE 3.2 – Diagramme d'émission spontanée à l'origine du terme δH_{ex}

Au cours de ces processus, un exciton partant d'un ancien état propre $|\chi_{k_1}\rangle$ va pouvoir transiter vers un nouvel état $|\chi_k\rangle$ appartenant à une multiplicité supérieure par l'émission d'un phonon sur un site ℓ. Cette transition étant virtuelle, et donc de très courte durée, s'ensuit alors directement une réabsorption du phonon émis sur le même site ℓ. Cette réabsorption permet alors à l'exciton de réaliser une transition de $|\chi_k\rangle$ vers un état final $|\chi_{k_2}\rangle$ appartenant à la multiplicité de départ. En l'occurrence, ces différents mécanismes d'interactions montrent clairement qu'un exciton en présence d'un environnement de phonons ne peut plus être considéré comme une particule libre. En réalité, le couplage exciton-phonon forme un nouveau type de quasi-particule, appelée polaron, qui est le résultat de l'habillage d'un exciton par un nuage virtuel de phonons. Dans ce contexte, le processus d'habillage excitonique possède deux effets importants encodés dans la matrice δH_{ex}. D'une part, les éléments diagonaux de cette matrice $\langle \chi_{k_1} | \delta H_{ex} | \chi_{k_1} \rangle$ définissent une renormalisation des énergies non-perturbées excitoniques ω_k. D'autre part, les éléments non-diagonaux de cette matrice $\langle \chi_{k_1} | \delta H_{ex} | \chi_{k_2} \rangle$ définissent des transitions excitoniques entre anciens états propres excitoniques non-perturbés.

De manière similaire, la matrice Λ de projection $\langle\chi_{k_1}|\Lambda_{\ell\ell'}|\chi_{k_2}\rangle$ représente la matrice des constantes de saut phononique émergeant directement de l'intrication exciton-phonon. Comme l'illustre la figure 3.3, les différents éléments de cette matrice prennent leur origine dans des mécanismes d'émission stimulée et d'absorption de phonons.

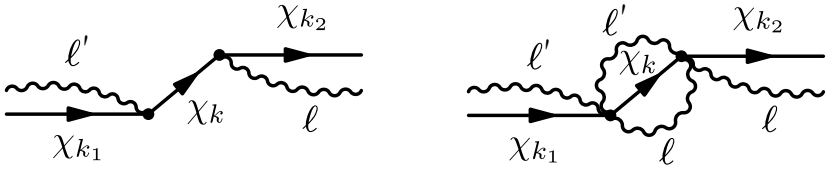


FIGURE 3.3 – Diagramme d'absorption et d'émission stimulée à l'origine du terme $\Lambda_{\ell\ell'}$

Dans un premier cas de figure, un phonon situé sur un site particulier ℓ' peut être absorbé pour favoriser une transition excitonique d'un état $|\chi_{k_1}\rangle$ vers un état $|\chi_k\rangle$ appartenant à une multiplicité inférieure. Cette transition étant virtuelle, et donc de très courte durée, s'ensuit alors une réémission du phonon émis mais cette fois-ci sur un nouveau site ℓ. Partant de l'état $|\chi_k\rangle$, l'exciton transite alors vers $|\chi_{k_2}\rangle$ appartenant à la multiplicité originelle. Dans un second cas de figure, un phonon présent sur un site ℓ' peut favoriser l'émission stimulée d'un second phonon sur un nouveau site ℓ permettant ainsi à un exciton dans un $|\chi_{k_1}\rangle$ de transiter vers un état $|\chi_k\rangle$ appartenant à la multiplicité supérieure. Cette transition étant virtuelle, et donc de très courte durée, s'en suit alors l'absorption du phonon du site ℓ' laissant derrière lui le nouveau phonon sur un site ℓ. Cette absorption permet alors à l'exciton de transiter de $|\chi_k\rangle$ vers un état $|\chi_{k_2}\rangle$ appartenant à la multiplicité originelle. Dans ces conditions, ces différents mécanismes d'interactions montrent clairement qu'en présence d'un exciton, l'environnement phononique n'évolue plus librement. En réalité, chaque phonon subit un habillage par un nuage virtuel de transitions excitoniques. Ce processus d'habillage produit une toute nouvelle dynamique pour l'environnement qui se traduit par l'apparition de sauts phononiques d'un site ℓ' vers un nouveau site ℓ. En d'autres termes, les phonons locaux peuvent, par le biais de leur interaction avec l'exciton, se délocaliser à travers le réseau engendrant ainsi l'apparition de nouveaux modes de vibration étendus.

3.3.3 Simplification du Hamiltonien effectif : la théorie $PT^\star$

La dérivation d'un Hamiltonien effectif $\tilde{H}$ fournit un excellent point de départ pour interpréter les différents effets de l'interaction exciton-phonon. Cependant, sous sa forme brute (3.38), le Hamiltonien effectif $\tilde{H}$ est un opérateur encore très complexe à manipuler. En effet, connaître la dynamique exciton-phonon nécessiterait la diagonalisation complète de $\tilde{H}$ dans le nouveau point de vue. Or la forme des opérateurs Λ et $\tilde{H}_{ex}$ rend la tâche très difficile voire impossible sans la réalisation de quelques hypothèses. Pour surmonter ce problème, nous allons donc introduire une théorie simplificatrice que l'on appellera PT^*.

❋ Les hypothèses de PT^*

La première étape de l'approche PT^* consiste à diagonaliser la forme du Hamiltonien excitonique effectif $\tilde{H}_{ex} = H_{ex} + \delta H_{ex}$ comme

$$\tilde{H}_{ex} = \sum_{\mu} \tilde{\omega}_\mu |\tilde{\chi}_\mu\rangle\langle\tilde{\chi}_\mu| \tag{3.41}$$

où $\tilde{\omega}_\mu$ et $|\tilde{\chi}_\mu\rangle$ représentent respectivement les énergies propres et les états propre de $\tilde{H}_{ex}$. En l'occurrence, cette forme diagonalisée permet de tenir compte, en partie, des effets de l'habillage exciton-phonon sur le spectre excitonique non-perturbé. Les états $|\tilde{\chi}_\mu\rangle$ décrivent les corrections apportées par δH_{ex} sur les anciens états propres non-perturbés $|\chi_k\rangle$. Connaissant

cette nouvelle base excitonique $\{|\tilde{\chi}_\mu\rangle\}$, nous pouvons alors donner une représentation de la matrice de saut phononique Λ à l'aide de ces nouveaux vecteurs. A ce stade, l'interprétation physique des nouveaux éléments de cette matrice $\langle\tilde{\chi}_{\mu_1}|\Lambda_{\ell\ell'}|\tilde{\chi}_{\mu_2}\rangle$ serait semblable à celle donnée dans la section précédente.

En partant de cette nouvelle base excitonique, la seconde étape de l'approche PT^* consiste à simplifier la forme de la matrice Λ. En l'occurrence, Λ est un opérateur qui agit à la fois sur les degrés de liberté excitoniques et phononiques. Sa représentation dans la nouvelle base propre excitonique $\{|\tilde{\chi}_\mu\rangle\}$ possède encore des termes non-diagonaux décrivant de possibles transitions entre différents états $|\tilde{\chi}_\mu\rangle$. Or, dans la limite du couplage faible, les interactions exciton-phonon décrites par Λ sont de très faible amplitude. Dans ces conditions, nous allons réaliser une hypothèse qui consiste à négliger toute transition produite pas la matrice Λ entre états excitoniques $|\tilde{\chi}_\mu\rangle$ distincts. On pose alors la condition

$$\langle\tilde{\chi}_{\mu_1}|\Lambda_{\ell\ell'}|\tilde{\chi}_{\mu_2}\rangle \equiv 0, \text{ si } \mu_1 \neq \mu_2 \tag{3.42}$$

Ceci revient à supposer que Λ est bloc-diagonale dans la base $\{|\tilde{\chi}_\mu\rangle\}$, et que les seuls éléments pertinents de cette matrice sont donnés par

$$\Lambda^{(\mu)}_{\ell\ell'} \equiv \langle\tilde{\chi}_\mu|\Lambda_{\ell\ell'}|\tilde{\chi}_\mu\rangle \tag{3.43}$$

où nous avons introduit la notation $\Lambda^{(\mu)}$ pour représenter le bloc diagonal de la matrice Λ associé à l'état excitonique $|\tilde{\chi}_\mu\rangle$.

Formellement, à travers cette hypothèse, nous supposons que les états $|\tilde{\chi}_\mu\rangle$ forment une "bonne base de départ" pour diagonaliser le Hamiltonien effectif $\tilde{H}$. Dans ces conditions, l'action de Λ sur ces états peut être vue comme une perturbation très faible. Ainsi, ne considérer que les éléments excitoniques diagonaux de Λ représenterait, d'une certaine manière, le résultat d'une théorie des perturbations au premier ordre en Λ, *i.e.* au second ordre en ΔH. Cette approche nous permet ainsi d'obtenir une forme du Hamiltonien effectif totalement diagonale dans la base excitonique $\{|\tilde{\chi}_\mu\rangle\}$ comme

$$\tilde{H} \simeq \sum_\mu \tilde{\omega}_\mu|\tilde{\chi}_\mu\rangle\langle\tilde{\chi}_\mu| + \tilde{H}^{(\mu)}_{ph} \otimes |\tilde{\chi}_\mu\rangle\langle\tilde{\chi}_\mu| \tag{3.44}$$

où nous avons introduit l'opérateur $\tilde{H}^{(\mu)}_{ph}$ qui représente le Hamiltonien phononique modifié par la présence d'un exciton dans l'état $|\tilde{\chi}_\mu\rangle$:

$$\tilde{H}^{(\mu)}_{ph} \equiv H_{ph} + \sum_{\ell,\ell'} \Lambda^{(\mu)}_{\ell\ell'} a^\dagger_\ell a_{\ell'} \tag{3.45}$$

Avec cette reformulation du Hamiltonien $\tilde{H}$, l'interprétation physique du problème est clairement simplifiée. En l'occurrence, lorsqu'un exciton se trouve dans un état $|\tilde{\chi}_\mu\rangle$ particulier, son couplage avec l'environnement produit une modification du Hamiltonien des phonons par l'ajout de constantes de saut $\Lambda^{(\mu)}_{\ell\ell'}$ décrivant le passage d'un phonon d'un site ℓ vers un site ℓ'. Nous montrerons pas la suite que la caractérisation des matrices $\Lambda^{(\mu)}$ encodant ces constantes de saut, permet finalement de déterminer la nature des nouveaux modes propres phononiques ainsi générés.

La troisième et dernière étape de PT^* consiste à imposer un ansatz pour nous prémunir de problèmes liés à d'éventuelles dégénérescences excitoniques. Pour ce faire, nous allons poser une condition forte

$$\tilde{H}^{(\mu)}_{ph} \equiv H_{ph}, \text{ si } \tilde{\omega}_\mu \text{ est dégénérée.} \tag{3.46}$$

En d'autres termes, les phonons ne sont pas perturbés par la présence d'un exciton qui se trouve dans un état dégénéré. L'utilisation de cet ansatz est lié au fait que, pour un sous-espace

d'états dégénérés $\{|\tilde{\chi}_\mu^D\rangle\}_{\omega_D}$ associé à une même énergie propre $\tilde{\omega}_D$, les états dégénérés $|\tilde{\chi}_\mu^D\rangle$ de ce sous-espace ne sont pas uniques. Ces derniers peuvent former par combinaisons linéaires de nouveaux états propres dégénérés en $\tilde{\omega}_D$. Dans ces conditions, considérer des matrices réduites de la forme $\Lambda^{(\mu)}$ pour des états dégénérés ne serait pas juste en soit. L'approche correcte serait de considérer chaque sous-espace dégénéré dans sa totalité, ce qui *in fine* nous ramènerait à notre point de départ concernant la forme complexe de $\tilde{H}$. Comme nous le montrerons dans le Chapitre 5, de multiples simulations numériques ont été réalisées afin de vérifier dans quelle mesure l'hypothèse (3.46) peut altérer les résultats obtenus. Pour ce faire, nous avons considéré différents graphes présentant chacun des dégénérescences bien marquées. Pour chaque graphe, nous avons réalisé des simulations à partir de la théorie PT^* mais aussi à partir d'une approche numérique exacte. La comparaison des deux méthodes a pu montrer que dans la majorité des cas la théorie PT^* produit de très bons résultats.

❋ Diagonalisation des Hamiltoniens phononiques modifiés

Avec les hypothèses introduites précédemment, le Hamiltonien effectif $\tilde{H}$ apparaît comme un opérateur diagonal dans la base excitonique $\{|\tilde{\chi}_\mu\rangle\}$. Pour parachever cette diagonalisation, nous devons donc maintenant traiter les degrés de liberté phononiques. En d'autres termes, nous devons diagonaliser chaque Hamiltonien phononique modifié

$$\tilde{H}_{ph}^{(\mu)} \equiv H_{ph} + \sum_{\ell,\ell'} \Lambda_{\ell\ell'}^{(\mu)} a_\ell^\dagger a_{\ell'} \tag{3.47}$$

Le Hamiltonien $\tilde{H}_{ph}^{(\mu)}$ possède une forme dite "quadratique" car impliquant des produits de deux opérateurs création/annihilation différents en $a_\ell^\dagger a_{\ell'}$. Pour diagonaliser le Hamiltonien phononique, nous nous sommes basés sur une méthode connue sous le nom de *transformation de Bogoliubov-Valatin* [12, 13]. Formellement, cette approche repose sur l'introduction d'une notation commode qui rappelle typiquement l'algèbre usuelle des "bras" et "kets" couramment employée en mécanique quantique. L'idée de base consiste à ranger l'ensemble des opérateurs création/annihilation au sein d'un "ket" $|\hat{a})$, et son "bra" conjugué $(\hat{a}|$, comme suit

$$|\hat{a}) \equiv \sum_\ell a_\ell |\ell) \equiv \begin{pmatrix} \vdots \\ a_\ell \\ \vdots \end{pmatrix} \Longrightarrow (\hat{a}| \equiv \sum_\ell a_\ell^\dagger (\ell| \equiv \begin{pmatrix} \dots a_\ell^\dagger \dots \end{pmatrix} \tag{3.48}$$

La base de vecteurs $\{|\ell)\}$ introduite ici est orthonormée avec $(\ell|\ell') = \delta_{\ell\ell'}$, ce qui permet de définir une relation de fermeture comme

$$\sum_\ell |\ell)(\ell| = \mathbf{1} \tag{3.49}$$

Dans ces conditions, le produit du "bra" $(\hat{a}|$ et du "ket" $|\hat{a})$ donne simplement

$$(\hat{a}|\hat{a}) = \sum_\ell a_\ell^\dagger a_\ell \tag{3.50}$$

Dans le cas présent, l'introduction des vecteurs $|\ell)$ permet de définir formellement les projections locales de la matrice de saut phononique comme

$$\Lambda_{\ell\ell'}^{(\mu)} \equiv (\ell|\Lambda^{(\mu)}|\ell') \tag{3.51}$$

D'autre part, comme le montre la définition (3.48), ces mêmes vecteurs permettent d'associer à chaque élément $\Lambda_{\ell\ell'}^{(\mu)}$ l'action d'un opérateur création $a_\ell^\dagger$ et d'un opérateur annihilation $a_{\ell'}$.

Ainsi, avec ce formalisme, un Hamiltonien phononique modifié par la présence d'un exciton dans un état $|\tilde{\chi}_\mu\rangle$ peut se réécrire très simplement comme

$$\tilde{H}_{ph}^{(\mu)} = (\hat{a}| \left[\Omega_0 + \Lambda^{(\mu)}\right] |\hat{a}) \tag{3.52}$$

En partant de cette forme, nous pouvons montrer le rôle central que joue la matrice $\Lambda^{(\mu)}$ dans la diagonalisation du Hamiltonien quadratique $\tilde{H}_{ph}^{(\mu)}$ associé. En l'occurrence, le Hamiltonien effectif $\tilde{H}$ étant un opérateur Hermitien, chaque matrice $\Lambda^{(\mu)}$ sera aussi hermitienne avec $\Lambda_{\ell\ell'}^{(\mu)} = \Lambda_{\ell'\ell}^{(\mu)*}$. Dans ces conditions, nous savons que ces matrices peuvent être diagonalisées et admettent des valeurs propres réelles. Ainsi, considérons que l'on puisse diagonaliser cette matrice (au terme diagonal Ω_0 près) comme suit

$$\Omega_0 + \Lambda^{(\mu)} = \sum_q (\Omega_0 + \delta\Omega_q^{(\mu)})|\eta_q^{(\mu)})(\eta_q^{(\mu)}| \tag{3.53}$$

où $\delta\Omega_q^{(\mu)}$ et $|\eta_q^{(\mu)})$ représentent respectivement les valeurs propres et les vecteurs propres de la matrice de saut phononique $\Lambda^{(\mu)}$. Dans ces conditions, en injectant cette forme diagonalisée au sein de l'équation (3.52) il vient tout naturellement

$$\begin{aligned}
\tilde{H}_{ph}^{(\mu)} &= (\hat{a}| \left[\sum_q (\Omega_0 + \delta\Omega_q^{(\mu)})|\eta_q^{(\mu)})(\eta_q^{(\mu)}|\right] |\hat{a}) \\
&= \sum_{\ell,\ell'} \sum_q (\Omega_0 + \delta\Omega_q^{(\mu)})\ a_\ell^\dagger (\ell|\eta_q^{(\mu)})(\eta_q^{(\mu)}|\ell') a_{\ell'} \\
&= \sum_q (\Omega_0 + \delta\Omega_q^{(\mu)}) \left[\sum_\ell (\ell|\eta_q^{(\mu)}) a_\ell^\dagger\right] \left[\sum_{\ell'} (\eta_q^{(\mu)}|\ell') a_{\ell'}\right]
\end{aligned} \tag{3.54}$$

En considérant les sommes entre crochets, nous pouvons introduire deux nouveaux opérateurs [2] création/annihilation comme

$$b_q^{(\mu)\dagger} \equiv \sum_\ell (\ell|\eta_q^{(\mu)}) a_\ell^\dagger \quad \text{et} \quad b_q^{(\mu)} \equiv \sum_{\ell'} (\eta_q^{(\mu)}|\ell') a_{\ell'} \tag{3.55}$$

Définitions qui, une fois injectées dans le développement donné par (3.54), permettent d'obtenir une forme diagonalisée du Hamiltonien phononique modifié comme

$$\tilde{H}_{ph}^{(\mu)} = \sum_q (\Omega_0 + \delta\Omega_q^{(\mu)})\ b_q^{(\mu)\dagger} b_q^{(\mu)} \tag{3.56}$$

Ainsi, avec ce développement, nous montrons clairement que la diagonalisation de chaque matrice de saut phononique $\Lambda^{(\mu)}$ permet *in fine* de diagonaliser chaque opérateur quadratique $\tilde{H}_{ph}^{(\mu)}$ associé. Pour une matrice $\Lambda^{(\mu)}$ donnée, ses vecteurs propres $|\eta_q^{(\mu)})$ encodent la forme des modes propres d'oscillation étendus phononiques. Comme le montre la relation (3.55), ce sont notamment les projections de ces vecteurs propres $(\ell|\eta_q^{(\mu)})$ qui permettent de définir le passage des opérateurs création/annihilation locaux $a_\ell/a_\ell^\dagger$, aux opérateurs propres $b_q^{(\mu)}/b_q^{(\mu)\dagger}$. Les éléments $\delta\Omega_q^{(\mu)}$ représentent quant à eux les pulsations propres associées à ces nouveaux modes étendus.

2. La base $\{|\ell)\}$ étant orthonormale, on peut montrer que si $[a_\ell, a_{\ell'}^\dagger] = \delta_{\ell\ell'}$ alors $[b_q^{(\mu)}, b_{q'}^{(\mu)\dagger}] = \delta_{qq'}$.

3.4 Transfert d'état quantique en présence d'un environnement de phonons

Connaissant la forme diagonalisée du Hamiltonien effectif $\tilde{H}$ nous allons maintenant aborder le contexte de transfert d'information en présence d'un environnement. Pour ce faire, nous allons reprendre le protocole introduit dans le Chapitre 2 mais en considérant dorénavant la présence de l'environnement phononique. Nous montrerons alors que toute la physique du transfert peut être encodée au sein d'amplitudes de transition effectives. Dans un second temps, nous montrerons comment, grâce à l'application de PT^*, il devient possible de déterminer explicitement la forme analytique de ces nouvelles amplitudes de transition.

3.4.1 Amplitudes de transition effectives

Pour étudier le processus de transfert d'état quantique sur un graphe, nous allons considérer que le système exciton-phonon se trouve à l'origine dans un état d'équilibre thermodynamique à la température T (ex : température ambiante $T = 300K \Rightarrow k_BT \sim 200cm^{-1}$). Dans ces conditions, le fait que $\omega_\ell \gg k_BT$ impose qu'aucun système à deux niveaux ne peut être thermiquement excité. Le système se trouve donc dans un état de vide excitonique $|\varnothing_{ex}\rangle$. Ceci étant, en considérant des fréquences phononiques de l'ordre de plusieurs centaines de cm^{-1}, on se retrouve à température ambiante avec $\Omega_0 \sim k_BT$. Dans ces conditions, les phonons forment un mélange statistique. En partant de ces propriétés, nous pouvons alors décrire l'état du système global par une matrice densité ρ qui s'écrit comme

$$\rho = |\varnothing_{ex}\rangle\langle\varnothing_{ex}| \otimes \rho_{ph} \tag{3.57}$$

où ρ_{ph} est la matrice densité phononique décrivant un équilibre statistique suivant la distribution de Boltzmann comme

$$\rho_{ph} = \frac{\exp(-\beta H_{ph})}{\mathcal{Z}_{ph}} \tag{3.58}$$

où $\beta \equiv (k_BT)^{-1}$ et où $\mathcal{Z}_{ph}$ représente la fonction de partition phononique qui s'évalue comme

$$\mathcal{Z}_{ph} = \mathrm{Tr}_{ph}\Big[\exp(-\beta H_{ph})\Big] = (1 - e^{-\beta\Omega_0})^{-N_S} \tag{3.59}$$

En considérant cet état global d'équilibre comme point de départ, nous allons maintenant imaginer la possibilité d'encoder un état excitonique superposé sur un site initial ℓ_0 comme

$$|\Psi_{ex}(0)\rangle = c_0|\varnothing_{ex}\rangle + c_1|\ell_0\rangle \tag{3.60}$$

On supposera que le codage de cette information est ultra-bref devant le temps typique d'évolution des phonons, si bien que la matrice densité générale du système n'a pas le temps d'évoluer et devient simplement

$$\rho(0) = |\Psi_{ex}(0)\rangle\langle\Psi_{ex}(0)| \otimes \rho_{ph} \tag{3.61}$$

Sous cette forme, la matrice densité exciton-phonon ne se trouve plus dans un état d'équilibre. La présence d'états à un exciton génère ici un couplage ΔH entre les degrés de liberté excitoniques et phononiques et par conséquent une évolution temporelle de la matrice densité globale ρ. L'équation décrivant cette évolution est donnée par

$$\rho(t) = e^{-iHt}\rho(0)\ e^{iHt} \text{ avec } H = H_{ex} + H_{ph} + \Delta H \tag{3.62}$$

Connaissant cette équation, rappelons que notre but principal est d'étudier la propagation de l'information excitonique sur un réseau. Dans ces conditions, nous allons introduire une

matrice densité réduite excitonique $\sigma(t)$ en réalisant sur $\rho(t)$ une trace partielle sur les degrés de liberté phononiques comme

$$\sigma(t) = \mathrm{Tr}_{ph}[\rho(t)] \tag{3.63}$$

Cette matrice n'agit que dans l'espace de Hilbert excitonique $\mathcal{H}_{ex}$ et permet de décrire la dynamique excitonique sur le réseau en présence du bain de phonons. Pour reprendre le contexte introduit dans le Chapitre 2, nous allons maintenant chercher à évaluer la fidélité du transfert d'information d'un site initial ℓ_0 vers un autre site cible ℓ. Pour ce faire, nous allons de nouveau caractériser la forme des cohérences excitoniques $\sigma_{\ell\varnothing_{ex}}$. Dans le contexte actuel, une cohérence $\sigma_{\ell\varnothing_{ex}}$ va décrire la capacité d'un qubit situé au site ℓ à développer où maintenir une superposition quantique entre un état excité et le vide, et ce en présence de l'environnement de phonons. En d'autres termes, cet élément décrit si la superposition $c_0|\varnothing_{ex}\rangle + c_1|\ell_0\rangle$ initialement créée en ℓ_0 a bien été transférée au site ℓ malgré l'ensemble des modulations apportées par les phonons extérieurs.

Similairement au cas d'une évolution libre excitonique, il est possible de relier l'évolution temporelle des cohérences $\sigma_{\ell\varnothing_{ex}}(t)$ avec la cohérence initiale $\sigma_{\ell_0\varnothing_{ex}}(0) = c_0c_1^*$. En effet, après quelques calculs nous obtenons la relation

$$\sigma_{\ell\varnothing_{ex}}(t) = G_{\ell\ell_0}(t)\sigma_{\ell_0\varnothing_{ex}}(0) \tag{3.64}$$

Relation qui ressemble totalement à l'équation d'évolution (2.23) donnée dans le Chapitre 2, à la différence près que les éléments $G_{\ell\ell_0}(t)$ représentent dorénavant des amplitudes de transition effectives comme

$$G_{\ell\ell_0}(t) \equiv \langle\ell|\ \mathrm{Tr}_{ph}\left[\rho_{ph}\ e^{iH_{ph}t}\ e^{-iHt}\ \right]|\ell_0\rangle \tag{3.65}$$

En l'occurrence, ces éléments jouent un rôle similaire aux amplitudes de transition libres introduites dans le Chapitre 2. La différence ici est que chaque terme $G_{\ell\ell_0}(t)$ tient compte des effets du couplage exciton-phonon sur la dynamique excitonique. Remarquons ici qu'en absence de couplage (lorsque $\Delta H = 0$), les amplitudes de transition effectives $G_{\ell\ell_0}(t)$ sont rigoureusement identiques à celles introduites dans le cadre d'une évolution libre excitonique, d'où (3.65) = (2.23). Ainsi, pour poursuivre les idées développées dans le précédent chapitre, nous allons introduire une même mesure de fidélité concernant le transfert d'information quantique. On considérera que la condition

$$|G_{\ell\ell_0}(t)| \sim 1 \tag{3.66}$$

représente la signature d'un transfert fidèle d'information d'un site initial ℓ_0 vers un site ℓ en présence de l'environnement de phonons.

3.4.2 Calcul des amplitudes de transition effectives

❋ Dérivation d'une forme compacte

Connaissant la forme des amplitudes de transition effectives $G_{\ell\ell_0}(t)$, nous allons maintenant dériver la forme analytique de ces éléments. Pour ce faire, partons de l'équation initiale (3.65) et réalisons la transformation sur le Hamiltonien H de sorte à passer dans le nouveau point de vue. On obtient alors la forme suivante

$$G_{\ell\ell_0}(t) \equiv \mathrm{Tr}_{ph}\left[\rho_{ph}\ e^{iH_{ph}t}\langle\ell|\ U^\dagger e^{-i\tilde{H}t}\ U\ |\ell_0\rangle\right] \tag{3.67}$$

En considérant maintenant les modifications apportées par la théorie PT^*, nous savons qu'il existe une base excitonique $\{|\tilde{\chi}_\mu\rangle\}$ dans laquelle le Hamiltonien effectif $\tilde{H}$ est diagonal comme

décrit par l'équation (3.44). Ainsi en utilisant cette base, et après la réalisation de quelques calculs, nous pouvons montrer que les amplitudes de transition effectives deviennent

$$G_{\ell\ell_0}(t) \equiv \sum_{\mu} \frac{\mathcal{Z}_{ph}^{(\mu)}(t)}{\mathcal{Z}_{ph}} e^{-i\tilde{\omega}_\mu t}\ \mathrm{Tr}_{ph}\left[\rho_{ph}^{(\mu)}(t)\ \langle\ell|\ U^{\dagger(\mu)}(t)\ |\tilde{\chi}_\mu\rangle\langle\tilde{\chi}_\mu|\ U^{(\mu)}(0)\ |\ell_0\rangle\right] \tag{3.68}$$

Pour dériver cette forme réduite, nous avons introduit différentes reformulations des opérateurs. Premièrement, nous avons posé pour les éléments de la transformation unitaire

$$U^{(\mu)}(t) \equiv e^{i\tilde{H}_{ph}^{(\mu)}t}\ U\ e^{-i\tilde{H}_{ph}^{(\mu)}t} \tag{3.69}$$

Par ailleurs, nous avons aussi introduit un paramètre thermodynamique effectif dépendant du temps comme

$$\beta_q^{(\mu)}(t) \equiv \beta\Omega_0 + i\delta\Omega_q^{(\mu)}t \tag{3.70}$$

Ce paramètre effectif permet d'introduire une matrice densité phononique effective $\rho_{ph}^{(\mu)}(t)$ qui s'écrit comme

$$\rho_{ph}^{(\mu)}(t) = \frac{1}{\mathcal{Z}_{ph}^{(\mu)}(t)} \exp\left(-\sum_q \beta_q^{(\mu)}(t) b_q^{(\mu)\dagger} b_q^{(\mu)}\right) \tag{3.71}$$

à laquelle est associée une fonction de partition phononique effective

$$\mathcal{Z}_{ph}^{(\mu)}(t) = \mathrm{Tr}_{ph}\left[\exp\left(-\sum_q \beta_q^{(\mu)}(t) b_q^{(\mu)\dagger} b_q^{(\mu)}\right)\right] \tag{3.72}$$

Dans le cas présent, cette reformulation de la matrice densité phononique n'a pas fondamentalement de sens physique à proprement dit. Il s'agit là d'un artifice mathématique commode qui permet de donner aux moyennes statistiques une forme proche de celle connue en absence d'habillage. Cette manipulation permet essentiellement de faciliter le traitement des calculs analytiques.

❋ "*Fake*" et "*True*" decohérence

A ce stade, prenons un bref instant pour discuter de la physique encodée dans (3.68). Dans le cas présent, l'amplitude $G_{\ell\ell_0}(t)$ définit la capacité pour le système excitonique à transférer une superposition quantique cohérente d'un site initial ℓ_0 vers un site final ℓ malgré la présence de phonons perturbateurs. Dans ce contexte, nous voyons clairement dans l'équation (3.68) que le couplage exciton-phonon module ces amplitudes de transition. Or, la plupart du temps, ces modulations ont tendance à atténuer plus ou moins fortement les amplitudes $G_{\ell\ell_0}(t)$ [3]. Dans ces conditions, il est possible que chaque cohérence $\sigma_{\ell\varnothing_{ex}}(t) = G_{\ell\ell_0}(t)\sigma_{\ell_0\varnothing_{ex}}(0)$ de la matrice densité réduite excitonique s'annule. On parlera alors de "décohérence quantique". Dans le cas présent, l'origine de ce processus de décohérence est intimement liée à deux contributions. La première est donnée par les rapports des fonctions de partition

$$\frac{\mathcal{Z}_{ph}^{(\mu)}(t)}{\mathcal{Z}_{ph}} = \mathrm{Tr}_{ph}[\rho_{ph}\exp(-it(\tilde{H}_{ph}^{(\mu)} - H_{ph}))] \tag{3.73}$$

Ces termes donnent une mesure directe de la différence d'évolution entre des phonons libres et des phonons habillés (lorsque l'exciton se trouve dans un état $|\tilde{\chi}_\mu\rangle$). Concrètement, cette mesure se traduit par un ensemble de termes de phase sur lesquels est réalisée une moyenne statistique. En nous référant à la nomenclature de Joos [14, 15], ce type de terme encode un processus de *"Fake decohérence"*. Plus précisément, la décohérence provient ici du fait de

3. Notamment dans le cas de réseaux infinis, ou lorsque l'environnement possède un très grand nombre de degrés de liberté.

notre méconnaissance de l'état initial des phonons (mélange statistique). Dans ces conditions, la réalisation d'une moyenne statistique sur l'ensemble des termes de phase différents présents dans (3.73) va générer un brouillage qui à terme pourrait annuler le calcul. Autrement dit, les cohérences du système pourraient disparaître par effet de moyenne.

Pour poursuivre notre analyse, la deuxième contribution produisant un éventuel effet de décohérence est donnée par

$$\mathrm{Tr}_{ph}\left[\rho_{ph}^{(\mu)}(t)\ \langle\ell|\ U^{(\mu)\dagger}(t)\ |\tilde{\chi}_\mu\rangle\langle\tilde{\chi}_\mu|\ U^{(\mu)}(0)\ |\ell_0\rangle\right] \tag{3.74}$$

Dans le cas présent, les opérateurs U encodent l'intrication pure se produisant entre les différents états du système. Ce processus tend ici à redéfinir le système exciton-phonon comme un super-système possédant une identité unique. Ce super-système est alors décrit par des "macro-états" exciton-phonon intriqués, différents les uns des autres tant par leurs structures que par leurs évolution temporelle. Dans ces conditions, la réalisation d'une moyenne statistique sur ces états singuliers peut généralement mener à une annulation de l'équation (3.74), et par conséquent à la destruction des cohérences. Il s'agit là au sens de Joos, d'un processus de *"true decoherence"*. En d'autres termes, une décohérence provoquée par l'unification des états des deux systèmes quantiques.

❋ Forme finale étendue des amplitudes de transition

Pour clore notre discussion sur les amplitudes de transition, nous allons maintenant introduire le cheminement permettant d'obtenir une forme analytique étendue des éléments $G_{\ell\ell_0}(t)$. Pour éviter de nous noyer dans un détail calculatoire peu utile, nous allons ici ne donner que les idées essentielles de la démarche à réaliser. Ainsi, partant de l'équation (3.68), la première étape de calcul consiste à effectuer un changement de base excitonique comme

$$G_{\ell\ell_0}(t) = \sum_{\mu_1,\mu_2} \langle\ell|\tilde{\chi}_{\mu_1}\rangle\langle\tilde{\chi}_{\mu_2}|\ell_0\rangle\ G_{\mu_1\mu_2}(t) \tag{3.75}$$

où les éléments $G_{\mu_1\mu_2}(t)$ représentent les amplitudes de transition effectives entre les états de la bases $\{|\tilde{\chi}_\mu\rangle\}$ définis comme

$$G_{\mu_1\mu_2}(t) \equiv \sum_\mu \frac{\mathcal{Z}_{ph}^{(\mu)}(t)}{\mathcal{Z}_{ph}} e^{-i\tilde{\omega}_\mu t}\ \mathrm{Tr}_{ph}\left[\rho_{ph}^{(\mu)}(t)\ \langle\tilde{\chi}_{\mu_1}|\ U^{\dagger(\mu)}(t)\ |\tilde{\chi}_\mu\rangle\langle\tilde{\chi}_\mu|\ U^{(\mu)}(0)\ |\tilde{\chi}_{\mu_2}\rangle\right] \tag{3.76}$$

Obtenir une forme étendue de $G_{\ell\ell_0}(t)$ revient à caractériser la forme complète de chaque nouvel élément $G_{\mu_1\mu_2}(t)$. Pour ce faire, la seconde étape de calcul consiste à développer chaque transformation unitaire au second ordre comme $U = 1 + S_1 + S_1^2/2 + S_2$. Par la suite, nous devons effectuer le calcul de moyenne modifiée $\mathrm{Tr}_{ph}[\rho_{ph}^{(\mu)}(t)\ldots]$ sur chaque terme issu de ce développement. Tous calculs faits, les éléments $G_{\mu_1\mu_2}(t)$ prennent une forme relativement complexe (3.77) que nous avons par commodité écrite sur la page suivante.

Dans cette équation, la forme des différentes contributions est structurée de sorte à faire émerger deux parties distinctes : une première qui ne dépend pas de l'intrication exciton-phonon (issue des termes d'ordre zéro de U), et une seconde dépendant de l'intrication exciton-phonon (issue des termes d'ordres supérieurs de U). La première partie est donnée par la première ligne du terme de droite. Ce terme est très singulier car il ne contribue qu'aux éléments diagonaux $G_{\mu\mu}(t)$ et ne dépend que de la fonction de partition effective $\mathcal{Z}_{ph}^{(\mu)}(t)$. Il s'agit d'un terme qui ne s'associe qu'à un processus de *Fake decoherence* au sens de Joos. La seconde partie est donnée par toutes les autres lignes du terme de droite. Ces termes sont très complexes et dépendent à la fois des opérateurs $Z^{(\ell)}$ issus de S_1, des vecteurs propres $|\eta_q^{(\mu)}\rangle$ (et valeurs propres $\delta\Omega_q^{(\mu)}$) associés aux modes propres phononiques étendus, de nombres

phononiques effectifs $n_q^{(\mu)}(t) \equiv (e^{\beta\Omega_0 + it\delta\Omega_q^{(\mu)}} - 1)^{-1}$ mais aussi des fonctions $\mathcal{Z}_{ph}^{(\mu)}(t)$. Au sens de Joos, ces contributions s'associent à un mélange complexe des deux types de décohérence *Fake* et *True*.

$$
\begin{aligned}
G_{\mu_1\mu_2}(t) = \delta_{\mu_1\mu_2} & \frac{\mathcal{Z}_{ph}^{(\mu_1)}(t)}{\mathcal{Z}_{ph}}\ e^{-i\tilde{\omega}_{\mu_1}t} \\
& - \frac{\mathcal{Z}_{ph}^{(\mu_1)}(t)}{2\mathcal{Z}_{ph}}\ e^{-i\tilde{\omega}_{\mu_1}t} \left[\sum_{\ell,\ell'} \sum_{k,k_1,k_2} \langle\tilde{\chi}_{\mu_1}|\chi_{k_1}\rangle\langle\chi_{k_2}|\tilde{\chi}_{\mu_2}\rangle \left(Z_{k_1k}^{(\ell)} Z_{kk_2}^{(\ell')\dagger} + Z_{k_1k}^{(\ell')\dagger} Z_{kk_2}^{(\ell)} \right) \right. \\
& \left. \times \sum_q (\ell'|\eta_q^{(\mu_1)})(\eta_q^{(\mu_1)}|\ell)\ n_q^{(\mu_1)}(t) + \sum_{\ell} \sum_{k,k_1,k_2} \langle\tilde{\chi}_{\mu_1}|\chi_{k_1}\rangle\langle\chi_{k_2}|\tilde{\chi}_{\mu_2}\rangle Z_{k_1k}^{(\ell)\dagger} Z_{kk_2}^{(\ell)} \right] \\
& - \frac{\mathcal{Z}_{ph}^{(\mu_2)}(t)}{2\mathcal{Z}_{ph}}\ e^{-i\tilde{\omega}_{\mu_2}t} \left[\sum_{\ell,\ell'} \sum_{k,k_1,k_2} \langle\tilde{\chi}_{\mu_1}|\chi_{k_1}\rangle\langle\chi_{k_2}|\tilde{\chi}_{\mu_2}\rangle \left(Z_{k_1k}^{(\ell)} Z_{kk_2}^{(\ell')\dagger} + Z_{k_1k}^{(\ell')\dagger} Z_{kk_2}^{(\ell)} \right) \right. \\
& \left. \times \sum_q (\ell'|\eta_q^{(\mu_2)})(\eta_q^{(\mu_2)}|\ell)\ n_q^{(\mu_2)}(t) + \sum_{\ell} \sum_{k,k_1,k_2} \langle\tilde{\chi}_{\mu_1}|\chi_{k_1}\rangle\langle\chi_{k_2}|\tilde{\chi}_{\mu_2}\rangle Z_{k_1k}^{(\ell)\dagger} Z_{kk_2}^{(\ell)} \right] \\
& + \sum_{\mu} \frac{\mathcal{Z}_{ph}^{(\mu)}(t)}{\mathcal{Z}_{ph}} e^{-i\tilde{\omega}_{\mu}t} \sum_{\ell,\ell'} \sum_{k_1,k,k',k_2} \langle\tilde{\chi}_{\mu_1}|\chi_{k_1}\rangle\langle\chi_k|\tilde{\chi}_{\mu}\rangle\langle\tilde{\chi}_{\mu}|\chi_{k'}\rangle\langle\chi_{k_2}|\tilde{\chi}_{\mu_2}\rangle \\
& \times \left[Z_{k_1k}^{(\ell)} Z_{k'k_2}^{(\ell')\dagger} \sum_q n_q^{(\mu)}(t)\ e^{i(\Omega_0 + \delta\Omega_q^{(\mu)})t} (\ell'|\eta_q^{(\mu)})(\eta_q^{(\mu)}|\ell) \right. \\
& \left. + Z_{k_1k}^{(\ell)\dagger} Z_{k'k_2}^{(\ell')} \sum_q (n_q^{(\mu)}(t) + 1)\ e^{-i(\Omega_0 + \delta\Omega_q^{(\mu)})t} (\ell|\eta_q^{(\mu)})(\eta_q^{(\mu)}|\ell') \right]
\end{aligned}
\tag{3.77}
$$

Pour conclure ce chapitre, remarquons que ces formes étant très complexes, une amplitude de transition effective sera calculée au moyen de l'outil numérique. Pour ce faire, la structure typique du code utilisé vise à reproduire l'ensemble des développements présentés jusqu'à présent. Pour donner un bref descriptif de la démarche, nous débutons par la diagonalisation du Hamiltonien libre excitonique H_{ex} pour connaître la base $\{|\chi_k\rangle\}$ et les énergies propres non-perturbées ω_k associées. Nous calculons alors chaque élément $Z_{k_1k_2}^{(\ell)}$ des opérateurs $Z^{(\ell)}$ apparaissant dans les différents ordres du générateur $S = S_1 + S_2$. Partant de cette base, nous calculons la forme de $\tilde{H}_{ex}$ dans le nouveau point de vue. Nous diagonalisons alors ce Hamiltonien afin de déterminer la base propre excitonique corrigée $\{|\tilde{\chi}_\mu\rangle\}$ ainsi que les énergies propres modifiées $\tilde{\omega}_\mu$. Nous évaluons ensuite la forme des matrices de sauts phononiques $\Lambda^{(\mu)}$ dans cette nouvelle base. En théorie, en absence de dégénérescence des énergies $\tilde{\omega}_\mu$, cette étape revient à construire N_S matrices carrées $\Lambda^{(\mu)}$ de dimensions $N_S \times N_S$. Une fois construites, nous diagonalisons alors ces matrices pour déterminer la forme des modes propres phononiques étendus $|\eta_q^{(\mu)})$ ainsi que les pulsations propres $\delta\Omega_q^{(\mu)}$ associées. A ce stade, nous avons tous les éléments importants permettant d'évaluer explicitement les éléments $G_{\mu_1\mu_2}(t)$. Nous pouvons alors déterminer la forme des amplitudes de transition effectives $G_{\ell\ell_0}(t)$ en nous basant sur (3.75).

3.5 Références

[1] S. Yalouz and V. Pouthier, "Exciton-phonon system on a star graph : A perturbative approach," *Physical Review E*, vol. 93, no. 5, p. 052306, 2016. 41

[2] T. Holstein, "Studies of polaron motion : Part i. the molecular-crystal model," *Annals of Physics*, vol. 8, no. 3, pp. 325–342, 1959. 42

[3] T. Holstein, "Studies of polaron motion : Part ii. the "small" polaron," *Annals of Physics*, vol. 8, no. 3, pp. 343–389, 1959. 42

[4] V. May and O. Kühn, *Charge and energy transfer dynamics in molecular systems*. John Wiley & Sons, 2008. 43, 47

[5] H.-P. Breuer and F. Petruccione, *The theory of open quantum systems*. Oxford University Press on Demand, 2002. 47

[6] V. Pouthier, "Parametric resonance-induced time-convolutionless master equation breakdown in finite size exciton–phonon systems," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 22, no. 38, p. 385401, 2010. 48

[7] V. Pouthier, "Excitonic coherence in a confined lattice : A simple model to highlight the relevance of perturbation theory," *Physical Review B*, vol. 83, no. 8, p. 085418, 2011. 48

[8] R. Winkler, *[Springer Tracts in Modern Physics] Spin–Orbit Coupling Effects in Two-Dimensional Electron and Hole Systems Volume 191 || Quasi-Degenerate Perturbation Theory*, vol. 10.1007/b13586. 2003. 48

[9] J. Van Vleck, "On σ-type doubling and electron spin in the spectra of diatomic molecules," *Physical Review (Series I)*, vol. 33, 1929. 48

[10] M. Wagner, "Unitary transformations in solid state physics," 1986. 49

[11] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, *Processus d'interaction entre photons et atomes*. Edp Sciences, 2012. 49

[12] M.-W. Xiao, "Theory of transformation for the diagonalization of quadratic hamiltonians," *arXiv preprint arXiv :0908.0787*, 2009. 55

[13] N. Bogoliubov, "On the theory of superfluidity," *Journal of Physics*, vol. 11, no. 1, p. 23, 1947. 55

[14] E. Joos, H. D. Zeh, C. Kiefer, D. J. Giulini, J. Kupsch, and I.-O. Stamatescu, *Decoherence and the appearance of a classical world in quantum theory*. Springer Science & Business Media, 2013. 59

[15] M. A. Schlosshauer, *Decoherence : and the quantum-to-classical transition*. Springer Science & Business Media, 2007. 59

Chapitre 4

Application de PT^* : exciton et phonons sur le graphe en étoile

DANS ce quatrième chapitre, nous allons donner un exemple concret d'application de l'approche théorique PT^* détaillée précédemment. Pour ce faire, nous allons considérer le cas particulier du graphe en étoile, problème déjà étudié dans le cadre d'une évolution excitonique libre (*cf.* Chapitre 2). Ainsi, dans une première partie, nous allons présenter les différentes propriétés physiques émergeant du processus d'habillage excito-phononique. Nous montrerons à cette occasion le rôle important joué par l'ensemble des paramètres physiques du modèle dans la modification du spectre excitonique. De la même manière, nous montrerons comment ces mêmes paramètres influencent la nature des nouveaux modes phononiques étendus. Dans une seconde partie, nous présenterons une étude numérique concernant la survie d'une information quantique initialement encodée au cœur du graphe en étoile [1, 2]. Nous nous intéresserons aux différents phénomènes engendrés par le couplage exciton-phonon à court et long termes. Dans ce contexte, nous nous pencherons tout particulièrement sur la caractérisation du processus de décohérence à l'origine de la destruction de l'information, ainsi qu'à l'apparition des signatures dynamiques non-markoviennes. Dans une dernière partie, nous présenterons les différents résultats analytiques que nous avons pu dériver afin d'interpréter la dynamique quantique étudiée numériquement.

4.1 Habillage exciton-phonon sur un graphe en étoile

Dans cette première partie, nous allons présenter les résultats numériques et théoriques concernant le phénomène d'habillage exciton-phonon se produisant sur un graphe en étoile. Pour ce faire, nous allons nous pencher tout particulièrement sur la forme des deux opérateurs $\tilde{H}_{ex}$ et Λ apparaissant dans le nouveau point de vue. Les résultats que nous présentons ici constituent une base théorique essentielle pour la suite de ce chapitre.

Avant d'entrer dans le cœur du sujet, introduisons tout d'abord de nouvelles quantités qui seront très utiles pour discuter de nos résultats analytiques. Premièrement, posons $B = 2\Phi/\Omega_0$ le paramètre d'adiabaticité standard. Il s'agit d'un paramètre couramment utilisé dans l'étude du transport sur réseau linéaire [3–6]. Conjointement à ce paramètre, nous allons introduire un paramètre d'adiabaticité B_N spécifiquement lié au spectre du graphe en étoile comme

$$B_N = B\sqrt{N} = \frac{2\Phi\sqrt{N}}{\Omega_0} \tag{4.1}$$

où l'on retrouve explicitement la largeur $2\Phi\sqrt{N}$ du spectre du graphe en étoile. Rappelons ici le fait que nous nous trouvons dans la limite non-adiabatique. Dans ces conditions, les deux termes d'adiabaticité sont voués à être de faible amplitude, *i.e.* $B_N \ll 1$ et $B \ll 1$.

Ceci étant, introduisons aussi un paramètre très connu dans l'étude des interactions exciton-phonon. Il s'agit de "l'énergie de liaison du petit polaron" [3–6] E_B qui est définie comme

$$E_B = \frac{\Delta_0^2}{\Omega_0} \tag{4.2}$$

La quantité E_B rend compte de l'intensité typique des processus d'habillage exciton-phonon. Pour rester dans le concept d'énergie, précisons un détail important : dans la suite de ce chapitre toutes les énergies seront exprimées en fonction de l'interaction dipôle-dipôle Φ présente sur le graphe en étoile.

Finalement, rappelons la forme du graphe en étoile :

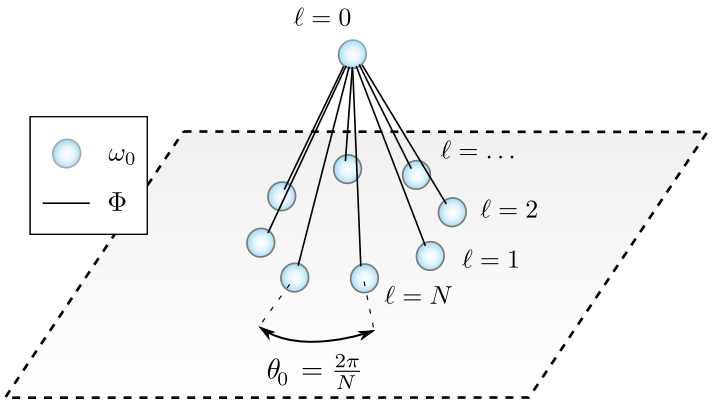


FIGURE 4.1 – Forme du graphe en étoile.

Sur cette figure, nous avons intentionnellement excentré le site de cœur. Ce changement ne modifie ni la physique du problème ni la symétrie du réseau. Nous retrouvons en effet la l'invariance rotationnelle d'angle $\theta_0 = 2\pi/N$ autour du cœur central indicé $\ell = 0$. Cependant, cette légère modulation de la forme du graphe facilitera la visualisation des processus d'habillage phononique que nous traiterons par la suite.

4.1.1 Étude de l'habillage excitonique

D'après la théorie PT^*, l'information essentielle concernant le processus d'habillage excitonique est encodée au sein du Hamiltonien effectif $\tilde{H}_{ex}$ dont l'expression est

$$\tilde{H}_{ex} = H_{ex} + \delta H_{ex} \tag{4.3}$$

Dans cette équation, H_{ex} désigne le Hamiltonien d'un exciton libre dont les états propres non-perturbés et les énergies propres correspondantes sont définis par

$$\begin{aligned} |\chi_\pm\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle \pm |\chi_N\rangle) \text{ , d'énergie propre : } \omega_\pm = \omega_0 \pm \Phi\sqrt{N} \\ |\chi_k\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\ell=1}^{N} e^{i\theta_0 k\ell} |\ell\rangle \text{ , d'énergie propre : } \omega_k = \omega_0 \quad , \forall k = 1, \dots, N-1 \end{aligned} \tag{4.4}$$

❋ **Forme analytique de la matrice $\tilde{H}_{ex}$**

En partant des états propres excitoniques non-perturbés, et en nous référant à l'équation (3.39), la première étape de notre étude a été de dériver analytiquement la forme complète du Hamiltonien de correction δH_{ex}. Les premiers éléments que nous avons calculés sont les termes diagonaux de cette matrice

$$\begin{aligned}
\delta\omega_+ &= -E_B\frac{N+1}{4N}\left(1+\frac{1}{1-B_N}+\left(\frac{N-1}{N+1}\right)\frac{4}{2-B_N}\right)\\
\delta\omega_- &= -E_B\frac{N+1}{4N}\left(1+\frac{1}{1+B_N}+\left(\frac{N-1}{N+1}\right)\frac{4}{2+B_N}\right)\\
\delta\omega_k &= -\frac{E_B}{N}\left(\frac{4}{4-B_N^2}+N-1\right),\ \forall k=1,\dots,N-1
\end{aligned} \tag{4.5}$$

Ces termes représentent les corrections des énergies excitoniques non-perturbées associées respectivement aux états homogènes $|\chi_+\rangle$, $|\chi_-\rangle$ et aux $N-1$ états inhomogènes $|\chi_k\rangle$ avec $k=1,\dots,N-1$. On remarquera que la correction des états inhomogènes est identique quel que soit l'état considéré.

Par la suite, nous avons cherché à dériver les éléments non-diagonaux de δH_{ex}. Tous calculs faits, seul un unique élément non-diagonal est non-nul. Ce terme noté δh couple les deux états homogènes $|\chi_+\rangle$ et $|\chi_-\rangle$ et s'écrit

$$\delta h = -E_B\frac{N-1}{8N}\left(2+\frac{2}{1-B_N^2}-\frac{16}{4-B_N^2}\right) \tag{4.6}$$

Les quatre éléments de δH_{ex} dépendent explicitement des paramètres physiques E_B, B_N (*i.e.* B) et N. Cependant dans leur forme brute, ces relations sont très complexes à appréhender. Pour surmonter ce problème, il est possible, du fait de l'hypothèse de forte non-adiabaticité $B_N \ll 1$, de réaliser sur chacune de ces équations un développement limité afin d'en simplifier la forme. Ainsi, à l'ordre deux en B les éléments de δH_{ex} s'écrivent comme

$$\begin{aligned}
\delta\omega_+ &\simeq -E_B\left(1+\frac{\sqrt{N}}{2}B+\frac{3N+1}{8}B^2\right)\\
\delta\omega_- &\simeq -E_B\left(1-\frac{\sqrt{N}}{2}B+\frac{3N+1}{8}B^2\right)\\
\delta\omega_k &\simeq -E_B\left(1+\frac{B^2}{4}\right),\ \forall k=1,\dots,N-1\\
\delta h &\simeq -E_B\frac{N-1}{8}B^2
\end{aligned} \tag{4.7}$$

La première remarque que nous pouvons faire sur ces résultats est qu'il existe une différence marquante entre les termes diagonaux et non-diagonaux de δH_{ex}. En effet, lorsque B est très faible, toutes les corrections énergétiques diagonales tendent vers $-E_B$, tandis que le seul terme non-diagonal δh tend vers zéro. En l'occurrence, δh est de très faible amplitude quels que soient les paramètres physiques mis en jeu si bien qu'il entraîne une interaction négligeable entre les deux états $|\chi_+\rangle$ et $|\chi_-\rangle$.

Pour illustrer nos propos, nous nous sommes intéressés au rapport $|\delta h/\Delta\tilde{\omega}|$, où la quantité $\Delta\tilde{\omega} \equiv (\omega_+ + \delta\omega_+) - (\omega_- + \delta\omega_-)$ représente la différence d'énergie séparant les deux états homogènes. Le ratio $|\delta h/\Delta\tilde{\omega}|$ représente une mesure simple de l'impact du couplage δh sur les deux états homogènes. La figure 4.2 représente l'évolution de ce ratio en fonction du paramètre de taille N pour deux situations différentes : $\Delta_0 = 1\Phi$ (couplage faible) et $\Delta_0 = 10\Phi$ (couplage modéré). Chacun de ces deux cas a été décliné en deux cas subsidiaires avec $\Omega_0 = 100\Phi$ (*i.e.* $B = 0.02$) et $\Omega_0 = 50\Phi$ (*i.e.* $B = 0.04$).

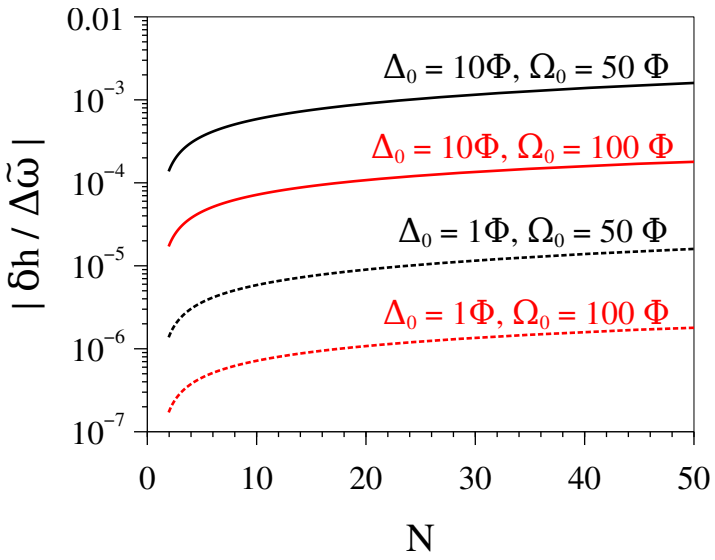


FIGURE 4.2 – Évolution du ratio $|\delta h/\Delta\tilde{\omega}|$ en fonction du paramètre de taille N, Ω_0 et Δ_0.

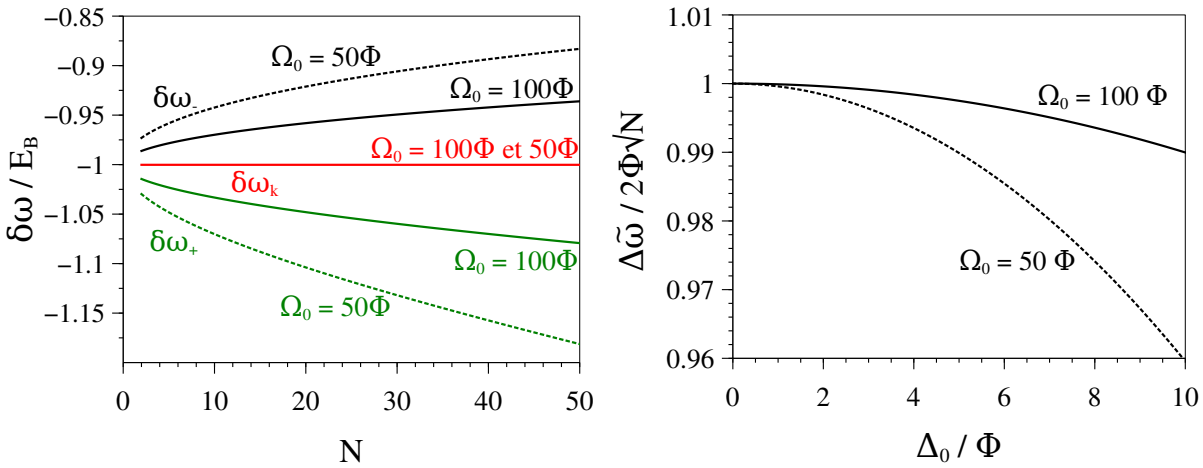
Ces différents tracés montrent clairement que pour des paramètres physiques variés, le terme δh est au minimum trois ordres de grandeur plus faibles que la différence d'énergie $\Delta\tilde{\omega}$. Nous pouvons alors considérer que le Hamiltonien excitonique effectif $\tilde{H}_{ex}$ est diagonal dans la base excitonique non-perturbée $\{|\chi_k\rangle\}$. Dans ces conditions, tout se passe comme si les états $|\tilde{\chi}_\mu\rangle$ introduits dans le chapitre précédent étaient en fait les états excitoniques non-perturbés $|\chi_k\rangle$ dont les énergies propres seraient corrigées comme

$$\begin{aligned}\tilde{\omega}_+ &= \omega_0 + \Phi\sqrt{N} + \delta\omega_+ \\ \tilde{\omega}_- &= \omega_0 - \Phi\sqrt{N} + \delta\omega_- \\ \tilde{\omega}_k &= \omega_0 + \delta\omega_k,\ \forall k = 1, \ldots, N-1\end{aligned} \tag{4.8}$$

Pour faciliter la suite de la discussion, nous favoriserons l'utilisation des états $|\chi_k\rangle$ plutôt que celle des états $|\tilde{\chi}_\mu\rangle$ pour nous référer aux états propres de $\tilde{H}_{ex}$.

❋ Corrections des énergies propres excitoniques

Abordons maintenant les corrections énergétiques des états excitoniques. Dans le nouveau point de vue, deux signatures importantes existent concernant l'habillage excitonique [7–9]. La première est que chaque énergie non-perturbée est corrigée selon une amplitude typique de l'ordre de l'énergie de liaison du petit polaron en $-E_B$. Cette correction définit simplement le fait qu'exciton et phonons sont liés entre eux dans leur dynamique. Dans ces conditions, un exciton ne peut plus évoluer librement et adopte la forme d'un polaron : particule résultant de l'habillage par un nuage virtuel de phonons issu de la déformation locale du réseau. La deuxième signature de cet habillage est liée à la vitesse de déplacement de l'exciton. En l'occurrence, le nuage phononique tend à "alourdir" la particule, la rendant moins mobile qu'un exciton nu. Ce phénomène se traduit notamment par l'apparition d'un rétrécissement de la bande spectrale excitonique telle que $\Delta\tilde{\omega} < 2\Phi\sqrt{N}$. Pour illustrer nos propos, nous avons tracé sur la figure 4.3a l'évolution des corrections énergétiques données par (4.5) en fonction de N et Ω_0. Sur la figure 4.3b, nous avons représenté l'évolution du ratio $\Delta\tilde{\omega}/(2\Phi\sqrt{N})$ pour $N = 10$ en fonction de Δ_0 afin de donner une mesure du rétrécissement de la bande spectrale excitonique. Sur les deux tracés, nous avons considéré $\Omega_0 = 100\Phi$ (*i.e.* $B = 0.02$) et $\Omega_0 = 50\Phi$ (*i.e.* $B = 0.04$).



(a) Evolution des corrections $\delta\omega$ en fonction de N.

(b) Rétrécissement spectral en fonction de Δ_0.

FIGURE 4.3 – Effets des paramètres Ω_0, Δ_0 et N sur le spectre excitonique corrigé.

Sur la figure 4.3a, nous retrouvons bien le fait que chaque correction énergétique évolue autour d'une valeur centrale de $-E_B$. D'autre part, nous voyons clairement que la correction sur les états inhomogènes (courbe rouge) est quasi-constante avec $\delta\omega_k \simeq -E_B$ et ce quels que soient N et Ω_0. On notera que ce comportement est bien capté par la forme du développement limité donnée par (4.7). Par ailleurs, cette figure montre aussi les effets des différents paramètres sur les corrections $\delta\omega_+$ (courbes vertes) et $\delta\omega_-$ (courbes noires). En l'occurrence, l'augmentation de N génère une croissance de $\delta\omega_-$ et une décroissance de $\delta\omega_+$. Ce même phénomène apparaît lorsque l'on diminue Ω_0. Dans ces conditions, l'évolution de ces corrections a pour effet de rapprocher les deux énergies $\tilde{\omega}_+$ et $\tilde{\omega}_-$, ce qui provoque un rétrécissement de la bande spectrale comme le montre la figure 4.3b. On notera que sur la figure 4.3b, nous n'avons représenté qu'un cas avec $N = 10$. En effet, le ratio calculé ici tend à donner des résultats extrêmement proches quel que soit N. Il s'agit là d'une subtilité liée au fait que, lorsque N augmente, l'évolution typique en $\sqrt{N}$ de la largeur spectrale excitonique libre tend à "compenser" les effets de corrections énergétiques.

Pour mieux comprendre les raisons de cette évolution, nous pouvons nous tourner vers la forme des développements limités donnés par (4.7). Ces relations montrent une chose importante : l'augmentation de l'adiabaticité $B_N = 2\sqrt{N}/\Omega_0$ provoque la divergence des deux termes correctifs associés aux états homogènes. L'origine de cette divergence est en fait intimement liée au rapprochement des multiplicités dans le spectre non-perturbé de $H_0 = H_{ex}+H_{ph}$. Plus B_N va croître, plus les multiplicités adjacentes m_n et $m_{n\pm1}$ vont se rapprocher et provoquer des quasi-résonances entre les états couplés par ΔH. Ce qui renforce alors les effets du couplage exciton-phonon. Raison pour laquelle la diminution de Ω_0 et/ou l'augmentation de N amplifie les corrections $\delta\omega_+$ et $\delta\omega_-$.

Dans le cas présent, il est possible, grâce aux développements limités (4.7), de dériver une forme analytique du ratio décrivant le processus de rétrécissement spectral comme

$$\frac{\Delta\tilde{\omega}}{2\Phi\sqrt{N}} \simeq 1 - \frac{E_B}{\Omega_0} \tag{4.9}$$

Ce résultat indique que l'augmentation du paramètre de couplage Δ_0, et/ou la diminution de Ω_0, tend à diminuer la largeur de la bande excitonique de quelques pourcents. Ainsi, nous retrouvons bien le fait que le renforcement du phénomène de rétrécissement spectral peut se réaliser soit de manière "directe" par l'augmentation du couplage exciton-phonon Δ_0, soit de manière "indirecte" par la diminution de Ω_0.

Pour conclure sur ce phénomène, il est aussi possible de donner une interprétation intéressante du rétrécissement spectral en terme de constante de saut excitonique. En effet, comme le montre la forme de l'équation (4.9), l'effet du couplage exciton-phonon peut être vu comme une redéfinition de la constante de saut excitonique

$$\Delta\tilde{\omega} \simeq 2\tilde{\Phi}\sqrt{N} \quad \text{avec} \quad \tilde{\Phi} \equiv \left[1 - \frac{E_B}{\Omega_0}\right]\Phi \tag{4.10}$$

Ce qui correspond typiquement à la forme donnée par les développements limités (tronqués au premier ordre) sur les énergies corrigées des états homogènes avec

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}_+ &\simeq \omega_0 - E_B + \tilde{\Phi}\sqrt{N} \\ \tilde{\omega}_- &\simeq \omega_0 - E_B - \tilde{\Phi}\sqrt{N} \end{aligned} \tag{4.11}$$

Dans le cas présent, $\tilde{\Phi}$ peut être considérée comme une constante de saut polaronique dont l'amplitude est plus faible que celle d'un exciton libre Φ. Avec cette définition, nous voyons aisément que le principal effet de l'habillage excitonique est bien de ralentir la propagation de l'exciton sur le réseau. Toutefois, remarquons que le terme E_B/Ω_0 reste très petit dans le cadre physique que nous considérons. Dans ces conditions, le ralentissement produit par l'habillage excitonique restera toujours de très faible envergure (correction de quelques pourcents comme le suggère la figure 4.3b).

4.1.2 Étude de l'habillage phononique

Connaissant les caractéristiques importantes de l'habillage excitonique, nous allons maintenant nous pencher sur les effets d'habillage phononique. Dans le cas du graphe en étoile, nous savons que les états propres de $\tilde{H}_{ex}$ sont les vecteurs $\{|\chi_k\rangle\}$ associés aux énergies propres modifiées $\tilde{\omega}_k$. Dans ces conditions, le Hamiltonien phononique $\tilde{H}_{ph}^{(k)}$ modifié par la présence d'un exciton dans un état $|\chi_k\rangle$ est donné par

$$\tilde{H}_{ph}^{(k)} = H_{ph} + \sum_{\ell,\ell'} \Lambda_{\ell\ell'}^{(k)}\ a_\ell^\dagger a_{\ell'} \tag{4.12}$$

Précédemment, nous avons pu voir que la correction énergétique des états inhomogènes excitoniques préservait la dégénérescence. Dès lors, pour suivre la théorie PT^*, nous allons considérer une absence d'habillage phononique lorsque l'exciton occupe un état $|\chi_k\rangle$ avec $k = 1, \ldots, N-1$. On posera donc simplement

$$\tilde{H}_{ph}^{(k)} \equiv H_{ph}, \quad \forall k = 1, \ldots, N-1 \tag{4.13}$$

Ainsi, seuls deux opérateurs phononiques modifiés subsistent : $\tilde{H}_{ph}^{(+)}$ et $\tilde{H}_{ph}^{(-)}$. Ces opérateurs rendent compte de la modification apportée à la dynamique des phonons sur le réseau lorsque l'exciton se trouve dans l'un des deux états homogènes $|\chi_\pm\rangle$.

❋ Forme analytique des matrices $\Lambda^{(\pm)}$

Comme démontré dans le chapitre précédent, la caractérisation de chaque opérateur $\tilde{H}_{ph}^{(\pm)}$ nécessite la diagonalisation de chaque matrice $\Lambda^{(\pm)}$. Pour ce faire, nous avons donc cherché à déterminer la forme analytique des éléments $\Lambda_{\ell\ell'}^{(\pm)} = (\ell|\Lambda^{(\pm)}|\ell')$ dans la base des modes phononiques locaux $\{|\ell)\}$.

Partant des relations (3.40), nous avons tout d'abord dérivé la forme des éléments diagonaux de ces matrices

$$\begin{aligned}\Lambda_{00}^{(\pm)} &= \mathrm{sgn}(\pm)\frac{E_B}{4}\left(\frac{1}{B_N+1}+\frac{1}{B_N-1}\right)\\ \Lambda_{\ell\ell}^{(\pm)} &= \mathrm{sgn}(\pm)\frac{E_B}{4N^2}\left(\frac{1}{B_N+1}+\frac{1}{B_N-1}+\frac{2(N-1)}{\frac{B_N}{2}+1}+\frac{2(N-1)}{\frac{B_N}{2}-1}\right), \quad \forall \ell > 0\end{aligned} \tag{4.14}$$

où la notation sgn(±) redonne simplement le signe associé à l'état homogène considéré. En l'occurrence, les termes diagonaux $\Lambda_{00}^{(\pm)}$ et $\Lambda_{\ell\ell}^{(\pm)}$ représentent les corrections des pulsations phononiques locales non-perturbées associées respectivement au site central et à chaque site périphérique. On remarquera ici que les corrections sont les mêmes quel que soit le site périphérique considéré.

Dans un second temps, nous avons calculé tous les éléments non-diagonaux des matrices $\Lambda^{(\pm)}$. Tous calculs faits, seuls deux types d'interactions existent : une interaction cœur/périphérie donnée par les éléments $\Lambda_{\ell 0}^{(\pm)}$, et une interaction périphérie/périphérie donnée par les éléments $\Lambda_{\ell\ell'}^{(\pm)}$. La forme de ces termes est la suivante

$$\begin{aligned}\Lambda_{\ell 0}^{(\pm)} &= -\mathrm{sgn}(\pm)\frac{E_B}{4N}\left(\frac{1}{B_N+1}+\frac{1}{B_N-1}\right), \quad \forall \ell > 0\\ \Lambda_{\ell\ell'}^{(\pm)} &= \mathrm{sgn}(\pm)\frac{E_B}{4N^2}\left(\frac{1}{B_N+1}+\frac{1}{B_N-1}-\frac{2}{\frac{B_N}{2}+1}-\frac{2}{\frac{B_N}{2}-1}\right), \quad \forall (\ell \neq \ell') > 0\end{aligned} \tag{4.15}$$

Dans le cas présent, $\Lambda_{\ell 0}^{(\pm)}$ représente la constante de saut décrivant le déplacement d'un phonon d'un site périphérique ℓ vers le cœur du graphe (et réciproquement). De la même façon, $\Lambda_{\ell\ell'}^{(\pm)}$ représente la constante de saut décrivant le déplacement d'un phonon d'un site périphérique ℓ vers un autre site périphérique ℓ' (et réciproquement).

A ce stade, ouvrons une brève parenthèse concernant une propriété intéressante de ces matrices. Dans le cas présent, la somme des éléments d'une ligne ou d'une colonne des matrices de saut phononique $\Lambda^{(\pm)}$ s'annule complètement [1]. Nous avons donc

$$\sum_{\ell'=0}^{N}\Lambda_{\ell\ell'}^{(\pm)} = \sum_{\ell'=0}^{N}\Lambda_{\ell'\ell}^{(\pm)} = 0, \forall \ell \tag{4.16}$$

Cette propriété signifie que, quel que soit le site ℓ, la correction de la pulsation phononique locale $\Lambda_{\ell\ell}^{(\pm)}$ est directement proportionnelle à la somme des couplages entre le mode de vibration ℓ et les autres modes comme

$$\Lambda_{\ell\ell}^{(\pm)} \equiv -\sum_{\ell'\neq\ell}\Lambda_{\ell\ell'}^{(\pm)}, \quad \forall \ell = 0, \ldots, N \tag{4.17}$$

Pour un physicien du solide averti, cette caractéristique rappellera notamment les propriétés des matrices dynamiques utilisées pour encoder classiquement les constantes de raideur phononiques au sein d'un cristal [10, 11]. En effet dans ce contexte, un atome d'une maille cristalline peut interagir avec lui-même sous la forme d'une "self-interaction". Ce terme s'estime de manière similaire à l'équation (4.17) par le biais d'une somme sur l'ensemble des constantes de raideur reliant cet atome avec ses voisins.

1. En réalité, en nous référant à la définition de base des éléments des matrices $\Lambda^{(k)}$ (3.40), nous pouvons montrer que cette propriété est très générale et se vérifie quel que soit l'état excitonique considéré.

Pour visualiser concrètement les effets d'habillages encodés dans les matrices $\Lambda^{(\pm)}$, la figure 4.4 donne une représentation commode de ces nouvelles interactions en terme de réseau. Nous invitons le lecteur à comparer la forme des graphes représentés ici avec celle du réseau en étoile donnée en début de chapitre par la figure 4.1.

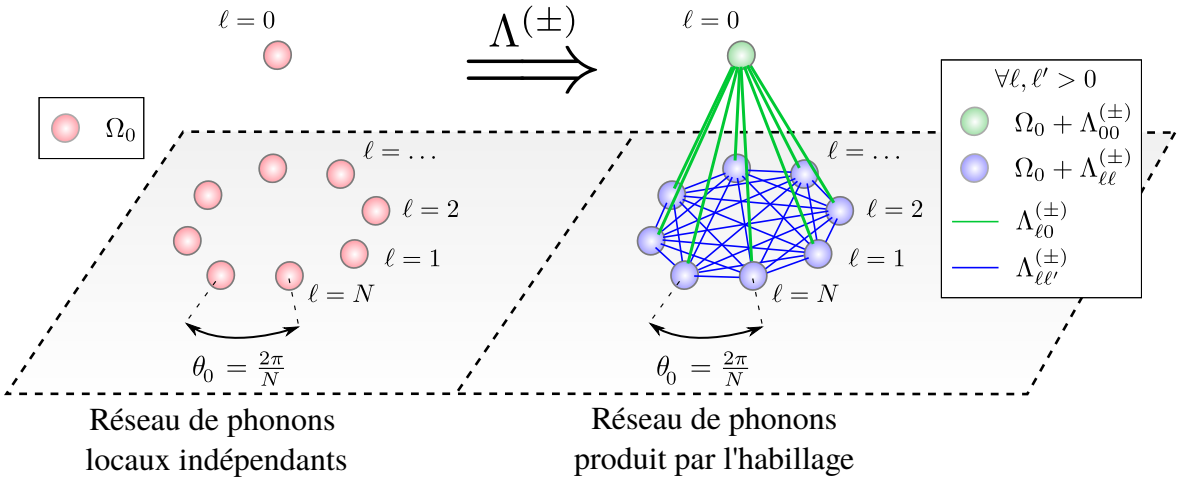


FIGURE 4.4 – Représentation des effets d'habillage sur la structure du réseau phononique

Sur la partie gauche de la figure, nous avons représenté le système phononique libre, *i.e.* en absence d'habillage. Les modes locaux phononiques associés aux vecteurs $|\ell)$ sont symboliquement représentés par des nœuds rouges non-connectés. Ces nœuds suivent la forme du réseau étoilé mais restent toutefois totalement indépendants. Ceci étant, dès lors que l'exciton se trouve dans un état homogène $|\chi_\pm\rangle$, un processus d'habillage s'enclenche ce qui génère des connexions entre les différents modes locaux. Dans ces conditions, nous pouvons construire un graphe pour modéliser la physique encodée dans chaque matrice phononique $\Lambda^{(\pm)}$. Le "réseau phononique" ainsi obtenu est représenté sur la droite de la figure. Sur ce graphe, nous voyons clairement que le nœud central est très singulier. En effet, la nouvelle pulsation locale de ce nœud (cercle vert) est différente de celle des nœuds périphériques (cercles bleu-foncés). De la même façon, les connexions entre le nœud central et les nœuds périphériques (lignes vertes) sont différentes de celles liant deux nœuds périphériques distincts (lignes bleue-foncées). Le réseau ainsi formé représente un graphe hybride mélangeant d'une part un graphe en étoile et d'autre part un graphe complet (ensemble de nœuds tous identiques et connectés mutuellement). La forme du graphe en étoile se devine entre le cœur et les sites périphériques (ossature verte), tandis que le graphe complet s'observe entre l'ensemble des sites périphériques (ossature bleue).

❋ Diagonalisation des matrices $\Lambda^{(\pm)}$

Ainsi, de la même manière que pour un Hamiltonien de liaisons fortes, nous voyons qu'il est ici possible d'associer aux matrices $\Lambda^{(\pm)}$ un graphe équivalent. Dans ces conditions, diagonaliser ces matrices devient plus aisé dès lors que l'on exploite la symétrie des graphes associés. Or, comme le montre la figure 4.4, les graphes phononiques obtenus sont invariants par rotation d'angle θ_0. Dans ces conditions, pour diagonaliser les matrices $\Lambda^{(\pm)}$, nous allons utiliser la même approche que celle développée dans le Chapitre 2 pour traiter le Hamiltonien H_{ex} associé au graphe en étoile. Pour ce faire, on introduit les états propres de l'opérateur de rotation $\hat{R}_{\theta_0}$ exprimés dans la base des vecteurs phononiques locaux $\{|\ell)\}$. Les vecteurs propres de $\hat{R}_{\theta_0}$ sont formés d'une part par le vecteur $|0)$ associé au cœur du graphe, et d'autre part par un ensemble de N vecteurs de Bloch phononiques définis comme

$$|\eta_q) \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\ell=1}^{N} e^{i\theta_0 q \ell} |\ell) \tag{4.18}$$

En utilisant cette base d'états, nous pouvons réécrire les matrices $\Lambda^{(\pm)}$ sous la forme bloc-diagonale suivante

$$\begin{aligned}\Lambda^{(\pm)} = &\sum_{q=1}^{N-1} \delta\Omega^{(\pm)}_{Bloch}\ |\eta_q)(\eta_q| \\ &+ \Lambda^{(\pm)}_{00}\ \left[|0)(0| + \frac{1}{N}|\eta_N)(\eta_N|\right] \\ &+ \Lambda^{(\pm)}_{\ell 0}\sqrt{N}\ \left[|\eta_N)(0| + |0)(\eta_N|\right]\end{aligned} \tag{4.19}$$

Dans le cas présent, nous voyons que les $N-1$ vecteurs $|\eta_q)$ avec $q = 1, \ldots, N-1$ sont des états propres des matrices $\Lambda^{(\pm)}$ associés à la pulsation propre $\delta\Omega^{(\pm)}_{Bloch}$ définie comme

$$\delta\Omega^{(\pm)}_{Bloch} = \mathrm{sgn}(\pm)\frac{E_B}{2N}\left(\frac{1}{\frac{B_N}{2}+1} + \frac{1}{\frac{B_N}{2}-1}\right) \tag{4.20}$$

En l'occurrence, le sens physique que l'on peut attribuer à ces vecteurs est celui de vibrations délocalisées uniquement sur la périphérie du graphe en étoile. Il s'agit donc d'états décrivant des mouvements collectifs de phonons se produisant uniquement entre sites périphériques.

A côté de ces $N-1$ vecteurs propres, il subsiste encore un bloc de dimension 2 à diagonaliser. Ce bloc couple le vecteur $|0)$ et le vecteur $|\eta_N) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\ell=1}^{N}|\ell)$ selon une amplitude $\Lambda^{(\pm)}_{\ell 0}\sqrt{N}$ comme définie par (4.14). Dans ce contexte, la diagonalisation de ce bloc montre que les deux derniers vecteurs propres sont

$$\begin{aligned}|\eta_{Hom,A}) &= \frac{1}{\sqrt{N+1}}\left[\sqrt{N}|0) - |\eta_N)\right] \\ |\eta_{Hom,B}) &= \frac{1}{\sqrt{N+1}}\left[|0) + \sqrt{N}|\eta_N)\right]\end{aligned} \tag{4.21}$$

avec comme pulsations propres associées

$$\begin{aligned}\delta\Omega^{(\pm)}_{Hom,A} &= \mathrm{sgn}(\pm)\frac{E_B(N+1)}{4N}\left(\frac{1}{B_N+1} + \frac{1}{B_N-1}\right) \\ \delta\Omega^{(\pm)}_{Hom,B} &= 0\end{aligned} \tag{4.22}$$

Ces deux derniers vecteurs prennent une forme qui rappelle celle des états homogènes excitoniques. Dans ce contexte, le sens physique que l'on peut attribuer à ces vecteurs est celui de vibrations réparties de façon homogène entre le cœur du graphe en étoile et sa périphérie. Raison pour laquelle nous qualifierons ces vecteurs d'états homogènes phononiques. Par ailleurs, nous remarquerons ici l'existence d'une pulsation nulle $\delta\Omega^{(\pm)}_{Hom,B} = 0$ associée à $|\eta_{Hom,B})$. Contrairement à l'état de vibration présentant une forte concentration phononique au cœur $|\eta_{Hom,A})$, l'état $|\eta_{Hom,B})$ décrit une répartition phononique totalement uniforme sur le graphe en étoile du type

$$|\eta_{Hom,B}) = \frac{1}{\sqrt{N+1}}\sum_{\ell=0}^{N}|\ell) \tag{4.23}$$

Il s'agit donc d'un état où chaque mode phononique local joue un rôle totalement équivalent. Dans ces conditions, nous pouvons mieux comprendre les raisons d'une pulsation phononique nulle : cet état décrit une translation d'ensemble des sites du réseau, d'où l'absence de véritable correction phononique.

Finalement, en regroupant l'ensemble de ces informations, chaque Hamiltonien phononique modifié peut être réécrit sous la forme suivante

$$\begin{aligned}\tilde{H}_{ph}^{(\pm)} = &\sum_{q=1}^{N-1}\left(\Omega_0 + \delta\Omega_{Bloch}^{(\pm)}\right) b_q^{(\pm)\dagger} b_q^{(\pm)} \\ &+ \left(\Omega_0 + \delta\Omega_{Hom,A}^{(\pm)}\right) b_{Hom,A}^{(\pm)\dagger} b_{Hom,A}^{(\pm)} \\ &+ \left(\Omega_0 + \delta\Omega_{Hom,B}^{(\pm)}\right) b_{Hom,B}^{(\pm)\dagger} b_{Hom,B}^{(\pm)}\end{aligned} \tag{4.24}$$

où chaque nouvel opérateur création/annihilation est défini comme

$$\begin{aligned} b_q^{(\pm)} &= \sum_\ell (\eta_q|\ell)\ a_\ell \quad \text{et} \quad b_q^{(\pm)\dagger} = \sum_\ell (\ell|\eta_q)\ a_\ell^\dagger \\ b_{Hom,A}^{(\pm)} &= \sum_\ell (\eta_{Hom,A}|\ell)\ a_\ell \quad \text{et} \quad b_{Hom,A}^{(\pm)\dagger} = \sum_\ell (\ell|\eta_{Hom,A})\ a_\ell^\dagger \\ b_{Hom,B}^{(\pm)} &= \sum_\ell (\eta_{Hom,B}|\ell)\ a_\ell \quad \text{et} \quad b_{Hom,B}^{(\pm)\dagger} = \sum_\ell (\ell|\eta_{Hom,B})\ a_\ell^\dagger \end{aligned} \tag{4.25}$$

❋ Propriétés des corrections des pulsations propres phononiques

Connaissant les nouveaux modes propres phononiques, intéressons-nous maintenant aux propriétés des pulsations propres associées. Sous la forme brute donnée par les équations (4.20) et (4.22) ces termes sont assez complexes à appréhender. Ceci étant, dans la limite non-adiabatique, nous pouvons réaliser un développement limité sur ces relations afin d'en simplifier la forme. Les termes d'ordre deux en B_N étant nuls, nous obtenons au premier ordre les relations suivantes

$$\begin{aligned}\delta\Omega_{Hom,A}^{(\pm)} &\simeq -\text{sign}(\pm)\frac{N+1}{2\sqrt{N}} E_B B \\ \delta\Omega_{Bloch}^{(\pm)} &\simeq -\text{sign}(\pm)\frac{1}{2\sqrt{N}} E_B B\end{aligned} \tag{4.26}$$

Nous voyons ici que la quantité $E_B B$ définit l'amplitude typique selon laquelle les pulsations propres des matrices $\Lambda^{(\pm)}$ évoluent. De plus, des modulations de cette amplitude sont générées par les variations du paramètre N. Pour se représenter visuellement ces effets, nous avons tracé sur la figure 4.5 l'évolution de chaque pulsation propre en fonction de N et Ω_0. Nous considérons ici deux cas $\Omega_0 = 100\Phi$ (*i.e.* $B = 0.02$) et $\Omega_0 = 50\Phi$ (*i.e.* $B = 0.04$).

La figure 4.5 montre que la diminution de Ω_0 (*i.e.* l'augmentation de B) produit une augmentation de l'amplitude de l'ensemble des corrections. L'origine physique de ce phénomène est totalement similaire à celle décrite dans le cadre de l'habillage excitonique. Ainsi, plus Ω_0 diminue et plus les multiplicités du spectre libre exciton-phonon se rapprochent, provoquant alors le renforcement indirect du couplage perturbatif. Ceci étant nous voyons clairement l'existence d'une scission comportementale entre les deux pulsations lorsque le paramètre N augmente. En l'occurrence, plus la taille du graphe est conséquente et plus la correction des modes de Bloch $\delta\Omega_{Bloch}^{(\pm)}$ diminue tandis que celle du mode homogène $\delta\Omega_{Hom,A}^{(\pm)}$ augmente. Physiquement, ce comportement démontre que l'augmentation de la taille du graphe provoque un double phénomène : un ralentissement du flux phononique entre différents sites périphériques accompagné d'une accélération du flux phononique du cœur du graphe vers la périphérie.

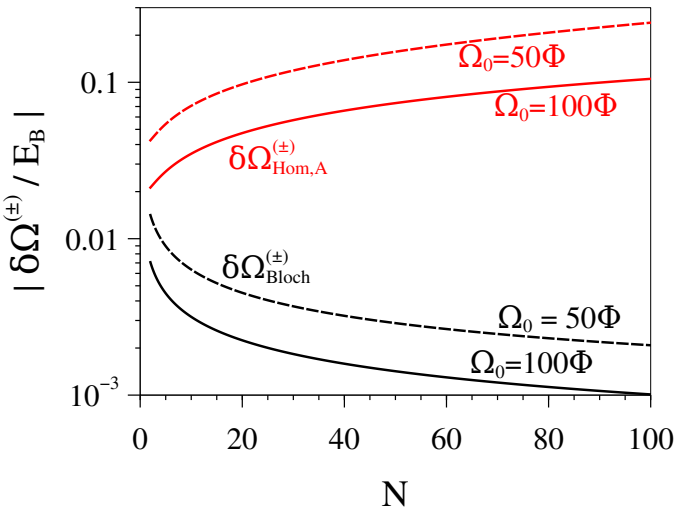


FIGURE 4.5 – Évolution des pulsations propres $\delta\Omega^{(\pm)}_{Hom,A}$ et $\delta\Omega^{(\pm)}_{Bloch}$ en fonction de N et de Ω_0.

Pour conclure sur les différentes propriétés des pulsations phononiques, nous avons pu remarquer en menant plusieurs investigations numériques que les deux termes $\delta\Omega^{(\pm)}_{Hom,A}$ et $\delta\Omega^{(\pm)}_{Bloch}$ étaient liés à un facteur près comme

$$\delta\Omega^{(\pm)}_{Hom,A} \simeq (N+1)\delta\Omega^{(\pm)}_{Bloch} \tag{4.27}$$

De manière analytique, ce rapport s'observe aussi très bien grâce aux développements limités donnés par (4.26). Cette relation révèle l'existence d'une commensurabilité entre la pulsation des deux modes phononiques. Cette propriété montre que la vitesse du flux phononique du cœur vers la périphérie sera globalement $N+1$ fois plus rapide que celle du flux entre sites périphériques. En d'autres termes, la taille du graphe définit une échelle de temps différente concernant l'évolution temporelle de chaque mode phononique étendu.

4.2 Survie d'une information au cœur du graphe en étoile : résultats numériques

Connaissant tous les détails importants concernant les différents processus d'habillage, nous allons maintenant présenter notre étude numérique de la dynamique excitonique en présence des phonons sur le graphe en étoile. Nous considérons ici le cas particulier d'un graphe comptant au total $N_S = 10$ sites (*i.e.* avec $N = 9$ sites périphériques). Dans notre cas d'étude, nous supposerons qu'à $t = 0$ une information quantique (état superposé) est encodée sur le qubit de cœur du graphe. Dans ces conditions, le système excitonique se trouve à l'origine dans un état superposé comme

$$|\Psi_{ex}(0)\rangle = c_0|\varnothing_{ex}\rangle + c_1|0\rangle \tag{4.28}$$

où $|c_0|^2 + |c_1|^2 = 1$. A l'inverse, les phonons se trouvent à l'équilibre thermodynamique à la température T. Leur état est décrit par la matrice densité

$$\rho_{ph} = \frac{\exp\left(-\frac{1}{\alpha}\sum_\ell a_\ell^\dagger a_\ell\right)}{\mathcal{Z}_{ph}} \tag{4.29}$$

où $\mathcal{Z}_{ph}$ représente la fonction de partition phononique qui s'évalue comme

$$\mathcal{Z}_{ph} = \mathrm{Tr}_{ph}\left[\exp\left(-\frac{1}{\alpha}\sum_\ell a_\ell^\dagger a_\ell\right)\right] = (1 - e^{-1/\alpha})^{-N_S} \tag{4.30}$$

Dans ces équations, le terme α relie la température T à la pulsation phononique locale Ω_0 comme suit

$$\alpha \equiv \frac{T}{T_E} \quad \text{avec} \quad T_E \equiv \frac{\Omega_0}{k_B} \tag{4.31}$$

où T_E est communément appelée "Température d'Einstein" [12, 13]. Usuellement en physique de la matière condensée, la température T_E représente une propriété intrinsèque du réseau cristallin étudié. Pour rester dans le même esprit, nous allons donc supposer que la valeur de la pulsation phononique locale est fixée (*i.e.* $\Omega_0 = 100\Phi$) ce qui nous permettra par la suite de considérer T_E comme une constante physique du problème. Dans ces conditions, dès lors que nous aborderons la question de la température, nous pourrons uniquement raisonner par rapport au paramètre α. Dans ce contexte, nous considérerons que $\alpha > 1$ définit un régime "haute température" en référence au fait que la température du bain dépasse la température caractéristique T_E du réseau. Par opposition, nous appellerons régime "basse température" les situations où $\alpha < 1$.

Dans cette étude numérique, nous allons nous intéresser à la survie de l'information initialement encodée au cœur du graphe. Pour ce faire, nous allons donc analyser l'élément $G_{00}(t)$ du propagateur effectif. En reprenant l'ensemble des développements présentés dans le chapitre précédent, cet élément s'évalue comme

$$G_{00}(t) = \frac{1}{2}[G_{++}(t) + G_{--}(t) + G_{+-}(t) + G_{-+}(t)] \tag{4.32}$$

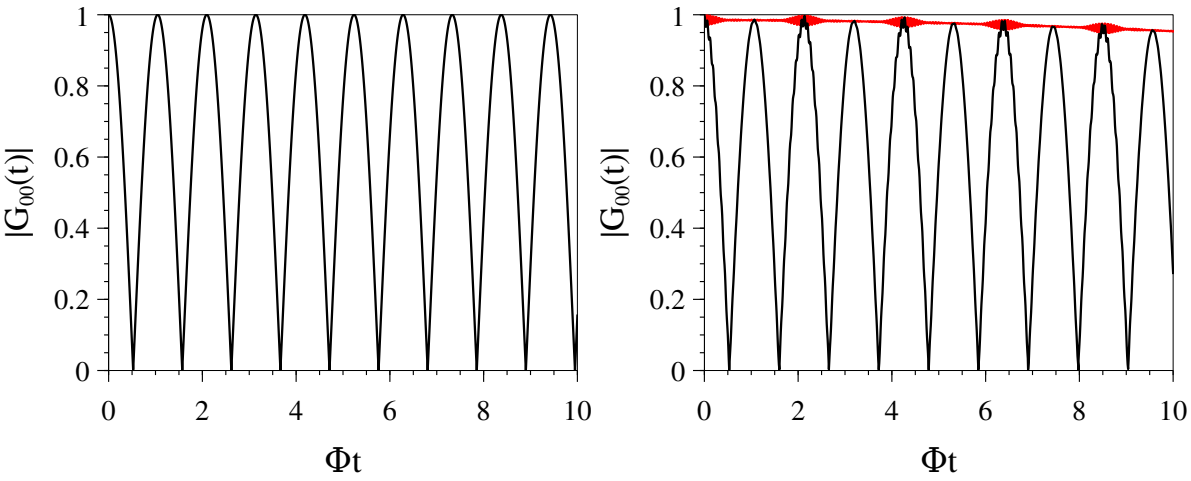
où $G_{++}(t)$, $G_{--}(t)$, $G_{+-}(t)$ et $G_{-+}(t)$ représentent les projections du propagateur effectif dans le sous-espace excitonique formé par les états homogènes $|\chi_\pm\rangle$. La forme de ces termes est donnée par la relation (3.77). A ce stade, rappelons que les états diagonalisant $\tilde{H}_{ex}$ sont $|\tilde{\chi}_\mu\rangle = |\chi_k\rangle$ et que dans ces conditions la forme de la relation (3.77) se simplifie grandement.

4.2.1 Dynamique excitonique aux temps courts et intermédiaires

Au cours de notre étude numérique, nous avons pu constater que la survie de l'état quantique excitonique évoluait sur différentes échelles de temps bien définies. En effet, en présence de phonons, de nouvelles caractéristiques de la dynamique excitonique apparaissent à court, moyens et longs termes. Aussi, pour détailler l'ensemble de ces propriétés, nous allons ici suivre l'ordre chronologique de cette dynamique. Ainsi, dans un premier temps nous allons présenter nos observations concernant l'évolution excitonique à courts et moyens termes. Cette première étape va permettre d'illustrer comment l'interaction exciton-phonon peut très vite altérer l'information quantique. Nous donnerons alors une première mesure numérique du processus de décohérence quantique. Dans la section qui suivra, nous présenterons nos observations concernant la dynamique excitonique aux temps longs. Nous démontrerons alors que ce processus de décohérence qui *a priori* pourrait sembler irréversible n'est en fait qu'apparent.

❋ Évolution aux temps courts : dynamique quasi-cohérente

Aux temps courts, l'évolution de $|G_{00}(t)|$ est très proche de celle observée dans le cadre d'une évolution libre, à quelques différences près. Pour mieux le voir, la figure 4.6 illustre l'évolution temporelle de $|G_{00}(t)|$ avec et sans couplage exciton-phonon.



(a) Evolution sans couplage

(b) Evolution avec couplage $\Delta_0 = 5\Phi$ et $\alpha = 3$

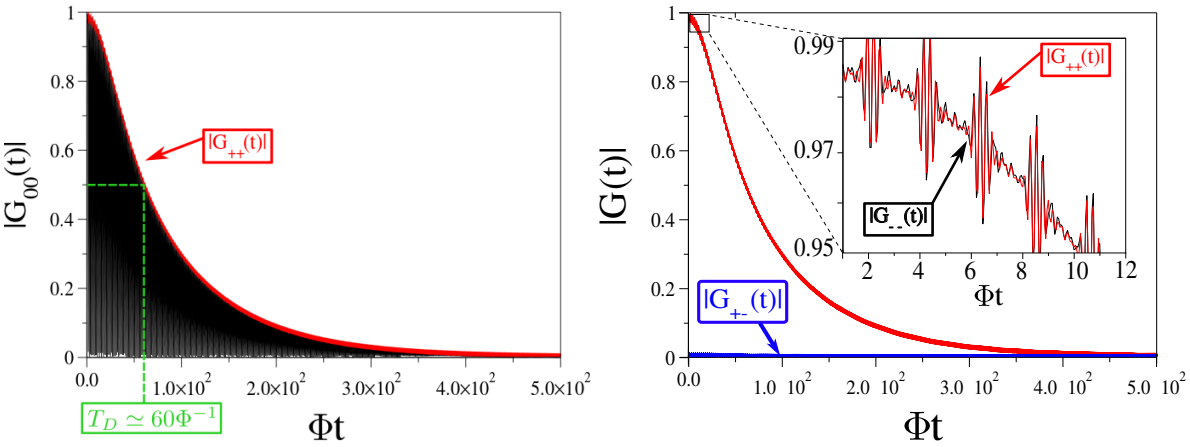
FIGURE 4.6 – Evolution aux temps courts de $|G_{00}(t)|$ avec/sans couplage exciton-phonon.

En comparant les deux évolutions, nous pouvons voir ici que le couplage exciton-phonon module la survie de l'information de trois manières différentes. Premièrement, les oscillations de $|G_{00}(t)|$ évoluent sur une période τ' légèrement plus faible que celle obtenue dans le cas d'une évolution libre avec $\tau = \pi/(\Phi\sqrt{N})$. Le couplage exciton-phonon provoque donc un ralentissement de la dynamique excitonique. On notera que ce phénomène a été systématiquement observé dans l'ensemble de nos simulations mais que ce dernier était toujours très peu marqué si bien que $\tau' \sim \tau$. Le deuxième phénomène concerne les modulations à très courts termes de l'amplitude des oscillations. En effet, sur la figure 4.6b, nous pouvons observer l'existence de fluctuations haute fréquence de très faibles amplitudes sur les parties supérieures des lobes noirs. De la même façon que pour le phénomène de retard, ce second effet reste extrêmement faible et ce, quels que soient les paramètres considérés dans nos simulations. Finalement, le troisième effet est le plus important de tous. En effet, nous observons ici une décroissance progressive de l'amplitude de $|G_{00}(t)|$, marquée notamment par la courbe en rouge. En l'occurrence, ce comportement démontre que le couplage exciton-phonon tend à atténuer progressivement l'amplitude de survie au cœur du graphe en étoile. En d'autres

termes, le système excitonique perd peu à peu sa capacité à maintenir une superposition cohérente quantique au cœur du graphe : ce sont les prémices de la décohérence quantique.

❋ Évolution aux temps intermédiaires : émergence de la décohérence

Le processus de décohérence quantique est plus évident lorsque nous observons la dynamique excitonique sur des temps intermédiaires. Comme le montre la figure 4.7a, à haute température la décohérence engendre une destruction progressive de l'amplitude de survie $|G_{00}(t)|$. Dans ce régime de température, l'enveloppe de $|G_{00}(t)|$ décroît de manière monotone selon un comportement qui rappelle fortement celui d'une fonction Lorentzienne. Pour caractériser cette décroissance, nous avons cherché à évaluer le temps de décohérence T_D pour lequel l'amplitude de survie atteint la moitié de sa valeur initiale. Nous avons trouvé $T_D \simeq 60\Phi^{-1}$. En partant de cette mesure, nous nous sommes alors demandés s'il était possible de trouver un outil efficace permettant de caractériser systématiquement la décroissance de $|G_{00}(t)|$. En menant nos investigations numériques, nous avons pu voir que le terme $|G_{++}(t)|$ donnait toujours une excellente représentation de l'enveloppe de décroissance de $|G_{00}(t)|$, et ce quels que soient les paramètres physiques considérés. Pour mieux le voir, nous avons représenté en rouge l'évolution de $|G_{++}(t)|$ aux temps courts sur la figure 4.6, mais aussi aux temps intermédiaires sur la figure 4.7. Nous voyons ici que $|G_{++}(t)|$ décrit bien l'enveloppe de l'amplitude de survie $|G_{00}(t)|$.



(a) Processus de décohérence aux temps intermédiaires.

(b) Evolution de chaque terme du propagateur.

FIGURE 4.7 – Évolution aux temps intermédiaires de $|G_{00}(t)|$ avec $\Delta_0 = 5\Phi$ et $\alpha = 3$.

Ce résultat important est issu d'une étude numérique dans laquelle nous avons caractérisé chaque terme du propagateur apparaissant dans la relation (4.32). Nous avons représenté sur la figure 4.7b les résultats obtenus avec des paramètres physiques de couplage et de température élevés : $\alpha = 3$ et $\Delta_0 = 5\Phi$. Nous avons relevé les propriétés suivantes :

1. Les termes diagonaux $|G_{\pm\pm}(t)|$ admettent toujours une évolution très similaire. Comme le montre la figure 4.7b, leur évolution temporelle prend la forme d'un signal porteur présentant des fluctuations haute fréquence de faibles amplitudes. Les fluctuations aux temps courts étant toujours très faibles, ces éléments encodent aux temps longs l'essentiel du processus de décohérence.
2. Les termes croisés $|G_{\pm\mp}(t)|$ représentent toujours des termes perturbatifs de très faible amplitude. Comme l'illustre la figure 4.7b, leur évolution temporelle est très différente de celle des éléments diagonaux. En réalité, les termes croisés n'admettent que des oscillations haute fréquence de très faibles amplitudes. Pour donner un exemple, dans le cas présenté sur la figure 4.7b nous avons $|G_{\pm\mp}(t)| \sim 10^{-2}$. Il s'agit donc de termes perturbatifs qui n'influencent que très faiblement l'évolution du processus de décohérence.

❋ Caractérisation de l'enveloppe de décohérence

A partir des propriétés précédentes, la caractérisation du processus de décohérence devient nettement plus facile. Nous savons dès lors que toute l'information essentielle concernant ce phénomène est encodée dans le terme $|G_{++}(t)|$. Dans ce contexte, la démarche que nous avons suivie est simple : nous avons cherché à évaluer le temps de décohérence T_D pour lequel l'enveloppe de décohérence passe par 1/2. De cette manière, nous avons calculé numériquement le taux de décohérence Γ défini comme

$$|G_{++}(T_D)| = \frac{1}{2} \Longrightarrow \Gamma = \frac{1}{T_D} \tag{4.33}$$

Partant de cette définition, nous avons réalisé une série de simulations afin de déterminer la valeur de Γ en fonction des différents paramètres du modèle. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 4.8.

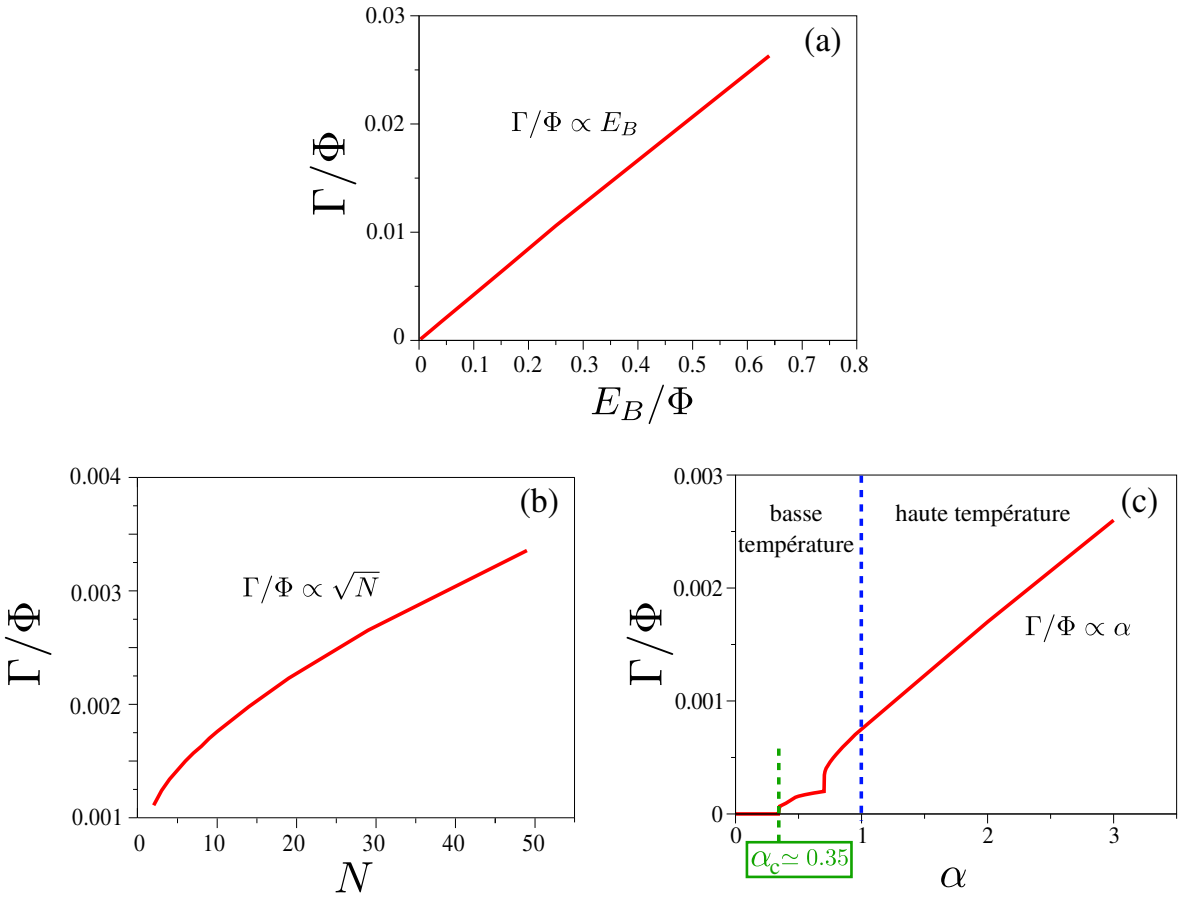


FIGURE 4.8 – Variations du taux de décohérence Γ en fonction de (a) E_B avec $\alpha = 2$, (b) N avec $\alpha = 2$ et $\Delta_0 = 2\Phi$, (c) de α avec $\Delta_0 = 2\Phi$.

A haute température, les propriétés relevées sont les suivantes :

1. Le taux de décohérence Γ évolue linéairement en E_B comme l'illustre la figure 4.8(a). Dans ces conditions, à Ω_0 fixé, le taux de décohérence est quadratique en Δ_0.
2. Γ admet une évolution en $\Phi\sqrt{N}$ lorsque le paramètre de taille augmente comme le montre la figure 4.8(b).
3. Dans un régime haute température, Γ croît linéairement avec la température. Ce comportement est très bien illustré sur la figure 4.8(c) dans la région $\alpha > 1$.

Pour conclure sur cette caractérisation du taux de décohérence, remarquons sur la dernière figure 4.8(c) l'existence d'un comportement singulier à basse température $\alpha < 1$. En effet, nous observons ici la présence d'une discontinuité aux abords de $\alpha \simeq 0.7$. Le taux de décohérence chute brutalement d'une valeur de $\Gamma = 4 \times 10^{-3}\Phi$ à $\Gamma = 2 \times 10^{-3}\Phi$. Par ailleurs, lorsque la température continue de diminuer, il apparaît une valeur critique $\alpha_C \simeq 0.35$ (représentée en vert) en deçà de laquelle le taux de décohérence s'annule complètement. Cette région particulière définie par $\alpha < \alpha_C$, représente une zone dans laquelle nos simulations numériques ne détectaient plus de temps de passage T_D.

4.2.2 Dynamique excitonique non-markovienne aux temps longs

Aux temps courts et intermédiaires, les effets de l'interaction exciton-phonon se traduisent essentiellement par l'apparition d'un processus de décohérence quantique. Dans ces conditions, le système excitonique perd peu à peu sa capacité à développer des états quantiques superposés, et l'information quantique initialement encodée au cœur du graphe se détruit. Cependant, ce processus de décohérence quantique n'est qu'apparent. En effet, sur le réseau en étoile, le système exciton-phonon ne perd jamais totalement la mémoire de son état initial si bien que l'information peut ressurgir après un certains temps. Dans notre étude, les premiers indices de ces comportements fortement non-markoviens ont été observés dans le cadre d'un régime de basse température. L'étude de ces comportements nous a alors conduit à observer l'apparition de super-récurrences quantiques aux temps longs. Nous allons présenter ici nos résultats concernant ces différents phénomènes.

⁕ Émergence des signatures non-markoviennes à basse température

A l'origine, l'étude des signatures non-markoviennes du système a été motivée par les comportements singuliers du taux de décohérence Γ aux basses températures. Afin de comprendre ces comportements, nous avons réalisé une série de simulations pour des valeurs de $\alpha \leq 1$. La figure 4.9 représente les résultats obtenus pour $\alpha = 1$ et $\alpha = 0.5$. Pour chacune de ces deux températures, deux valeurs de couplages sont utilisées avec $\Delta_0 = 1\Phi$ et $\Delta_0 = 5\Phi$.

Comme le montrent ces différentes courbes, de nouveaux comportements apparaissent à basse température. L'enveloppe $|G_{++}(t)|$ n'admet plus de décroissance monotone mais présente plutôt une succession de pics. Il s'agit là en réalité de récurrences quantiques de l'information. Ces récurrences périodiques sont la signature directe d'une dynamique non-Markovienne liée au confinement des phonons sur le réseau de petite taille. A ce stade, il est intéressant de voir que plus la température est faible et plus fortes sont ces récurrences. Dans ces conditions, nous comprenons mieux la raison de la discontinuité présente lorsque $\alpha \simeq 0.7$. Dans le cas présent, la diminution de la température provoque une amplification de la première récurrence quantique qui vient ici altérer la détection numérique du temps T_D. Dans ce contexte, on remarquera aussi que la période des récurrences quantiques est indépendante de la température, mais dépendante toutefois du paramètre de couplage Δ_0. Nous avons en effet à $\Delta_0 = 1\Phi$ une période de $T_R \simeq 17500\Phi^{-1}$ pour $\alpha = 0.5$ et 1 tandis que dans le cas $\Delta_0 = 5\Phi$ nous avons $T_R \simeq 700\Phi^{-1}$ pour $\alpha = 0.5$ et 1. Avec cet exemple, nous voyons que l'augmentation du paramètre Δ_0 modifie essentiellement le temps sur lequel le processus de décohérence va se produire. En comparant les deux périodes de récurrence quantique, nous voyons clairement que l'augmentation du paramètre de couplage $\Delta_0 = 1\Phi \rightarrow 5\Phi$ divise le temps sur lequel se produit la décohérence par un coefficient $17500/700 = 25$ ce qui rappelle ici typiquement $\Delta_0^2 = 25\Phi$.

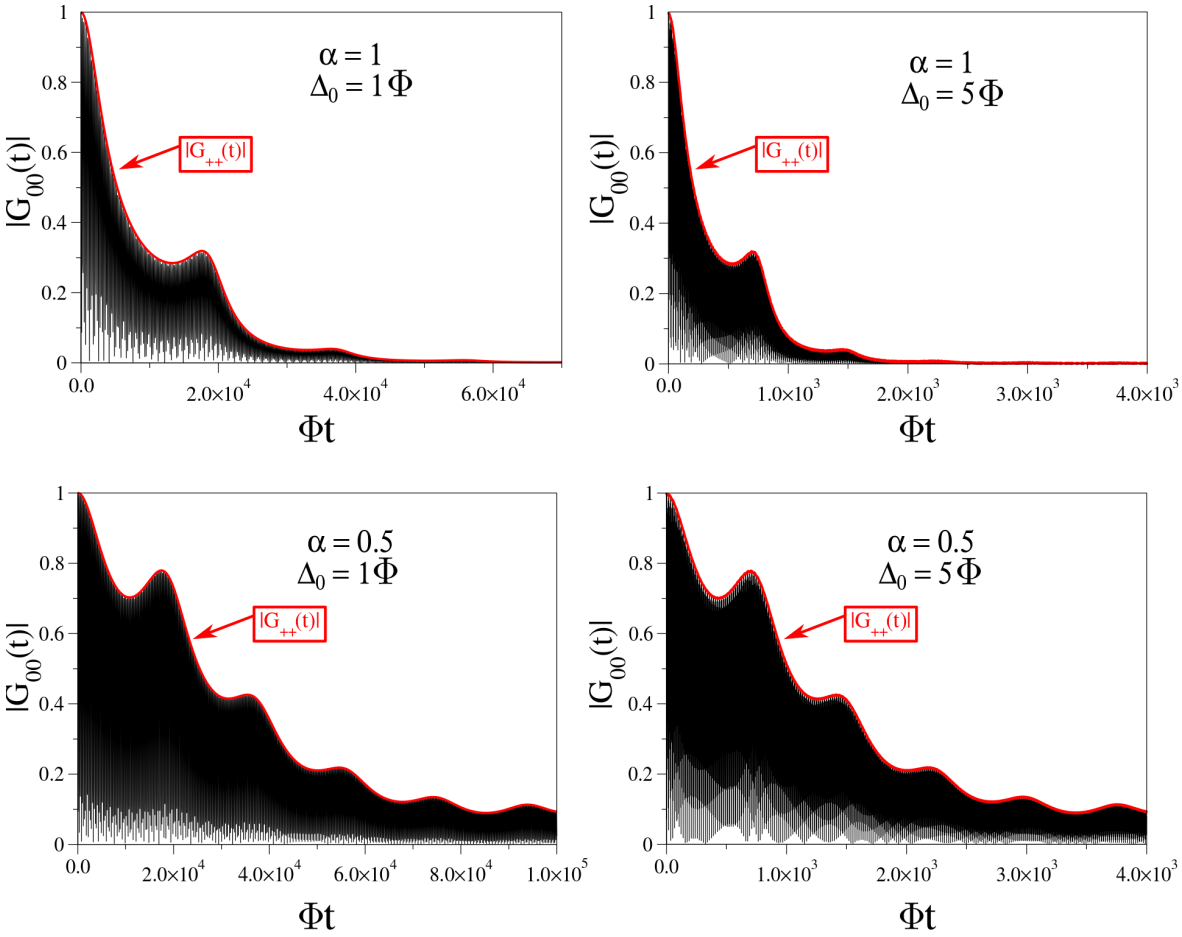


FIGURE 4.9 – Survie de l'information au cœur du graphe en étoile en régime "basse température".

❋ Super-récurrences quantiques aux temps longs

Connaissant ces diverses propriétés, nous avons alors étudié numériquement le comportement aux temps longs de l'enveloppe $|G_{++}(t)|$. La figure 4.10 illustre les résultats obtenus dans le cas d'un couplage $\Delta_0 = 1\Phi$ et pour trois températures différentes $\alpha = 0.5, 1$ et 3.

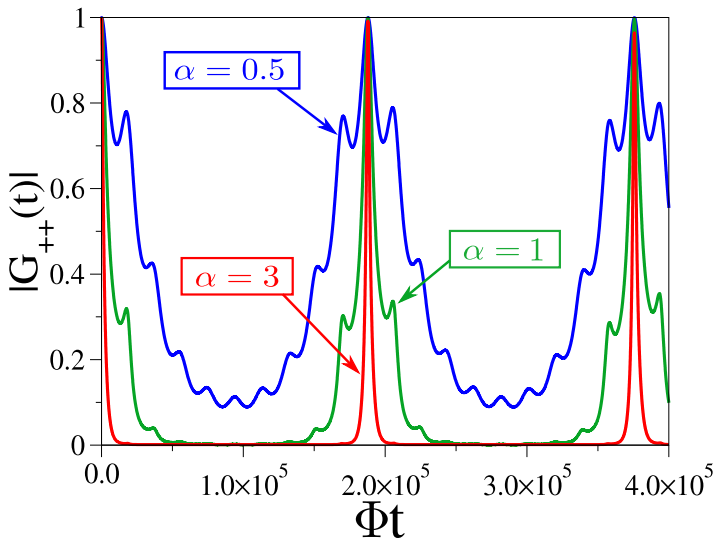


FIGURE 4.10 – Évolution aux temps longs de l'enveloppe $|G_{++}(t)|$ avec $\Delta_0 = 1\Phi$ et $\alpha = 0.5, 1$ et 3.

En menant nos investigations, nous avons constaté avec surprise l'existence de "super-récurrences quantiques" de l'information. Comme le montre la figure 4.10, ce comportement se traduit par l'apparition d'une succession de pics d'amplitude proche de l'unité. La période de ces récurrences quantiques est $T_{SR} \simeq 1.88 \times 10^5 \Phi^{-1}$. Il est intéressant de voir sur cette figure que la température n'influence pas la période d'apparition de ces pics, mais amplifie principalement les amplitudes des récurrences à courts termes (de période T_R). Dans ce contexte, une diminution de température peut conduire à un processus de décohérence incomplet à basse température. En effet, comme le montre le cas $\alpha = 0.5$, les basses températures génèrent des enveloppes de décohérence n'atteignant jamais zéro. Dans ce cas précis de température, nous avons par exemple pu mesurer une valeur inférieure limite de l'ordre de ~ 0.1. En poursuivant nos recherches dans cette voie, nous avons par ailleurs observé que la température critique α_C était celle pour laquelle l'enveloppe $|G_{++}(t)|$ ne descendait jamais en deçà de la valeur de détection $1/2$ fixée pour définir un temps de décohérence T_D. D'où le fait que $\Gamma = 0$ lorsque $\alpha < \alpha_C$.

L'existence de super-récurrences démontre clairement que la dynamique non-Markovienne peut permettre, sur des temps très longs, de retrouver l'information encodée au cœur du graphe. En d'autres termes, contrairement à ce que l'on pourrait imaginer, le processus de décohérence n'est pas irréversible. Pour conclure sur ce phénomène, nous souhaitons attirer l'attention sur une propriété intéressante : l'ensemble de nos simulations a montré que la période T_{SR} du phénomène de super-récurrence était toujours corrélée à celle des récurrences à plus courts termes T_R comme

$$\frac{T_{SR}}{T_R} \simeq N + 1 \tag{4.34}$$

Ce phénomène est bien marqué sur la figure 4.10 dans le cas d'une faible température $\alpha = 0.5$. Dans ce cas précis, nous avons pu mesurer $T_R \simeq 1.87 \times 10^4$ ce qui donne un ratio $T_{SR}/T_R \simeq 10.05$ très proche de $N + 1 = 10$.

4.3 Discussion et interprétations

Afin d'interpréter tous les détails de la dynamique excitonique, nous avons réalisé un traitement analytique complet du propagateur effectif. Notre point de départ a été de simplifier au mieux la forme de la relation de base (4.32) définissant l'amplitude $|G_{00}(t)|$. Pour ce faire, rappelons que nos simulations numériques ont montré que les termes croisés $|G_{\pm\mp}(t)|$ représentent des contributions négligeables. Ceci étant, l'amplitude de survie peut se simplifier comme suit

$$G_{00}(t) \simeq \frac{1}{2}[G_{++}(t) + G_{--}(t)] \tag{4.35}$$

Le fait que les termes croisés $|G_{\pm\mp}(t)|$ soient négligeables nous renseigne sur une propriété importante du système. En effet, de par la définition du propagateur (3.77), nous savons que les termes croisés $|G_{\pm\mp}(t)|$ dépendent uniquement des termes d'ordres supérieurs de la transformation unitaire U. Dans ce contexte, nous nous sommes rendus compte, en supprimant volontairement ces termes, que toute la dynamique excitonique en présence de phonons était très bien décrite par la contribution d'ordre zéro de U. En d'autres termes, tous les termes en S_1 et en S_2 de la transformation $U = 1 + S_1 + S_1^2/2 + S_2$ produisent des contributions négligeables si bien que les éléments du propagateur effectif peuvent se simplifier comme suit

$$G_{\pm\pm}(t) \simeq \frac{\mathcal{Z}_{ph}^{(\pm)}(t)}{\mathcal{Z}_{ph}} e^{-i\tilde{\omega}_\pm t} \tag{4.36}$$

Relation qui, une fois développée, prend la forme suivante

$$G_{\pm\pm}(t) \simeq e^{-i\tilde{\omega}_\pm t}\ \mathrm{Tr}_{ph}\left[\rho_{ph}\ e^{-it\delta\Omega^{(\pm)}_{Hom,A} b^{(\pm)\dagger}_{Hom,A} b^{(\pm)}_{Hom,A}} \times e^{-it\sum_{q=1}^{N-1} \delta\Omega^{(\pm)}_{Bloch} b^{(\pm)\dagger}_q b^{(\pm)}_q}\right] \tag{4.37}$$

Dans cette relation, nous retrouvons d'une part les énergies propres $\tilde{\omega}_{\pm}$ des états homogènes corrigés, et d'autre part les corrections des pulsations phononiques associées aux modes phononiques étendus. Cette réécriture du propagateur démontre une chose très importante : dans le cadre d'une perturbation faible, le phénomène d'intrication quantique encodé au sein de la transformation U est un processus négligeable. Dans ces conditions, comme introduit en fin de Chapitre 3, le processus de décohérence auquel nous assistons peut être essentiellement interprété ici comme un processus de *Fake Decoherence* (au sens de Joos [14, 15]). C'est autour de ce même processus que nous avons alors concentré toute notre attention.

4.3.1 Facteur de décohérence

Afin de donner une interprétation physique de la forme des éléments $G_{++}(t)$, nous allons présenter un petit scenario simple. Pour ce faire, nous allons imaginer qu'à $t = 0$ le système exciton-phonon se trouve dans un état factorisable $|\Psi(0)\rangle$ du type

$$|\Psi(0)\rangle = [c_0|\varnothing_{ex}\rangle + c_1|\chi_+\rangle] \otimes |\Psi_{ph}(0)\rangle \tag{4.38}$$

Cet état décrit un exciton dans une superposition impliquant le vide excitonique et l'état homogène $|\chi_+\rangle$ en présence d'un ensemble de phonons libres dans un état nombre particulier donné par $|\Psi_{ph}(0)\rangle$. Avec le temps, l'état global du système évolue et devient

$$|\Psi(t)\rangle = c_0|\varnothing_{ex}\rangle \otimes |\Psi_{ph}(t)\rangle + e^{-i\tilde{\omega}_+ t}\ c_1|\chi_+\rangle \otimes |\Psi_{ph}^{(+)}(t)\rangle \tag{4.39}$$

où $|\Psi_{ph}(t)\rangle$ représente l'état atteint par les phonons libres et $|\Psi_{ph}^{(+)}(t)\rangle$ représente l'état atteint par les phonons habillés par un exciton dans l'état $|\chi_+\rangle$. En partant de $|\Psi(t)\rangle$, nous pouvons alors construire la matrice densité globale $\rho(t) \equiv |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|$ du système exciton-phonon. En réalisant une trace partielle sur les degrés de liberté phononiques, nous pouvons dériver la matrice densité réduite excitonique $\sigma(t)$ ainsi que l'élément $G_{++}(t)$ du propagateur effectif qui s'écrit alors

$$G_{++}(t) = e^{-i\tilde{\omega}_+ t}\ \langle\Psi_{ph}(t)|\Psi_{ph}^{(+)}(t)\rangle \tag{4.40}$$

Le terme $\langle\Psi_{ph}(t)|\Psi_{ph}^{(+)}(t)\rangle$ donne ici une mesure directe de l'écart dynamique existant entre des phonons évoluant librement et des phonons ayant subi un habillage par l'exciton. Il s'agit là d'un "facteur de décohérence"[14, 15] modulant l'évolution temporelle de la dynamique excitonique. Dans ce contexte, deux situations peuvent survenir en fonction de l'état phononique initial. Le premier cas de figure apparaît lorsque les phonons se trouvent initialement dans un état de Fock bien défini. Dans ces conditions, le facteur de décohérence $\langle\Psi_{ph}(t)|\Psi_{ph}^{(+)}(t)\rangle$ produit un simple terme de phase qui n'influence pas fondamentalement l'évolution de la dynamique excitonique. Il n'y a alors pas de phénomène de décohérence. Le second cas de figure est celui que nous étudions : des phonons initialement dans un état d'équilibre statistique à une température T. Dans ces conditions, une moyenne doit être réalisée sur l'ensemble des états phononiques initiaux. A partir des équations (4.36) et (4.37), le calcul du facteur de décohérence donne alors

$$\frac{\mathcal{Z}_{ph}^{(\pm)}(t)}{\mathcal{Z}_{ph}} = \frac{1 - e^{-1/\alpha}}{1 - e^{-1/\alpha - it\delta\Omega_{Hom,A}^{(\pm)}}} \times \frac{(1 - e^{-1/\alpha})^{N-1}}{(1 - e^{-1/\alpha - it\delta\Omega_{Bloch}^{(\pm)}})^{N-1}} \tag{4.41}$$

Comme le montre ce résultat, le facteur de décohérence dépend du produit de différents termes de phase directement reliés aux pulsations des modes phononiques étendus. Avec le temps, chacun de ces termes va évoluer différemment si bien qu'un déphasage va se produire. Ce déphasage va alors créer un ensemble d'interférences destructives. Il y a alors extinction du facteur de décohérence. Il s'agit là fondamentalement des caractéristiques du processus de *Fake decoherence* menant à la destruction des cohérences du système (*cf.* Chapitre 3).

Ceci étant, il est intéressant de voir que cet effondrement des cohérences n'est clairement pas irréversible. En effet, comme nous avons pu le montrer dans la section précédente, des récurrences quantiques partielles ou même totales peuvent apparaître pour peu que l'on attende un temps assez long. En réalité, l'origine physique de ce phénomène est liée à deux choses : la petitesse du réseau étudié et la dégénérescence des pulsations phononiques. Lorsque l'on considère un réseau de taille finie, le nombre de degrés de liberté de l'environnement phononique devient limité si bien que les différents termes de phase agissant dans le calcul du facteur de décohérence (4.41) sont très peu nombreux. De plus la symétrie du réseau produit une dégénérescence d'ordre $N-1$ des pulsations phononiques de Bloch : il n'existe alors que deux types de termes de phase agissant dans (4.41). Aux temps courts, ces termes vont certes admettre un déphasage et provoquer une chute du facteur de décohérence. Cependant, aux temps longs, le nombre réduit de modes favorise l'apparition de fenêtres temporelles pendant lesquelles les termes moyennés peuvent de nouveau évoluer en phase. Ces moments de remise en phase produisent alors des récurrences quantiques synonymes du fait que le système exciton-phonon revient dans un état proche de son état initial. Le système ne perd donc pas la mémoire de ses états passés : c'est là, la signature d'un comportement non-markovien.

4.3.2 Enveloppe de décohérence : approche Lorentzienne

Pour pouvoir mieux comprendre tous ces phénomènes, nous avons évalué analytiquement l'enveloppe de décohérence $|G_{\pm\pm}(t)|$. Cette enveloppe est définie par

$$|G_{\pm\pm}(t)| = \frac{1}{\sqrt{1+4\sigma_{\bar{n}}^2 \sin^2\left(\frac{\delta\Omega_{Hom,A}^{(\pm)} t}{2}\right)}} \times \frac{1}{\sqrt{1+4\sigma_{\bar{n}}^2 \sin^2\left(\frac{\delta\Omega_{Bloch}^{(\pm)} t}{2}\right)}^{N-1}} \tag{4.42}$$

Dans cette relation, $\sigma_{\bar{n}}^2 = \bar{n}(\bar{n}+1)$ représente la variance du nombre de phonons dans chaque mode de vibration étendu. Cette quantité dépend directement de $\bar{n} = (e^{1/\alpha}-1)^{-1}$ qui est le nombre moyen de phonons présents dans chacun de ces modes. Nous retrouvons aussi les termes $\delta\Omega_{Hom,A}^{(\pm)}$ et $\delta\Omega_{Bloch}^{(\pm)}$ qui représentent respectivement les pulsations associées au premier mode phononique homogène étendu et aux modes phononiques de Bloch. En partant de cette relation, une très bonne description de l'amplitude de survie effective est donnée par

$$|G_{00}(t)| = |G_{\pm\pm}(t)| \times |\cos(\tilde{\Phi}\sqrt{N}t)| \tag{4.43}$$

Cette forme analytique encode toute l'information nécessaire pour comprendre la dynamique excitonique à court et long termes.

Aux temps courts, le facteur de décohérence est quasi constant $|G_{\pm\pm}(t)| \sim 1$ car les pulsations phononiques propres $\delta\Omega$ sont très faibles devant la fréquence d'évolution excitonique en $\tilde{\Phi}\sqrt{N}$. Dans ces conditions, le système excitonique ne subit pas encore réellement l'effet de décohérence et évolue comme

$$|G_{00}(t)| \simeq |\cos(\tilde{\Phi}\sqrt{N}t)| \tag{4.44}$$

Cette évolution est sensiblement proche de celle obtenue dans le cadre d'une évolution libre excitonique (*cf.* Chapitre 2) à la différence près que la constante de saut excitonique a été redéfinie comme $\tilde{\Phi} \simeq \Phi[1 - E_B/\Omega_0]$. Cette redéfinition traduit les effets d'habillage du nuage virtuel de phonons. Comme nous avons pu le voir dans les sections précédentes de ce chapitre, le nuage phononique tend à rétrécir la bande spectrale excitonique et par conséquent à ralentir l'évolution de la quasi-particule sur le graphe. Raison pour laquelle il existe un faible retard des oscillations de l'onde excitonique par rapport à une évolution libre comme observé sur la figure 4.6.

Aux temps intermédiaires, la survie de l'information est décrite par l'enveloppe de décohérence $|G_{\pm\pm}(t)|$. Afin de caractériser cette décroissance, nous avons cherché à déterminer une forme analytique du taux de décohérence Γ en régime haute température ($\alpha > 1$). Comme le montre la figure 4.7, la forme des enveloppes de décohérence dans ce type de régime rappelle typiquement celle d'une fonction Lorentzienne. Aussi, nous nous sommes inspirés de ces fonctions pour contraindre la forme de $|G_{\pm\pm}(t)|$. Pour ce faire, notre approche est simple : nous avons réalisé un développement limité à l'ordre deux en t sur chaque fonction sinus carré de (4.42). En calculant le produit entre tous les dénominateurs, certains termes génèrent de très faibles contributions si bien que nous les avons négligés. Tous calculs faits, nous avons pu réécrire l'équation (4.42) sous la forme d'une racine de fonction Lorentzienne comme

$$|G_{\pm\pm}(t)| = \frac{1}{\sqrt{1+3(\Gamma t)^2}} \tag{4.45}$$

où $\Gamma \equiv 1/T_D$ est le taux de décohérence lié au temps T_D pour lequel $|G_{\pm\pm}(T_D)| = 1/2$. En l'occurrence, ce taux de décohérence est donné par

$$\Gamma \equiv \frac{\sigma_{\bar{n}}}{\sqrt{3}}\sqrt{\delta\Omega^2_{Hom,A} + (N-1)\delta\Omega^2_{Bloch}} \tag{4.46}$$

Cette forme analytique corrobore l'ensemble des propriétés observées numériquement. En effet, nous savons que chaque pulsation phononique est proportionnelle à l'énergie de liaison du petit polaron E_B. Dans ces conditions, la forme analytique que nous avons dérivée ici montre que Γ dépend linéairement de E_B (*i.e.* est quadratique en Δ_0). De la même façon, nous savons que les pulsations phononiques dépendent de la taille N du graphe comme $\delta\Omega^{(\pm)}_{Hom,A} \propto \sqrt{N}$ et $\delta\Omega^{(\pm)}_{Bloch} \propto 1/\sqrt{N}$. Ce qui implique d'après (4.46) que le taux de décohérence analytique évolue comme $\Gamma \propto \sqrt{N}$. Fait que nous avions observé dans notre précédente étude numérique. Pour finir, comme l'indique la relation (4.46), l'effet de la température est décrit par l'amplitude $\sigma_{\bar{n}}$. A haute température, la variance du nombre de phonons se simplifie [2] comme $\sigma_{\bar{n}} \sim \sqrt{\alpha(\alpha+1)} \propto \alpha$. On retrouve ainsi le fait que $\Gamma \propto \alpha$ à haute température. Notons finalement, que cette expression de Γ permet de retrouver les temps typiques de décohérence obtenus numériquement. Pour citer un exemple concret, nous avons pu obtenir lors de nos simulations avec $\alpha = 3$ et $\Delta_0 = 5\Phi$ la valeur du temps de décohérence $T_D \simeq 60\Phi^{-1}$ (voir Fig. 4.7a). En reprenant les mêmes paramètres, le taux de décohérence analytique devient $\Gamma \simeq 1.5 \times 10^{-2}\Phi$ ce qui donne un temps typique $T_D = 1/\Gamma \simeq 66\Phi^{-1}$ en très bon accord avec la simulation numérique.

4.3.3 Enveloppe de décohérence : signatures non-markoviennes

Bien entendu, cette approche Lorentzienne possède une certaine limite. Nous savons en effet que dans le régime de basse température, l'enveloppe de décohérence ne se comporte plus comme une fonction monotone du fait de l'apparition de récurrences quantiques. Le système admet une dynamique fortement non-markovienne qui ne peut plus être décrite par un simple taux Γ. Dans ce contexte, pour pouvoir mieux appréhender la physique du problème, nous nous sommes tournés vers la formule de base définissant l'enveloppe de décohérence. En l'occurrence, la relation (4.42) montre que le processus de décohérence résulte du produit de fonctions périodiques de pulsation $\delta\Omega^{(\pm)}_{Hom,A}$ et $\delta\Omega^{(\pm)}_{Bloch}$. Ces mêmes fonctions sont modulées en amplitude par le terme de fluctuation $\sigma^2_{\bar{n}}$ qui est intimement lié au paramètre de température α. En partant de ces différentes observations, il devient possible de dresser un portrait complet des effets non-Markoviens du système.

2. A haute température, un développement limité sur le nombre moyen $\bar{n} \equiv (e^{1/\alpha} - 1)^{-1}$ donne $\bar{n} \propto \alpha$.

❋ Température et décohérence

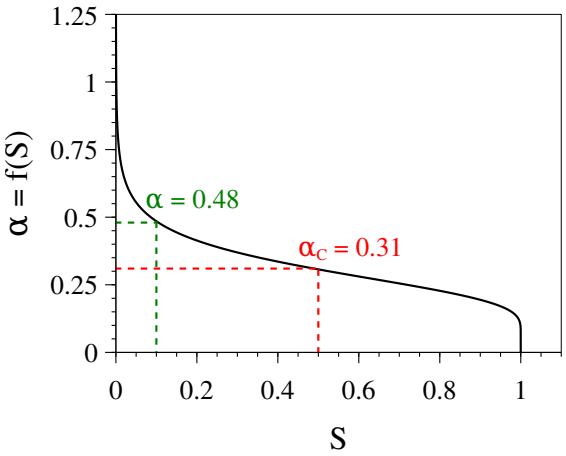
Dans un premier temps, nous avons cherché à établir le lien entre basse température et décohérence incomplète. En effet, lorsque la température se rapproche de zéro, l'enveloppe de décohérence possède toujours une valeur limite inférieure non-nulle (voir Fig. 4.10). Pour caractériser ce phénomène, nous avons donc simplifié la forme de l'enveloppe de décohérence en fixant à l'unité tous les termes temporels oscillant comme $\sin^2(\ldots) \to 1$. Dans ces conditions, l'enveloppe ne dépend plus que du paramètre de température comme

$$|G_{\pm\pm}(\alpha)| = \frac{1}{\sqrt{1+4\bar{n}(\alpha)(\bar{n}(\alpha)+1)}^{N}} \tag{4.47}$$

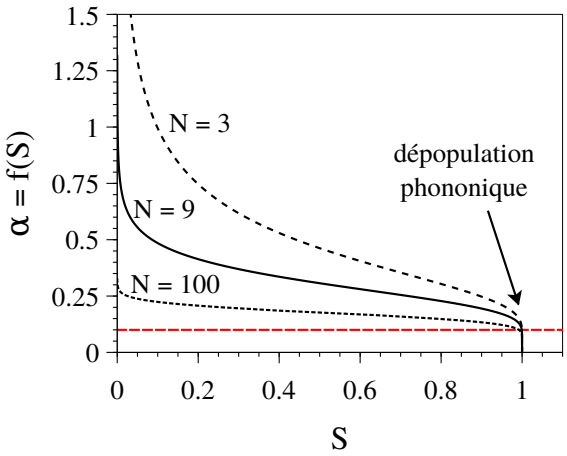
En partant de cette relation, nous avons alors cherché à résoudre l'équation $|G_{\pm\pm}(\alpha)| = S$ où la quantité S représente le seuil inférieur limite atteint par l'enveloppe. En réalisant quelques calculs, la solution de cette équation est

$$\alpha = \frac{1}{\ln\left(1+\frac{2}{S^{-1/N}-1}\right)} \tag{4.48}$$

A partir de cette relation, nous avons représenté sur la figure 4.11a l'évolution de la température en fonction de la valeur du seuil fixée.



(a) Évolution de $\alpha = f(S)$ pour $N = 9$.



(b) Évolution de $\alpha = f(S)$ pour différents N.

FIGURE 4.11 – Évolution de la température α en fonction du seuil S choisi et de la taille N.

Comme le montre cette figure, la forme analytique (4.48) permet de donner une bonne estimation de la tendance de la décohérence en fonction de la température. Pour citer quelques exemples, nous avons ici cherché la valeur du paramètre critique α_C à partir duquel l'enveloppe de décohérence n'atteint plus la valeur seuil de $S = 1/2$. Dans le cas présent, le résultat est $\alpha_C \simeq 0.31$ (représenté en rouge) ce qui est en très bon accord avec l'expérience numérique qui donnait $\alpha_C = 0.35$. Dans un autre cas, nous avons cherché la température pour laquelle la valeur seuil est de $S = 0.1$. En l'occurrence, la relation analytique donne $\alpha = 0.48$ (représenté en vert) de nouveau en très bon accord avec la valeur numérique $\alpha = 0.5$ comme observé sur la figure 4.10. En se basant sur cette bonne concordance des résultats théoriques et numériques, nous avons cherché à observer l'effet du paramètre de taille N. Comme le montre la figure 4.11b, quelle que soit la taille N, il existe une température $\alpha \sim 0.1$ en deçà de laquelle l'enveloppe de décohérence devient quasi constante avec un seuil $S \sim 1$. En réalité, ce comportement s'associe phénoménologiquement à une dépopulation phononique. En effet, à très basse température le nombre moyen de phonons $\bar{n}(\alpha)$ sur le réseau (et *i.e.* les fluctuations $\sigma_{\bar{n}}$) se réduit fortement et chute vers zéro. Or en absence de phonons, il ne peut plus exister de couplage excito-phononique. Ce qui mène finalement à une disparition du phénomène de

décohérence. Un autre point intéressant ici est que plus la taille N du graphe est importante et plus le processus de décohérence survient abruptement avec l'augmentation de la température. On voit en effet sur la figure 4.11b que pour $N = 3$ la température peut varier sur une large fenêtre avant que le processus de décohérence ne soit bien marqué. Tandis que pour un graphe avec $N = 100$, un faible écart de température écrase subitement l'enveloppe de décohérence en faisant chuter la valeur du seuil S. Cela est dû au fait que le nombre de modes phononiques augmente avec la taille du graphe. Dans ces conditions, la multiplication des fluctuations $\sigma_{\bar{n}}$ associées à chaque mode va produire une véritable extinction de l'enveloppe de décohérence (4.42). Ce qui aura pour effet de renforcer le processus de décohérence.

❋ Super-récurrence : résonance des modes phononiques étendus

Connaissant ces différentes propriétés liées à la température, nous nous sommes dans un second temps intéressés à l'émergence des récurrences quantiques aux temps longs. Dans ce contexte, nous avons observé que chacune des deux périodes T_R et T_{SR} était respectivement reliée aux corrections des pulsations des modes phononiques étendus comme

$$T_R = \frac{2\pi}{|\delta\Omega^{(\pm)}_{Hom,A}|} \quad \text{et} \quad T_{SR} = \frac{2\pi}{|\delta\Omega^{(\pm)}_{Bloch}|} \tag{4.49}$$

En d'autres termes, l'évolution temporelle du mode étendu phononique homogène associé à $\delta\Omega^{(\pm)}_{Hom,A}$ régit l'apparition des récurrences quantiques incomplètes de période T_R. De la même façon, les modes phononiques étendus inhomogènes associés à $\delta\Omega^{(\pm)}_{Bloch}$ vont produire à plus longs termes l'apparition de récurrences quantiques complètes de période T_{SR}. Pour donner un exemple de comparaison entre théorie et expérience numérique, nous avions pu observer lors de nos simulations avec $\alpha = 0.5$ et $\Delta_0 = 1\Phi$ (voir Fig. 4.10) que $T_R \simeq 1.87 \times 10^4\Phi^{-1}$ et $T_{SR} = 1.87 \times 10^5\Phi^{-1}$. Le calcul analytique des deux périodes donne respectivement $T_R \simeq 1.87 \times 10^4\Phi^{-1}$ et $T_{SR} = 1.88 \times 10^5\Phi^{-1}$ en parfait accord avec les résultats numériques. A ce stade, marquons un bref arrêt pour rappeler une propriété importante observée lors de notre étude de l'habillage phononique

$$\delta\Omega^{(\pm)}_{Hom,A} \simeq (N+1)\delta\Omega^{(\pm)}_{Bloch} \tag{4.50}$$

En injectant cette propriété au sein de (4.49) nous obtenons alors

$$\frac{T_{SR}}{T_R} \simeq (N+1) \tag{4.51}$$

Ce résultat corrobore parfaitement l'ensemble de nos observations numériques. En l'occurrence, pour emprunter au langage de la dynamique classique, nous observons ici que la "super-résonance" quantique qui se produit tous les T_{SR} apparaît du fait de la commensurabilité des périodes d'évolution des modes phononiques étendus. Cette "super-résonance" n'est clairement pas anodine : il s'agit là d'une propriété émergeant directement de la structure complexe du réseau étudié. En effet, c'est bien la symétrie du graphe en étoile qui est à l'origine de la dégénérescence d'ordre $N-1$ de la pulsation $\delta\Omega^{(\pm)}_{Bloch}$. Grâce à cette dégénérescence, seules deux types de pulsations phononiques agissent dans le facteur de décohérence (4.36)(4.37) : $\delta\Omega^{(\pm)}_{Hom,A}$ et $\delta\Omega^{(\pm)}_{Bloch}$. Les termes de phase produits étant alors très peu différents, ces derniers peuvent interférer de manière constructive bien plus facilement. Ce qui à terme produit des récurrences partielles aux temps intermédiaires, et des récurrences complètes aux temps longs.

Il est intéressant de voir ici que cette particularité du graphe en étoile vient totalement contraster avec les résultats observés dans le cas de réseaux linéaires plus simples. En effet, sur de tels réseaux, des études ont montré que l'interaction exciton-phonon pouvait aussi engendrer des processus de décohérence [16–18]. Dans ce contexte, des récurrences quantiques

apparaissent aussi sur des temps longs. Or, à la différence du graphe en étoile, ces récurrences sont marquées par des amplitudes extrêmement faibles. A tel point que la décohérence apparaît comme quasi-irréversible. En réalité, l'origine de ce phénomène est liée à la structure du réseau linéaire. En effet, une chaîne est un réseau très simple qui ne présente pas de symétrie aussi marquée que celle d'un graphe en étoile. Les différents modes phononiques étendus apparaissant ne présentent alors aucune dégénérescence liée à la symétrie du réseau : toutes les pulsations propres sont distinctes. Dans ces conditions, les termes de phase à l'origine du processus de décohérence évoluent tous très différemment, si bien que le facteur de décohérence chute rapidement vers zéro et ne peut plus produire de récurrence quantique forte. Ce contraste comportemental entre les réseaux linéaires et le graphe en étoile est la preuve même que la complexité d'un réseau est ce qui permet de produire des phénomènes exotiques. Sans de telles propriétés, des phénomènes aussi surprenants que les super-récurrences ne pourraient alors émerger.

4.3.4 Conclusion générale

Pour conclure notre discussion, nous allons donner un bref récapitulatif des principaux résultats présentés dans ce chapitre. En l'occurrence, nous avons étudié les différents effets d'habillage produits lorsqu'un exciton évolue sur un graphe en étoile en présence de phonons. Nous avons montré que les interactions exciton-phonons produisent des interactions négligeables entre les anciens états propres excitoniques $\{|\chi_k\rangle\}$, si bien que l'habillage excitonique se résume essentiellement à une modulation des énergies des états homogènes $|\chi_\pm\rangle$. Cette modulation génère un rétrécissement de la bande spectrale excitonique traduisant le fait que le nuage phononique habillant l'exciton tend à ralentir le déplacement de ce dernier. Ce processus de ralentissement a été clairement observé aux temps courts lors de notre étude numérique de l'amplitude de survie effective $|G_{00}(t)|$.

Concernant le processus d'habillage phononique, nous avons déterminé la forme analytique des différentes matrices de saut phononiques $\Lambda^{(\pm)}$ associées à un exciton dans un état homogène $|\chi_\pm\rangle$. Nous avons par ailleurs montré qu'il était possible d'associer à ces matrices des réseaux phononiques permettant d'encoder géométriquement tous les processus d'interactions phononiques produits entre les modes locaux. La structure de ces réseaux étant une forme hybride entre celle d'un graphe étoile et celle d'un graphe complet. L'invariance rotationnelle de ces réseaux nous a permis de diagonaliser analytiquement chaque matrice $\Lambda^{(\pm)}$ et de trouver la forme exacte des modes phononiques étendus ainsi que leurs pulsations propres. Par la suite, nos investigations numériques ont clairement montré le rôle clé que jouent ces nouvelles pulsations sur l'enveloppe de décohérence de $|G_{00}(t)|$ aux temps longs. En l'occurrence, la symétrie du réseau produit une très forte dégénérescence de ces pulsations si bien que les modes phononiques intervenant dans le facteur de décohérence peuvent évoluer en phase périodiquement. L'enveloppe de décohérence prend alors la forme d'un signal bi-périodique. La période la plus courte $T_R = 2\pi/|\delta\Omega_{Hom,A}|$, associée au mode phononique $|\eta_{Hom,A})$, produit des récurrences partielles. La période la plus longue $T_{SR} = 2\pi/|\delta\Omega_{Bloch}|$, associée aux modes phononiques $|\eta_{Bloch})$, produit des super-récurrences quantiques. Il a été montré que l'apparition de ces super-récurrences provient de la commensurabilité des pulsations phononiques qui permet finalement de relier les deux périodes en jeu comme $T_{SR}/T_R = N + 1$.

Ainsi, le cas du graphe en étoile donne un très bel exemple de la richesse dynamique que peut générer le transport quantique sur réseau complexe. En l'occurrence, tous les comportements non-markoviens apparaissant dans notre étude ne sont pas le fruit du hasard. Ces phénomènes exotiques sont en réalité intimement liés à la structure du graphe en étoile. En effet, c'est bien la symétrie du réseau qui gouverne à la base tous les phénomènes d'habillage sur ce graphe. Sans cette symétrie, les états homogènes n'existeraient pas et toutes les propriétés des modes phononiques étendus seraient bien différentes. Il n'y aurait alors tout

simplement pas de commensurabilité entre les pulsations phononiques, et par conséquent aucune super-récurrence quantique aux temps longs. De tels résultats révèlent donc tout l'intérêt de l'utilisation des graphes complexes et sont très encourageants pour de futures recherches en ingénierie quantique. Dans ce contexte, nous pourrions par exemple nous inspirer des travaux de Christandl [19, 20] et réaliser du "design de graphe" pour contrôler l'évolution de la décohérence. Cette approche nécessiterait de connaître avec précision la forme des réseaux phononiques générés pour chaque Hamiltonien excitonique. En suivant ce principe, nous pourrions alors tenter de maîtriser l'apparition de récurrences quantiques sur un graphe et ainsi réaliser des transferts efficaces d'information malgré la présence de phonons.

4.4 Références

[1] S. Yalouz and V. Pouthier, "Exciton-phonon system on a star graph : A perturbative approach," *Physical Review E*, vol. 93, no. 5, p. 052306, 2016. 65

[2] S. Yalouz, C. Falvo, and V. Pouthier, "The excitonic qubit coupled with a phonon bath on a star graph : anomalous decoherence and coherence revivals," *Quantum Information Processing*, vol. 16, no. 6, p. 143, 2017. 65

[3] D. Čevizović, S. Zeković, and Z. Ivić, "The influence of polaron–phonon interaction on absorption spectra in molecular crystals," *Chemical Physics Letters*, vol. 480, no. 1-3, pp. 75–81, 2009. 65, 66

[4] D. Čevizović, Z. Ivić, S. Galović, A. Reshetnyak, and A. Chizhov, "On the vibron nature in the system of two parallel macromolecular chains : The influence of interchain coupling," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 490, pp. 9–15, 2016.

[5] V. Pouthier, "Vibron phonon in a lattice of h-bonded peptide units : A criterion to discriminate between the weak and the strong coupling limit," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 3, p. 01B613, 2010.

[6] D. Cevizovic, A. Chizhov, A. Reshetnyak, Z. Ivic, S. Galovic, and S. Petkovic, "On the vibron-polaron damping in quasi 1d macromolecular chains," in *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 965, p. 012011, IOP Publishing, 2018. 65, 66

[7] A. S. Alexandrov and J. T. Devreese, *Advances in polaron physics*, vol. 159. Springer, 2010. 68

[8] D. Čevizović, S. Zeković, and Z. Ivić, "The influence of polaron–phonon interaction on absorption spectra in molecular crystals," *Chemical Physics Letters*, vol. 480, no. 1, pp. 75 – 81, 2009.

[9] G. D. Mahan, *Many-particle physics*. Springer Science & Business Media, 2013. 68

[10] H. Schober and S. Rols, "Les excitations dans la matière condensée : vibrations et phonons," *École thématique de la Société Française de la Neutronique*, vol. 10, pp. 3–136, 2010. 71

[11] C. Kittel, P. McEuen, and P. McEuen, *Introduction to solid state physics*, vol. 8. Wiley New York, 1996. 71

[12] D. Rogers, *Einstein's other theory : the Planck-Bose-Einstein theory of heat capacity*. Princeton University Press, 2005. 76

[13] A. Einstein, "Die plancksche theorie der strahlung und die theorie der spezifischen waerme," *Annalen der Physik*, vol. 327, no. 1, pp. 180–190, 1907. 76

[14] E. Joos, H. D. Zeh, C. Kiefer, D. J. Giulini, J. Kupsch, and I.-O. Stamatescu, *Decoherence and the appearance of a classical world in quantum theory*. Springer Science & Business Media, 2013. 83

[15] M. A. Schlosshauer, *Decoherence : and the quantum-to-classical transition*. Springer Science & Business Media, 2007. 83

[16] V. Pouthier, "Quantum decoherence in finite size exciton–phonon systems," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 134, no. 11, p. 114516, 2011. 87

[17] V. Pouthier, "Excitonic coherence in a confined lattice : A simple model to highlight the relevance of perturbation theory," *Physical Review B*, vol. 83, no. 8, p. 085418, 2011.

[18] V. Pouthier, "Vibrational exciton mediated quantum state transfer : simple model," *Physical Review B*, vol. 85, no. 21, p. 214303, 2012. 87

[19] M. Christandl, N. Datta, A. Ekert, and A. J. Landahl, "Perfect state transfer in quantum spin networks," *Physical Review Letters*, vol. 92, no. 18, p. 187902, 2004. 89

[20] M. Christandl, N. Datta, T. C. Dorlas, A. Ekert, A. Kay, and A. J. Landahl, "Perfect transfer of arbitrary states in quantum spin networks," *Physical Review A*, vol. 71, no. 3, p. 032312, 2005. 89

Chapitre 5

Comparaison entre la théorie PT^* et une approche numérique exacte

Sur des réseaux de petites tailles, l'approche PT^* révèle de nombreux comportements exotiques. Les récurrences partielles, les super-récurrences aux temps longs ou encore l'apparition de processus de décohérence incomplète sont autant d'exemples démontrant que le confinement des phonons et la symétrie du réseau sont à l'origine d'une dynamique fortement non-markovienne. Toutefois, l'ensemble de ces comportements peut nous laisser quelque peu dubitatifs. En effet, nous avons pu voir dans le chapitre précédent que toutes les signatures non-markoviennes apparaissaient sur des temps relativement longs. Or, la théorie PT^* étant une approche perturbative d'ordre deux, nous sommes en droit de nous demander : est-elle encore adaptée pour décrire la dynamique du système sur de telles durées ? Par ailleurs, une autre question se pose aussi concernant les hypothèses réalisées dans cette théorie. En effet, pour définir PT^*, une hypothèse importante consiste à négliger les effets d'habillage produits par des états excitoniques $|\tilde{\chi}_\mu\rangle$ dégénérés. En conséquence, nous savons qu'un biais peut exister dans cette théorie et que ce dernier pourrait altérer l'exactitude des résultats obtenus.

Dans ces conditions, nous nous sommes posés deux questions. Premièrement, comment pourrait-on vérifier concrètement la pertinence de la théorie PT^* ? Deuxièmement, connaissant l'hypothèse forte réalisée dans la théorie PT^*, quel pourrait être alors le domaine de validité de cette approche ?

Ce chapitre va être pour nous l'opportunité de présenter l'étude que nous avons réalisée afin de tester la théorie PT^*. Ainsi, nous allons dans une première partie aborder les détails techniques de la méthode exacte développée à cette occasion. Dans une seconde partie, nous présenterons des résultats obtenus lors de notre étude "PT^* vs. approche exacte". Nous montrerons tout particulièrement comment la levée de dégénérescence peut permettre d'obtenir d'excellents résultats avec PT^*. Pour terminer, nous réaliserons dans une dernière partie une discussion générale sur l'ensemble de nos résultats. Nous détaillerons alors les avantages et les inconvénients de chacune des deux méthodes employées et nous présenterons par la même occasion un outil de mesure permettant de définir dans quel cas PT^* permet ou non de fournir des résultats valides.

5.1 Approche numérique exacte

Afin de vérifier concrètement la pertinence de *PT**, nous avons développé une méthode numérique permettant de traiter de manière "exacte" le problème exciton-phonon. Pour ce faire, nous avons pris contact avec le Docteur *Cyril Falvo* de l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO à Paris-Saclay). Le Dr. Falvo étant un grand connaisseur des simulations numériques multi-quanta, il a pu nous expliquer [1] les tenants et les aboutissants de telles simulations dans le cadre des systèmes phononiques. En théorie, le but de cette méthode est très simple à comprendre et peut être résumé en quelques lignes. Il s'agit ici de construire numériquement la matrice hamiltonienne exciton-phonon

$$H = H_{ex} + H_{ph} + \Delta H \tag{5.1}$$

Ce faisant, une simple diagonalisation de cette matrice nous donne alors accès aux informations nécessaires pour simuler exactement la dynamique du système exciton-phonon.

Présentée de la sorte, cette approche pourrait sembler très simple à mettre en œuvre. Cependant, dans la pratique cette méthode est bien plus complexe qu'il n'y paraît. En effet, cette dernière nécessite une succession de manipulations numériques élaborées et réfléchies qui dépassent le simple fait de "construire une matrice". Raison pour laquelle nous souhaitons ici prendre le temps de présenter convenablement cette méthode. Pour ce faire, la description que nous allons donner se veut d'être très pédagogique. Afin d'éviter de noyer le lecteur dans un ensemble d'informations techniques, nous allons ne présenter que l'essentiel de chaque grande étape de l'approche. De cette manière, nous espérons que n'importe quel lecteur qui souhaite coder cette méthode puisse le faire avec le langage de son choix.

5.1.1 Construction d'une base phononique tronquée

Dans le contexte théorique considéré, la dimension de l'espace de Hilbert phononique $\mathcal{H}_{ph}$ est infini $\dim(\mathcal{H}_{ph}) = +\infty$. Ceci étant, cette définition pose un problème pratique : considérer $\dim(\mathcal{H}_{ph}) = +\infty$ implique que la dimension du Hamiltonien exciton-phonon devienne elle aussi infinie. Or, nous ne pouvons créer une matrice hamiltonienne H de dimension infinie du fait de la limite de nos ressources numériques.

❋ Limitation à un nombre N_{ph} de phonons

Pour résoudre le problème de dimension infinie, la première étape de l'approche exacte consiste à introduire un nombre limité N_{ph} de phonons présents sur le réseau. Cette manipulation permet ainsi de limiter la taille de l'espace de Hilbert phononique $\mathcal{H}_{ph}$. Mathématiquement, cette hypothèse revient à considérer que cet espace se décompose comme

$$\mathcal{H}_{ph} \equiv \bigoplus_{n=0}^{N_{ph}} \mathcal{H}_{ph}^{(n)} \tag{5.2}$$

où chaque terme $\mathcal{H}_{ph}^{(n)}$ représente un sous-espace phononique contenant tous les états de Fock $|n_1, \ldots, n_{N_S}\rangle$ associés à la présence d'un nombre total de $n = \sum_\ell n_\ell$ phonons sur le réseau. La dimension d'un sous-espace $\mathcal{H}_{ph}^{(n)}$ représente le nombre de façons de répartir n phonons dans les N_S modes locaux (*cf.* Chapitre 3). En conséquence, la dimension de l'espace de Hilbert phononique globale devient

$$\dim(\mathcal{H}_{ph}) = \sum_{n=0}^{N_{ph}} \frac{(n + N_S - 1)!}{n!(N_S - 1)!} = \frac{(N_S + N_{ph})!}{N_S! N_{ph}!} \tag{5.3}$$

1. J'ai pu apprendre personnellement au côté de Cyril comment simuler un Hamiltonien multi-quanta lors d'un séjour à l'ISMO courant l'été 2016.

Le terme central de cette égalité montre que la dimension de l'espace final résulte de la somme des dimensions de chaque sous-espace à n phonons, avec $n = 0, \ldots, N_{ph}$. Le terme de droite est une réécriture de cette somme qui montre clairement que plus N_S ou N_{ph} sera important, et plus la dimension de l'espace tronqué explosera. Pour donner une illustration de ce phénomène, considérons un réseau comptant $N_S = 6$ sites au total. Dans ces conditions, si l'on souhaite répartir $N_{ph} = 9$ phonons sur les 6 modes locaux accessibles, la dimension de l'espace phononique tronqué devient $\dim(\mathcal{H}_{ph}) = 15!/(6!9!) = 5005$. Imaginons maintenant que l'on souhaite "ajouter" un phonon au problème, alors la dimension devient $\dim(\mathcal{H}_{ph}) = 8008$. On voit ainsi que cette approche nécessitera d'importantes ressources numériques. Dans ces conditions, il est important de noter que le paramètre N_{ph} doit être choisi judicieusement. En effet, dans le contexte théorique que nous étudions, nous considérons que l'état initial des phonons est donné par un équilibre statistique à la température T. Or, pour permettre de bien décrire cette situation, nous devons choisir un nombre N_{ph} assez grand pour pouvoir générer numériquement une statistique phononique proche des valeurs théoriques connues en dimension infinie. Cependant, choisir un paramètre N_{ph} trop grand augmentera considérablement la durée des simulations du fait de l'explosion de la taille des matrices à traiter. Dans ce contexte, le choix du paramètre doit suivre l'idée suivante : N_{ph} doit être à la fois assez grand pour produire une bonne statistique phononique, mais aussi assez petit pour produire des simulations ne s'éternisant pas en terme de temps de calcul.

❋ Base phononique symétrisée : de l'état de position à l'état de Fock

Partons maintenant du principe que N_{ph} a été fixé convenablement. La seconde étape consiste à générer numériquement l'ensemble des états de Fock locaux $|n_1, \ldots, n_{N_S}\rangle$ sous-tendant l'espace de Hilbert $\mathcal{H}_{ph}$. Pour ce faire, l'approche que nous employons ne traite pas directement ce problème de face. En réalité, nous passons par une étape intermédiaire qui consiste à construire dans un premier temps une base d'états de position pour les phonons. Cette technique s'appuie sur les propriétés de symétrie des bosons et permet d'éviter toute redondance pouvant émerger numériquement lors de la construction d'une base de Fock. En pratique, l'idée est d'associer à chaque phonon $p = 1, \ldots, N_{ph}$ un indice de position i_p. En l'occurrence, un indice $i_p = \ell$ décrira la présence du $p$ième phonon sur le site ℓ du graphe. A ce stade, rappelons un fait important : nous considérons ici le cas de graphes contenant N_S sites au total. Dans ces conditions, chaque site d'un graphe est indicé comme $\ell = 1, \ldots, N_S$. Connaissant cela, pour construire une base d'états phononiques, nous distribuons alors les N_{ph} phonons sur le réseau de sorte à ce que les indices de positions suivent

$$0 \leq i_1 \leq i_2 \leq \ldots \leq i_{N_{ph}-1} \leq i_{N_{ph}} \leq N_S \tag{5.4}$$

En distribuant les phonons selon cette condition, nous arrivons alors à générer numériquement le strict minimum d'états phononiques tout en évitant des possibles redondance liées à la symétrie des bosons. Le nombre d'états ainsi créés respecte bien la dimension (5.3).

Attirons l'attention sur un fait très important présent dans (5.4). La limite inférieure des positions des i_p est nulle. Cette limite indique l'existence d'un site supplémentaire indicé zéro sur lequel pourraient potentiellement être distribués des phonons. Cependant, ce "site" n'a pas de réalité physique. La situation $i_p = 0$ revient ici à dire que le phonon p n'apparaît nulle part sur le réseau. Cette définition possède un grand intérêt pratique car elle permet de générer numériquement des états phononiques "creusés", c'est à dire avec un nombre $n = 0, 1, 2, \ldots, N_{ph}$ de phonons au total [2].

2. En effet, en fixant une limite inférieure de 1, tous les phonons seraient distribués et les états générés compteraient toujours N_{ph} phonons au total

A ce stade, suivre la relation (5.4) permet de générer numériquement une base phononique complète d'états de position. Chacun de ces états est unique et peut alors être référencé par un indice $\kappa = 1, \ldots, \dim(\mathcal{H}_{ph})$. Ceci étant, cette base n'est pas la plus commode pour construire le Hamiltonien exciton-phonon. Il convient alors de transformer cette base de position en une base d'états de Fock. Pour ce faire, le développement d'une routine numérique "traductrice" doit être réalisé de sorte à lire les états positions et à traduire leur forme en états nombres. Afin d'illustrer le genre de base que nous pouvons générer à ce stade, nous avons représenté dans le tableau 5.1 les résultats obtenus lorsque l'on considère la répartition de $N_{ph} = 3$ phonons sur un graphe comptant $N_S = 3$ sites.

Positions			État de position	État nombre	indice "κ"
i_1	i_2	i_3	(i_1, i_2, i_3)	$\lvert n_1, n_2, n_3\rangle$	associé
0	0	0	$(0,0,0)$	$\lvert 0,0,0\rangle$	1
0	0	1	$(0,0,1)$	$\lvert 1,0,0\rangle$	2
⋮	⋮	2	$(0,0,2)$	$\lvert 0,1,0\rangle$	3
⋮	⋮	3	$(0,0,3)$	$\lvert 0,0,1\rangle$	4
0	1	1	$(0,1,1)$	$\lvert 2,0,0\rangle$	5
⋮	⋮	2	$(0,1,2)$	$\lvert 1,1,0\rangle$	6
⋮	⋮	3	$(0,1,3)$	$\lvert 1,0,1\rangle$	7
⋮	2	2	$(0,2,2)$	$\lvert 0,2,0\rangle$	8
⋮	⋮	3	$(0,2,3)$	$\lvert 0,1,1\rangle$	9
⋮	3	3	$(0,3,3)$	$\lvert 0,0,2\rangle$	10
1	1	1	$(1,1,1)$	$\lvert 3,0,0\rangle$	11
⋮	⋮	2	$(1,1,2)$	$\lvert 2,1,0\rangle$	12
⋮	⋮	3	$(1,1,3)$	$\lvert 2,0,1\rangle$	13
⋮	2	2	$(1,2,2)$	$\lvert 1,2,0\rangle$	14
⋮	⋮	3	$(1,2,3)$	$\lvert 1,1,1\rangle$	15
⋮	3	3	$(1,3,3)$	$\lvert 1,0,2\rangle$	16
2	2	2	$(2,2,2)$	$\lvert 0,3,0\rangle$	17
⋮	⋮	3	$(2,2,3)$	$\lvert 0,2,1\rangle$	18
⋮	3	3	$(2,3,3)$	$\lvert 0,1,2\rangle$	19
3	3	3	$(3,3,3)$	$\lvert 0,0,3\rangle$	20

TABLEAU 5.1 – Base de position/Fock pour $N_{ph} = 3$ phonons sur un graphe à $N_S = 3$ sites.

Dans le cas présent, nous avons séparé par des lignes horizontales les sous-groupes d'états appartenant à chaque sous-espace phononique $\mathcal{H}_{ph}^{(n)}$. Le premier groupe correspond à l'état de vide phononique, le second aux états à un phonon etc. Comme nous pouvons le voir ici, il n'existe aucune redondance dans les états générés et la dimension de l'espace final est bien de $\dim(\mathcal{H}_{ph}) = 6!/(3!3!) = 20$. Nous avons par ailleurs représenté sur la colonne de droite l'indice κ définissant chacun de ces états. En l'occurrence, le rôle que devra jouer la "routine traductrice" est d'établir le lien entre les deux colonnes centrales de ce tableau et finalement d'associer pour chaque état de Fock un paramètre κ unique. Dans ce contexte, il sera nécessaire de stocker numériquement les couples de données "forme des états de Fock + indice κ associé" dans une liste $\mathcal{L}_{ph}$ à deux entrées bien définie comme

$$\mathcal{L}_{ph} \equiv \left\{ |\kappa\rangle, \kappa \right\}_{\kappa=1,\ldots,\dim(\mathcal{H}_{ph})} \tag{5.5}$$

où l'ensemble des vecteurs $|\kappa\rangle$ désignent les états de Fock référencés selon l'indice κ.

5.1.2 Construction des éléments de la matrice Hamiltonienne

A ce stade, nous considérons que les états de Fock ainsi que leur indice κ respectif ont été bien référencés au sein de la liste $\mathcal{L}_{ph}$. Dans ces conditions, la troisième étape de l'approche exacte consiste à construire chaque élément de la matrice exciton-phonon H globale. Pour ce faire, nous ne traitons que le sous-espace à un exciton $\mathcal{H}^{(1)}$. En effet, rappelons que le sous-espace à zéro exciton $\mathcal{H}^{(0)}$ est déjà sous-espace propre du Hamiltonien H dont nous connaissons toutes les propriétés (*cf.* Chapitre 3). Modéliser numériquement ce sous-espace ne serait en rien pertinent car seuls des états à un exciton peuvent engendrer des couplages exciton-phonon. Nous pouvons ainsi entièrement nous concentrer sur le sous-espace $\mathcal{H}^{(1)}$. Dans le cas concret que nous étudions, la base tronquée d'états phononiques limite la dimension de ce sous-espace comme

$$\dim(\mathcal{H}^{(1)}) = N_S \times \frac{(N_{ph}+N_S)!}{N_{ph}!N_S!} \tag{5.6}$$

Cette relation montre clairement que le Hamiltonien exciton-phonon global va représenter une matrice de très grande dimension. Pour illustrer concrètement ce fait, prenons un exemple simple : un graphe à $N_S = 6$ sites sur lequel $N_{ph} = 9$ phonons seraient répartis. Dans ces conditions, la dimension de la matrice H devient $\dim(\mathcal{H}^{(1)}) = 30030$.

❋ Indices exciton-phonon généraux

Pour construire concrètement la matrice H, nous considérons dans notre approche la base locale excito-phononique. Ce choix n'est pas fait au hasard puisqu'il s'agit de la base dans laquelle nous avions initialement exprimé le Hamiltonien exciton-phonon (*cf.* Chapitre 3). Dans ce contexte, nous considérons donc des états produit-tensoriels du type

$$|\nu(\ell,\kappa)\rangle \equiv |\ell\rangle \otimes |\kappa\rangle \quad \text{avec} \quad \nu(\ell,\kappa) \equiv (\ell-1)\times \dim(\mathcal{H}_{ph}) + \kappa \tag{5.7}$$

Dans le cas présent, chaque état local exciton-phonon $|\nu(\ell,\kappa)\rangle$ dépend d'un indice $\nu(\ell,\kappa)$ qui est une fonction des indices phononiques et excitoniques. La manière avec laquelle nous avons ici défini cette indexation peut être expliquée par un simple dessin comme représenté sur la figure 5.1. Nous avons ici illustré le cas d'un graphe comptant $N_S = 3$ sites avec $N_{ph} = 3$ phonons de manière à ce que la dimension de l'espace phononique soit $\dim(\mathcal{H}_{ph}) = 20$.

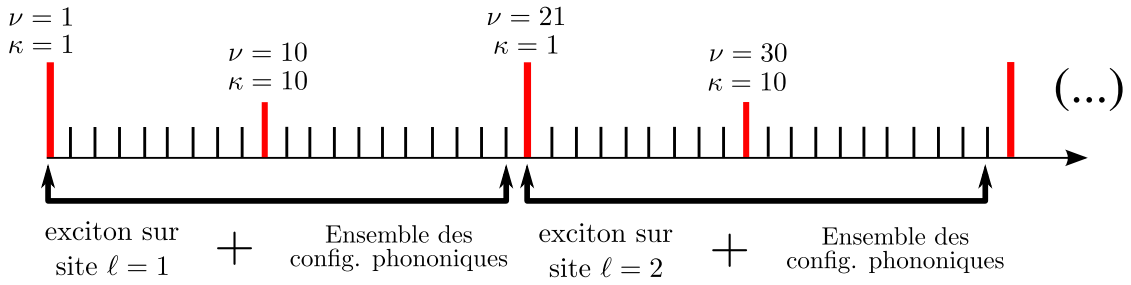


FIGURE 5.1 – Indexation des états excito-phononiques locaux.

Comme le montre cette figure, l'évolution de $\nu(\ell,\kappa)$ peut se décomposer en régions bien définies. Ici, les 20 premiers pas parcourus par $\nu(\ell,\kappa)$ représentent l'ensemble des 20 configurations phononiques possibles lorsque l'exciton occupe le site $\ell = 1$. La seconde vingtaine représente l'ensemble des configurations phononiques possibles mais avec cette fois-ci un exciton sur le site $\ell = 2$ ... En d'autres termes, lorsque l'exciton se trouvera sur un site ℓ donné, la variation du paramètre κ de 1 à $dim(\mathcal{H}_{ph})$ va permettre de balayer tous les états phononiques accessibles.

❋ Actions des trois contributions hamiltoniennes

En partant de cette indexation des états exciton-phonon locaux, nous pouvons alors construire chaque élément de la matrice exciton-phonon. Pour ce faire, l'idée ici est de considérer très naïvement la matrice H comme une "machine reliant des états". En d'autres termes, si nous donnons en entrée un état exciton-phonon $|\nu\rangle$, chacune des trois contributions hamiltoniennes H_{ex}, H_{ph} et ΔH doit agir sur ce même état. En sortie, ces contributions pointeront tous les états $|\nu'\rangle$ avec lesquels $|\nu\rangle$ est physiquement connecté. L'amplitude de ces interactions doit alors être encodée au sein de chaque élément de la matrice exciton-phonon $H_{\nu'\nu}$. Pour détailler l'action de chacune des trois contributions hamiltoniennes, nous allons considérer ici un état d'entrée $|\nu(\ell,\kappa)\rangle$ quelconque associé à l'indice $\nu(\ell,\kappa) \equiv (\ell-1)\times \dim \mathcal{H}_{ph} + \kappa$.

► **Action de H_{ph} sur $|\nu(\ell,\kappa)\rangle$:** Le Hamiltonien phononique relie l'état d'entrée à lui-même. En l'occurrence, cet opérateur ne fait que "compter" le nombre de phonons présents dans l'état de Fock $|\kappa\rangle$ associé à $|\nu(\ell,\kappa)\rangle$. Pour encoder cela numériquement, l'idée est d'aller chercher au sein de la liste $\mathcal{L}_{ph}$ la forme de l'état $|\kappa\rangle$ associé à l'indice phononique d'entrée κ. Le nombre de quanta n présents dans cet état représente alors le nombre de fois que l'on doit ajouter l'amplitude Ω_0 à l'élément purement diagonal $H_{\nu\nu}$ de la matrice Hamiltonienne.

► **Action de H_{ex} sur $|\nu(\ell,\kappa)\rangle$:** Le Hamiltonien excitonique n'agit pas sur l'état phononique d'entrée $|\kappa\rangle$. Cependant, cet opérateur agit de deux façons sur l'état local excitonique d'entrée $|\ell\rangle$. D'une part, cet état va être relié à lui même à travers un élément excitonique diagonal $\langle\ell|H_{ex}|\ell\rangle = \omega_\ell$. Numériquement, encoder cette connexion revient à ajouter aux éléments diagonaux de la matrice exciton-phonon $H_{\nu\nu}$ l'énergie du qubit local ω_ℓ. D'autre part, H_{ex} va aussi relier l'état $|\ell\rangle$ à tous les autres états locaux $|\ell'\rangle$ avec lesquels il partage une connexion sur le graphe. Ainsi, si l'on pose $\nu'(\ell',\kappa) \equiv (\ell'-1)\times \dim \mathcal{H}_{ph} + \kappa$ les indices décrivant l'ensemble de ces états, l'action de H_{ex} revient à ajouter à chaque élément $H_{\nu'\nu}$ du Hamiltonien exciton-phonon la contribution $\langle\ell'|H_{ex}|\ell\rangle \equiv \Phi_{\ell'\ell}$ (*cf.* Chapitre 2).

► **Action de ΔH sur $|\nu(\ell,\kappa)\rangle$:** Il s'agit là de la contribution la plus subtile à traiter. En l'occurrence, l'interaction exciton-phonon ne modifie pas l'état excitonique d'entrée $|\ell\rangle$. Cependant, cet opérateur relie l'état phononique $|\kappa\rangle$ à deux états présentant ± 1 phonon sur le site ℓ de référence. De la même façon que pour H_{ph}, l'idée de base est ici d'aller chercher au sein de la liste de référence $\mathcal{L}_{ph}$ la forme de l'état d'entrée $|\kappa\rangle$ associé à l'indice phononique κ. La structure de cet état nous renseigne alors sur le nombre n_ℓ de phonons présents initialement sur le site ℓ. Pour faire agir ΔH, on ajoute/retranche[3] alors un phonon à ce nombre n_ℓ. A ce stade, l'état phononique d'entrée est modifié pour donner des états $|\kappa^{mod}\rangle$ contenant alors ± 1 phonon. Ceci étant, même si nous connaissons la structure physique des états de Fock $|\kappa^{mod}\rangle$, nous ne connaissons pas les indices phononiques de ces nouveaux états. Pour remédier à cela, nous devons retourner dans la liste $\mathcal{L}_{ph}$ pour cette-fois ci comparer la forme des états modifiés avec l'ensemble des états de Fock référencés. Une fois la correspondance $|\kappa^{mod}\rangle = |\kappa'\rangle$ trouvée, nous savons alors que les états phononiques modifiés sont référencés chacun selon un indice κ' bien défini. Ceci permet de définir précisément des indices exciton-phonon globaux de sortie $\nu'(\ell,\kappa')$ associés aux états $|\nu'(\ell,\kappa')\rangle$ vers lesquels pointe l'état d'origine $|\nu(\ell,\kappa)\rangle$. En partant de ces indices, nous pouvons alors construire les éléments non-diagonaux $H_{\nu'\nu}$ du Hamiltonien exciton-phonon. Numériquement, l'action de ΔH revient alors à ajouter une amplitude $\Delta_0\sqrt{n_l+1}$ ou $\Delta_0\sqrt{n_l}$ aux éléments $H_{\nu'\nu}$ en fonction que l'on considère la création ou l'annihilation d'un phonon sur le site ℓ.

3. Lorsque cela est possible : on ne peut pas par exemple ajouter un phonon à un état qui en contient déjà au total N_{ph}, et de même nous ne pouvons retirer un phonon à un site qui n'en contient pas à l'origine.

5.1.3 Calcul des amplitudes de transition effectives

En suivant l'ensemble des étapes énoncées jusqu'à présent, nous arrivons finalement à construire la matrice exciton-phonon H dans la base locale des états $|\nu(\ell,\kappa)\rangle = |\ell\rangle \otimes |\kappa\rangle$. Pour finaliser notre approche, nous diagonalisons numériquement cette matrice comme

$$H = \sum_{v=1}^{\dim(\mathcal{H}^{(1)})} E_v \; |\Psi_v^{ex\text{-}ph}\rangle\langle\Psi_v^{ex\text{-}ph}| \tag{5.8}$$

Les états $|\Psi_v^{ex\text{-}ph}\rangle$ sont les états propres de H associés aux énergies propres E_v. Dans notre approche numérique, la forme des états propres est encodée dans les projections $\langle\nu(\ell,\kappa)|\Psi_v^{ex\text{-}ph}\rangle$ effectuées sur la base locale exciton-phonon. A partir de ces informations, nous pouvons introduire l'opérateur d'évolution du système exciton-phonon

$$e^{-iHt} = \sum_{v=1}^{\dim(\mathcal{H}^{(1)})} e^{-iE_v t} \; |\Psi_v^{ex\text{-}ph}\rangle\langle\Psi_v^{ex\text{-}ph}| \tag{5.9}$$

En partant de ces différents éléments, nous pouvons alors calculer numériquement les amplitudes de transition effectives. Pour ce faire, nous nous référons à la formule d'origine (3.65) définie comme

$$G_{\ell\ell_0}(t) \equiv \langle\ell|\ \mathrm{Tr}_{ph}\left[\rho_{ph}\; e^{iH_{ph}t}\; e^{-iHt}\right]|\ell_0\rangle \tag{5.10}$$

Rappelons ici que cette relation n'a subi aucune approximation et qu'il s'agit donc d'une équation exacte[4]. En remplaçant l'opérateur d'évolution par sa forme donnée par (5.9), et en réalisant l'opération de trace partielle sur tous les états de la base phononique tronquée, nous pouvons alors réécrire ces amplitudes comme

$$G_{\ell\ell_0}(t) = \sum_{\kappa=1}^{\dim(\mathcal{H}_{ph})} \frac{e^{-\frac{n_\kappa}{\alpha}}}{\hat{\mathcal{Z}}_{ph}} \sum_{v=1}^{\dim(\mathcal{H}^{(1)})} e^{-i(E_v - n_\kappa\Omega_0)t}\langle\nu(\ell,\kappa)|\Psi_v^{ex\text{-}ph}\rangle\langle\Psi_v^{ex\text{-}ph}|\nu(\ell_0,\kappa)\rangle \tag{5.11}$$

où nous avons introduit l'élément n_κ qui représente simplement le nombre de phonons contenus dans l'état $|\kappa\rangle$ associé. Par ailleurs, nous avons aussi introduit l'élément $\hat{\mathcal{Z}}_{ph}$ qui représente la fonction de partition phononique évaluée sur la base tronquée comme

$$\hat{\mathcal{Z}}_{ph} = \sum_{\kappa=1}^{\dim(\mathcal{H}_{ph})} e^{-\frac{n_\kappa}{\alpha}} \tag{5.12}$$

Nous retrouvons ici le paramètre de température $\alpha \equiv T/T_E$ avec $T_E = \Omega_0/k_B$ (*cf.* Chapitre 4).

La forme de l'équation (5.11) démontre clairement la nécessité d'utiliser de grandes ressources informatiques pour évaluer numériquement une amplitude de transition. En effet, pour calculer un seul élément $G_{\ell\ell_0}(t)$ à un instant t donné, nous voyons ici que le nombre de calculs à réaliser est de l'ordre de $\dim(\mathcal{H}_{ph}) \times \dim(\mathcal{H}^{(1)})$. Ce qui donne par exemple pour un graphe avec $N_S = 6$ sites et $N_{ph} = 9$ phonons un calcul comptant au total près de 150 millions de termes. Ce nombre doit alors être multiplié par le nombre de pas de temps que l'on souhaite réaliser pour étudier la dynamique excitonique en présence de phonons. Tout cela sans compter le temps passé par l'algorithme de diagonalisation pour calculer les valeurs propres et vecteurs propres de la matrice exciton-phonon H de dimension $\dim(\mathcal{H}^{(1)})$. Pour résoudre en partie ces problèmes, nous avons optimisé manuellement notre code numérique au moyen du langage de parallélisation *OpenMP*. Pour ce faire, nous avons réalisé une double optimisation. Premièrement, nous avons parallélisé les calculs réalisés pour chaque pas de temps en distribuant la charge de calcul sur 16 processeurs. Deuxièmement, nous avons utilisé le package IntelMKL contenant une routine de diagonalisation pré-parallélisée de sorte à accélérer le temps mis par notre code pour déterminer les états et énergies propres de H. Nos calculs finaux ont été réalisés sur le mésocentre de calcul de Franche-Comté.

4. Dans le cadre du modèle de Holstein.

5.2 Étude numérique PT^* vs. approche exacte

Construire numériquement le Hamiltonien général H est un excellent moyen pour simuler la physique du système exciton-phonon. Sous réserve de choisir judicieusement le paramètre N_{ph}, cette méthode garantit de fournir des résultats sûrs et justes. Raison pour laquelle nous avons choisi cette approche comme référence afin de mettre à l'épreuve la théorie PT^*. Pour étudier la pertinence de cette théorie, nous avons entrepris une étude numérique complète "PT^* vs. approche exacte". Le but de cette étude est très simple : évaluer numériquement, au moyen des deux méthodes, différentes amplitudes de transition effectives sur des graphes divers et variés. De cette manière, nous pouvons déterminer dans quelle situation PT^* réussit ou non à suivre l'approche exacte de référence. La figure 5.2 illustre les huit graphes considérés dans cette étude.

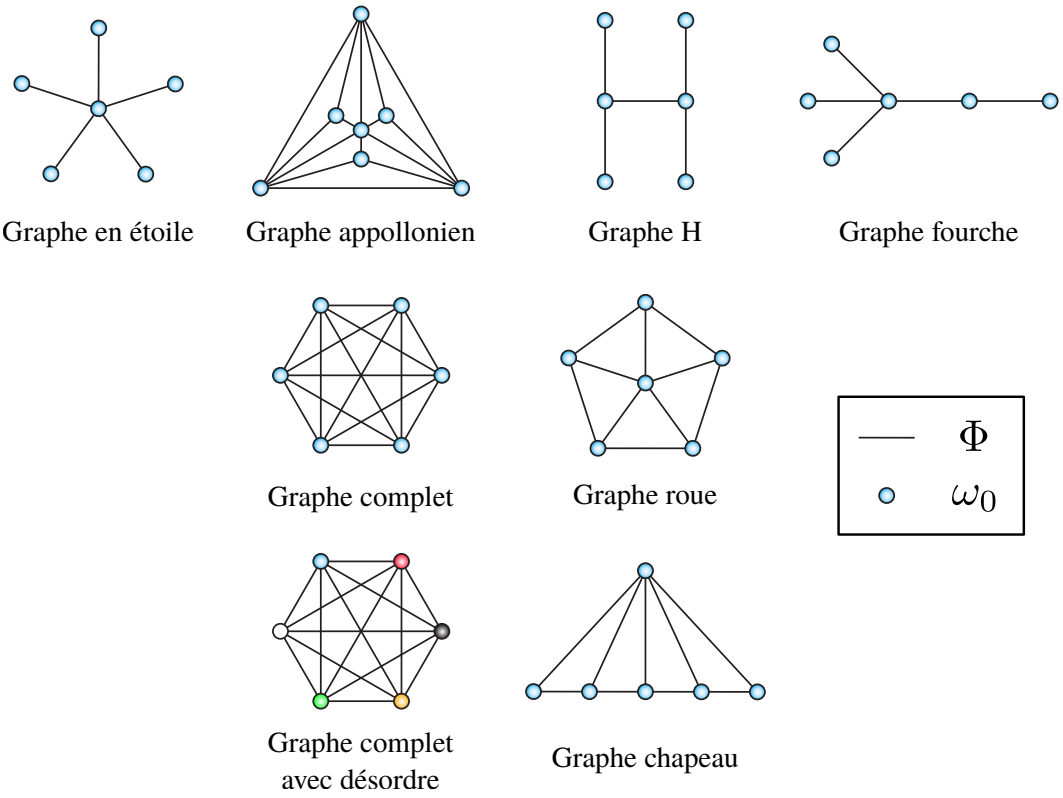


FIGURE 5.2 – Ensemble des graphes traités lors de notre étude : "PT^* vs. approche exacte".

Bon nombre de ces réseaux ont été choisit du fait de leur invariance rotationnelle. En effet, à l'instar du graphe en étoile, cette symétrie génère des dégénérescences plus ou moins prononcées dans le spectre excitonique H_{ex} associé à ces graphes. De la même façon, nous avons remarqué que la théorie PT^* préservait ces dégénérescences dans le nouveau point de vue. Il s'agit donc là de cas d'étude très intéressants pour tester l'ensemble des hypothèses de la théorie PT^*, et notamment celle consistant à négliger les effets d'habillage phononique lorsque l'exciton se trouve dans un état dégénéré $|\tilde{\chi}_\mu\rangle$. Ceci étant, parmi les graphes mis au banc d'essai, deux d'entre eux ne présentent pas de symétrie rotationnelle : le graphe complet avec désordre et le graphe chapeau. Ces deux candidats sont très particuliers car il s'agit là des seuls graphes qui ne présentent aucune dégénérescence.

Remarque : A ce stade, il est important de préciser que nous n'allons pas entrer dans le détail complet de l'étude numérique "PT^* vs. approche exacte". En effet, cette étude est très longue et fastidieuse et se concentre surtout sur la description des résultats numériques obtenus. Aussi, pour éviter d'alourdir notre discussion nous allons ici présenter un essentiel

de nos observations à travers cinq graphes : le graphe en étoile, le graphe complet sans/avec désordre, le graphe roue et le graphe chapeau. Cet échantillon de graphe regroupe l'ensemble des propriétés importantes observées dans notre étude. Toutefois, dans le cas où le lecteur souhaiterait connaître plus de détails, nous invitons ce dernier à se diriger vers la fin de ce chapitre où il pourra trouver dans son intégralité l'article qui rend compte de ce travail.

Finalement, précisons le contexte physique de nos simulations. L'ensemble des résultats que nous allons présenter a été obtenu avec les paramètres suivants : $\Delta_0 = 5\Phi$, $\Omega_0 = 100\Phi$ et $\alpha = 0.5$. Les graphes étudiés comportent tous $N_S = 6$ sites[5] et le nombre de phonons considéré pour réaliser les simulations exactes est de $N_{ph} = 9$. Dans ces conditions, la taille des matrices Hamiltoniennes exciton-phonon est de 30030. Par ailleurs, le choix du paramètre $N_{ph} = 9$ permet d'obtenir une erreur inférieure à 0.1% entre le calcul statistique théorique et le calcul statistique avec la base phononique tronquée. De cette manière nous nous assurons d'avoir une très bonne convergence des calculs numériques. Pour conclure, sur l'ensemble des tracés illustrés par la suite, les résultats obtenus par la méthode numérique exacte seront représentés en rouge tandis que ceux issus de la théorie PT^* seront représentés en noir.

5.2.1 Graphe en étoile

Pour présenter nos résultats, commençons par le réseau que nous connaissons le mieux : le graphe en étoile. Le nombre total de sites étant fixé à $N_S = 6$, le nombre de sites périphériques est donc de $N = 5$. Rappelons que le spectre excitonique associé à ce graphe présente plusieurs valeurs propres dégénérées (un sous-espace propre dégénéré d'ordre 4).

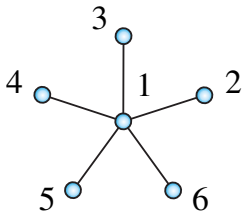
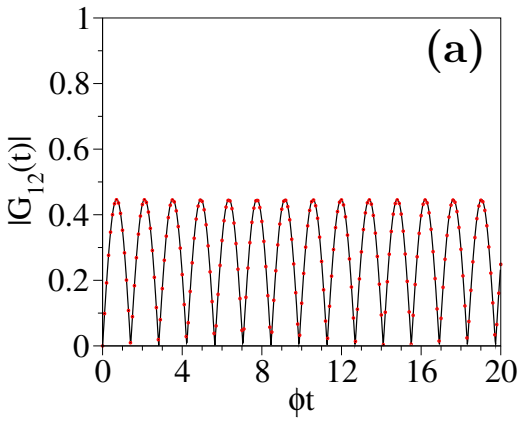


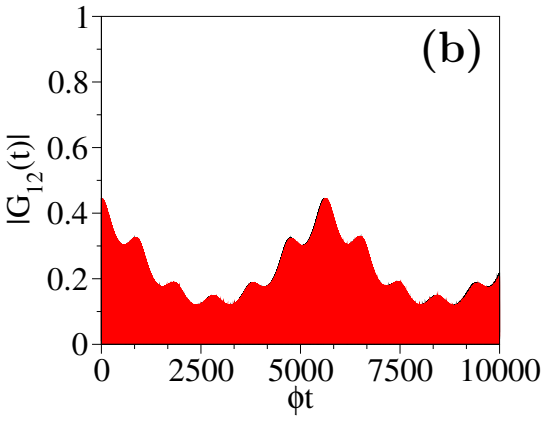
FIGURE 5.3 – Graphe en étoile.

Sur ce graphe, nous avons tout d'abord évalué l'amplitude de transition effective $|G_{12}(t)|$. Cette quantité mesure la capacité pour un état quantique superposé initialement situé sur le site périphérique $\ell = 2$ de se transférer vers le site de cœur $\ell = 1$. L'évolution temporelle de cette amplitude est représentée au temps court sur la figure 5.4a et aux temps longs sur la figure 5.4b. Comme le montre la figure 5.4a, $|G_{12}(t)|$ est nulle à $t = 0$. Lorsque le temps augmente, des oscillations de période $1.4\Phi^{-1}$ apparaissent. Cette période est très proche de celle connue $\pi/(\Phi\sqrt{N}) \simeq 1.405\Phi^{-1}$ dans le cas d'un transfert excitonique libre (*cf.* Chapitre 2). Par ailleurs, nous retrouvons le fait que ces oscillations varient sur une amplitude typique définie par $1/\sqrt{N} \simeq 0.44$. Aux temps longs, le signal perd peu à peu en amplitude du fait de la décohérence. En effet, comme l'illustre la figure 5.4b, la valeur maximale des oscillations évolue selon une enveloppe de décohérence qui n'atteint jamais zéro. La forme de cette enveloppe rappelle fortement celle observée lors de notre étude de la survie de l'information au cœur du graphe (*cf.* Chapitre 4). Nous retrouvons ici d'une part des récurrences partielles de période $T_R \simeq 880\Phi^{-1}$, mais aussi des super-récurrences de période $5600\Phi^{-1}$ pour lesquelles l'amplitude de transition atteint de nouveau sa valeur maximale de 0.44. Ces deux périodes suivent typiquement $T_{SR} \simeq (N+1)T_R$. Remarquons ici que la théorie PT^* reproduit avec précision toutes les caractéristiques de la dynamique excitonique obtenue avec l'approche exacte. Cette correspondance est telle que les deux signaux se confondent tant aux temps courts qu'aux temps longs.

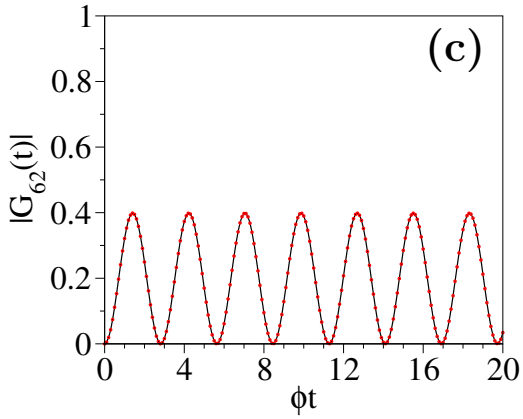
5. A l'exception du graphe apollonien qui en contient $N_S = 7$ mais que nous ne traitons pas ici.



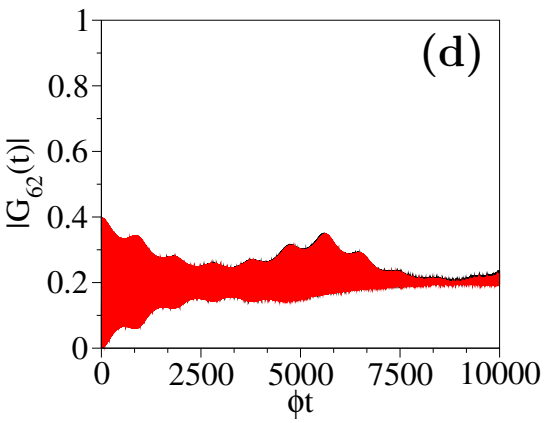
(a) Transition site péri. - cœur (temps courts).



(b) Transition site péri. - cœur (temps longs).



(c) Transition site péri. - site péri. (temps courts).



(d) Transition site péri. - site péri. (temps longs).

FIGURE 5.4 – Amplitudes de transition effectives sur le graphe en étoile.

Une très bonne correspondance entre les deux approches se retrouvent aussi lorsque l'on se penche sur l'élément $|G_{62}(t)|$. Cette amplitude mesure la capacité d'un état quantique superposé à se transférer entre deux sites périphériques $\ell = 2$ et $\ell = 6$. La figure 5.4b illustre l'évolution de cette amplitude aux temps courts. A $t = 0$, $|G_{62}(t)|$ est nulle. Lorsque le temps augmente, le signal se met à osciller selon une période $2.8\Phi^{-1}$ deux fois plus longue que celle observée pour $|G_{12}(t)|$. L'amplitude maximale atteinte est ici de 0.4. De nouveau, ces propriétés sont proches de celles connues théoriquement dans le cadre d'une évolution libre (*cf.* Chapitre 2). Nous retrouvons en effet une périodicité en $2\pi/(\Phi\sqrt{N}) \simeq 2.81\Phi^{-1}$ avec une amplitude maximale définie comme $2/N = 0.4$. Aux temps longs, les oscillations de $|G_{62}(t)|$ sont modulées selon une enveloppe de décohérence qui de nouveau présente des récurrences. Comme le montre la figure 5.4d, ces récurrences apparaissent selon des périodes similaires à celles observées pour $|G_{12}(t)|$. Ceci étant, une particularité intéressante émerge toutefois concernant $|G_{62}(t)|$: la décohérence compresse les oscillations du signal autour d'une valeur centrale de 0.2.

Ainsi, malgré la forte dégénérescence présente dans le spectre du graphe en étoile, les résultats fournis par la théorie PT^* sont totalement équivalents à ceux obtenus avec l'approche exacte. En d'autres termes, négliger ici l'habillage phononique dans le cas des états dégénérés n'altère pas la qualité des résultats. Par ailleurs, nous voyons que même sur des temps très longs la théorie PT^* capte très bien la dynamique du système. Finalement, notons une propriété très importante : le cas du graphe en étoile montre que la période des oscillations hautes fréquences est toujours équivalente entre les deux approches, aux temps courts comme

aux temps longs. Or, ce comportement n'est pas singulier : il a aussi été observé pour tous les autres graphes de cette étude. En réalité, la seule véritable différence pouvant apparaître entre la simulation exacte et l'approche PT^* est liée à la modulation de l'amplitude des oscillations aux temps longs, c'est à dire sur l'enveloppe de décohérence. Dans ces conditions, pour la suite de notre étude nous concentrerons uniquement notre discussion sur la description de cette enveloppe.

5.2.2 Graphe roue

Le deuxième cas d'étude est celui du graphe roue. Comme l'illustre la figure 5.5, ce réseau est structurellement très proche du graphe en étoile à la différence près que chaque site périphérique est ici connecté à son premier voisin. Le spectre associé à ce réseau présente deux groupes distincts d'états dégénérés (deux sous-espaces propres dégénérés d'ordre 2).

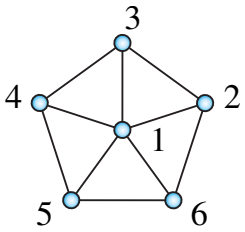
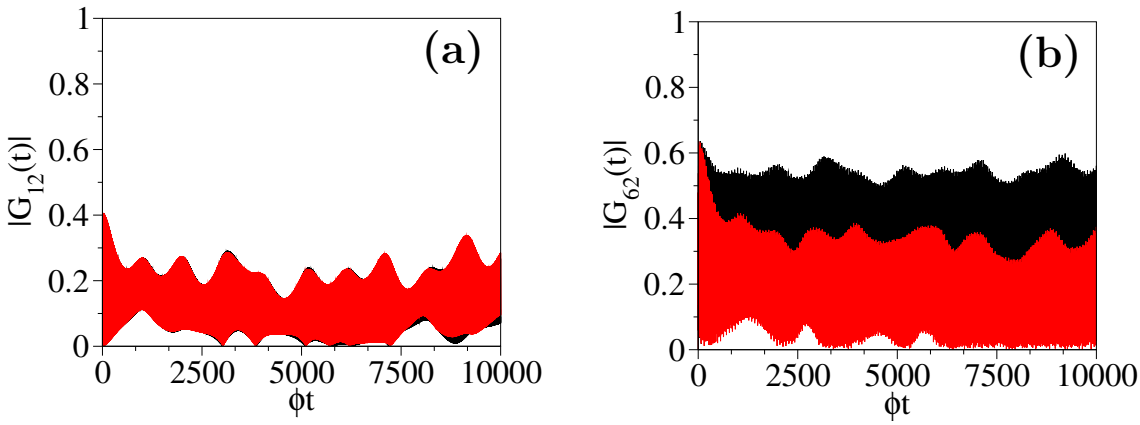


FIGURE 5.5 – Graphe roue.

Sur ce réseau, nous nous sommes intéressés à l'amplitude de transition $|G_{12}(t)|$ qui mesure la capacité que possède un état superposé à se transférer du site périphérique $\ell = 2$ vers le site de cœur $\ell = 1$. La figure 5.6a illustre l'évolution de cette amplitude aux temps longs. En l'occurrence, les deux signaux obtenus se superposent très bien, ce qui signifie que l'approche PT^* produit des résultats en très bonne adéquation avec l'approche exacte. Concernant l'évolution de $|G_{12}(t)|$, nous voyons ici que l'enveloppe de décohérence est quasi-périodique et présente une succession de récurrences quantiques apparaissant approximativement tous les $T_R \simeq 1000\Phi^{-1}$. Ces récurrences sont marquées par des pics d'amplitude de l'ordre de 0.3, valeur légèrement en deçà de l'amplitude maximale apparaissant aux temps courts qui est de l'ordre de 0.4. Une remarque importante concernant ces amplitudes de transition : sur le graphe roue, PT^* décrit toujours très bien tous les processus de transfert entre la périphérie et le cœur du graphe (et réciproquement).



(a) Transition d'un site périphérique vers le cœur.

(b) Transition entre deux sites périphériques.

FIGURE 5.6 – Amplitudes de transition effectives sur le graphe roue.

La seconde amplitude de transition que nous avons étudiée est $|G_{62}(t)|$. Elle mesure la capacité pour un état superposé initialement situé sur le site $\ell = 2$ de se transférer vers un second site de la périphérie $\ell = 6$. Comme le montre la figure 5.6b, ce cas de figure est bien différent de tous les résultats observés jusqu'à présent. Certes, aux temps courts les deux approches sont identiques. Cependant, après un temps de l'ordre de $800\Phi^{-1}$, le calcul exact montre que l'enveloppe de décohérence de $|G_{62}(t)|$ décroît jusqu'à une valeur seuil de l'ordre de 0.4. Comportement qui n'est pas reproduit par l'approche PT^*. Une différence se marque alors entre les deux approches : PT^* surestime l'amplitude $|G_{62}(t)|$ et ce tout au long de la durée de simulation. Dans le cas présent, l'approche exacte produit des oscillations aux temps longs variant autour d'une valeur moyenne de l'ordre de 0.2 tandis qu'avec PT^* ces oscillations évoluent autour de 0.35. Outre cet écart, nous voyons aussi que les récurrences quantiques décrites par l'approche exacte ne sont pas bien reproduites par PT^*. Nous pouvons quelquefois deviner la forme de certains pics, mais la plupart du temps PT^* ne reproduit pas fidèlement ces récurrences. Il est important de noter que ce genre d'écart entre les deux approches a été observé dans nos simulations numériques dès lors que l'on considérait un transfert entre deux sites périphériques.

En conclusion, nous voyons donc que PT^* réussit très bien à décrire le transfert du cœur vers la périphérie. Cependant, cette théorie échoue complètement dès lors que l'on considère un autre type de transfert. Ce résultat vient contraster avec celui obtenu dans le cas du graphe en étoile. En l'occurrence, un biais existe du fait que PT^* ne traite pas l'information en provenance des sous-espaces dégénérés. Malgré cet échec de PT^*, notons ici une propriété importante que nous révèle l'approche exacte : quelle que soit l'amplitude de transition considérée, l'enveloppe de décohérence n'atteint jamais zéro.

5.2.3 Graphe chapeau

Le troisième cas d'étude est celui du graphe chapeau. Comme l'illustre la figure 5.7, ce réseau peut être décomposé en deux sous-structures : une chaîne composée de 5 sites formant la base du chapeau, et un site singulier auquel chaque site de la base est rattaché et qui forme le sommet du chapeau.

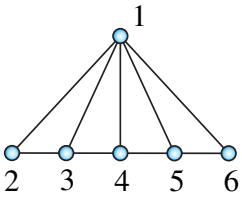


FIGURE 5.7 – Graphe chapeau.

Le choix de ce réseau n'a pas été fait au hasard. En effet, de par sa structure le graphe chapeau est intimement lié au graphe roue étudié précédemment. Comme l'illustre la figure 5.8, pour passer du graphe roue au graphe chapeau il suffit de procéder en deux étapes : i)Supprimer le lien connectant les deux sites périphériques $\ell = 2$ et $\ell = 6$, ii)Replier les sites périphériques encore connectés vers le bas.

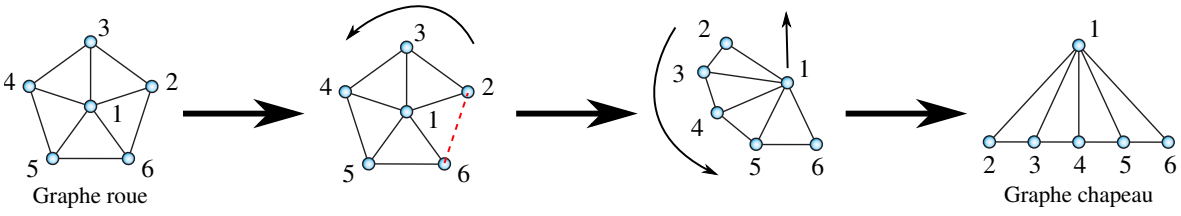
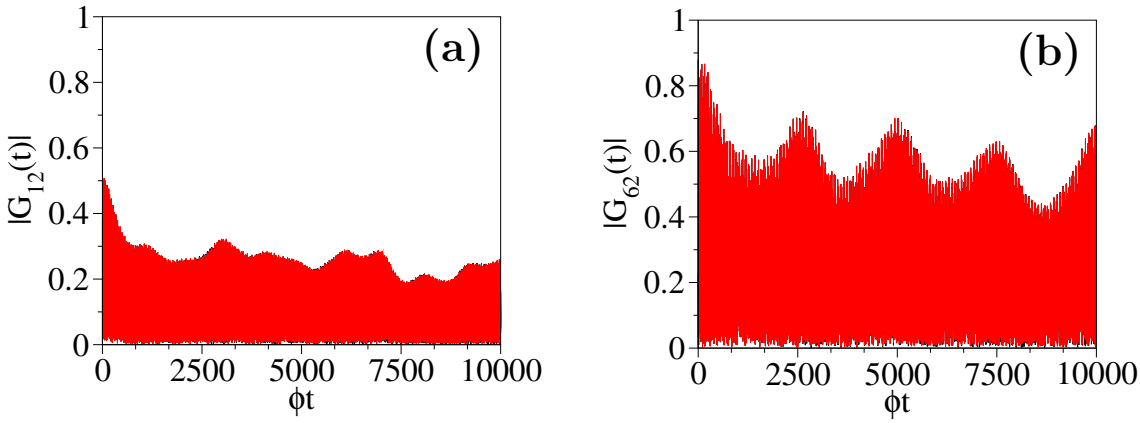


FIGURE 5.8 – Transition du graphe roue → chapeau : brisure de symétrie par suppression d'un lien.

Cette simple manipulation a pour effet de briser la symétrie rotationnelle du graphe roue, ce qui engendre la destruction complète des dégénérescences excitoniques. Le réseau chapeau résultant devient donc un candidat très particulier pour l'approche PT^*. Dans ce cas précis, la théorie PT^* pourra traiter chaque effet d'habillage phononique associé à chaque état $|\tilde{\chi}_\mu\rangle$ sans faire d'exception.

Dans ce contexte, nous avons tout d'abord étudié l'amplitude $|G_{12}(t)|$ qui décrit la capacité pour un état superposé initialement situé sur le site de la base $\ell = 2$ de se transférer vers le sommet $\ell = 1$. La figure 5.9a illustre l'évolution de cette amplitude aux temps longs. La première remarque que nous pouvons faire ici est qu'il existe une superposition parfaite entre les signaux obtenus par les deux approches tant aux temps courts qu'aux temps longs. La théorie PT^* décrit donc très bien la dynamique du système. Concernant l'évolution du signal, nous voyons ici que l'enveloppe de décohérence décroît sur une durée de l'ordre de $800\Phi^{-1}$ jusqu'à une valeur seuil de 0.3. Après ce passage, les oscillations haute fréquence se stabilisent autour d'une valeur moyenne de l'ordre de 0.15. L'enveloppe de décohérence présente alors des récurrences nettement moins marquées que dans les précédents cas.



(a) Transition d'un site de la base vers le site du sommet.

(b) Transition entre deux sites de la base.

FIGURE 5.9 – Amplitudes de transition effectives sur le graphe chapeau.

Comme illustré sur la figure 5.9a, nous nous sommes ensuite intéressés à l'amplitude $|G_{62}(t)|$. Cet élément décrit la capacité pour un état superposé initialement situé sur le site $\ell = 2$ de se transférer vers le site opposé $\ell = 6$. De nouveau, notons que les signaux obtenus par les deux approches se superposent parfaitement, ce qui signifie que PT^* capte très bien la physique du système. Dans le cas présent, l'enveloppe de décohérence présente une succession de récurrences bien marquées de période $T_R = 2500\Phi^{-1}$. Les récurrences quantiques qui apparaissent admettent une amplitude maximale de 0.7, ce qui est très proche de la valeur maximale de 0.85 relevée au temps courts. Parmi tous les cas observés, il s'agit de l'un des comportements les plus réguliers que nous avons pu voir aux cours de nos investigations.

Pour conclure, notons que l'excellente concordance des résultats obtenus entre les deux approches a aussi été observée pour toutes les autres amplitudes de transition effectives sur ce graphe. Par ailleurs, nous aimerions ici rappeler le fait que le graphe chapeau est une structure qui découle de celle du graphe roue par suppression d'un lien. Nous voyons ainsi que la brisure de symétrie produite permet de passer du graphe roue pour lequel PT^* fonctionne partiellement, au graphe chapeau pour lequel PT^* fonctionne parfaitement.

5.2.4 Graphe complet

Le quatrième cas d'étude est celui du graphe complet. Cette structure avait déjà été rencontrée dans le précédent chapitre lorsque nous avions abordé le contexte de réseau phononique. En l'occurrence, le graphe complet est formé par un ensemble de site tous connectés entre eux. Comme l'illustre la figure 5.10, la structure de ce réseau présente une invariance rotationnelle. On notera que ce graphe est celui qui présente la plus forte dégénérescence parmi tous les cas étudiés (un sous-espace dégénéré d'ordre 5).

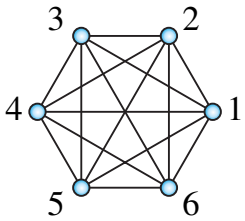
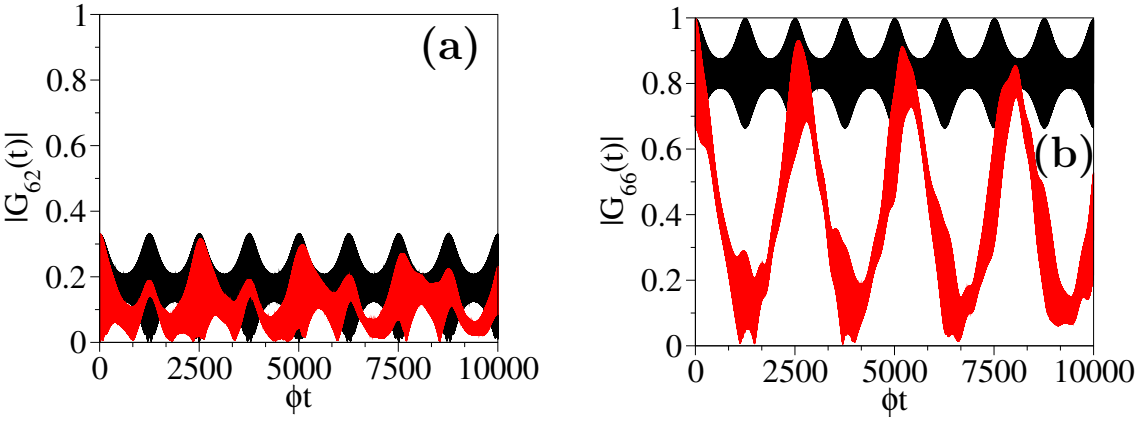


FIGURE 5.10 – Graphe complet.

Les sites étant tous identiques, nous nous sommes intéressés aux deux seules amplitudes de transition effectives possibles : $|G_{66}(t)|$ et $|G_{62}(t)|$. L'élément $|G_{66}(t)|$ encode la survie de l'information sur le site $\ell = 6$. Le second élément $|G_{62}(t)|$ mesure la capacité pour que cette information se délocalise vers le site $\ell = 2$. Les résultats obtenus aux temps longs sont présentés par les figures 5.11a et 5.11b.



(a) Transition entre deux sites.

(b) Survie sur un site.

FIGURE 5.11 – Amplitudes de transition effectives sur le graphe complet.

Comme le montre la figure 5.11a, la théorie PT^* échoue complètement pour décrire le transfert d'information entre deux sites. En l'occurrence, PT^* produit un signal $|G_{62}(t)|$ présentant des récurrences périodiques en $T_R = 1250\Phi^{-1}$ et évoluant autour d'une valeur moyenne de l'ordre de 0.18. En comparaison, la forme du signal produit par l'approche exacte est bien plus complexe. Cette dernière présente des modulations d'amplitude plus ou moins prononcées dans le temps produisant parfois une quasi-extinction du transfert. Ceci étant, il est intéressant de voir que les récurrences quantiques produites par l'approche exacte suivent tout de même d'assez près la périodicité du signal généré par PT^*. Malgré tout, nous voyons sur ce tracé qu'un biais conséquent existe menant l'approche PT^* à surestimer l'amplitude de $|G_{62}(t)|$. Les effets de ce biais sont d'autant plus visibles lorsque l'on s'intéresse à la survie de l'information sur le site initial $\ell = 6$. Comme le montre la figure 5.11b, l'approche PT^* produit un signal $|G_{66}(t)|$ très simple de période $T_R = 1250\Phi^{-1}$ et centré sur une valeur moyenne de l'ordre de 0.85. Comparativement, l'approche exacte produit un signal clairement plus complexe présentant des super-récurrences quantiques. Ces récurrences apparaissent selon une

période deux fois plus longue de l'ordre de $T_R = 2600\Phi^{-1}$. Par ailleurs, ces super-récurrences sont entrecoupées par des phases de forte décroissance que la théorie PT^* ne reproduit pas. De nouveau, la théorie PT^* surestime l'amplitude du signal considéré.

Pour conclure, la remarque importante ici est que quelle que soit l'amplitude de transition étudiée, la théorie PT^* ne décrit pas bien la dynamique du système. De manière générale, PT^* surestime les amplitudes de transition et ne capte pas toutes les modulations produites par l'approche exacte aux temps longs. Il s'agit là du cas de figure le plus négatif que nous avons pu observer au cours de notre étude "PT^* vs. approche exacte".

5.2.5 Graphe complet avec désordre

Nous allons finalement aborder le cas du graphe complet en présence de désordre. Il s'agit du même graphe que celui étudié précédemment mais sur lequel nous avons modifié les valeurs des fréquences de Bohr locales de chaque qubit. Pour ce faire, nous avons simplement réalisé un tirage aléatoire de chaque fréquence de Bohr comme $\omega_\ell = \omega_0 + \delta\omega_\ell$ avec $\delta\omega_\ell$ une fréquence aléatoire tirée de manière uniforme dans l'intervalle $[-0.5\Phi, 0.5\Phi]$. En procédant ainsi, nous générons un désordre local sur le graphe ayant pour effet de briser la symétrie du réseau et de lever complètement la dégénérescence du spectre excitonique.

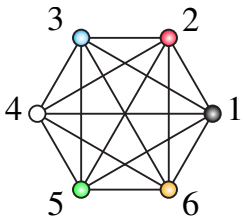
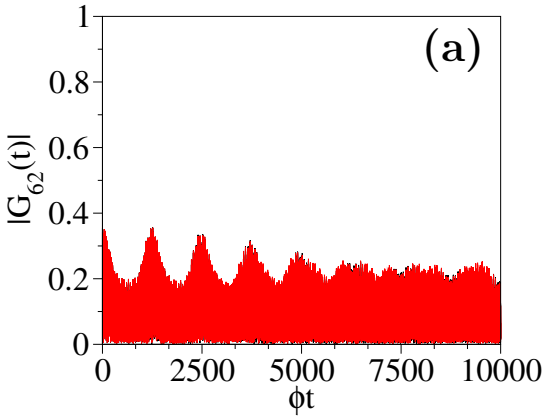
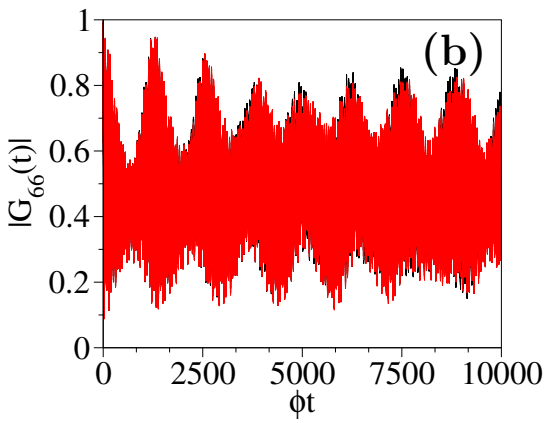


FIGURE 5.12 – Graphe complet avec désordre.

Pour ce graphe, nous nous sommes penchés sur les mêmes éléments que ceux étudiés dans le cas du graphe complet ordonné : $|G_{66}(t)|$ et $|G_{62}|$. Les figures 5.13a et 5.13b illustrent les résultats obtenus aux temps longs.



(a) Transition entre deux sites.



(b) Survie sur un site site.

FIGURE 5.13 – Amplitudes de transition effectives sur le graphe complet avec désordre.

Dans le cas présent, l'évolution de l'amplitude de transition $|G_{62}(t)|$ montre une adéquation parfaite entre les deux approches. La théorie PT^* reproduit très bien les résultats obtenus avec la théorie exacte. Concernant le signal $|G_{62}(t)|$, l'enveloppe de décohérence diffère légèrement de celle observée dans le cadre d'un graphe complet ordonné. Le signal présente une succession de récurrences périodiques selon la période $T_R = 1250\Phi^{-1}$ et ce jusqu'à un

temps de l'ordre de $6250\Phi^{-1}$. Au delà de ce temps, l'enveloppe du signal $|G_{62}|$ se stabilise autour d'une valeur maximale de 0.2 et les oscillations hautes fréquence évoluent alors autour d'une moyenne de l'ordre de 0.1. De la même manière, l'évolution de l'amplitude de survie $|G_{66}(t)|$ démontre que l'approche PT^* corrobore très bien les résultats obtenus avec l'approche exacte. Ceci étant, l'enveloppe de décohérence de $|G_{66}(t)|$ diffère de celle observée dans le cas du graphe complet ordonné. Elle n'admet plus de forte décroissance mais présente plutôt un comportement périodique plus stable. Des récurrences quantiques apparaissent selon une période $T_R = 1300\Phi^{-1}$ et le signal évolue autour d'une moyenne de l'ordre de 0.45.

Pour conclure, notons que l'excellente concordance des résultats obtenus entre les deux approches a aussi été observée pour toutes les autres amplitudes de transition effectives. Par ailleurs, nous aimerions ici mettre en avant l'effet important qu'apporte l'adjonction d'un désordre sur un graphe. La brisure de symétrie engendrée par le désordre permet de passer du graphe présentant les plus mauvais résultats pour la théorie PT^*, à un graphe pour lequel PT^* fonctionne très bien.

5.3 Discussion générale

Nous allons maintenant discuter des propriétés importantes observées lors de notre étude. Pour ce faire, nous allons d'abord détailler nos observations concernant l'efficacité de PT^* en présence d'une dégénérescence dans le spectre excitonique. Dans un second temps, nous introduirons un critère permettant de prédire la pertinence de la théorie PT^* en présence de dégénérescences. Finalement, nous discuterons des avantages et des inconvénients de la méthode PT^* par rapport à la méthode numérique exacte.

5.3.1 Efficacité de PT^* : dégénérescence et amplitudes de transition

La première remarque importante que nous pouvons faire est que la théorie PT^* est très efficace dès lors que le graphe considéré ne présente pas de dégénérescences. Les deux exemples présentés précédemment, le graphe chapeau et le graphe complet avec désordre, en sont la preuve même. Dans ces conditions, une correspondance parfaite s'établit tant aux temps courts qu'aux temps longs entre les signaux produits par PT^* et l'approche exacte. La théorie PT^* fournit alors d'excellents résultats quelle que soit l'amplitude de transition étudiée. Ceci étant, rappelons que ces deux graphes particuliers émergent directement d'une brisure de symétrie occasionnée sur deux graphes présentant à l'origine des dégénérescences : le graphe roue et le graphe complet. Or sur ces deux réseaux, les résultats fournis par la théorie PT^* sont généralement de moins bonne qualité. En effet, PT^* a tendance à surestimer la valeur exacte des amplitudes de transition effectives. Sur le graphe complet, cette surestimation a été observée pour tous les types de transfert. Toutefois, sur le graphe roue, ce comportement n'apparaît que pour des amplitudes de transition entre deux sites périphériques. La théorie PT^* ne capte pas bien ces transferts, cependant cette dernière décrit très bien tous les transferts entre le cœur et la périphérie du graphe.

Dans ce contexte, nous pourrions alors nous demander : pourquoi une telle différence de comportement entre ces deux types d'amplitude de transition ?

En réalité, l'origine de ce phénomène est liée à la nature des états impliqués dans le calcul des amplitudes de transition. Pour le comprendre, nous avons réalisé différentes simulations numériques annexes. Nos investigations ont montré que quel que soit le graphe considéré, les nouveaux états propres excitoniques $|\tilde{\chi}_\mu\rangle$ étaient toujours structurellement identiques aux états propres initiaux $|\chi_k\rangle$. Ainsi, à l'instar du graphe en étoile, seules les valeurs propres des états propres excitoniques sont modifiées par la présence des phonons. De plus, nos

investigations ont montré que les éléments prépondérants du propagateur effectif étaient diagonaux dans la base des états $|\chi_k\rangle$. Dans ces conditions, une amplitude de transition effective peut être approximée simplement comme

$$G_{\ell\ell_0}(t) \simeq \sum_k \langle \ell|\chi_k\rangle\langle\chi_k|\ell_0\rangle G_{kk}(t) \tag{5.13}$$

Cette équation montre une propriété importante : pour qu'un état $|\chi_k\rangle$ participe au transfert d'information d'un site initial ℓ_0 vers un second site ℓ il doit nécessairement posséder des projections non-nulles sur ces deux sites. Or, sur le graphe roue [6] les états dégénérés ne possèdent jamais de projection sur le cœur central. Ainsi, lorsque PT^* est utilisée pour décrire des processus de transfert du cœur vers la périphérie, le calcul réalisé ne présente pas de biais car seuls des états non-dégénérés participent à la dynamique. La qualité du résultat devient similaire à celle observée pour des graphes ne présentant pas de dégénérescence. La théorie PT^* est donc très efficace. Cette efficacité change toutefois lorsque l'on considère le transfert entre deux sites périphériques du graphe roue. Dans ce contexte, des états dégénérés participent au transfert et un biais est alors introduit dans la théorie PT^*. Ce même biais apparaît lorsque l'on considère le cas du graphe complet. Sur ce réseau, la dégénérescence est si forte que toutes les amplitudes de transition font appel à des états dégénérés. Raison pour laquelle, il s'agit là du graphe pour lequel la théorie PT^* ne s'illustre jamais.

Ainsi, nous comprenons mieux pourquoi la théorie PT^* peut parfois réussir à décrire efficacement un processus de transfert sur un graphe comportant à la base des dégénérescences. Ceci étant, cette explication peut nous laisser quelque peu dubitatifs. En effet, parmi les réseaux étudiés précédemment, nous avons pu voir que la théorie PT^* présentait de très bons résultats sur le graphe en étoile quel que soit le type de transfert étudié. Or, nous savons que ce graphe présente des états dégénérés intervenant dès lors que l'on considère un processus dynamique entre différents sites de la périphérie du graphe (*cf.* Chapitre 2). Pourquoi, malgré la présence de ces dégénérescences, la théorie PT^* reste-t-elle très efficace sur ce graphe ?

5.3.2 Mesure d'efficacité de PT^* en présence de dégénérescence

Pour répondre à cette question, nous nous sommes penchés sur les propriétés encodées au sein des sous-espaces dégénérés. En effet, comme présenté dans le Chapitre 3, la théorie PT^* est basée sur l'hypothèse qui consiste à négliger l'habillage subi par les phonons lorsque ceux-ci sont accompagnés d'un exciton qui occupe un état dégénéré. En d'autres termes, cette hypothèse suppose que l'on puisse ignorer l'influence, sur la dynamique excito-phononique, de toute restriction de la matrice de saut phononique Λ à un sous-espace excitonique dégénéré. Dès lors, pour vérifier la pertinence de cette hypothèse, nous avons cherché à caractériser l'information non-traitée par la théorie PT^* lorsque l'on néglige ces matrices.

Pour introduire notre démarche, considérons un sous-espace d'états excitoniques dégénérés que l'on notera D. Soit Λ^D la restriction à ce même sous-espace de la matrice de saut phononique Λ. Cette matrice étant hermitienne, elle peut être diagonalisée comme

$$\Lambda^D = \sum_Q \Delta\Omega_Q |Q)\rangle\langle(Q| \tag{5.14}$$

où nous avons introduit les valeurs propres $\Delta\Omega_Q$ de la matrice ainsi que les vecteurs propres $|Q)\rangle$ qui doivent être projetés sur les couples d'états $|\tilde{\chi}_\mu, \ell)\rangle \equiv |\tilde{\chi}_\mu\rangle|\ell)$, avec $|\tilde{\chi}_\mu\rangle$ les états excitoniques du sous-espace dégénéré. La diagonalisation de la matrice Λ^D fournit des informations sur l'intensité des processus de transport phononiques qui prennent naissance lorsque l'exciton occupe le sous-espace dégénéré D. Cette intensité est encodée dans les valeurs propres $\Delta\Omega_Q$, valeurs propres dont l'influence est négligée dans le cas de la théorie

6. C'est aussi le cas sur le graphe Apollonien, le graphe en étoile ....

PT^*. Dès lors, pour mesurer la force de ces processus, nous employons un outil très simple : le rayon spectral [7]. Par définition, le rayon spectral d'une matrice Λ^D correspond simplement à la plus grande des valeurs propres de cette matrice, en valeur absolue.

Partant de cet outil nous avons alors, pour chaque graphe étudié, évalué numériquement le rayon spectral de toutes les matrices Λ^D associées aux différents sous-espaces excitoniques dégénérés. Parmi toutes les mesures produites, nous avons retenu la quantité R^D qui représente le plus grand des rayons spectraux. En opposition à cette mesure, nous avons évalué le rayon spectral associé a chaque matrice $\Lambda^{(\mu)}$ représentant l'habillage phononique produit lorsque l'exciton se trouve dans un état $|\tilde{\chi}_\mu\rangle$ non-dégénéré. De manière similaire, nous avons retenu la quantité R^{ND} qui représente le plus grand des rayons spectraux obtenus.

Pour mesurer l'efficacité de PT^* en présence de dégénérescences, le critère que nous avons introduit est très simple : nous comparons R^D et R^{ND}. En somme, si $R^D \gg R^{ND}$ ou $R^D \sim R^{ND}$ alors l'intensité des processus de transport phononiques apparaissant lorsque l'exciton occupe un état dégénéré est supérieure ou égale à celle des processus encodés dans les matrices $\Lambda^{(\mu)}$. Les contributions associées aux sous-espaces dégénérés ne peuvent donc pas être négligées et la théorie PT^* doit alors perdre en efficacité. Dans le cas contraire, si $R^{ND} \gg R^D$ alors l'intensité des processus de transport phononiques encodés dans les matrices $\Lambda^{(\mu)}$ sont plus importants que ceux associés aux sous-espaces dégénérés. La théorie PT^* doit alors être très efficace. Pour démontrer la pertinence de ce critère, nous avons regroupé au sein du tableau 5.2 les valeurs de R^D et R^{ND} obtenues numériquement pour tous les graphes étudiés qui admettent des dégénérescences dans leur spectre excitonique.

	R^D	R^{ND}
Graphe en étoile	$7.5 \times 10^{-5}\Phi$	$6.7 \times 10^{-3}\Phi$
Graphe roue	$4.5 \times 10^{-3}\Phi$	$2.5 \times 10^{-2}\Phi$
Graphe complet	$1.6 \times 10^{-2}\Phi$	$5.0 \times 10^{-3}\Phi$
Graphe fourche	$2.5 \times 10^{-5}\Phi$	$6.0 \times 10^{-3}\Phi$
Graphe H	$2.5 \times 10^{-7}\Phi$	$5.3 \times 10^{-2}\Phi$
Graphe Appolonien	$5.0 \times 10^{-3}\Phi$	$5.3 \times 10^{-3}\Phi$

TABLEAU 5.2 – Rayons spectraux des sous-espaces dégénérés et non-dégénérés des graphes étudiés.

La première ligne de ce tableau montre que pour le graphe en étoile $R^{ND} \gg R^D$. Dans ces conditions, tous les processus de transport phononiques émergeant lorsque l'exciton occupe un état dégénéré sont négligeables. Ceci explique pourquoi, malgré les dégénérescences associées à ce graphe, la théorie PT^* fournit d'excellents résultats quel que soit l'amplitude de transition effective considérée. La seconde ligne du tableau montre que pour le graphe roue $R^D \sim R^{ND}$. Pour ce réseau, les processus de transport phononiques émergeant lorsque l'exciton occupe un état dégénéré ne peuvent pas être négligés. Ceci explique pourquoi PT^* échoue lors de l'évaluation des amplitudes de transition effectives impliquant l'action d'état excitoniques dégénérés. La troisième ligne du tableau montre que pour le graphe complet $R^D \gg R^{ND}$. Pour ce réseau, les processus de transport phononiques émergeant lorsque l'exciton occupe un état dégénéré sont prépondérants. Cette propriété explique pourquoi la théorie PT^* échoue complètement pour reproduire les résultats obtenus par l'approche exacte.

Pour conclure, notons que ce critère a aussi pu faire ses preuves sur tous les autres graphes présentant des dégénérescences. Sans trop entrer dans les détails, nous avons observé par exemple qu'à l'instar du graphe en étoile, PT^* décrivait très bien toutes les amplitudes de transition sur le graphe H et le graphe fourche. Or comme le montre les lignes 4 et 5 du tableau 5.2, les valeurs des rayons spectraux observés pour ces graphes sont $R^{ND} \gg R^D$.

7. Lax, P. D. (2002). Functional Analysis. Pure and Applied Mathematics (New York).

Ce qui explique pourquoi PT^* fonctionne très bien sur ces réseaux. Dans une autre mesure, nous avons observé qu'à l'instar du graphe roue, PT^* ne permettait pas de décrire sur le graphe Appolonien des transferts entre états périphériques (les états dégénérés s'étendant essentiellement sur ces sites). Or comme le montre la dernière ligne du tableau 5.2, pour ce graphe $R^{ND} \sim R^D$. Ce qui explique pourquoi PT^* est défaillante sur ce graphe.

5.3.3 Conclusions : théorie PT^* vs. approche exacte

Pour conclure cette discussion, réalisons un bref récapitulatif des grands résultats de notre étude. Premièrement, nous avons vu que la théorie PT^* fournissait toujours de très bons résultats lorsque le graphe considéré ne présentait pas de dégénérescence. La justesse des résultats se vérifiant tant aux temps courts qu'aux temps longs. Deuxièmement, nous avons vu que PT^* pouvait aussi fournir de très bons résultats sur des graphes possédant un spectre dégénéré, tant que l'amplitude de transition considérée ne fait pas appel à des états dégénérés. Dans ces conditions, la qualité des résultats est équivalente à celle obtenue dans le cas des graphes non-dégénérés. Troisièmement, nous avons introduit un critère simple permettant de prédire l'efficacité de la théorie PT^* pour décrire des processus de transfert faisant appel à des états dégénérés.

Dans ce contexte, la théorie PT^* se révèle donc très fiable tant que les états excitoniques dégénérés ne produisent pas d'habillages phononiques importants. En comparaison, l'approche exacte possède l'avantage de fournir des résultats justes en toutes circonstances. Cependant, cette approche possède aussi un gros inconvénient : son coût numérique. En effet, l'utilisation de la méthode exacte devient très vite impossible dès lors que l'on souhaite étudier des graphes de taille importante. Dans ces conditions, la taille de la matrice Hamiltonienne exciton-phonon explose au même titre que les durées de simulations. Pour donner une idée du temps de calculs, prenons les conditions dans lesquelles nous avons réalisé notre étude : $N_S = 6$ sites et avec $N_{ph} = 9$ phonons. En l'occurrence, en ayant parallélisé nos codes de simulation et en utilisant une routine de diagonalisation issue de la librairie INTEL MKL, la simulation de 10^5 pas de temps nécessite un temps de calcul de $T_{SIM}^{exacte} = 35h$. Comparativement, sans optimisation numérique d'aucune sorte, la théorie PT^* peut fournir des résultats équivalents en l'espace de $T_{SIM}^{PT^*} = 10s$. Ce gain de temps plus que conséquent est lié au fait que PT^* implique de manipuler plusieurs petites matrices de dimension N_S. En contrepartie, l'approche exacte implique la manipulation d'une très grande matrice de dimension $N_S \times (N_{ph} + N_S)!/(N_{ph}!N_S!)$.

Au delà de cet avantage pratique, la théorie PT^* surpasse aussi l'approche exacte sur un point important : l'interprétation physique. En effet, simuler la dynamique exciton-phonon au moyen de l'approche exacte permet certes d'obtenir des résultats, mais cette méthode ne nous renseigne en rien sur la physique encodée au sein du système. La théorie PT^* quant à elle nous donne accès en profondeur aux interactions exciton-phonons se produisant sur un graphe. Et comme démontré dans le cas du graphe en étoile (*cf.* Chapitre 4), la caractérisation des différents processus d'habillage permet de connaître toutes les modulations agissant sur le transport quantique à courts et longs termes.

Pour conclure, nous aimerions ouvrir notre discussion sur une idée intéressante que nous n'avons pas eu l'occasion de concrétiser : une méthode hybride mêlant à la fois PT^* et l'approche exacte. L'idée serait ici de prendre pour base la théorie PT^* afin de traiter tous les processus d'habillage associés à des états excitoniques non-dégénérés. Pour compléter cette approche, des simulations exactes seraient utilisées afin de traiter les processus d'habillages associés à chaque sous-espace excitonique dégénéré. Cette méthode hybride permettrait ainsi de réunir le meilleur des deux mondes et pourrait résoudre tous biais introduits par PT^*.

Exciton-phonon dynamics on complex networks: Comparison between a perturbative approach and exact calculations

Saad Yalouz and Vincent Pouthier*
Institut UTINAM, Université Bourgogne Franche–Comté, CNRS UMR 6213, 25030 Besançon Cedex, France

Cyril Falvo
Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), CNRS, Université Paris–Sud, Université Paris–Saclay, 91405 Orsay, France
(Received 29 May 2017; published 4 August 2017)

A method combining perturbation theory with a simplifying ansatz is used to describe the exciton-phonon dynamics in complex networks. This method, called PT*, is compared to exact calculations based on the numerical diagonalization of the exciton-phonon Hamiltonian for eight small-sized networks. It is shown that the accuracy of PT* depends on the nature of the network, and three different situations were identified. For most graphs, PT* yields a very accurate description of the dynamics. By contrast, for the Wheel graph and the Apollonian network, PT* reproduces the dynamics only when the exciton occupies a specific initial state. Finally, for the complete graph, PT* breaks down. These different behaviors originate in the interplay between the degenerate nature of the excitonic energy spectrum and the strength of the exciton-phonon interaction so that a criterion is established to determine whether or not PT* is relevant. When it succeeds, our study shows the undeniable advantage of PT* in that it allows us to perform very fast simulations when compared to exact calculations that are restricted to small-sized networks.

DOI: 10.1103/PhysRevE.96.022304

I. INTRODUCTION

In molecular crystals and large molecules, the study of exciton dynamics has a long history [1] that can be traced back to the seminal works of Agranovich [2], Davydov [3], and Silbey [4,5], to name but a few. Understanding how excitons carry energy is a key step in explaining many phenomena in physics, chemistry, and biology [6]. Nowadays, this knowledge is exploited to design technological devices with specific properties. Among the many examples are artificial light harvesting systems [7], organic light-emitting diodes [8], J-aggregates with specific optical properties [9], and exciton transistors [10].

Recently, it has been suggested that exciton propagation in molecular networks may be used to perform scalable quantum computing [11–13]. For instance, the exciton is a good candidate to promote high-fidelity quantum-state transfer (QST) at the nanoscale, a fundamental task to ensure an ideal communication within and between computers [14]. Depending on how the information is encoded, different strategies have been elaborated upon that involve, for example, electronic excitons in an array of quantum dots [15,16], spin excitations in Heisenberg ferromagnets [17–19], phonons in low-dimensional crystals [20–22], and vibrons in molecular nanowires [23]. Similarly, exciton delocalization in a hyperbranched molecule defines a physical realization of a continuous-time quantum walk (CTQW) [24]. CTQWs are a very active research topic due to their potential use in developing quantum algorithms [25,26]. Their powerfulness was demonstrated to solve various problems, such as the element distinctness problem [27], the hitting problem [28], and the quantum search problem [29,30]. Consequently, CTQWs have been characterized in a great variety of networks, including dendrimers [31], trees [32,33], Apollonian networks [34,35], fractals [36,37], small-world networks [38], and star graphs [39–43].

In that context, exciton-mediated QST or CTQWs require that the exciton keeps its coherent wavelike nature over a sufficiently long time. Unfortunately, in a realistic system, the exciton does not propagate freely. It interacts with the remaining degrees of freedom of the medium that usually form a phonon bath responsible for quantum decoherence [44]. In large molecules, the phonons act as a reservoir that is insensitive to the exciton [45], and the Born-Markov approximation is legitimate. The dynamics is well-described by a generalized master equation (GME) that accounts for the irreversible decay of the coherence. By contrast, in finite-size lattices, the phonons no longer form a reservoir [46]. The Born-Markov approximation fails to capture the exciton dynamics, and the GME approach breaks down [47]. To overcome this problem, we recently introduced a method based on the operatorial formulation of perturbation theory (PT) [48,49]. Within this method, the exciton and the phonons are treated on an equal footing. The dynamics is governed by an effective Hamiltonian that takes exciton-phonon entanglement into account: the exciton gets dressed by a virtual phonon cloud, and the phonons are dressed by virtual excitonic transitions. Quantum decoherence occurs mainly because dressed phonons and free phonons evolve differently.

Until now, PT has been successfully applied in finite-size chains [48,49]. It provides a powerful tool for describing the spectral properties of the exciton-phonon Hamiltonian, and it is particularly suitable for characterizing the exciton dynamics. However, the powerfulness of the method is intimately related to the nondegenerate nature of the exciton spectra in linear chains. In complex networks, a different situation arises since the corresponding spectra usually exhibit more or less highly degenerate energy levels. In that case, the method requires additional numerical diagonalizations that may drastically

*vincent.pouthier@univ-fcomte.fr

 ©2017 American Physical Society

increase the numerical cost of the procedure. To overcome this difficulty, we have proposed a simplifying ansatz [50,51]. From a detailed study of the star graph, it has been observed that when the phonons are accompanied by an exciton that occupies a degenerate eigenstate, their dynamics are basically described by the unperturbed phonon Hamiltonian. In other words, the phonon dressing effect is negligible when the exciton lies in a degenerate subspace. Although such an approximation successfully captures the dynamics in a star graph, the fundamental question arises as to whether it can be generalized to other graph families.

In that context, the aim of the present paper is to check the relevance of PT when it is combined with the previous ansatz. To proceed, this approach will be compared with exact calculations based on the numerical diagonalization of the exciton-phonon Hamiltonian. We shall consider the Holstein model [52], which refers to an exciton coupled with optical phonons, i.e., a model currently used to describe excitons in molecular crystals [53]. Both approximate and exact simulations will be carried out to describe the time evolution of the excitonic coherences in various networks. These coherences are the elements of the exciton reduced density matrix that measure the ability of the exciton to develop or to maintain superpositions involving the vacuum and one-exciton states. They thus correspond to key quantities whose knowledge is required for defining QST and CTQWs. Note that in this work, which is clearly more formal than applied, we focus our attention on the standard structures usually considered in quantum graph theory (see Fig. 1). This work can thus be viewed as a necessary step to validate our approach. The next step will be to consider more realistic structures such as dendrimers or light-harvesting complexes.

The paper is organized as follows. In Sec. II, the graphs we consider are described, and the exciton-phonon Hamiltonian is defined. Then, the perturbation theory is summarized and the excitonic coherences are defined. In Sec. III, a numerical analysis is performed to describe the time evolution of the excitonic coherence using both perturbation theory and exact calculations. Finally, the results are discussed in Sec. IV.

II. THEORETICAL BACKGROUND

A. Exciton-phonon Hamiltonian

The various networks we consider correspond to the graphs displayed in Fig. 1. Each graph $\mathcal{G} = \{\mathcal{S},\mathcal{L}\}$ consists of a set of N sites $\mathcal{S}$, and a set of links $\mathcal{L}$ that connect sites. The sites are labeled by the index $\ell = 1,\ldots,N$, and the notation (ℓ,ℓ') stands for the link between two sites ℓ and ℓ'. Within these notations, the graph is completely described by the so-called adjacency matrix $A_{\ell,\ell'}$. It reduces to 1 if ℓ and ℓ' correspond to connected sites, otherwise it vanishes:

$$A_{\ell\ell'} = \begin{cases} 1 & \text{if } (\ell,\ell') \in \mathcal{L}, \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases} \tag{1}$$

In that context, the exciton dynamics on a graph is modeled as follows. Each site ℓ is occupied by a molecular subunit whose internal dynamics is described by a two-level system with Bohr frequency ω_0. Let $|\ell\rangle$ denote the state in which the ℓth two-level system occupies its first excited state, the other two-level systems remaining in their ground state. Similarly, let $|\varnothing\rangle$ stand for the vacuum state in which all the two-level systems occupy their ground state. The exciton Hamiltonian that governs both the zero- and the one-exciton dynamics is thus defined as (within the convention $\hbar = 1$)

$$H_A = \sum_{\ell=1}^{N} \omega_0 |\ell\rangle\langle\ell| + \sum_{\ell=1}^{N}\sum_{\ell'=1}^{N} \Phi_{\ell\ell'} |\ell\rangle\langle\ell'|, \tag{2}$$

where $\Phi_{\ell\ell'} = \Phi A_{\ell\ell'}$ is the exciton hopping matrix. It reduces to a constant Φ when ℓ and ℓ' correspond to connected sites, otherwise it vanishes. The Hamiltonian H_A acts in the Hilbert space $\mathcal{E}_A$ whose dimension is equal to $N+1$. Its diagonalization yields the unperturbed one-exciton eigenstates $|\chi_k\rangle$, with $k = 1,\ldots,N$, the corresponding eigenenergies being denotes ϵ_k. Within this notation, the exciton Hamiltonian is finally written as

$$H_A = \sum_{k=1}^{N} \epsilon_k |\chi_k\rangle\langle\chi_k|. \tag{3}$$

According to the Holstein model, the exciton interacts with N independent oscillators localized on each site of the graph and with frequency Ω_0. These oscillators form a set of optical phonons whose Hamiltonian H_B acts in the Hilbert space $\mathcal{E}_B$. In terms of the standard phonon operators $a_\ell^\dagger$ and a_ℓ, H_B is

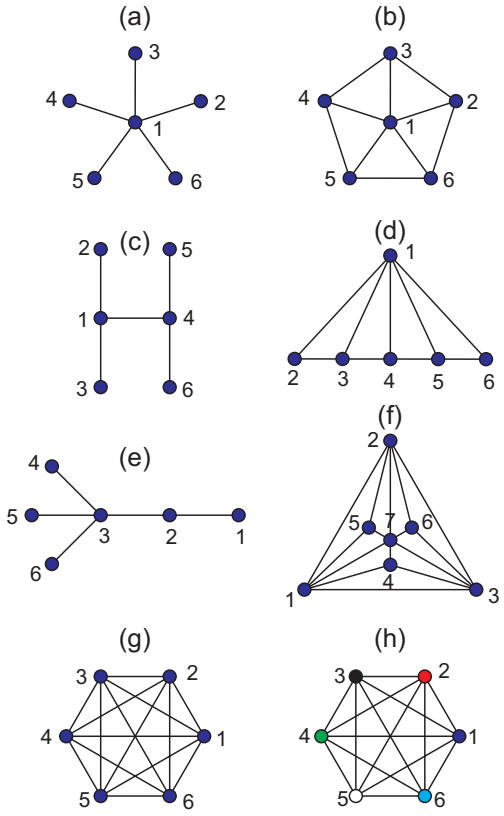


FIG. 1. Representation of the networks considered in this paper. (a) The star graph, (b) the wheel graph, (c) the H graph, (d) the hat graph, (e) the fork graph, (f) the Apollonian network, (g) the complete graph, and (h) the random complete graph.

written as

$$H_B = \sum_{\ell=1}^{N} \Omega_0 a_\ell^\dagger a_\ell. \tag{4}$$

Within the so-called deformation potential model [6], the exciton-phonon interaction results from the modulation of the Bohr frequency of each two-level system induced by the local oscillators. The corresponding coupling Hamiltonian is written as

$$V = \sum_{\ell=1}^{N} M^{(\ell)}(a_\ell^\dagger + a_\ell), \tag{5}$$

where $M^{(\ell)} = \Delta_0 |\ell\rangle\langle\ell|$ is expressed in terms of the exciton-phonon coupling strength Δ_0. Acting in $\mathcal{E}_A$ only, $M^{(\ell)}$ is diagonal in the local basis $\{|\ell\rangle\}$, the ℓth element representing the influence of the ℓth optical phonon on the ℓth two-level Bohr frequency. By contrast, in the exciton eigenbasis $\{|\chi_k\rangle\}$, $M^{(\ell)}$ is no longer diagonal. Its elements are defined as

$$M_{kk'}^{(\ell)} = \Delta_0 \chi_{k\ell}^* \chi_{k'\ell}, \tag{6}$$

where $\chi_{k\ell} = \langle\ell|\chi_k\rangle$ is the exciton wave function.

The exciton-phonon system is governed by the Hamiltonian $H = H_0 + V$, where $H_0 = H_A + H_B$ is the unperturbed Hamiltonian. The corresponding Hilbert space $\mathcal{E} = \mathcal{E}_A \otimes \mathcal{E}_B$ is partitioned into two independent subspaces: $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \oplus \mathcal{E}_1$. In the zero-exciton subspace $\mathcal{E}_0$, $V = 0$. The exciton-phonon eigenstates are the unperturbed states involving the tensor products between the vacuum $|\varnothing\rangle$ and the phonon number states $|\{n_\ell\}\rangle = |n_1, \ldots, n_N\rangle$. They describe n_ℓ free phonons with energy $n_\ell\Omega_0$ localized on each site ℓ. In the one-exciton subspace $\mathcal{E}_1$, V turns on. The unperturbed states $|\chi_k\rangle \otimes |\{n_\ell\}\rangle$ are no longer eigenstates of H. They refer to free phonons accompanied by an exciton in state $|\chi_k\rangle$ whereas the exact eigenstates correspond to entangled exciton-phonon states.

In the following, we shall restrict our attention to the so-called nonadiabatic weak-coupling limit: $\Phi \ll \Omega_0$ (nonadiabatic limit) and $\Delta_0 \leq \Omega_0$ (weak-coupling limit). Note that such a situation corresponds, for instance, to high-frequency vibrational excitons (vibrons) propagating in a molecular lattice [54]. In that case, there is no resonance between the coupled unperturbed states, and second-order PT can be used to treat the coupling V.

B. Quasidegenerate perturbation theory

As discussed in great detailed in Refs. [50,51], the coupling V is partially removed using quasidegenerate PT [55]. To proceed, we introduce a transformation $U = \exp(S)$ that generates a new point of view in which the effective Hamiltonian $\hat{H} = UHU^\dagger$ defines a phonon-conserving Hamiltonian that is block-diagonal in the unperturbed basis. Within PT, S is expanded as a Taylor series with respect to V so that the diagonalization is achieved at a given order. In the original point of view, the corresponding system eigenstates involve the transformation $U^\dagger$ so that they no longer describe independent excitations but refer to entangled exciton-phonon states.

Up to second order, the transformed Hamiltonian is expressed as

$$\hat{H} = H_A + \delta H_A + \sum_{\ell=1}^{N}\sum_{\ell'=1}^{N} [\Omega_0 \delta_{\ell\ell'} + \Lambda_{\ell\ell'}] a_\ell^\dagger a_{\ell'}, \tag{7}$$

where δH_A and $\Lambda_{\ell\ell'}$ are operators in $\mathcal{E}_A$ whose matrix elements are defined as (in the unperturbed basis $\{|\chi_k\rangle\}$)

$$\begin{aligned}
\delta H_{Ak_1k_2} &= \frac{1}{2}\sum_{\ell=0}^{N}\sum_{k=0}^{N} \frac{M_{k_1k}^{(\ell)} M_{kk_2}^{(\ell)}}{\epsilon_{k_1} - \epsilon_k - \Omega_0} + \frac{M_{k_1k}^{(\ell)} M_{kk_2}^{(\ell)}}{\epsilon_{k_2} - \epsilon_k - \Omega_0}, \\
\Lambda_{\ell\ell' k_1k_2} &= \frac{1}{2}\sum_{k=0}^{N} \frac{M_{k_1k}^{(\ell)} M_{kk_2}^{(\ell')}}{\epsilon_{k_1} - \epsilon_k + \Omega_0} + \frac{M_{k_1k}^{(\ell')} M_{kk_2}^{(\ell)}}{\epsilon_{k_2} - \epsilon_k - \Omega_0} \\
&\quad + \frac{1}{2}\sum_{k=0}^{N} \frac{M_{k_1k}^{(\ell')} M_{kk_2}^{(\ell)}}{\epsilon_{k_1} - \epsilon_k - \Omega_0} + \frac{M_{k_1k}^{(\ell)} M_{kk_2}^{(\ell')}}{\epsilon_{k_2} - \epsilon_k + \Omega_0}.
\end{aligned} \tag{8}$$

In Eq. (7), δH_A is the correction of the exciton Hamiltonian that results from the coupling with the phonons. It originates from the spontaneous emission of a phonon during which the exciton is scattered from $|\chi_{k_1}\rangle$ to $|\chi_k\rangle$. Because the energy is not conserved during this scattering process, the emitted phonon is immediately reabsorbed and the exciton is again scattered from $|\chi_k\rangle$ to $|\chi_{k_2}\rangle$. Therefore, the exciton no longer propagate freely and it is dressed by a virtual phonon cloud. The dressed exciton forms a small polaron whose dynamics is governed by the effective Hamiltonian $\hat{H}_A = H_A + \delta H_A$. The diagonalization of $\hat{H}_A$ yields the polaron eigenstates $\{|\hat{\chi}_\mu\rangle\}$, with $\mu = 1, \ldots, N$, and the corresponding eigenenergies $\hat{\epsilon}_\mu$, so that

$$\hat{H}_A = \sum_{\mu=1}^{N} \hat{\epsilon}_\mu |\hat{\chi}_\mu\rangle\langle\hat{\chi}_\mu|. \tag{9}$$

In Eq. (7), $\Lambda_{\ell\ell'}$ is the phonon hopping constant matrix that accounts for the correction of the phonon Hamiltonian. It has two origins. First, a phonon can be absorbed on a particular site ℓ giving rise to an excitonic transition. Because this transition does not conserve energy, the phonon is immediately reemitted but on another site ℓ'. Second, a phonon localized on a site ℓ can favor the stimulated emission of a second phonon during which the exciton realizes a transition. But, as discussed previously, the emitted phonon is immediately reabsorbed on a second site ℓ'. Both mechanisms are virtual processes indicating that the phonons are dressed by virtual transitions realized by the exciton.

Strictly speaking, the phonon hopping constant matrix is an operator acting in the exciton subspace $\mathcal{E}_A$. It thus provides additional modifications of the polaron eigenstates, making it even more difficult to diagonalize the matrix $\hat{H}$. To overcome these difficulties, we follow our study of the star graph and propose two simplifying approximations [50,51]. First, in the weak-coupling limit, the modifications induced by the matrices $\Lambda_{\ell\ell'}$ remain small when compared with those induced by δH_A. Therefore, up to second order in V, the phonon hopping constant matrices will be treated to first order in the polaronic eigenbasis $\{|\hat{\chi}_\mu\rangle\}$. Second, two situations arise depending on whether the polaron eigenstate $|\hat{\chi}_\mu\rangle$ is degenerate or not. If $|\hat{\chi}_\mu\rangle$ is associated with a nondegenerate energy level, the

influence of the phonon hopping constant matrices to lowest order is encoded in the diagonal matrix elements $\langle\hat{\chi}_\mu|\Lambda_{\ell\ell'}|\hat{\chi}_\mu\rangle$. By contrast, if $|\hat{\chi}_\mu\rangle$ is associated with a degenerate energy level, the first-order treatment requires an additional numerical diagonalization in the subspace involving the tensor products between the corresponding polaronic degenerate subspace and the phonon subspace. Such a procedure may present a quite important numerical cost preventing the use of PT in networks of large size. To overcome this difficulty, we disregard such effects and propose an ansatz that consists in neglecting the influence of the phonon hopping constant matrices on the degenerate polaronic eigenstates. The method combining PT with this ansatz will be called PT*. Within these approximations, the effective exciton-phonon Hamiltonian is finally rewritten as

$$\hat{H} \approx \sum_{\mu=1}^{N} \hat{\epsilon}_\mu |\hat{\chi}_\mu\rangle\langle\hat{\chi}_\mu| + \hat{H}_B^{(\mu)} \otimes |\hat{\chi}_\mu\rangle\langle\hat{\chi}_\mu|, \tag{10}$$

where $\hat{H}_B^{(\mu)}$ defines the Hamiltonian that governs the phonon dynamics when the exciton lies in the polaronic state $|\hat{\chi}_\mu\rangle$. Therefore, when the exciton occupies a degenerate eigenstate $|\hat{\chi}_\mu\rangle$, the phonon dynamics is described by the unperturbed Hamiltonian so that $\hat{H}_B^{(\mu)} = H_B$.

This is no longer the case when the exciton lies in a nondegenerate state. In that case, by setting $\Lambda_{\ell\ell'}^{(\mu)} = \langle\hat{\chi}_\mu|\Lambda_{\ell\ell'}|\hat{\chi}_\mu\rangle$, the phonon Hamiltonian is written as

$$\hat{H}_B^{(\mu)} = \sum_{\ell=1}^{N}\sum_{\ell'=1}^{N} \left[\Omega_0\delta_{\ell\ell'} + \Lambda_{\ell\ell'}^{(\mu)}\right] a_\ell^\dagger a_{\ell'}. \tag{11}$$

According to Eq. (11), the effect of the exciton is twofold. First, it favors a shift $\Lambda_{\ell\ell}^{(\mu)}$ of the frequency of each local oscillator $\ell = 1,\ldots,N$. Then, it yields a coupling $\Lambda_{\ell\ell'}^{(\mu)}$ between distinct local oscillators so that the dressed phonons can delocalize along the network. Consequently, the vibrational normal modes that define the dressed phonons are different from the localized normal modes associated with free phonons. These dressed normal modes are obtained from the diagonalization of the phonon hopping constant matrix $\Lambda^{(\mu)}$. Such a procedure allows us to define N eigenvalues $\delta\Omega_q^{(\mu)}$ and N eigenvectors $\beta_q^{(\mu)}(\ell)$ labeled by the index $q = 1,\ldots,N$. The index q refers to a particular phonon mode with energy $\Omega_q^{(\mu)} = \Omega_0 + \delta\Omega_q^{(\mu)}$, the eigenvalues of the phonon hopping constant matrix defining the phonon frequency shifts. The dynamics of each mode is described by the canonical creation $a_q^{(\mu)\dagger}$ and annihilation $a_q^{(\mu)}$ operators, defined by

$$a_q^{(\mu)} = \sum_{\ell=1}^{N} \beta_q^{(\mu)*}(\ell) a_\ell,$$

$$a_q^{(\mu)\dagger} = \sum_{\ell=1}^{N} \beta_q^{(\mu)}(\ell) a_\ell^\dagger. \tag{12}$$

Within the normal mode decomposition, the phonon Hamiltonian is finally rewritten in standard form as

$$\hat{H}_B^{(\mu)} = \sum_q \Omega_q^{(\mu)} a_q^{(\mu)\dagger} a_q^{(\mu)}. \tag{13}$$

C. Excitonic coherences

To test the accuracy of PT*, we propose to study the time evolution of excitonic coherences. According to the standard theory of open quantum systems, a complete understanding of the exciton dynamics is encoded in the reduced density matrix $\sigma(t) = \mathrm{Tr}_B[\exp(-iHt)\rho(0)\exp(iHt)]$, where Tr_B is a partial trace over the phonon degrees of freedom and where $\rho(0)$ is the initial exciton-phonon density matrix [44]. In that case, the "coherences" are the off-diagonal elements $\sigma_{\ell\oslash}(t)$ that yield information about the ability of the ℓth two-level system to develop or to maintain a superposition between its ground state and its first excited state at a time t.

Without any perturbation, the network is supposed to be in thermal equilibrium at temperature T. We consider situations for which $\omega_0 \gg k_B T$ so that the exciton cannot be thermally excited. By contrast, the phonons form a bath described by the Boltzmann distribution $\rho_B = \exp(-\beta H_B)/\mathcal{Z}_B$, $\mathcal{Z}_B$ being the phonon partition function and $\beta = 1/k_B T$. To study the coherences, the network is brought in a configuration out of equilibrium in which the exciton is prepared in a state $|\psi_A\rangle = c_0|\oslash\rangle + c_1|\ell_0\rangle$, with $|c_0|^2 + |c_1|^2 = 1$. This step is supposed to be rather fast when compared with the typical time evolution of the phonons so that the initial density matrix becomes $\rho(0) = |\psi_A\rangle\langle\psi_A| \otimes \rho_B$.

In that context, the coherences are expressed as $\sigma_{\ell\oslash}(t) = G_{\ell\ell_0}(t)\sigma_{\ell_0\oslash}(0)$ with

$$G_{\ell\ell_0}(t) = \langle\ell|\mathrm{Tr}_B[\rho_B e^{iH_B t} e^{-iHt}]|\ell_0\rangle. \tag{14}$$

The effective exciton propagator $G_{\ell\ell_0}(t)$ generalizes the concept of transition amplitude. It yields the probability amplitude to observe the exciton in $|\ell\rangle$ at time t given that it was in $|\ell_0\rangle$ at $t = 0$. Its effective nature results from the fact that the exciton interacts with the phonons during its propagation.

The effective propagator is the central object of the present study. Knowledge of this propagator provides key information on the way the phonon bath modifies the excitonic coherences either in the local basis or in the eigenbasis (by performing a change of basis). As detailed previously [48,49], it can be evaluated quite straightforwardly using PT*. To proceed, we first introduce the transformation U and diagonalize H in Eq. (14). Then, we define the effective phonon density matrix

$$\rho_B^{(\mu)}(t) = \frac{1}{\mathcal{Z}_B^{(\mu)}(t)} \exp\left[-\beta H_B + i\left(H_B - \hat{H}_B^{(\mu)}\right)t\right], \tag{15}$$

where

$$\mathcal{Z}_B^{(\mu)}(t) = \mathrm{Tr}_B \exp\left[-\beta H_B + i\left(H_B - \hat{H}_B^{(\mu)}\right)t\right]. \tag{16}$$

Strictly speaking, $\rho_B^{(\mu)}(t)$ is not a density matrix since it yields complex values for the phonon population. However, it is isomorphic to the phonon Boltzmann distribution and yields averages equivalent to thermal averages with time-dependent temperatures. After simple algebraic manipulations, $G_{\ell\ell_0}(t)$ is rewritten as

$$G_{\ell\ell_0}(t) = \sum_{\mu=1}^{N} \frac{\mathcal{Z}_B^{(\mu)}(t)}{\mathcal{Z}_B} e^{-i\hat{\epsilon}_\mu t} \langle\langle\ell|U_\mu^\dagger(t)|\hat{\chi}_\mu\rangle\langle\hat{\chi}_\mu|U_\mu(0)|\ell_0\rangle\rangle_{\mu,t}, \tag{17}$$

where $\langle\cdots\rangle_{\mu,t} = \mathrm{Tr}_B[\rho_B^{(\mu)}(t)\cdots]$ and $U_\mu(t) = e^{i\hat{H}_B^{(\mu)}t}Ue^{-i\hat{H}_B^{(\mu)}t}$. Expanding U in a Taylor series with respect to V, one finally obtains the second-order expression for $G_{\ell\ell_0}(t)$. This expression is given in great detail in our previous works (see, for instance, Ref. [51]).

To check the relevance of PT*, exact simulations are carried out for describing the time evolution of the coherences. To proceed, we have developed a code in which we explicitly build the Hamiltonian $H = H_A + H_B + V$ using a truncated (finite) basis for the phonon number states $|n_1,\ldots,n_N\rangle$. The numerical process we employ can be summarized as follows. First, we set N_P the maximum number of phonons on the network by fixing the value $N_P = \sum_\ell n_\ell$. In practice, depending on the temperature, we judiciously choose N_p in order to correctly reproduce the phonon bath statistics (the error on the average phonon number is less than 0.1%). Thus, we ensure a good convergence of all our numerical calculations. Second, using boson symmetry properties, we numerically build the reduced set of phonon number states $|n_1,\ldots,n_N\rangle$ to span the truncated Hilbert space whose dimension reduces to $\dim(\mathcal{E}_B) = (N_P+N)!/(N_P!N!)$. Finally, within this reduced basis, we explicitly calculate each contribution of the three operators H_A, H_B, and V in the global exciton-phonon basis states formed by the tensor products between the one-exciton states $|\ell\rangle$ and the phonon number states. Without going into too much detail, the numerical process we use consists in calculating the exciton-phonon state resulting from the action of H over an initial state. The real difficulty is to correctly reference the outgoing state as a function of a phonon number state and a local excitonic state. Thus, step by step, we build all the matrix elements of the full Hamiltonian H. In this way, we obtain a very large matrix H that can be diagonalized numerically. In doing so, we get access to all the required information to efficiently simulate the time evolution of the effective propagator.

III. NUMERICAL RESULTS

In this section, both PT* and exact calculations are performed in order to describe the time evolution of the exciton effective propagator $|G_{\ell\ell_0}(t)|$. The following reduced parameters are used: the exciton-phonon coupling strength and the phonon frequency are fixed to $\Delta_0/\Phi = 5$ and $\Omega_0/\Phi = 100$, respectively, and the temperature is expressed in terms of the Einstein temperature $T_E = \Omega_0/k_B$ through the introduction of the parameter $\alpha = T/T_E$ with either $\alpha = 0.5$ or 1. Note that, as mentioned in Sec. II A, this set of parameters corresponds to the weak-coupling nonadiabatic limit, a situation encountered, for instance, when studying vibrational excitons in molecular networks [54]. In our numerical analysis, we consider small-sized networks with $N = 6$. Exact calculations are carried out with a maximum phonon number equal to $N_P = 9$ so that the size of the truncated basis reduces to 30 030. Note that for the Apollonian network, we have $N = 7$. In that case, the maximum phonon number is fixed to $N_P = 8$, resulting in a truncated basis whose size reaches 45 045. In the following figures, red curves (gray curves in the printed black-white versions) refer to exact calculations whereas black curves correspond to PT* calculations. Note that the short-time dynamics is illustrated for the star graph only (see Fig. 2), a similar behavior having been observed for the other graphs.

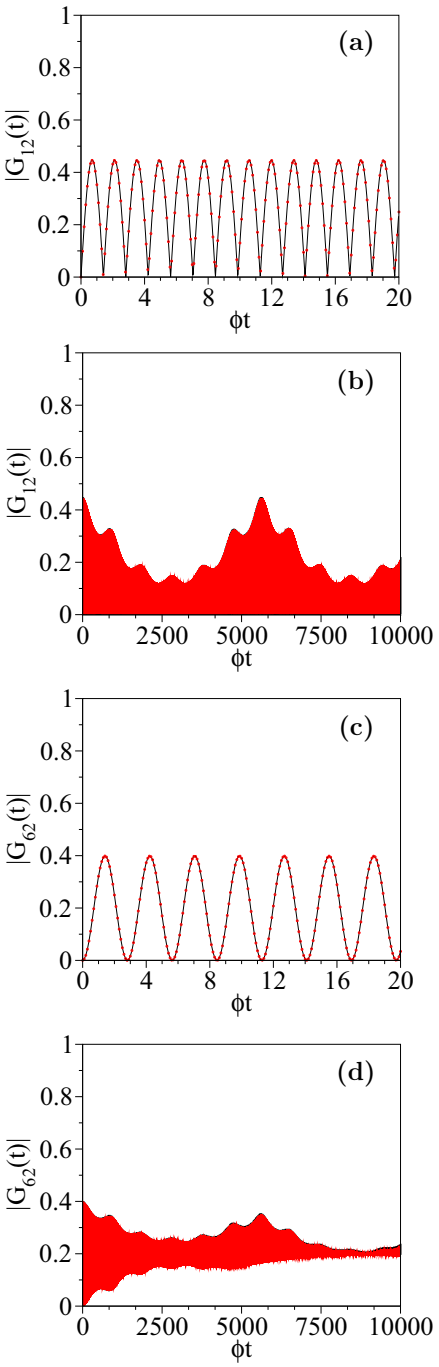


FIG. 2. Time evolution of the effective propagator on the star graph ($N = 6$ and $\alpha = 0.5$). (a) Short-time and (b) long-time behavior of the element $|G_{12}(t)|$. (c) Short-time and (d) long-time behavior of the element $|G_{62}(t)|$. In (a) and (c), red dots correspond to exact calculation whereas black lines refer to PT* calculations.

For the star graph, the time evolution of the propagator $|G_{12}(t)|$ is illustrated in Figs. 2(a) and 2(b). It characterizes the ability of the exciton to reach the core site $\ell = 1$ at time t given that it was initially created on the peripheral site $\ell = 2$ [see Fig. 1(a)]. Initially equal to zero, the propagator rapidly

reaches a first maximum at time $t = 0.7\Phi^{-1}$ and its amplitude is equal to 0.44 [see Fig. 2(a)]. This peak characterizes a direct exciton transfer between the periphery and the core of the star. Then, in the short-time limit ($t < 50\Phi^{-1}$), $|G_{12}(t)|$ exhibits high-frequency oscillations whose amplitude remains smaller than 0.44. The period of these oscillations is approximately equal to $1.4\Phi^{-1}$, i.e., very close to the theoretical period $\pi\Phi^{-1}/\sqrt{N-1} \simeq 1.405\Phi^{-1}$ that describes the dynamics of a free exciton. As time increases, the maximum value of these oscillations is modulated by a slowly varying envelope [see Fig. 2(b)]. It turns out that the propagator does not vanish in the long-time limit, and different features are observed. First, the envelope exhibits incomplete quantum revivals that recur almost periodically at times $T_r, 2T_r, 3T_r, \ldots$ with the almost period $T_r = 880\Phi^{-1}$. Note that the amplitude of the first revival is equal to 0.32. Second, the envelope decreases until it reaches a minimum value at time $t = 2400\Phi^{-1}$ and its amplitude reaches approximately 0.12. Therefore, as time increases, the amplitude of the envelope increases again until an almost complete revival takes place at a superrevival time T_{sr}. In the present situation, one obtains $T_{sr} = 5600\Phi^{-1}$, the corresponding amplitude of the propagator being approximately equal to 0.44.

Figures 2(c) and 2(d) display the time evolution of the propagator $|G_{62}(t)|$ that characterizes the exciton transfer between two peripheral sites $\ell = 2$ and 6 [see Fig. 1(a)]. As discussed previously, the propagator initially equal to zero reaches a first maximum equal to 0.4 at time $t = 1.4\Phi^{-1}$ [see Fig. 2(c)]. Then, as time increases, the propagator exhibits high-frequency oscillations whose amplitude follows a slowly varying envelope. These oscillations vary around a nonvanishing value approximately equal to 0.2 and with a period equal to $2.8\Phi^{-1}$ [see Fig. 2(c)]. Note that the amplitude of the oscillations decreases as time increases and the propagator no longer goes through zero. Nevertheless, the slowly varying envelope supports incomplete revivals with revival time $T_r = 880\Phi^{-1}$ as well as an almost exact recurrence that arises at the superrevival time $T_{sr} = 5600\Phi^{-1}$.

As shown in Fig. 2, PT* describes very accurately the time evolution of the effective propagator, even in the long-time limit. It perfectly reproduces the high-frequency oscillating behavior of the propagator as well as the occurrences of both the incomplete revivals and the almost exact recurrence. In addition, we have verified that this accuracy remains even at high temperature ($\alpha = 1$) and for all the matrix elements of the propagator.

For the wheel graph [see Fig. 1(b)], the time evolution of the propagator $|G_{12}(t)|$ is shown in Fig. 3(a). Initially equal to zero, $|G_{12}(t)|$ reaches a first maximum equal to 0.4 at time $t = 0.6\Phi^{-1}$. Then, it shows high-frequency oscillations that vary around a nonvanishing value approximately equal to 0.15. The period of these oscillations is equal to $1.2\Phi^{-1}$. As for the star graph, these oscillations are modulated by a slowly varying envelope that exhibits incomplete revivals. These revivals arise almost periodically, with the corresponding almost period being approximately equal to $T_r = 1000\Phi^{-1}$. Nevertheless, the amplitude of the envelope varies from one revival to another, and no exact recurrence is observed. In that case, the figure clearly shows that PT* provides a very good estimate of the propagator. It yields a perfect description of the oscillating

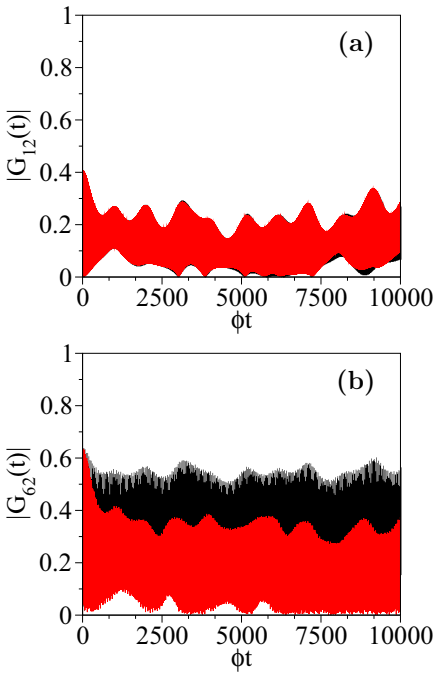


FIG. 3. Time evolution of the effective propagator elements (a) $|G_{12}(t)|$ and (b) $|G_{62}(t)|$ on the wheel graph ($N = 6$ and $\alpha = 0.5$).

behavior of the propagator as well as of the shape of the envelope. Note that a very slight discrepancy arises between the numerical calculations and PT* calculations in the very long-time limit.

A different situation occurs when one considers the propagator $|G_{62}(t)|$ whose time evolution is displayed in Fig. 3(b). $|G_{62}(t)|$ increases from its vanishing initial value to reach a maximum equal to 0.63 at time $t = 15.5\Phi^{-1}$. Then, it exhibits high-frequency oscillations whose amplitude decreases until the time becomes equal to $800\Phi^{-1}$. As time increases, the oscillations vary around a nonvanishing value approximately equal to 0.2 for the exact simulation and equal to 0.35 for the PT* approach. In the two cases, the period of high oscillations is the same, namely $\sim 1.2\Phi^{-1}$. The amplitude of these oscillations is modulated by a slowly varying envelope that exhibits small-amplitude revivals. These revivals recur almost periodically with an almost period approximately equal to $T_r = 1000\Phi^{-1}$. For this coherence, PT* yields a quite good estimate of the propagator in the short-time limit, but it fails to reproduce the time evolution of the propagator at long times. Although the shape of the envelope is more or less well captured, PT* clearly overestimates the value of the propagator. We have verified that such a discrepancy affects all the propagator elements that involve two peripheral sites of the wheel graph. Moreover, it is enhanced as the temperature increases.

As illustrated in the following three figures, PT* provides a very good estimate of the time evolution of the effective propagator for both the H graph (Fig. 4), the hat graph (Fig. 5), and the fork graph (Fig. 6). It describes very accurately the high-frequency oscillations of the propagator, and it perfectly accounts for the occurrence of revivals. This accuracy remains

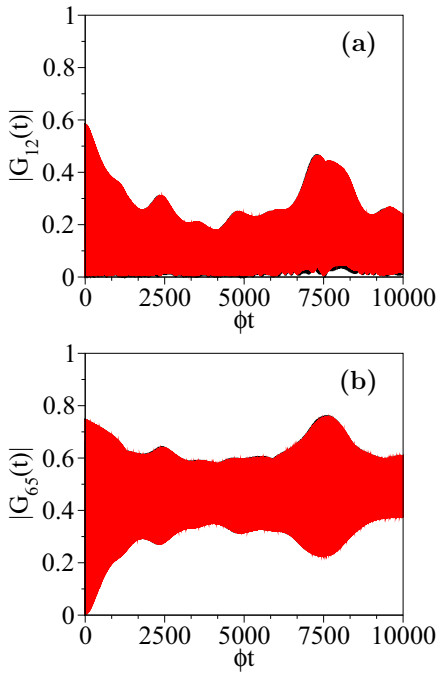


FIG. 4. Time evolution of the effective propagator elements (a) $|G_{12}(t)|$ and (b) $|G_{65}(t)|$ on the H graph ($N = 6$ and $\alpha = 0.5$).

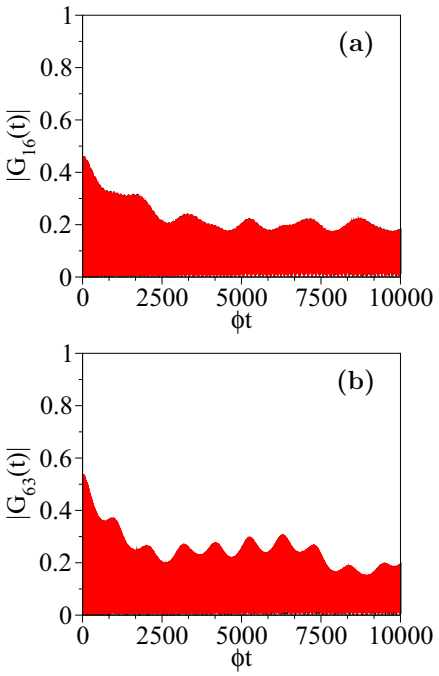


FIG. 6. Time evolution of the effective propagator elements (a) $|G_{16}(t)|$ and (b) $|G_{63}(t)|$ on the fork graph ($N = 6$ and $\alpha = 0.5$).

even at high temperature ($\alpha = 1$) and for all the matrix elements of the propagator.

For the H graph [see Fig. 1(c)], we consider two different elements of the propagator. The element $|G_{12}(t)|$ describes the exciton transfer between the peripheral sites $\ell = 2$ with degree 1 and the site $\ell = 1$ with degree 3 (the degree of a site is the number of links that emanate out from that site). As illustrated in Fig. 4(a), $|G_{12}(t)|$ first increases from zero to reach a maximum amplitude of 0.58 at time $t = 0.95\Phi^{-1}$. Then, it exhibits high-frequency oscillations whose mean period is $1.5\Phi^{-1}$. These oscillations are modulated by a slowly varying envelope that first decreases. Then, the envelope increases again until an almost complete revival takes place at a superrevival time $T_{sr} = 7300\Phi^{-1}$. The time evolution $|G_{65}(t)|$ is displayed in Fig. 4(b). It characterizes the exciton transfer between two peripheral sites $\ell = 2$ and 6. After reaching its first maximum equal to 0.75 at time $t = 2.1\Phi^{-1}$, $|G_{65}(t)|$ shows high-frequency oscillations whose amplitude follows a slowly varying envelope. These oscillations vary around a nonvanishing value approximately equal to 0.5. Note that at time $T_{sr} = 7600\Phi^{-1}$, a very pronounced recurrence arises.

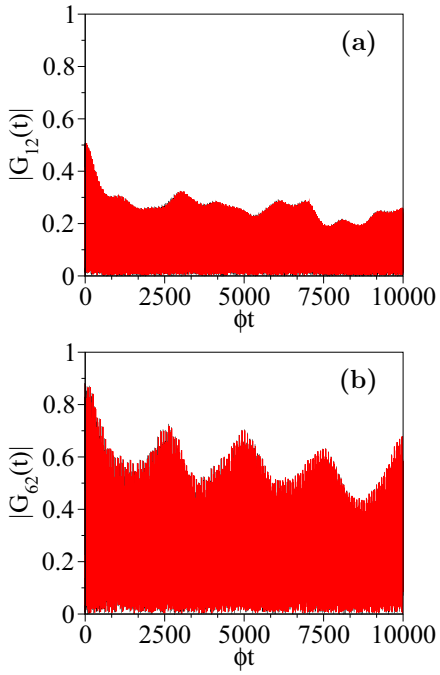


FIG. 5. Time evolution of the effective propagator elements (a) $|G_{12}(t)|$ and (b) $|G_{62}(t)|$ on the hat graph ($N = 6$ and $\alpha = 0.5$).

For the hat graph [see Fig. 1(d)], the element $|G_{12}(t)|$, which characterizes the transfer between the top site $\ell = 1$ and the base site $\ell = 2$, basically behaves as the element $|G_{12}(t)|$ of the H graph, except that no pronounced revivals are observed [see Fig. 5(a)]. For the element $|G_{62}(t)|$, a remarkable feature arises since the high-frequency oscillations of the propagator are modulated by a slowly varying envelope that scales as a sinelike function [Fig. 5(b)]. Therefore, revivals recur periodically according to an almost period $T_r = 2550\Phi^{-1}$.

As shown in Fig. 6, similar features are observed for the fork graph [see Fig. 1(e)]. First, the time evolution of $|G_{16}(t)|$, which refers to a transition between two peripheral nodes with degree unity, is quite similar to that of the element $|G_{12}(t)|$ of the hat graph [see Fig. 6(a)]. Then, for the element $|G_{63}(t)|$ [Fig. 6(b)], which describes a transition between the central node $\ell = 3$ with degree 4 and the peripheral node $\ell = 6$, one recovers the occurrence of a slowly varying envelope that scales as a sinelike function.

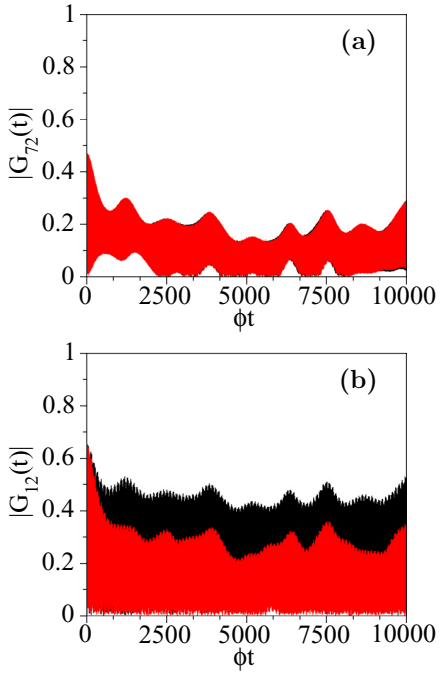


FIG. 7. Time evolution of the effective propagator elements (a) $|G_{72}(t)|$ and (b) $|G_{12}(t)|$ on the Apollonian network ($N = 7$ and $\alpha = 0.5$).

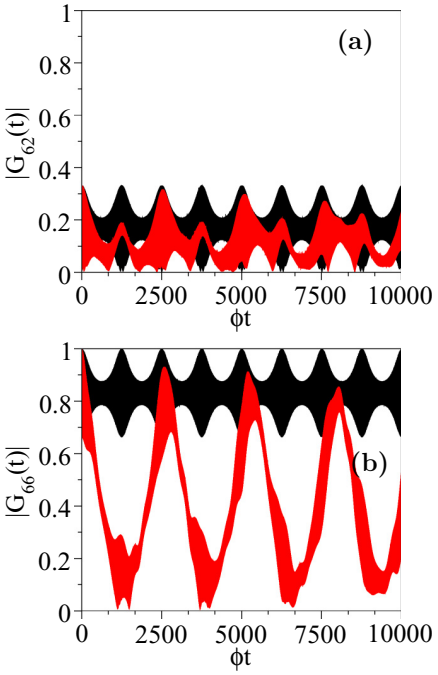


FIG. 8. Time evolution of the effective propagator elements (a) $|G_{62}(t)|$ and (b) $|G_{66}(t)|$ on the complete graph ($N = 6$ and $\alpha = 0.5$).

For the Apollonian network [see Fig. 1(f)], a different situation arises since the accuracy of PT* depends on the propagator we consider. First, Fig. 7(a) displays the evolution of the element $|G_{72}(t)|$, which describes the exciton transfer between the core site $\ell = 7$, whose degree is equal to 6, and the peripheral site $\ell = 2$ with degree 5. As time increases, the propagator, which is initially equal to zero, reaches a first maximum equal to 0.47 at time $t = 3\Phi^{-1}$. Then, it shows high-frequency oscillations that vary around a nonvanishing value approximately equal to 0.15. The mean period of these oscillations is $1.2\Phi^{-1}$. These oscillations are modulated by a slowly varying envelope that exhibits incomplete revivals. These revivals arise almost periodically, the corresponding almost period being approximately equal to $T_r = 1250\Phi^{-1}$. Nevertheless, the amplitude of the envelope varies from one revival to another, and no exact recurrence is observed. In that case, PT* yields a very good estimate of the propagator, a situation encountered each time one considers a matrix element of the propagator that involves the central node $\ell = 7$.

A different situation occurs when one considers the propagator $|G_{12}(t)|$ whose time evolution is displayed in Fig. 7(b). This propagator refers to the excitonic transfer between the two peripheral sites $\ell = 2$ and 1 [see Fig. 1(f)]. From its initial value equal to zero, $|G_{12}(t)|$ increases to reach its maximum value equal to 0.65 at time $t = 25\Phi^{-1}$. As time increases, it exhibits high-frequency oscillations whose amplitude decreases until the time becomes equal to $980\Phi^{-1}$. Then, the oscillations vary around 0.2 for exact calculations and 0.3 for PT* calculations. The corresponding period $\sim 1\Phi^{-1}$ is the same for both approaches. The amplitude of these oscillations is modulated by a slowly varying envelope that exhibits small-amplitude revivals. These revivals recur almost periodically with an almost period approximately equal to $T_r = 1250\Phi^{-1}$.

As for the wheel graph, PT* allows us to capture the shape of the envelope, but it clearly overestimates the value of the propagator. Such a discrepancy affects all the propagator elements that involve the sites of the Apollonian network that differ from the central site. In addition, it is enhanced as the temperature increases, so that PT* leads to completely erroneous results.

As shown in Fig. 1(g), the complete graph involves $N = 6$ equivalent sites whose degree reduces to the number of nodes. Therefore, the propagator is characterized by two different kinds of elements, i.e., those involving distinct sites (transfer amplitude) and those involving the same site (survival amplitude). In that context, the time evolution of the transfer amplitude $G_{12}(t)$ is shown in Fig. 8(a). Initially equal to zero, the propagator rapidly increases to reach a first peak value equal to 0.33 at time $t = 0.55\Phi^{-1}$. Then, it develops high-frequency oscillations whose mean period is approximately equal to $1.1\Phi^{-1}$ and whose amplitude is modulated by a slowly varying envelope. This envelope behaves as an almost periodic function that exhibits two kinds of revivals. Indeed, small-amplitude revivals take place at times $T_r, 2T_r, 3T_r, \ldots$ with $T_r = 1250\Phi^{-1}$, their amplitude being approximately equal to 0.2. By contrast, almost exact recurrences arise regularly according to the characteristic time $T_{sr} = 2500\Phi^{-1}$, their amplitude being approximately equal to 0.3. As shown in Fig. 8(a), PT* partially captures the behavior of the propagator. More precisely, it perfectly accounts for its short-time evolution. It predicts the occurrence of high-frequency oscillations with a mean period $\sim 1.05\Phi^{-1}$ that basically corresponds to the period obtains from exact

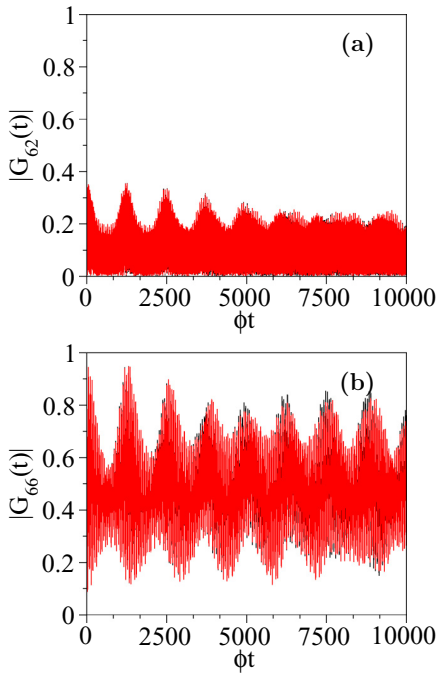


FIG. 9. Time evolution of the effective propagator elements (a) $|G_{62}(t)|$ and (b) $|G_{66}(t)|$ on the inhomogeneous complete graph ($N = 6$ and $\alpha = 0.5$).

calculations. However, PT* fails to reproduce the shape of the envelope. It favors the occurrence of a periodic sinelike envelope whose period is equal to $1250\Phi^{-1}$. Consequently, PT* accounts for the occurrence of the complete revivals, at least over the time scale shown in the figure. Conversely, it clearly overestimates the amplitude of the incomplete revivals.

The behavior of the survival amplitude is displayed in Fig. 8(b). Initially equal to unity, it exhibits high-frequency oscillations whose mean period is equal to $1.05\Phi^{-1}$. These oscillations are modulated by a sinelike envelope that shows an almost periodic behavior, the almost period being approximately equal to $T_{sr} = 2600\Phi^{-1}$. As a result, almost complete recurrence arises according to the characteristic time T_{sr} for which the survival amplitude reaches a value close to unity. In that case, the figure reveals that PT* completely fails to reproduce the time evolution of the survival amplitude. Although it predicts high-frequency oscillations that match the shape of the propagator in the short-time limit, it clearly overestimates the propagator. It yields a nonvanishing slowly varying envelope whose amplitude varies periodically around an average value equal to 0.83, the period being approximately equal to $1250\Phi^{-1}$. Therefore, PT* predicts the occurrences of exact revivals that recur periodically.

Finally, let us consider the inhomogeneous complete graph in which the site energies have been chosen randomly [see Fig. 1(h)]. Each site energy corresponds to a random variable uniformly distributed over the energy range $[\omega_0 - 0.5\Phi, \omega_0 + 0.5\Phi]$. The behavior of the transfer amplitude $G_{12}(t)$ is displayed in Fig. 9(a) for a given set of site energies. In the short-time limit, the propagator rapidly increases from its vanishing initial value. It thus reaches a maximum value equal to 0.35 at time $t = 0.55\Phi^{-1}$. Then it exhibits high-frequency oscillations whose mean period is approximately equal to $1.1\Phi^{-1}$. These oscillations are modulated by a slowly varying envelope whose shape evolves as time increases. This envelope behaves as a damped sinelike function whose period is equal to $1250\Phi^{-1}$, indicating that revivals recur periodically. However, as time increases, the oscillating nature of the envelope tends to disappear. The time evolution of the survival amplitude is shown in Fig. 9(b). Initially equal to unity, it exhibits high-frequency oscillations whose period is $\sim 1\Phi^{-1}$. These oscillations vary around an average value approximately equal to 0.5. They are modulated by a slowly varying envelope that exhibits a sinelike behavior. As a result, almost complete recurrence arises according to the superrevival time $T_{sr} = 1250\Phi^{-1}$ and for which the survival amplitude reaches a value close to unity. As shown in Fig. 9, PT* describes very accurately the time evolution of the effective propagator. This accuracy remains at high temperature ($\alpha = 1$) and for all the matrix elements of the propagator.

IV. DISCUSSION

The numerical results show that the accuracy of the method PT* depends on the nature of the graph. Three different situations have been identified. First, for most graphs, i.e., for the star graph, the H graph, the fork graph, the hat graph, and the complete random graph, PT* provides a very accurate description of the excitonic dynamics. This method perfectly reproduces the oscillating behavior of the effective exciton propagator over short, intermediate, and long time scales. In addition, it accounts for the occurrence of both incomplete revivals and almost exact recurrences. For these graphs, the fundamental point is that PT* works very well for all temperatures and regardless of the element of the propagator under study. Then, for the Wheel graph and the Apollonian network, the relevance of PT* depends on the nature of the elements of the excitonic propagator, and two situations arise. These graphs are organized around a central site, and they exhibit a specific symmetry. We have shown that PT* is particularly suitable for describing the time evolution of the matrix elements of the propagator that involve the central site. Conversely, for the other elements, PT* fails to reproduce the dynamics. It overestimates the excitonic coherence, a feature that is enhanced as the temperature increases. Finally, for the complete graph, PT* breaks down. The method provides satisfactory results over short time scales, only. For intermediate and long time scales, it overestimates the excitonic coherence, regardless of the element of the propagator that we consider, this effect being strongly exacerbated as the temperature increases.

In a general way, the relevance of PT* is intimately related to the validity of our ansatz presented in Sec. II. According to this ansatz, we assume that the influence of the phonon hopping constant matrices $\Lambda_{\ell\ell'}$ on the degenerate polaronic eigenstates can be neglected. To check this hypothesis, we have realized a detailed study of the phonon hopping constant matrices in order to determine whether or not the residual exciton-phonon coupling induced by those matrices can be disregarded. To proceed, for degenerate polaronic eigenstates, we define a measure of the coupling strength as the spectral radius ρ_D of the restriction of the matrix $\Lambda_{\ell\ell'}^{\mu\mu'} = \langle \hat{\chi}_\mu | \Lambda_{\ell\ell'} | \hat{\chi}_{\mu'} \rangle$ to the

TABLE I. Spectral radius in Φ units.

	ρ_D	ρ_{ND}
Star graph	7.5×10^{-5}	6.7×10^{-3}
Wheel graph	4.5×10^{-3}	2.5×10^{-2}
H graph	2.5×10^{-7}	5.3×10^{-2}
Fork graph	2.5×10^{-5}	6.0×10^{-3}
Apollonian network	5.0×10^{-3}	5.3×10^{-3}
Complete graph	1.6×10^{-2}	5.0×10^{-3}

degenerate subspace under study. Note that the spectral radius of a square matrix is the largest element among the absolute values of the eigenvalues of that matrix [56]. In the same way, in the case of a nondegenerate state $|\hat{\chi}_\mu\rangle$, the coupling strength corresponds to the largest eigenvalues $|\delta\Omega_q^{(\mu)}|$ of the matrix $\Lambda^{\mu}_{\ell\ell'}$ (see Sec. II B). This quantity defines the matrix spectral radius ρ_{ND}. Within these notations, one thus expect that PT* is relevant provided that $\rho_D \ll \rho_{ND}$.

The pertinence of PT* can thus be interpreted as follows. First, for both the hat graph and the random complete graph, the excitonic spectrum does not show degeneracy. In that case, it is not necessary to invoke our ansatz since PT* corresponds to standard perturbation theory. It thus works very well provided that the exciton-phonon coupling remains sufficiently weak, as demonstrated previously [48,49]. Then, for the star graph, the H graph, and the fork graph, the excitonic spectrum exhibits degeneracy. However, two situations arise. If one considers the elements of the propagator that involve a site whose degree is greater than 1, as well as the site 1 for the fork graph, it behaves as if the excitonic dynamics was confined in the subspace entirely generated by the nondegenerate eigenstates. Therefore, once again, PT* is equivalent to PT so that it provides a perfect description of the excitonic dynamics. Conversely, if one considers the elements of the propagator that involve the other sites, the degenerate excitonic states participate in the dynamics. However, for these three graphs, the relation $\rho_D \ll \rho_{ND}$ is satisfied, as shown in Table I. Consequently, PT* perfectly reproduces the time evolution of the propagator.

A different situation appears for the Wheel graph and for the Apollonian network whose excitonic spectra exhibit degenerate energy levels. In both cases, the spectral radius ρ_{ND} and ρ_D are of the same order of magnitude so that our ansatz breaks down (see Table I). Nevertheless, two situations arise depending on the nature of the propagator under study. If one considers the elements of the propagator that involve the central site, the excitonic dynamics is confined in the subspace generated by the nondegenerate eigenstates. Therefore, as discussed previously, PT* is equivalent to PT so that it perfectly describes the dynamics. By contrast, if one considers the elements of the propagator that involve the other sites, the degenerate excitonic states participate in the dynamics. Since the ansatz is no longer valid, PT* fails to reproduce the temporal evolution of the propagator.

Finally, for the complete graph with N sites, the excitonic spectrum shows an $(N-1)$-fold degenerate eigenenergy that plays a key role in the dynamical processes. However, the analysis of the phonon hopping constant matrices reveals that ρ_D is one order of magnitude larger than ρ_{ND} (see Table I). In this particular case, regardless of the elements of the propagator under study, our ansatz is no longer valid so that PT* cannot be used to describe the excitonic properties. At this point, let us mention that PT* gives very accurate results when a weak disorder arises in the complete graph. The disorder breaks the symmetry, and the degeneracy is lifted so that PT* becomes equivalent to PT.

These different results clearly show that PT* is a powerful tool for studying the excitonic dynamics on a graph, as long as the exciton-phonon coupling remains weak. Although it cannot be generalized, it seems to be adapted to a large number of graphs. Moreover, an analysis of the spectral radius of the phonon hopping constant matrices in the degenerate excitonic subspaces allows us to determine whether or not the method is relevant.

To conclude, we must highlight the undeniable advantage PT* has over exact calculations. Indeed, the perturbative approach allows us to perform very fast calculations, even for graphs whose size is important. Conversely, because of the very important size of the Hamiltonian matrix H, exact calculations can only be carried out on small graphs. And even in this case, the computing times become very long when compared to those provided by PT* simulations. Let us take an example: we consider here a graph with $N = 6$ sites, and we want to simulate 10^5 times steps. On the one hand, the use of exact calculations (with a maximum phonon number $N_P = 9$) requires a CPU time approximately equal to 35 h using an OpenMP INTEL MKL subroutine to diagonalize numerically the Hamiltonian matrix H and distributing the computational load over 16 cores. On the other hand, without any optimization processes and with only one core of our laptop (3.6 GHz Intel Core i7 processor), the PT* simulation only required 12 s of computational time. Thus, the perturbative approach appears to be 10^4 times faster than exact simulation in that context. Therefore, this method is a very efficient way to obtain good results in a very short time.

V. CONCLUSION

In this paper, a method involving standard perturbation theory combined with a simplifying ansatz has been introduced to describe the dynamics of the exciton-phonon system in a complex molecular network. A detailed numerical analysis has been carried out to check the relevance of this method, which is called PT*. PT* has been compared with exact calculations based on the numerical diagonalization of the exciton-phonon Hamiltonian for eight small-sized networks. Special attention has been paid to characterize the time evolution of the effective propagator. This propagator is a measure of the excitonic coherence, and it characterizes the propagation of excitonic superpositions involving the vacuum and one-exciton states.

It has been shown that the accuracy of PT* depends strongly on the nature of the network, so that three different situations have been identified. First, for most graphs (star graph, H graph, fork graph, hat graph, and complete random graph), PT* yields a very accurate description of the exciton dynamics. It perfectly reproduces the oscillating behavior of the effective propagator, and it accounts for the occurrence of

both incomplete and almost exact quantum recurrences. PT* works very well at all temperatures and for all the excitonic coherences we have considered. Then, for the Wheel graph and the Apollonian network, we have shown that the relevance of PT* depends on the nature of the element of the propagator. These graphs are organized around a central site so that they exhibit a specific symmetry. Therefore, PT* perfectly accounts for the time evolution of the matrix elements of the propagator that involve the central site. By contrast, for the other elements, PT* fails to reproduce the dynamics, a feature that is enhanced as the temperature increases. Finally, for the complete graph, the PT* method breaks down.

We have shown that these different behaviors originate in the interplay between the degenerate nature of the excitonic energy spectrum and the strength of the exciton-phonon interaction. Therefore, a criterion has been established to determine whether or not PT* is relevant. Consequently, although it cannot be generalized, it turns out that PT* is adapted to treat a large number of graphs. This is a fundamental point due to its undeniable advantage over exact calculations. The perturbative approach allows us to perform very fast calculations, even for graphs whose size is important, whereas exact calculations are restricted to small graphs because of the large size of the exciton-phonon Hamiltonian matrix. The superiority of PT* will be exploited in forthcoming works to describe exciton-mediated QTS or CTQWs in large networks.

ACKNOWLEDGMENTS

Calculations have been performed thanks to the computing resources of the Mésocentre de Calcul, a Regional Computing Center at Université de Franche–Comté.

[1] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics* (Kluwer Academics, New York, 2000).
[2] V. Agranovich, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **37**, 430 (1959) [Sov. Phys. JETP **10**, 307 (1960)].
[3] A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons* (Plenum, New York, 1971).
[4] R. Silbey, J. Chem. Phys. **46**, 4029 (1967).
[5] M. Grover and R. Silbey, J. Chem. Phys. **54**, 4843 (1971).
[6] V. May and O. Kuhn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems* (Wiley-VCH Verlag, Berlin, 2000).
[7] V. S. Lin, S. G. DiMagno, and M. J. Therien, Science **264**, 1105 (1994).
[8] G. L. Ingram, C. Nguyen, and Z.-H. Lu, Phys. Rev. Appl. **5**, 064002 (2016).
[9] J. Knoester and V. M. Agranovich, *Thin Films and Nanostructures: Electronic Excitations in Organic Based Nanostructures* (Elsevier, Amsterdam, 2003).
[10] P. Andreakou, S. V. Poltavtsev, J. R. Leonard, E. V. Calman, M. Remeika, Y. Y. Kuznetsova, L. V. Butov, J. Wilkes, M. Hanson, and A. C. Gossard, Appl. Phys. Lett. **104**, 091101 (2014).
[11] O. Mulken and A. Blumen, Phys. Rep. **502**, 37 (2011).
[12] V. Pouthier, J. Phys.: Condens. Matter **24**, 445401 (2012).
[13] H. Kamada and H. Gotoh, Semicond. Sci. Technol. **19**, S392 (2004).
[14] C. H. Bennet and D. P. DiVincenzo, Nature (London) **404**, 247 (2000).
[15] D. Loss and D. P. DiVincenzo, Phys. Rev. A **57**, 120 (1998).
[16] F. L. Semião, K. Furuya, and G. J. Milburn, New J. Phys. **12**, 083033 (2010).
[17] S. Bose, Phys. Rev. Lett. **91**, 207901 (2003).
[18] S. Bose, Contemp. Phys. **48**, 13 (2007).
[19] M. Christandl, N. Datta, A. Ekert, and A. J. Landahl, Phys. Rev. Lett. **92**, 187902 (2004).
[20] M. Plenio, B. Hartley, and J. Eisert, New J. Phys. **6**, 36 (2004).
[21] M. B. Plenio and F. L. Semião, New J. Phys. **7**, 73 (2005).
[22] C. Gollub, Ph.D. thesis, Ludwig Maximilian University of Munich, 2009.
[23] V. Pouthier, Phys. Rev. B **85**, 214303 (2012).
[24] O. Mülken, V. Bierbaum, and A. Blumen, J. Chem. Phys. **124**, 124905 (2006).
[25] A. M. Childs, Phys. Rev. Lett. **102**, 180501 (2009).
[26] S. E. Venegas-Andraca, Quant. Inf. Proc. **11**, 1015 (2012).
[27] A. Ambainis, SIAM J. Comput. **37**, 210 (2007).
[28] A. M. Childs, E. Farhi, and S. Gutmann, Quant. Inf. Proc. **1**, 35 (2002).
[29] E. Farhi, J. Goldstone, and S. Gutmann, Theory Comput. **4**, 169 (2008).
[30] A. M. Childs and J. Goldstone, Phys. Rev. A **70**, 022314 (2004).
[31] V. Pouthier, Phys. Rev. E **90**, 022818 (2014).
[32] P. Rebentrost, M. Mohseni, I. Kassal, S. Lloyd, and A. Aspuru-Guzik, New. J. Phys. **11**, 033003 (2009).
[33] S. R. Jackson, T. J. Khoo, and F. W. Strauch, Phys. Rev. A **86**, 022335 (2012).
[34] A. L. Cardoso, R. F. S. Andrade, and A. M. C. Souza, Phys. Rev. B **78**, 214202 (2008).
[35] X.-P. Xu, W. Li, and F. Liu, Phys. Rev. E **78**, 052103 (2008).
[36] Z. Darázs, A. Anishchenko, T. Kiss, A. Blumen, and O. Mülken, Phys. Rev. E **90**, 032113 (2014).
[37] E. Agliari, A. Blumen, and O. Mülken, Phys. Rev. A **82**, 012305 (2010).
[38] O. Mülken, V. Pernice, and A. Blumen, Phys. Rev. E **76**, 051125 (2007).
[39] S. Salimi, Ann. Phys. (NY) **324**, 1185 (2009).
[40] X.-P. Xu, J. Phys. A **42**, 115205 (2009).
[41] A. Ziletti, F. Borgonovi, G. L. Celardo, F. M. Izrailev, L. Kaplan, and V. G. Zelevinsky, Phys. Rev. B **85**, 052201 (2012).
[42] A. Anishchenko, A. Blumen, and O. Mülken, Quant. Inf. Proc. **11**, 1273 (2012).
[43] V. Pouthier, Quant. Inf. Proc. **14**, 491 (2015).
[44] H. P. Breuer and F. Petruccione, *The Theory of Open Quantum Systems* (Oxford University Press, New York, 2007).
[45] S. M. Barnett and S. Stenholm, Phys. Rev. A **64**, 033808 (2001).
[46] M. Esposito and P. Gaspard, Phys. Rev. E **68**, 066112 (2003).
[47] V. Pouthier, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 385401 (2010).
[48] V. Pouthier, Phys. Rev. B **83**, 085418 (2011).
[49] V. Pouthier, J. Chem. Phys. **134**, 114516 (2011).
[50] S. Yalouz and V. Pouthier, Phys. Rev. E **93**, 052306 (2016).
[51] S. Yalouz, C. Falvo, and V. Pouthier, Quant. Inf. Proc. **16**, 143 (2017).
[52] T. Holstein, Ann. Phys. (NY) **8**, 325 (1959); **8**, 343 (1959).

[53] Y. Tanimura and S. Mukamel, in *Ultrafast Dynamics of Chemical Systems*, edited by J. D. Simon (Kluwer, Dordrecht, 1994), p. 327.

[54] V. Pouthier, J. C. Light, and C. Girardet, J. Chem. Phys. **114**, 4955 (2001).

[55] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, *Atoms-Photon Interactions: Basic Processes and Applications* (Wiley, New York, 1992).

[56] P. D. Lax, *Functional Analysis* (Wiley-Interscience, New York, 2002).

Les chapitres qui suivent marquent une césure avec tous les développements présentés jusqu'à présent autour de l'interaction exciton-phonon. Nous laissons derrière nous le concept de transfert d'information en présence de phonons pour nous concentrer dorénavant sur une nouvelle problématique : celle du piégeage excitonique.

Chapitre 6

Transition de superradiance sur un graphe en étoile d'étoiles

La maîtrise du piégeage énergétique à l'échelle du nanomètre représente un enjeu important pour le développement de l'énergie verte de demain. Inspirés par les mécanismes de la photosynthèse, de nombreux physiciens ont cherché à comprendre les processus qui permettraient d'améliorer la capture d'énergie sur des réseaux. Certains ont par exemple démontré que l'action d'un environnement purement déphasant pouvait améliorer l'absorption excitonique [1, 2]. D'autres ont montré que la répartition des pièges sur un réseau jouait sur la qualité de l'absorption [3]... Mais parmi tous les comportements observés, un phénomène a particulièrement retenu notre attention : celui de la "transition de superradiance".

Pour introduire très simplement ce phénomène, il s'agit d'un processus au cours duquel un système quantique interagit de manière ultra-efficace avec un continuum absorbant. La transition de superradiance apparaît lorsque le couplage entre les deux systèmes atteint une amplitude particulière qui n'est "ni trop forte, ni trop faible". Dans ces conditions, une émission très rapide de population se produit du système quantique vers le continuum, lequel agit alors comme un absorbeur optimal d'énergie. Comprendre comment apparaît ce processus représente un véritable enjeu pour le développement de systèmes nanométriques capables de piéger efficacement de l'énergie. C'est la raison pour laquelle l'étude de la transition de superradiance est devenue une véritable spécialité pour certains chercheurs, et plus particulièrement pour le physicien G.L Celardo. Ce dernier a étudié ce phénomène dans de multiples contextes : sur des graphes moléculaires complexes [4], des gaz d'atomes froids [5], des systèmes unidimensionnels [6] ...

Dans ce chapitre, nous allons présenter nos travaux de recherche concernant la transition de superradiance sur un graphe en étoile d'étoiles avec un piège central [7]. Dans une première partie nous introduirons plus précisément la philosophie du processus de superradiance à une excitation. Dans un second temps, nous présenterons le graphe en étoile d'étoiles. Nous diagonaliserons alors analytiquement le Hamiltonien de liaisons fortes associé, et nous introduirons les observables nécessaires à l'étude de l'absorption. Dans une troisième partie, nous présenterons les résultats numériques obtenus. Nous introduirons premièrement une brève étude de la dynamique de transfert en absence de piège. Puis nous aborderons le cœur du problème en caractérisant numériquement la transition de superradiance lorsque le piège central est actif. Dans une dernière partie, nous discuterons ces résultats.

6.1 Notion de transition de superradiance à un exciton

Cette première partie a pour but de familiariser le lecteur avec le concept de transition de superradiance à un exciton. Pour ce faire, nous allons d'abord rappeler l'origine historique du processus de superradiance selon Dicke. Puis nous introduirons les concepts théoriques usuellement employés afin de caractériser la transition de superradiance.

6.1.1 Du modèle de Dicke à la transition de superradiance excitonique

Pour mieux comprendre la notion de "transition de superradiance" excitonique, rappelons tout d'abord l'origine du concept de superradiance. Historiquement, le processus de superradiance a été pour la première fois étudié en 1954 par Robert Dicke en optique quantique [8]. Dans son article, Dicke décrit la superradiance comme un processus coopératif qui se produit lorsque N émetteurs excités (des systèmes à deux niveaux) interagissent tous avec un même champ électromagnétique. Lorsque la longueur d'onde du champ est de l'ordre de la distance séparant les différents émetteurs, un processus collectif d'émission spontanée se produit. Les émetteurs interagissent ensemble dans leur désexcitation produisant alors un pic d'intensité lumineuse proportionnel à N^2. Ce pic d'intensité est alors bien plus important que le pic maximal proportionnel à N connu lorsque les émetteurs se désexcitent indépendamment en absence de champ externe. Cette super-émission lumineuse est alors appelée : "superradiance".

Il a fallu attendre la fin des années 1980 avec les travaux de Sokolov et Zelevinsky [9–11] pour comprendre que ce phénomène de super-émission d'énergie était en réalité très général et pouvait se manifester aussi dans le cas de système ne comportant qu'une seule excitation. Et ce n'est que depuis le début des années 2010, que ces concepts ont commencé à se populariser grâce aux travaux innovants de G.L Celardo, L. Kaplan ou encore F. Borgonovi [12–18]. Dans leurs articles, les auteurs introduisent la "transition de superradiance" excitonique comme un processus cousin de la superradiance de Dicke. Ce phénomène apparaît dès lors qu'un système excitonique, par exemple un graphe moléculaire formé de N_S systèmes à deux niveaux, se retrouve couplé à un continuum externe. En l'occurrence, le modèle du continuum est utilisé pour représenter un système annexe capable d'absorber l'énergie du système excitonique. Lorsque le couplage avec le continuum est propice, une véritable restructuration du système excitonique prend place. Similairement à la superradiance de Dicke, les systèmes à deux niveaux agissent collectivement pour transférer efficacement l'exciton vers le continuum absorbant. L'apparition de ce super-transfert est alors appelée : "transition de superradiance".

6.1.2 Hamiltonien effectif non-hermitien

D'un point de vue théorique, l'étude de la transition de superradiance excitonique est usuellement réalisée au moyen d'un Hamiltonien effectif non-hermitien. Cette approche permet d'encoder au sein d'un même opérateur excitonique effectif H_{ex}^{eff} (de dimension $N_S \times N_S$) tous les effets engendrés par l'interaction avec le continuum absorbant. Sans entrer dans les détails techniques, notons qu'il existe une multitude de méthodes permettant de dériver ce type d'opérateur effectif (Formalisme de Fechbach, équations maîtresses ... [19–21]). Ces approches suivent toutes un même schéma global qui peut être détaillé en trois étapes :

1. Construire le Hamiltonien général du système "exciton + continuum". On considère ici que le système excitonique représente un système quantique ouvert en interaction directe avec les degrés de liberté du continuum.
2. Éliminer les degrés de liberté associés au continuum. On considère que seuls les degrés de liberté excitoniques sont pertinents pour notre étude. Dans ce contexte, on réalise une projection partielle sur l'ensemble des degrés de liberté du continuum.
3. Construire le Hamiltonien effectif excitonique H_{ex}^{eff}. Le processus de projection produit un ensemble de termes effectifs redéfinissant les propriétés du système excitonique. Cette étape consiste à regrouper ces termes au sein d'une même matrice H_{ex}^{eff}.

Dans ce contexte, les modulations apportées par le continuum sur les degrés de liberté excitoniques se traduisent par l'apparition d'une contribution non-hermitienne qui vient compléter le Hamiltonien excitonique de base. Pour illustrer nos propos, nous allons introduire une situation très simple que nous étudierons par la suite. Pour ce faire, considérons le cas d'un graphe dont le Hamiltonien de liaisons fortes est H_{ex}. Supposons alors l'existence d'un site particulier "*trap*" sur lequel l'état excité local est couplé avec un continuum externe. Dans ces conditions, le Hamiltonien effectif non-hermitien associé au graphe devient simplement

$$H_{ex}^{eff} = H_{ex} - i\frac{\Gamma}{2}|trap\rangle\langle trap| \tag{6.1}$$

où nous avons introduit Γ le taux de décroissance de l'état excité $|trap\rangle$. Cette forme très simple de Hamiltonien non-hermitien a été énormément utilisée pour étudier le piégeage excitonique sur des graphes moléculaires complexes [22–24]. En l'occurrence, la modification apportée par le continuum absorbant sur le système excitonique se traduit par la redéfinition de l'énergie du site "*trap*" comme une énergie complexe de partie imaginaire $-\Gamma/2$. Cette partie imaginaire traduit le fait que l'état excité local devient instable dans le temps et acquiert une "largeur" du fait de son couplage avec le continuum. D'un point de vue dynamique, ce site va alors se comporter comme un véritable piège excitonique. Dès lors qu'un exciton va l'occuper, ce site transférera de manière irréversible son énergie au continuum selon un taux Γ.

Au delà de redéfinir les propriétés des états excités locaux, le couplage avec le continuum engendre généralement une durée de vie pour les états propres excitoniques. Ces propriétés sont alors encodées dans les valeurs propres complexes de H_{ex}^{eff} qui s'écrivent

$$\hat{\omega}_k = \omega_k - i\frac{\gamma_k}{2} \tag{6.2}$$

où ω_k représente l'énergie propre d'un état propre indicé k et γ_k son taux de décroissance. Dans la littérature, l'étude des propriétés spectrales de H_{ex}^{eff} en fonction du paramètre Γ constitue une base théorique solide pour caractériser l'apparition d'une transition de superradiance. En effet, selon G.L Celardo ce processus suit toujours un scenario en deux temps. Dans un premier temps, lorsque Γ augmente, tous les états propres du système sont affectés de manière similaire par le processus d'absorption. Ces derniers voient donc leur taux de décroissance respectif γ_k augmenter avec Γ. Dans un second temps, lorsque Γ dépasse une valeur critique Γ^{ST} (ST : *superradiance transition*) un processus de ségrégation apparaît entre les différents états propres du système. Certains états dits "superradiants" présentent alors un taux de décroissance γ_k^{SUP} qui continue à augmenter avec Γ. La durée de vie de ces états devient de plus en plus courte. En contrepartie, d'autres états dits "subradiants" vont voir subitement leur taux de décroissance γ_k^{SUB} tendre vers zéro lorsque Γ continue d'augmenter. Ces états deviennent insensibles aux effets de l'absorption générés par le continuum et leur durée de vie tend alors vers l'infini. Dans ces conditions, la valeur critique Γ^{ST} définit la transition de superradiance : il s'agit du taux idéal permettant de produire une émission d'énergie ultra-efficace vers le continuum.

Ainsi, contrairement à ce que l'on pourrait imaginer, augmenter indéfiniment l'amplitude du taux Γ ne conduit pas forcément à rendre plus rapide le processus d'absorption. En réalité, au delà même de moduler les taux de décroissance des états propres du système, la variation du paramètre Γ peut véritablement modifier la structure des états propres du système. Ces états vont alors s'étendre, ou se localiser, sur les sites du réseau permettant au système de générer des chemins plus ou moins efficaces afin de transférer l'exciton jusqu'au site couplé au continuum. Nous montrerons notamment dans les sections qui vont suivre que l'étude des états propres du système permet de donner des renseignements complémentaires concernant l'apparition de la transition de superradiance.

6.2 Transition de superradiance sur un graphe en étoile d'étoiles

Inspirés par tous ces concepts, nous avons étudié la transition de superradiance sur un graphe en étoile d'étoiles. Pour ce faire, nous nous somme basés sur le Hamiltonien excitonique introduit précédemment pour décrire la présence d'un piège au cœur de ce graphe (site central couplé à un continuum). Le choix du site de cœur comme piège excitonique n'est pas fait au hasard. A l'instar des dendrimères, le site de cœur représente un emplacement de choix pour mimer le comportement des unités photosynthétiques capable de piéger l'énergie lumineuse et la faire converger vers un centre actif.

6.2.1 Réseau en étoile d'étoiles avec un piège central

La structure du réseau en étoile d'étoiles est illustrée sur la figure 6.1. Ce réseau est formé par un ensemble de N_1 branches toutes connectées à un même nœud central. Chacune de ces branches s'ouvre sur un site qui constitue le cœur d'une étoile périphérique. Ces étoiles comptent toutes N_2 sites périphériques. Dans ces conditions, le nombre total de sites présents sur ce graphe est $N_S = 1 + N_1 + N_1N_2$. A ce stade, remarquons que l'introduction des paramètres N_1 et N_2 va permettre de moduler la forme du graphe et donc d'observer les effets de taille sur le transfert excitonique et sur l'efficacité du processus d'absorption.

Afin de décrire chaque nœud du graphe, nous allons introduire la notation (ℓ, s). Dans ce contexte, $(\ell = 0, s = 0)$ définit le cœur central du graphe, un couple d'indices $(\ell, s = 0)$ avec $\ell = 1, \ldots, N_1$ décrit le cœur de la ℓième étoile périphérique, et finalement un couple (ℓ, s) avec $\ell = 1, \ldots, N_1$ et $s = 1, \ldots, N_2$ caractérise le $s$ième site de la ℓième étoiles périphériques.

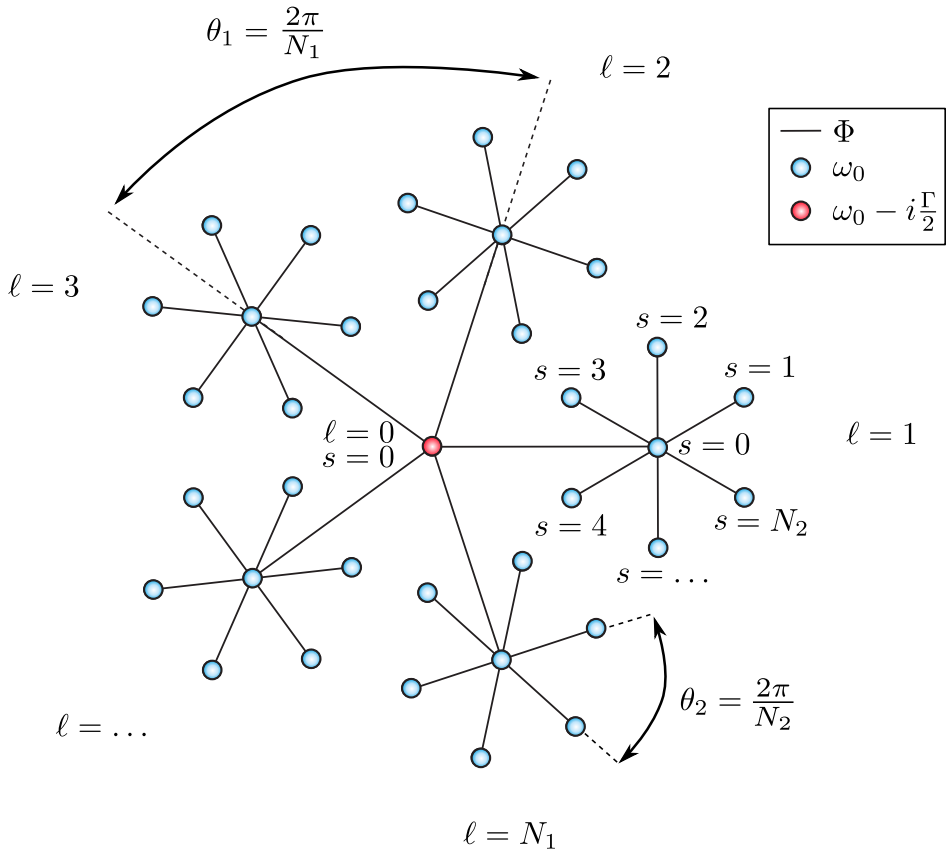


FIGURE 6.1 – Structure du graphe en étoile d'étoiles avec un piège central.

Dans le cas présent, nous allons considérer que tous les sites du graphe possède une même énergie ω_0 que l'on prendra comme référence en énergie (*i.e.* $\omega_0 = 0$). D'autre part, chaque couplage inter-site sera défini par une même amplitude Φ. Et pour finir, nous supposerons que seul le cœur central du graphe est en contact direct avec un continuum absorbant. Dans ces conditions, ce site se comporte comme un piège excitonique et son énergie locale est redéfinie comme $-i\Gamma/2$. Dans ce contexte, nous pouvons associer au graphe en étoile d'étoiles un Hamiltonien effectif qui s'écrit

$$\begin{aligned} H_{ex}^{eff} = & -i\frac{\Gamma}{2}|0,0\rangle\langle 0,0| \\ & + \Phi\sum_{\ell=1}^{N_1}(|0,0\rangle\langle \ell,0| + |\ell,0\rangle\langle 0,0|) \\ & + \Phi\sum_{\ell=1}^{N_1}\sum_{s=1}^{N_2}(|\ell,0\rangle\langle \ell,s| + |\ell,s\rangle\langle \ell,0|) \end{aligned} \tag{6.3}$$

La première ligne du membre de droite décrit l'énergie complexe du site de cœur avec Γ le taux de décroissance de l'état $|0,0\rangle$. La seconde ligne représente l'ensemble des couplages existant entre le piège et les N_1 cœurs des étoiles périphériques. La troisième ligne décrit le couplage entre le cœur de chaque étoile périphérique et ses N_2 sites périphériques respectifs.

A ce stade remarquons que le graphe en étoile d'étoiles présente deux symétries importantes. Premièrement, il existe une invariance rotationnelle générale du graphe autour du cœur central. Cette symétrie est définie par une rotation complète du graphe selon un angle $\theta_1 = 2\pi/N_1$. Deuxièmement, pour chaque étoile périphérique il existe une invariance rotationnelle locale de l'ensemble des sites périphériques autour du cœur de cette même étoile. Cette symétrie est définie par la rotation selon un angle $\theta_2 = 2\pi/N_2$.

6.2.2 États propres du système

Pour diagonaliser le Hamiltonien H_{ex}^{eff}, nous allons nous appuyer sur la symétrie du réseau. Dans un premier temps, nous allons exploiter l'invariance rotationnelle globale du graphe autour du cœur central. Pour ce faire, on introduit une base d'états constituée d'un ensemble de $N_1(N_2+1)$ vecteurs de Bloch circulaires $|\chi_k, s\rangle$ avec $k = 1, \ldots, N_1$ s'écrivant

$$|\chi_k, s\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_1}}\sum_{\ell=1}^{N_1} e^{ik\ell\theta_1}|\ell, s\rangle \tag{6.4}$$

Dans cette base, le Hamiltonien H_{ex}^{eff} adopte une forme bloc-diagonale du type

$$H_{ex}^{eff} = \bigoplus_{k=1}^{N_1} H^{(k)} \tag{6.5}$$

où chaque opérateur $H^{(k)}$ représente la restriction du Hamiltonien effectif au bloc k.

❋ Diagonalisation des blocs $H^{(k)}$ avec $k = 1, \ldots, N_1 - 1$

Pour tout $k = 1, \ldots, N_1 - 1$ les blocs obtenus sont de dimension $N_2 + 1$ et prennent la forme suivante

$$H^{(k)} = \Phi\sum_{s=1}^{N_2}(|\chi_k, 0\rangle\langle\chi_k, s| + |\chi_k, s\rangle\langle\chi_k, 0|) \tag{6.6}$$

Un instant de réflexion convaincra le lecteur que la forme de chacun de ces $N_1 - 1$ blocs peut être modélisée par un graphe en étoile pour lequel l'état $|\chi_k, 0\rangle$ correspond à un site central couplé par une amplitude Φ à un ensemble de N_2 sites périphériques représentant les états $|\chi_k, s\rangle$. Nous avons illustré ce graphe sur la figure 6.2.

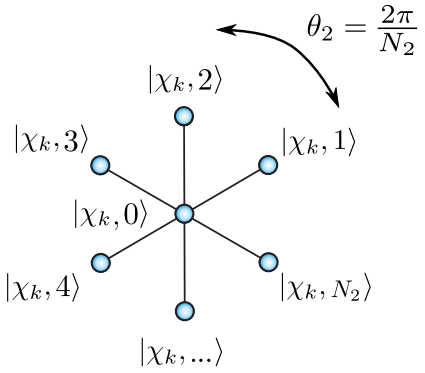


FIGURE 6.2 – Modélisation d'un bloc $H^{(k)}$ avec $k = 1, \ldots, N_1 - 1$ par un graphe en étoile.

Sur ce graphe modèle nous retrouvons la symétrie rotationnelle d'angle $\theta_2 = 2\pi/N_2$. Dans ces conditions, pour parachever la diagonalisation de ces blocs, nous allons réaliser une transformation de Bloch circulaire sur l'ensemble des indices "s" des états $|\chi_k, s\rangle$. En procédant ainsi, nous obtenons une nouvelle base qui est composée de N_2 états de Bloch circulaires $|\chi_k, \mu_q\rangle$, avec $q = 1, \ldots, N_2$, qui s'écrivent comme

$$|\chi_k, \mu_q\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_2}} \sum_{s=1}^{N_2} e^{iqs\theta_2} |\chi_k, s\rangle \tag{6.7}$$

Dans cette base particulière, chaque opérateur $H^{(k)}$ avec $k = 1, \ldots, N_1 - 1$ possède deux types d'états propres. Tout d'abord, $H^{(k)}$ possède un ensemble de $(N_2 - 1)$ états dégénérés de forme $|\chi_k, \mu_q\rangle$ avec $q = 1, \ldots, N_2 - 1$ et de valeur propre nulle $\omega^{(k,q)} = 0$. Ensuite, chacun de ces blocs possède aussi deux états propres $|\chi_k, \pm\rangle$ dont la forme est

$$|\chi_k, \pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_k, 0\rangle \pm |\chi_k, \mu_{N_2}\rangle) \tag{6.8}$$

Ces états propres s'associent à des valeurs propres réelles $\omega_{\pm}^{(k,N_2)} = \pm\Phi\sqrt{N_2}$.

❋ Diagonalisation du bloc $H^{(N_1)}$

Considérons maintenant le bloc hamiltonien $H^{(N_1)}$ de dimension $N_2 + 2$ et dont la forme est donnée par

$$\begin{aligned} H^{(N_1)} = & -i\frac{\Gamma}{2}|0,0\rangle\langle 0,0| \\ & + \Phi\sqrt{N_1}(|0,0\rangle\langle\chi_{N_1},0| + |\chi_{N_1},0\rangle\langle 0,0|) \\ & + \Phi\sum_{s=1}^{N_2}(|\chi_{N_1},s\rangle\langle\chi_{N_1},0| + |\chi_{N_1},0\rangle\langle\chi_{N_1},s|) \end{aligned} \tag{6.9}$$

De nouveau, il est possible d'associer à ce bloc Hamiltonien un graphe modèle afin de faciliter sa diagonalisation. En l'occurrence, la structure du graphe est illustrée sur la figure 6.3. Il s'agit d'un réseau en étoile dont le cœur représente l'état $|\chi_{N_1}, 0\rangle$ interagissant selon le couplage Φ avec un ensemble de N_2 sites périphériques représentant les états $|\chi_{N_1}, s\rangle$. Par ailleurs, le cœur de cette étoile est aussi couplé plus fortement en $\Phi\sqrt{N_1}$ avec un site annexe représentant l'état $|0, 0\rangle$.

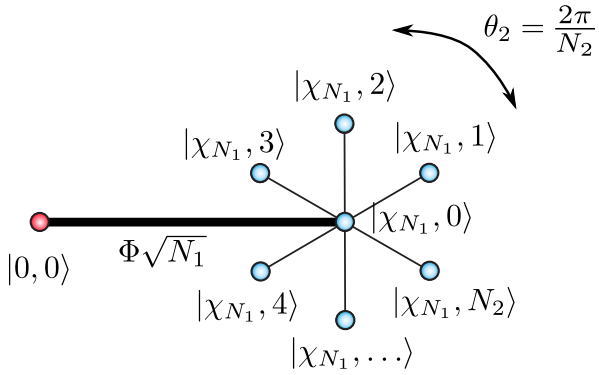


FIGURE 6.3 – Modélisation du bloc $H^{(N_1)}$ par un graphe en étoile avec couplage supplémentaire.

Comme précédemment, la symétrie rotationnelle d'angle $\theta_2 = 2\pi/N_2$ de ce graphe va nous aider à diagonaliser le bloc $H^{(N_1)}$. Pour ce faire, introduisons une base d'états $|\chi_{N_1}, \mu_q\rangle$, avec $q = 1, \ldots, N_2$, et dont la forme est donnée par

$$|\chi_{N_1}, \mu_q\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_2}} \sum_{s=1}^{N_2} e^{iqs\theta_2} |\chi_{N_1}, s\rangle \tag{6.10}$$

Dans cette base, $H^{(N_1)}$ possède $N_2 - 1$ états propres dégénérés de forme $|\chi_{N_1}, \mu_q\rangle$ avec $q = 1, \ldots, N_2 - 1$ et de valeur propre nulle $\omega^{(N_1,q)} = 0$. Ceci étant, l'utilisation de cette base aboutit finalement à un dernier bloc 3×3. Il s'agit d'une matrice non-hermitienne impliquant l'interaction de trois vecteurs particuliers : $|0, 0\rangle$, $|\chi_{N_1}, 0\rangle$ et $|\chi_{N_1}, \mu_{N_2}\rangle$. Ce bloc final que l'on notera H_{trim} s'exprime comme

$$H_{trim} = \begin{pmatrix} -i\Gamma/2 & \Phi\sqrt{N_1} & 0 \\ \Phi\sqrt{N_1} & 0 & \Phi\sqrt{N_2} \\ 0 & \Phi\sqrt{N_2} & 0 \end{pmatrix} \tag{6.11}$$

Comme illustré sur la figure 6.4, il est possible d'associer à ce Hamiltonien H_{trim} un graphe équivalent à une chaîne de trois sites formant un trimère. Ces trois sites indexés (1), (2) et (3) représentent respectivement les trois états $|0, 0\rangle$, $|\chi_{N_1}, 0\rangle$ et $|\chi_{N_1}, \mu_{N_2}\rangle$. L'interaction entre ces états est encodée dans le couplage reliant les sites (1) $\leftrightarrow$ (2) en $\Phi\sqrt{N_1}$ et celui reliant les sites (2) $\leftrightarrow$ (3) en $\Phi\sqrt{N_2}$.

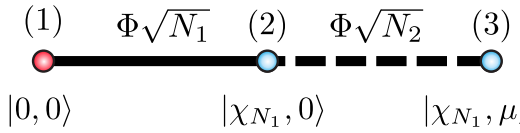


FIGURE 6.4 – Modélisation du bloc H_{trim} par un graphe trimère.

A ce stade, nous souhaitons attirer l'attention du lecteur sur le fait que le bloc hamiltonien résiduel H_{trim} est le seul dans lequel l'action du piège absorbant se retrouve. Par conséquent, les trois états $|0, 0\rangle$, $|\chi_{N_1}, 0\rangle$ et $|\chi_{N_1}, \mu_{N_2}\rangle$ sont les seuls états du système à admettre une sensibilité aux effets du piège situé au cœur du graphe en étoile d'étoiles. Nous montrerons dans la suite de notre étude que la connaissance des propriétés des états propres associés au graphe trimère (*i.e.* à H_{trim}) lorsque $\Gamma \neq 0$ est la donnée clé pour comprendre l'émergence de la transition de superradiance sur le graphe en étoile d'étoiles.

Ceci étant, lorsque la contribution non-hermitienne s'annule $\Gamma = 0$, il est possible de diagonaliser analytiquement le bloc H_{trim}. Les trois états propres résultant sont alors

$$\begin{aligned} |\Psi_\pm\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2(1+r)}}(|0,0\rangle \pm \sqrt{1+r}|\chi_{N_1},0\rangle + \sqrt{r}|\chi_{N_1},\mu_{N_2}\rangle) \\ |\Psi_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{1+r}}(\sqrt{r}|0,0\rangle - |\chi_{N_1},\mu_{N_2}\rangle) \end{aligned} \tag{6.12}$$

où nous avons introduit le ratio $r = N_2/N_1$. Les valeurs propres réelles correspondant à ces vecteurs propres sont respectivement $\hat{\omega}_\pm^{(N_1,N_2)} = \pm\Phi\sqrt{N_1+N_2}$ et $\hat{\omega}_0^{(N_1,N_2)} = 0$.

Lorsque $\Gamma \neq 0$, nous diagonalisons numériquement le bloc H_{trim}. Cette matrice étant non-hermitienne, elle possède donc trois valeurs propres complexes dont la forme suit

$$\begin{aligned} \hat{\omega}_\pm^{(N_1,N_2)} &= \omega_\pm^{(N_1,N_2)} - i\frac{\gamma_\pm^{(N_1,N_2)}}{2} \\ \hat{\omega}_0^{(N_1,N_2)} &= \omega_0^{(N_1,N_2)} - i\frac{\gamma_0^{(N_1,N_2)}}{2} \end{aligned} \tag{6.13}$$

La partie réelle de ces valeurs propres définit une énergie propre effective, tandis que la partie imaginaire définit un taux de décroissance. Dans ce contexte, chaque valeur propre complexe s'associe à un couple de vecteurs propres droits/gauches. On appellera respectivement $|\Psi_\pm^R\rangle$ et $|\Psi_0^R\rangle$ les vecteurs propres droits de H_{trim}, et $\langle\Psi_\pm^L|$ et $\langle\Psi_0^L|$ ses vecteurs propres gauches. Remarquons que ces vecteurs forment une base complète bi-orthogonale [25] sous-tendant le sous-espace du trimère pour lequel nous pouvons introduire une identité I_{trim} définie par

$$I_{trim} = \sum_{i=0,\pm} \frac{|\Psi_i^R\rangle\langle\Psi_i^L|}{\langle\Psi_i^L|\Psi_i^R\rangle} \tag{6.14}$$

En résumé, les états propres du Hamiltonien effectif H_{ex}^{eff} peuvent être séparés en deux catégories distinctes :

- D'une part, il existe un ensemble de $N_1(N_2+1)-2$ états de valeurs propres purement réelles. Il s'agit là de l'ensemble des états $|\chi_k,\mu_q\rangle$ avec $k = 1,\ldots,N_1$ et $q = 1,\ldots,N_2-1$ de valeur propre $\omega^{(k,q)} = 0$, auxquels se joignent les états $|\chi_k,\pm\rangle$ avec $k = 1,\ldots,N_1-1$ de valeur propre $\omega_\pm^{(k,N_2)} = \pm\Phi\sqrt{N_2}$. En l'occurrence, tous ces états possèdent la particularité d'être insensibles aux effets du piège central : leur durée de vie est infinie.
- D'autre part, il existe trois états singuliers, d'énergie complexe, associés au sous-espace du trimère défini par la matrice non-hermitienne H_{trim}. Le sous-espace associé est généré par trois états qui représentent les sites du trimère avec (1) $\Leftrightarrow |0,0\rangle$ l'état du cœur du graphe en étoile d'étoiles, (2) $\Leftrightarrow |\chi_{N_1},0\rangle$ l'état décrivant une répartition excitonique homogène sur tous les cœurs des étoiles périphériques, et (3) $\Leftrightarrow |\chi_{N_1},\mu_{N_2}\rangle$ l'état décrivant une répartition excitonique homogène sur tous les sites extra-périphériques.

6.2.3 Dynamique quantique excitonique

Dans notre étude, nous nous sommes tout particulièrement penchés sur l'évolution d'un état excitonique initialement localisé sur un site de la périphérie du graphe en étoile d'étoiles (*i.e.* $(\ell_0 = 1, s = 1)$). L'état quantique de l'exciton étant alors $|\Psi_{ex}(0)\rangle = |\ell_0, s_0\rangle$. En l'occurrence, le choix d'un tel état initial n'est pas anodin. Pour établir ce choix, nous nous sommes directement inspirés de toutes les études réalisées autour des complexes artificiels collecteurs de lumière et des dendrimères [26–28]. Dans ce contexte, l'idée est de capter à la périphérie d'un réseau moléculaire de l'énergie et de la faire converger vers un centre actif. Situation que nous réalisons complètement ici avec un départ de la périphérie et la présence du piège central.

Dans ce contexte, pour connaître l'évolution temporelle des probabilités d'occupation de chaque site, nous employons le propagateur excitonique $G(t) \equiv e^{-iH_{ex}^{eff}t}$. La forme de cet opérateur dépend de l'ensemble des états propres et valeurs propres du Hamiltonien effectif excitonique H_{ex}^{eff} comme

$$\begin{aligned} G(t) = &\sum_{k=1}^{N_1}\sum_{q=1}^{N_2-1} |\chi_k,\mu_q\rangle\langle\chi_k,\mu_q| e^{-i\omega^{(k,q)}t} \\ &+ \sum_{k=1}^{N_1-1} \left(|\chi_k,+\rangle\langle\chi_k,+| e^{-i\omega_+^{(k,N_2)}t} + |\chi_k,-\rangle\langle\chi_k,-| e^{-i\omega_-^{(k,N_2)}t}\right) \\ &+ \sum_{i=0,\pm} \frac{|\Psi_i^R\rangle\langle\Psi_i^L|}{\langle\Psi_i^L|\Psi_i^R\rangle} e^{-i\hat{\omega}_i^{(N_1,N_2)}t} \end{aligned} \tag{6.15}$$

Remarquons que cette forme du propagateur est non-unitaire (*i.e.* $G(t)^\dagger G(t) \neq 1$) du fait de la présence de valeurs propres complexes associées aux états propres gauches/droits. Cette propriété définit clairement l'existence d'un processus irréversible d'absorption et par extension celle d'une flèche du temps pour la dynamique excitonique. Ceci étant, dès lors que $\Gamma = 0$ ce propagateur redevient unitaire. Dans ce contexte particulier, les vecteurs propres droits et gauches se confondent avec les états donnés par l'équation (6.12).

La connaissance de ce propagateur nous permet de calculer différentes observables clés. La première d'entre elles est la densité excitonique $P_{\ell,s|\ell_0,s_0}(t)$ qui représente la probabilité d'observer l'exciton sur le site (ℓ, s) à l'instant t. Cette probabilité se définit comme

$$P_{\ell,s|\ell_0,s_0}(t) = |\langle \ell, s|G(t)|\ell_0, s_0\rangle|^2 \tag{6.16}$$

La seconde observable est la probabilité d'absorption excitonique $P_A(t)$. Cette quantité définit à chaque instant t la probabilité pour que l'exciton soit capturé par le piège central. Elle s'écrit comme

$$P_A(t) = 1 - \sum_{\ell,s} P_{\ell,s|\ell_s,s_0}(t) \tag{6.17}$$

Par ailleurs, pour mesurer l'efficacité du piégeage, nous allons introduire deux observables. La première est la quantité $P_A(\infty)$ qui mesure la densité excitonique maximum absorbée par le piège. La seconde est le temps d'absorption τ qui représente le temps au bout duquel la population absorbée atteint 99% de la valeur maximale $P_A(\infty)$. En d'autres termes, τ se définit comme

$$P_A(\tau) = 0.99 P_A(\infty) \tag{6.18}$$

Finalement, nous allons introduire une mesure importante permettant de caractériser la propagation excitonique lorsque $\Gamma = 0$. Dans ces conditions, la dynamique du système est unitaire car aucun processus d'absorption ne s'établit. La densité excitonique $P_{\ell,s|\ell_0,s_0}(t)$ sur chaque site tend alors à osciller autour d'une valeur moyenne $\overline{P}_{\ell,s|\ell_0,s_0}(t)$ qui est usuellement appelée : probabilité limite. Cette observable se définit comme

$$\overline{P}_{\ell,s|\ell_0,s_0}(t) = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_{t=0}^{T} P_{\ell,s|\ell_0,s_0}(t)\ dt \tag{6.19}$$

Toutes ces observables représentent les éléments clés de l'étude que nous allons présenter. Elles fournissent une information capitale pour comprendre comment évolue un exciton sur le graphe en étoile d'étoiles après son implémentation initiale sur un site périphérique.

6.3 Résultats numériques

Nous allons maintenant présenter les résultats numériques que nous avons obtenus concernant la caractérisation de la transition de superradiance sur un graphe en étoile d'étoiles. Néanmoins, avant de passer à l'étude de ce processus, nous allons tout d'abord présenter quelques résultats préliminaires concernant le transfert excitonique en l'absence de piège.

6.3.1 Résultats préliminaires avec $\Gamma = 0$: transfert excitonique libre

Lorsque $\Gamma = 0$, notre connaissance complète des états propres du système nous permet de dériver exactement toutes les expressions de la densité excitonique sur chaque site du graphe. Cependant, pour éviter d'alourdir notre discussion, nous avons regroupé l'ensemble de ces résultats en annexe. Nous allons ici nous concentrer sur la mesure qui nous intéresse le plus : la densité excitonique sur le cœur du graphe. La forme de cette probabilité est donnée par

$$P_{0,0|\ell_0,s_0}(t) = \frac{4}{(N_1+N_2)^2}\sin^4\left(\frac{\Phi\sqrt{N_1+N_2}t}{2}\right) \tag{6.20}$$

Cette probabilité évolue périodiquement selon la période $T = 2\pi/(\Phi\sqrt{N_1+N_2})$ et admet une amplitude maximale de $P^{MAX}_{0,0|\ell_0,s_0} = 4/(N_1+N_2)^2$. L'évolution de cette probabilité s'effectue autour d'une valeur moyenne définie par la probabilité limite

$$\overline{P}_{0,0|\ell_0,s_0} = \frac{3}{2(N_1+N_2)^2} \tag{6.21}$$

Dans ces équations, les paramètres de taille N_1 et N_2 affectent de manière similaire l'amplitude des différentes probabilités. En l'occurrence, plus la taille du graphe est conséquente, *i.e.* plus N_1 ou N_2 est grand, plus la probabilité pour que l'exciton atteigne le cœur du graphe est faible. Pour donner une exemple concret, lorsque l'on considère un graphe avec $N_1 = N_2 = 3$, la probabilité maximale au cœur est de $P^{MAX}_{0,0|\ell_0,s_0} = 0.11$.

Pour comprendre ce comportement, nous avons calculé numériquement l'évolution des probabilités limites sur différentes régions du graphe en fonction des paramètres N_1 et N_2. La figure 6.5 illustre les résultats obtenus. Dans le cas présent, nous avons considéré quatre zones différentes : Le site initial (trait plein noir), l'étoile périphérique initiale (pointillé vert), le cœur du graphe (pointillé rouge) et l'ensemble des autres étoiles périphériques (tirets bleus). Les résultats présentés sur la figure 6.5(a) ont été obtenus avec un paramètre fixe $N_1 = 3$, et ceux de la figure 6.5(b) avec un paramètre fixe $N_2 = 3$.

Comme le montre la figure 6.5(a), à N_1 fixé, l'augmentation de N_2 fait tendre vers l'unité la probabilité limite d'observer l'exciton sur le site initial et l'étoile initiale. En contrepartie, les probabilités limites d'observer l'exciton au cœur et sur toutes les autres étoiles périphériques chutent vers zéro. L'augmentation de N_2 produit donc une forte localisation de la densité excitonique sur le site périphérique initialement peuplé. Dans ces conditions, l'énergie ne peut plus être transmise efficacement vers les autres sites du graphe.

Comme le montre la figure 6.5(b), un comportement différent se produit lorsque l'on fixe cette fois N_2 et que l'on fait croître le paramètre N_1. Dans le cas présent, la probabilité limite d'observer l'exciton sur le site initial décroît faiblement passant d'une valeur de 0.55 pour $N_1 = 2$ à une valeur de 0.5 lorsque $N_1 = 20$. Cependant, la probabilité limite d'occupation de l'étoile initialement excitée tend de nouveau vers un lorsque N_1 augmente. Et de même, les probabilités limites d'observer l'exciton sur le cœur du graphe et sur toutes les autres étoiles périphériques tendent vers zéro. Dans ce contexte, nous voyons que l'augmentation du paramètre N_1 génère un processus de localisation mais cette fois-ci sur l'ensemble de

l'étoile périphérique initiale. Néanmoins, au sein de cette étoile, des simulations numériques annexes ont montré que la distribution excitonique est toujours essentiellement gouvernée par le paramètre N_2.

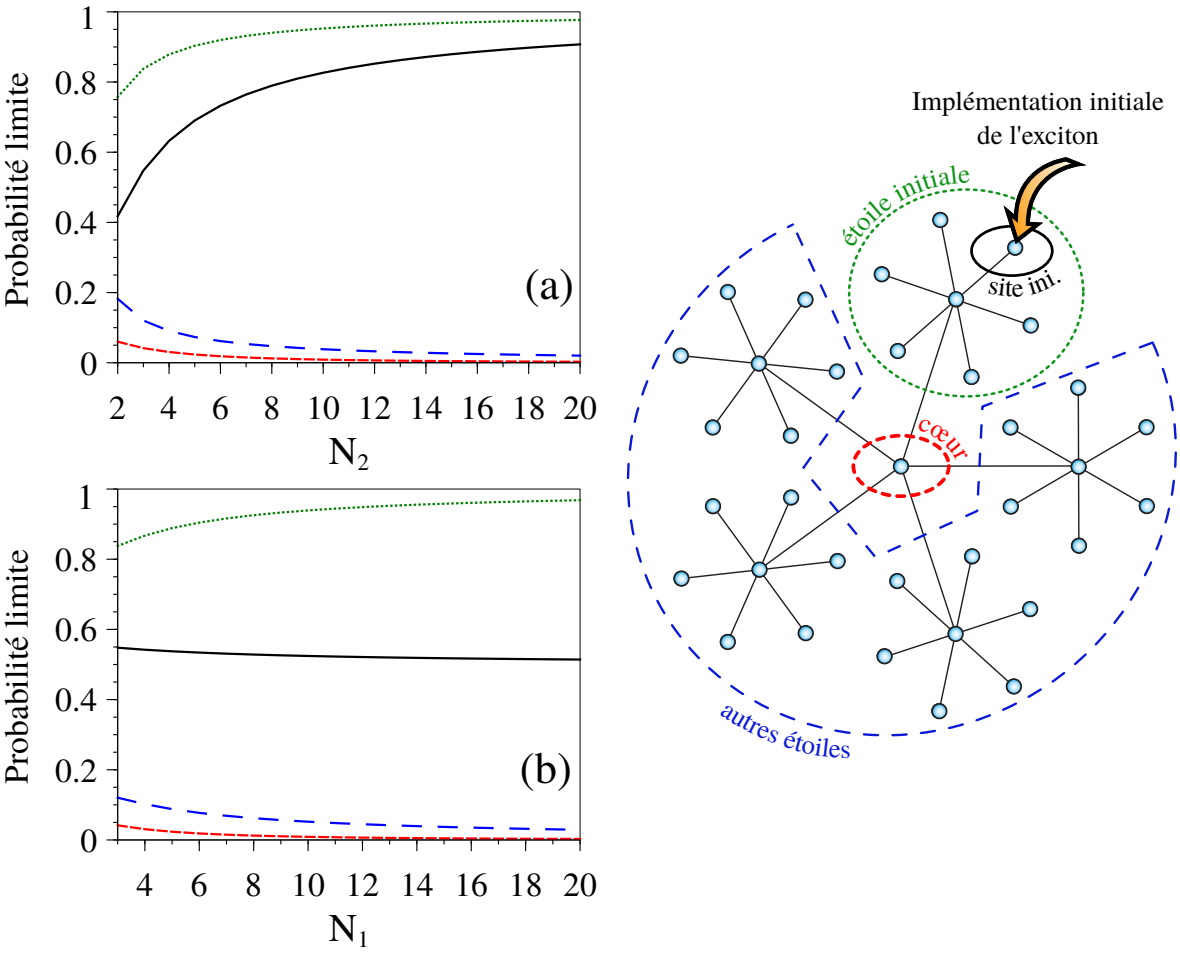


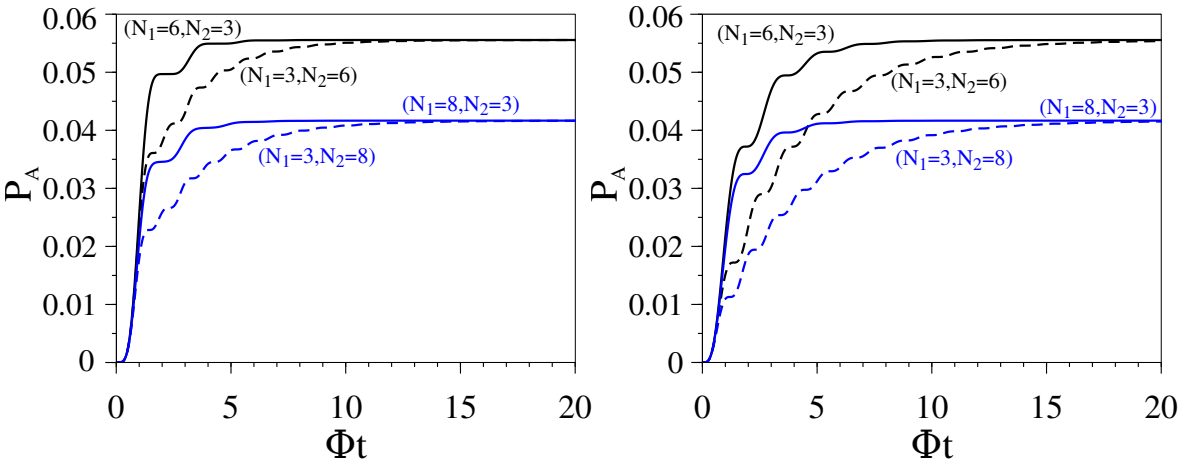
FIGURE 6.5 – Évolution des probabilités limites en fonction de N_1 et N_2 sur différentes régions du graphe. (a) $N_1 = 3$ et N_2 évolue et (b) $N_2 = 3$ et N_1 évolue.

Ainsi, dans le cadre d'une évolution libre, la probabilité d'observer un exciton sur le cœur du graphe est modulée par deux processus de localisation. Pour mieux comprendre l'origine de ces phénomènes, nous devons observer la forme du propagateur (6.15) (en considérant les trois états propres du trimère (6.12)). En l'occurrence, pour réaliser un transfert du site initial vers le cœur, l'exciton peut emprunter différents chemins. Un chemin représente une transition excitonique à travers un état propre spécifique du système. Dans ce contexte, le propagateur $G(t)$ montre l'existence de deux types de contributions. La première est associée au sous-espace du trimère. Les états propres de ce sous-espace possèdent une extension importante sur le réseau et définissent des chemins permettant à l'exciton de se délocaliser jusqu'au cœur du graphe. La seconde contribution est donnée par l'ensemble des autres états propres. Ces états, supérieurs en nombre, présentent une très forte dégénérescence et définissent des chemins localisés sur les étoiles périphériques du graphe. Lorsque les paramètres N_1 et N_2 augmentent, le nombre d'états dégénérés augmentent fortement. La dynamique excitonique est alors essentiellement gouvernée par ces états et une localisation de la densité excitonique se produit dans la région périphérique qui contient le site excité à $t = 0$. L'interprétation physique de ce phénomène est simple : il s'agit là d'une localisation par dégénérescence spectrale similaire à celle présentée sur le graphe en étoile étudié au cours du Chapitre 2.

6.3.2 Dynamique avec piège : étude de la transition de superradiance

❋ Quantité maximale absorbée $P_A(\infty)$

Lorsque le couplage avec le continuum absorbant est effectif, *i.e.* quand $\Gamma > 0$, une partie de la population excitonique est absorbée au cœur du graphe. La figure 6.6 représente l'évolution de la population absorbée en fonction du temps pour différents couples de paramètres (N_1, N_2). Les résultats présentés sur la figure 6.6a ont été obtenus avec $\Gamma = 3\Phi$ et ceux présentés sur la figure 6.6b avec $\Gamma = 20\Phi$.



(a) Couplage $\Gamma = 3\Phi$. (b) Couplage $\Gamma = 20\Phi$.

FIGURE 6.6 – Évolution temporelle de la population absorbée pour différentes valeurs de Γ, N_1 et N_2.

Lorsque $\Gamma = 3\Phi$, la figure 6.6a montre que la population absorbée converge toujours vers une valeur limite $P_A(\infty)$ constante. Dans le cas présent, cette valeur limite $P_A(\infty)$ dépend des paramètres de taille N_1 et N_2 mais reste invariante dès lors que l'on permute les valeurs de ces deux paramètres. En effet, comme le montre la figure 6.6a, pour des couples de paramètres $(N_1 = 3, N_2 = 8)$ et $(N_2 = 8, N_1 = 3)$ la population absorbée tend vers $P_A(\infty) \simeq 0.041$, tandis que celle obtenue pour les couples $(N_1 = 3, N_2 = 6)$ et $(N_2 = 6, N_1 = 3)$ tend vers $P_A(\infty) \simeq 0.055$. Notons que cette propriété de $P_A(\infty)$ a été vérifiée dans de nombreuses simulations numériques annexes dans lesquelles nous avions intentionnellement échangé la valeur de N_1 et N_2. Concernant l'évolution temporelle de la population absorbée, nous voyons que $P_A(t)$ migre vers sa valeur limite $P_A(\infty)$ suivant une fonction exponentielle modulée par une série de plateaux. Le nombre de plateaux ainsi que leur durée dépend ici des paramètres de taille considérés. Dans ce contexte, pour une même quantité maximale absorbée $P_A(\infty)$ la durée d'absorption diffère d'un couple de paramètres à un autre. Par exemple, le temps d'absorption est de $\tau \simeq 9.72\Phi^{-1}$ pour $(N_1 = 3, N_2 = 6)$ et passe à $\tau \simeq 5.06\Phi^{-1}$ pour $(N_1 = 6, N_2 = 3)$. De la même façon, le temps d'absorption est de $\tau \simeq 11.95\Phi^{-1}$ pour $(N_1 = 3, N_2 = 8)$ et passe à $\tau \simeq 5.16\Phi^{-1}$ pour $(N_1 = 8, N_2 = 3)$.

Lorsque $\Gamma = 20\Phi$, nous retrouvons globalement les mêmes propriétés qu'avec $\Gamma = 3\Phi$ mais sur une échelle de temps plus longue. La figure 6.6b montre en effet que les valeurs maximales d'absorption $P_A(\infty)$ sont indépendantes de la valeur de Γ. Par contre, le temps d'absorption passe de $\tau \simeq 15.97\Phi^{-1}$ pour $(N_1 = 3, N_2 = 6)$ à $\tau \simeq 7.86\Phi^{-1}$ pour $(N_1 = 6, N_2 = 3)$. De la même façon, $\tau \simeq 16.16\Phi^{-1}$ pour $(N_1 = 3, N_2 = 8)$ et passe à $\tau \simeq 5.88\Phi^{-1}$ pour $(N_1 = 8, N_2 = 3)$.

❋ **Temps d'absorption τ en fonction de Γ**

Nos simulations montrent que la variation de Γ n'agit jamais sur la quantité maximale absorbée $P_A(\infty)$. Par contre, le paramètre Γ influence la dynamique du processus d'absorption et donc le temps τ résultant. Dans ces conditions, pour une même quantité absorbée $P_A(\infty)$ donnée, différents temps d'absorption apparaissent. Pour caractériser ce phénomène, nous avons évalué numériquement l'évolution du temps d'absorption τ en fonction de Γ et ce pour deux configurations équivalentes en terme de population maximale absorbée $P_A(\infty)$. La première configuration notée A s'associe au couple de paramètres $(N_1 = 3, N_2 = 8)$, tandis que la seconde notée B s'associe au couple de paramètres $(N_1 = 8, N_2 = 3)$. Ces deux configurations mènent à une même population maximale absorbée $P_A(\infty) \simeq 0.041$. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 6.7. Nous avons représenté en tirets les données associées à la configuration A et en traits pleins celles associées à la configuration B.

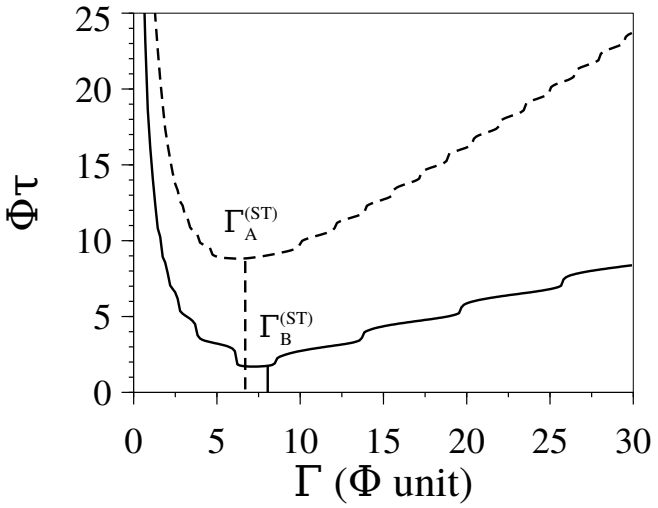
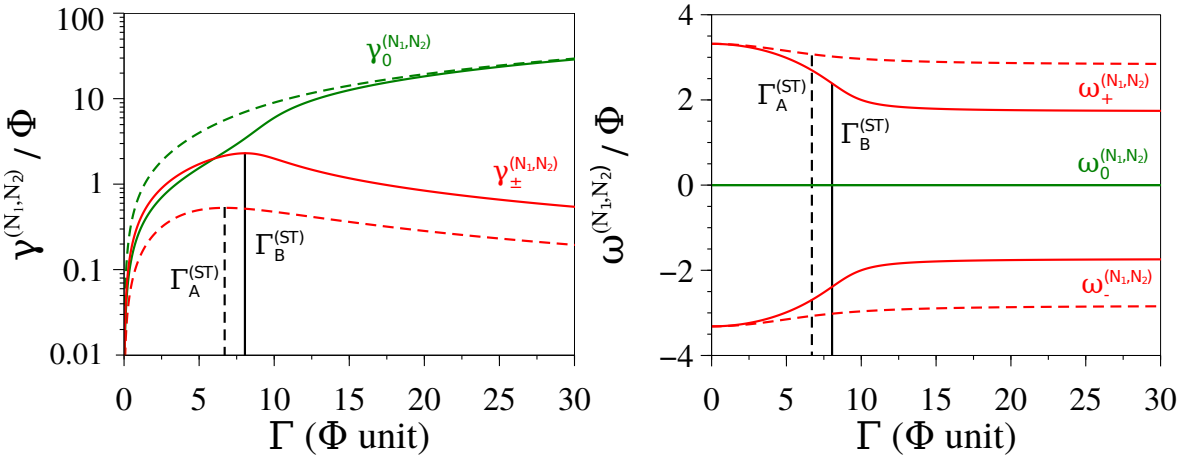


FIGURE 6.7 – Temps d'absorption en fonction de Γ pour les deux configurations A et B.

Pour la configuration A, une valeur faible de Γ engendre un temps d'absorption relativement long. Pour citer un exemple, lorsque $\Gamma \simeq 1.7\Phi$ le temps d'absorption est de $\tau \simeq 20\Phi$. Ceci étant, dès lors que Γ commence à augmenter, le temps τ décroît rapidement. Il atteint alors une valeur minimale de $\tau \simeq 8.80\Phi^{-1}$ sur une région définie par $\Gamma \in [4.8\Phi, 9.8\Phi]$. Cet intervalle caractérise l'ensemble des valeurs Γ pour lesquelles le processus d'absorption est optimisé temporellement. Dès lors que Γ dépasse cette région, le temps d'absorption croît alors linéairement. On retrouve une valeur de $\tau \simeq 20\Phi^{-1}$ lorsque $\Gamma \simeq 25\Phi$. Pour la configuration B, le schéma reste identique à celui de la configuration A. Toutefois une différence importante existe : le temps d'absorption minimal est bien plus faible que celui de la configuration A. En l'occurrence, la valeur minimale est de l'ordre de $\tau \simeq 1.77\Phi^{-1}$ et apparaît sur une région définie par $\Gamma \in [6.2\Phi, 8.5\Phi]$.

6.3.3 Évolution du spectre complexe du trimère en fonction de Γ

Ces résultats montrent que l'inversion des paramètres N_1 et N_2 pour passer de la configuration A vers la B permet de minimiser d'autant plus la durée du processus d'absorption. Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons alors étudié l'évolution du spectre complexe associé aux états propres $|\Psi_0^R\rangle$ et $|\Psi_\pm^R\rangle$ du trimère en fonction de Γ. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 6.8. Les résultats associés à la configuration A sont représentés par des tirets tandis que ceux associés à la configuration B sont en traits pleins. De plus, toutes les courbes associées à l'état $|\Psi_0^R\rangle$ sont en vert tandis que celles associées aux états $|\Psi_\pm^R\rangle$ sont en rouge.



(a) Taux de décroissance (b) Energies réelles

FIGURE 6.8 – Spectre complexe du trimère en fonction de Γ pour les configurations A et B.

La figure 6.8a représente l'évolution des taux de décroissance des trois états propres en fonction de Γ. Une première remarque importante : les deux états $|\Psi_\pm^R\rangle$ possèdent un même taux de décroissance $\gamma_\pm^{(N_1,N_2)}$. Ces deux états ont donc toujours une même durée de vie. Ceci étant, nous voyons ici que l'évolution des taux de décroissance suit bien le scenario donné par G. L. Celardo afin de décrire le concept de transition de superradiance. En effet, pour la configuration A, les taux de décroissance $\gamma_\pm^{(N_1,N_2)}$ et $\gamma_0^{(N_1,N_2)}$ augmentent similairement lorsque Γ commence à croître. Cependant, lorsque Γ atteint la valeur limite $\Gamma_A^{(ST)} \simeq 6.7\Phi$ les taux de décroissance $\gamma_\pm^{(N_1,N_2)}$ atteignent une valeur maximale de l'ordre de $\gamma_\pm^{(N_1,N_2)} \simeq 0.53\Phi$ (et $\gamma_0^{(N_1,N_2)} \simeq 5.61$). Cette maximisation des taux de décroissance $\gamma_\pm^{(N_1,N_2)}$ est la signature concrète de la transition de superradiance. En effet, lorsque $\Gamma > \Gamma_A^{(ST)}$ une ségrégation se produit entre les trois états : les taux $\gamma_\pm^{(N_1,N_2)}$ décroissent tandis que $\gamma_0^{(N_1,N_2)}$ continue de croître avec Γ. Ce comportement indique l'existence d'une part d'un unique état superradiant donné par $|\Psi_0^R\rangle$, et d'autre part de deux états subradiants donnés par $|\Psi_\pm^R\rangle$. Toutes ces propriétés se retrouvent aussi pour la configuration B. Dans ce cas précis, la transition de superradiance se produit pour une valeur $\Gamma = \Gamma_B^{(ST)} \simeq 8.01\Phi$. Pour cette valeur de couplage, le taux de décroissance maximal atteint par les états subradiants $|\Psi_\pm^R\rangle$ est $\gamma_\pm^{(N_1,N_2)} \simeq 2.31\Phi$ tandis que le taux de décroissance de l'état superradiant $|\Psi_0^R\rangle$ est de $\gamma_0^{(N_1,N_2)} \simeq 3.40\Phi$. Pour conclure, remarquons que les deux valeurs $\Gamma_A^{(ST)}$ et $\Gamma_B^{(ST)}$ définissant les transitions de superradiance pour chacune des deux configurations se trouvent bien dans les régions d'optimisation des temps d'absorption. Pour mieux le voir, nous avons reporté ces valeurs sur la figure 6.7.

La figure 6.8b représente l'évolution des énergies réelles associées aux trois états propres du trimère en fonction de Γ. La première remarque importante ici est que l'énergie de l'état superradiant $|\Psi_0^R\rangle$ est totalement indépendante de Γ et ce quelle que soit la configuration considérée. Nous avons en effet $\omega_0^{(N_1,N_2)} = 0$ quel que soit Γ, ce qui correspond notamment à l'énergie de l'état propre $|\Psi_0\rangle$ en absence de piège. Ceci étant, un comportement différent se produit pour les deux états subradiants. Lorsque $\Gamma = 0$, l'énergie de ces états est simplement $\omega_\pm^{(N_1,N_2)} = \pm\Phi\sqrt{N_1+N_2}$ soit l'énergie des états propres $|\Psi_\pm\rangle$ connue en absence de piège. Dès lors que Γ augmente, un rétrécissement spectral se produit. A la transition de superradiance, la largeur spectrale $\delta\omega = \omega_+^{(N_1,N_2)} - \omega_-^{(N_1,N_2)}$ vaut respectivement $\delta\omega \simeq 6.14\Phi$ pour la configuration A, et $\delta\omega \simeq 4.77\Phi$ pour la configuration B. Lorsque Γ continue de croître, cette largeur spectrale continue de diminuer et tend vers une valeur constante. En menant différentes investigations numériques, nous avons pu constater que la valeur limite des énergies

tendait vers $\omega_{\pm}^{(N_1,N_2)} = \pm\Phi\sqrt{N_2}$ lorsque Γ tend vers l'infini. Raison pour laquelle, la largeur spectrale $\delta\omega$ est plus faible à l'infini pour la configuration B que pour la configuration A.

❋ Restructuration des états propres en fonction de Γ

Dans la suite de notre étude, nous nous sommes intéressés aux différents effets que la variation du paramètre Γ pouvait engendrer sur la structure des états propres du trimère. Nous rappelons sur la figure 6.9 la forme du trimère.

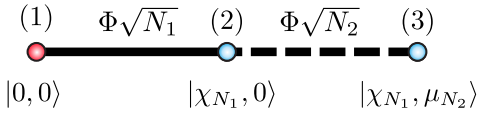
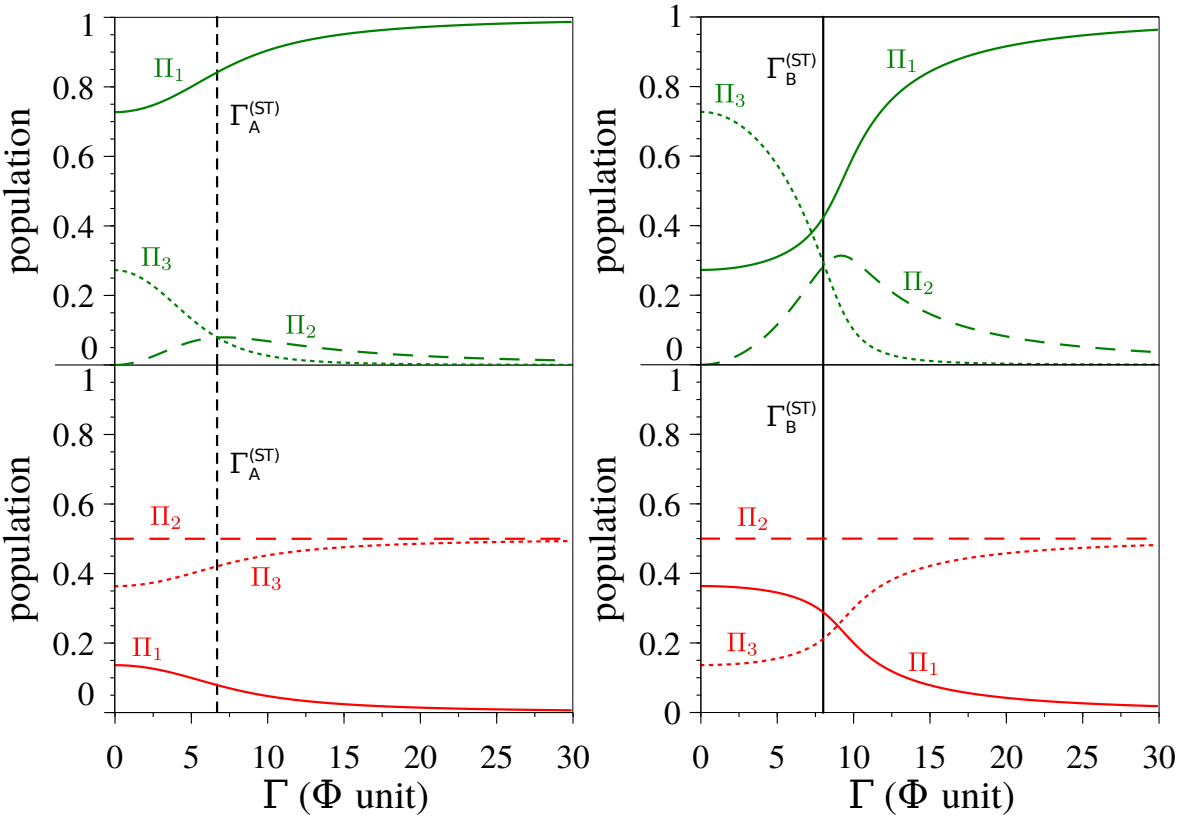


FIGURE 6.9 – Modélisation du bloc H_{trim} par un graphe trimère.

Dans notre approche, nous avons évalué les poids respectifs [1] Π_n des états propres droits de H_{trim} sur chacun des trois sites du trimère. On rappelle ici que les sites $(1), (2)$ et (3) représentent respectivement les états $|0,0\rangle, |\chi_{N_1},0\rangle$ et $|\chi_{N_1},\mu_{N_2}\rangle$. Par ailleurs, remarquons que le choix des vecteurs propres droits ou gauches pour le calcul des poids Π_n est totalement équivalent du fait des propriétés [2] de la matrice non-hermitienne H_{trim}. Ceci étant, les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 6.10. Nous avons ici représenté en vert les poids associés à l'état superradiant $|\Psi_0^R\rangle$ et en rouge ceux des deux états subradiants $|\Psi_{\pm}^R\rangle$. Les traits pleins illustrent le poids Π_1, les tirets le poids Π_2 et les pointillés le poids Π_3.



(a) Configuration A.

(b) Configuration B.

FIGURE 6.10 – Poids des états $|\Psi_0^R\rangle$ et $|\Psi_{\pm}^R\rangle$ sur chaque site du trimère en fonction de Γ.

1. Π_n représente le module carré de la projection d'un état sur le site n du trimère, *i.e.* $|\langle n|\Psi^R\rangle|^2$.
2. En l'occurrence $H_{trim} = H_{trim}^T$ d'où la propriété $\langle n|\Psi^R\rangle = \langle\Psi^L|n\rangle$.

La figure 6.10a illustre les résultats obtenus pour la configuration A. Nous allons détailler l'évolution de la structure de chaque type d'état :

► **État superradiant $|\Psi_0^R\rangle$:** Lorsque $\Gamma = 0$, l'état superradiant décrit une superposition asymétrique des deux états $|0,0\rangle$ et $|\chi_{N_1}, \mu_{N_2}\rangle$ pour laquelle le poids sur $|0,0\rangle$ est plus grand que celui sur $|\chi_{N_1}, \mu_{\mu_{N_2}}\rangle$ (*i.e.* $\Pi_1 > \Pi_3$). Lorsque Γ commence à augmenter, le poids Π_1 sur le cœur $|0,0\rangle$ augmente aussi, tandis que le poids Π_3 sur $|\chi_{N_1}, \mu_{\mu_{N_2}}\rangle$ décroît. Ceci étant, un comportement singulier se produit : le poids Π_2 sur $|\chi_{N_1}, 0\rangle$ qui était nul initialement se met à croître. L'état superradiant admet alors une extension sur les trois sites du trimère. Ce nouveau poids sur le site central Π_2 continue d'augmenter jusqu'à une valeur seuil maximale proche de la transition de superradiance définie par $\Gamma = \Gamma_A^{(ST)}$. Dans cette région les deux poids sur les états $|\chi_{N_1}, 0\rangle$ et $|\chi_{N_1}, \mu_{N_2}\rangle$ sont relativement semblables (*i.e.* $\Pi_2 \sim \Pi_3$). Finalement, lorsque Γ continue d'augmenter ces deux poids Π_2 et Π_3 tendent tous deux vers zéro. En contrepartie, le poids Π_1 associé au cœur du graphe $|0,0\rangle$ tend vers un. Ce comportement démontre que, pour des grandes valeurs Γ, l'état superradiant tend à se localiser sur le cœur du graphe (*i.e.* le site de piège).

► **États subradiants $|\Psi_\pm^R\rangle$:** Lorsque $\Gamma = 0$ ces états forment une superposition quantique sur les trois états $|0,0\rangle$, $|\chi_{N_1}, 0\rangle$ et $|\chi_{N_1}, \mu_{N_2}\rangle$. Ceci étant, lorsque Γ augmente le poids Π_1 associé au cœur $|0,0\rangle$ tend progressivement vers zéro tandis que le poids Π_3 associé à $|\chi_{N_1}, \mu_{N_2}\rangle$ tend vers 0.5. En contrepartie, le poids Π_2 associé à l'état $|\chi_{N_1}, 0\rangle$ reste constant quel que soit Γ avec $\Pi_2 = 0.5$. Dans ce contexte, lorsque Γ tend vers des grandes valeurs, nos simulations numériques ont pu montrer que les états subradiants deviennent des superpositions $(|\chi_{N_1}, 0\rangle \pm |\chi_{N_1}, \mu_{N_2}\rangle)/\sqrt{2}$. Raison pour laquelle $\Pi_2 = \Pi_3 = 0.5$ lorsque Γ devient grand.

La figure 6.10b illustre les résultats obtenus pour la configuration B. Pour cette configuration les mêmes comportements limites s'observent lorsque Γ devient très grand. Cependant une différence existe entre les configurations A et B pour des valeurs faibles et intermédiaires de Γ. Nous allons détailler l'évolution de la structure de chaque type d'état :

► **État superradiant $|\Psi_0^R\rangle$:** Lorsque $\Gamma = 0$, l'état superradiant est toujours une superposition asymétrique des deux états $|0,0\rangle$ et $|\chi_{N_1}, \mu_{N_2}\rangle$. Toutefois, le poids Π_3 associé à l'état $|\chi_{N_1}, \mu_{N_2}\rangle$ est cette fois-ci supérieur au poids Π_1 associé au cœur $|0,0\rangle$. Lorsque Γ augmente, le poids Π_2 associé à l'état $|\chi_{N_1}, 0\rangle$ initialement inexistant se met alors à croître jusqu'à une valeur maximale située dans la région de la transition de superradiance $\Gamma = \Gamma_B^{ST}$. A ce moment précis, les trois poids Π_1, Π_2 et Π_3 de l'état superradiant sont quasiment tous identiques ; signe d'une délocalisation de l'état sur l'ensemble du trimère.

► **États subradiants $|\Psi_\pm^R\rangle$:** Lorsque $\Gamma = 0$ ces états forment des superpositions impliquant les trois états avec toujours le poids constant $\Pi_2 = 0.5$ sur l'état $|\chi_{N_1}, 0\rangle$. Lorsque Γ commence à croître, le poids Π_1 associé à $|0,0\rangle$ tend vers zéro tandis que le poids Π_3 associé à $|\chi_{N_1}, \mu_{N_2}\rangle$ tend vers 1/2. Ceci étant, du fait que le poids initial Π_1 est supérieur à Π_3, un croisement des deux courbes se produit dans la région proche de la transition de superradiance. Contrairement à la configuration A, dans cette région les états subradiants présentent des poids Π_1 et Π_3 relativement équivalents. Les états sont alors plus étendus spatialement.

❋ Extension des états propres sur le trimère en fonction de Γ

Pour faire état de la différence d'extension spatiale entre les deux configurations A et B, nous avons utilisé une mesure très commode connue sous le nom d'IPR (*Inverse Participation*

Ratio). Formellement, la mesure d'IPR d'un état $|\Psi_i^R\rangle$ est donnée par

$$IPR(|\Psi_i^R\rangle) = \frac{1}{\sum_{n=1}^{3} |\langle n|\Psi_i^R\rangle|^4} \tag{6.22}$$

où nous avons introduit les état locaux du trimère $|n\rangle$ avec $n = 1, 2, 3$. En l'occurrence, l'IPR décrit le nombre de sites sur lesquels se décompose un état propre. Par exemple, pour un état $|\Psi_i^R\rangle$ localisé sur un seul site du trimère, (*i.e.* $\langle n|\Psi_i^R\rangle = \delta_{nn'}$), la mesure d'IPR devient $\text{IPR}(|\Psi_i^R\rangle) = 1$. Tandis que pour un état propre $|\Psi_i^R\rangle$ étendu sur le trimère (*i.e.* $\langle n|\Psi_i^R\rangle \sim 1/\sqrt{3}, \forall n$) la mesure d'IPR devient $IPR(|\Psi_i^R\rangle) = 3$.

Partant de cette mesure, nous avons évalué l'IPR des trois états propres du trimère pour chacune des deux configurations étudiées. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 6.11. Nous avons tracé ici les données associées à l'état superradiant en vert, et en rouge celles des état subradiants. Par ailleurs, les traits pleins s'associent à la configuration B tandis que les tirets s'associent à la configuration A.

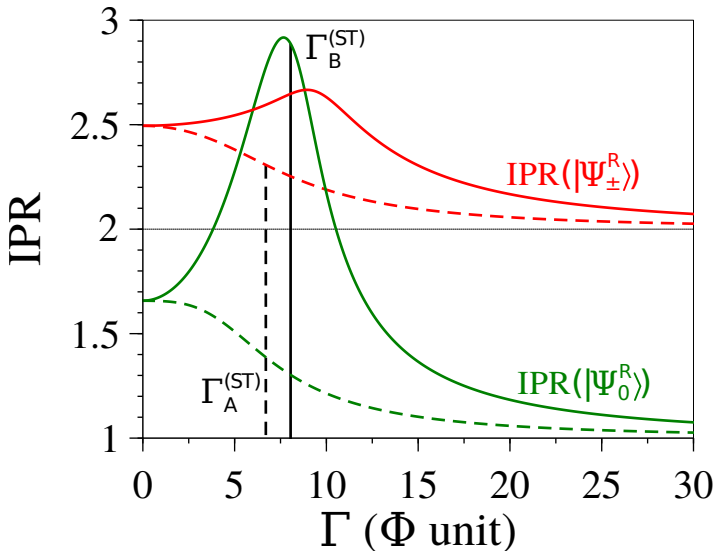


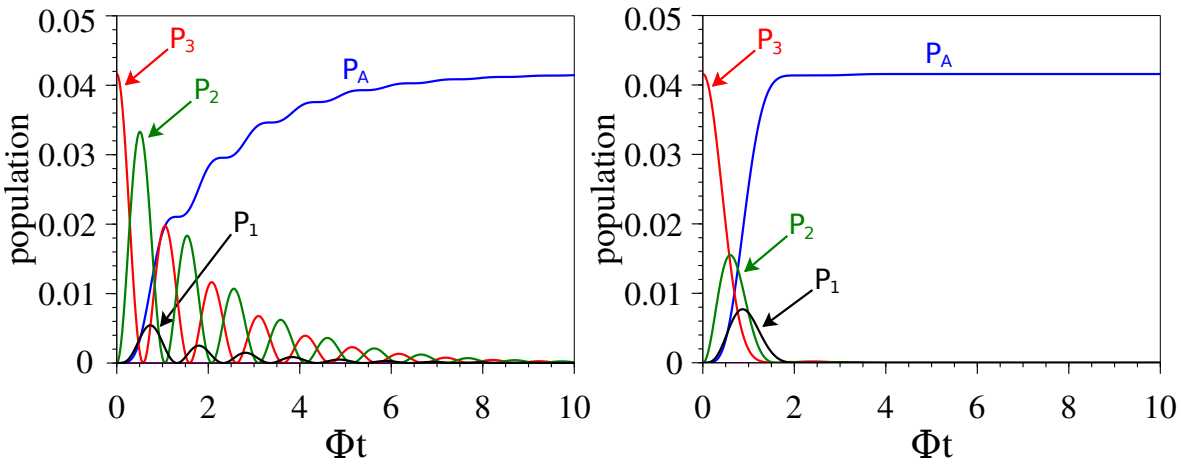
FIGURE 6.11 – Évolution de l'IPR des états propres du trimère pour les deux configurations A et B

Lorsque $\Gamma = 0$ l'extension des états est la même quelle que soit la configuration. On mesure ici $IPR(|\Psi_0^R\rangle) = 1.65$ et $IPR(|\Psi_\pm^R\rangle) = 2.5$. De la même manière, pour de très grandes valeurs de Γ, les comportements asymptotiques sont identiques pour les deux configurations. On mesure dans ces conditions $IPR(|\Psi_0^R\rangle) = 1$ et $IPR(|\Psi_\pm^R\rangle) = 2$. Cependant, pour migrer entre ces deux situations asymptotiques, l'IPR des états suit un chemin totalement différent selon la configuration que l'on considère. Pour la configuration A, une transition monotone se produit indiquant que les trois états perdent globalement en extension lorsque Γ augmente. Cependant, pour la configuration B une restructuration majeure des états propres se produit. Dans cette situation, deux pics juxtaposés apparaissent indiquant que les trois états sans exception gagnent en extension sur le trimère. Le pic associé à l'état superradiant atteint une valeur de $IPR(|\Psi_0^R\rangle) = 2.92$ et apparaît pour $\Gamma \simeq 7.56\Phi$, tandis que le pics associé aux états subradiants est de $IPR(|\Psi_\pm^R\rangle) = 2.67$ et apparaît quant à lui lorsque $\Gamma \simeq 9.00\Phi$. Ces pics d'extension se produisent clairement autour de la transition de superradiance $\Gamma_B^{ST} \simeq 8.01\Phi$. A ce stade, remarquons que toutes ces propriétés d'extension ont été observées pour des configurations à même valeur maximale absorbée $P_A(\infty)$. Dans ce contexte, nous avons constaté que pour une configuration (N_1, N_2) donnée, des pics dans les IPR apparaissaient dès lors que $N_1 > N_2$. En contrepartie, une décroissance monotone des IPR se produisait dès lors que $N_2 > N_1$.

6.3.4 Transition de superradiance : Transport et absorption sur le trimère

Pour conclure notre étude numérique, nous nous sommes intéressés à la dynamique excitonique sur le graphe trimère au moment de la transition de superradiance. La figure 6.12a illustre les résultats obtenus pour la configuration A lorsque $\Gamma = \Gamma_A^{ST}$, et la figure 6.12b ceux obtenus pour la configuration B lorsque $\Gamma = \Gamma_B^{ST}$. Nous avons tracé respectivement en noir, vert et rouge les populations P_1, P_2 et P_3 associées aux trois sites du trimère. La population totale absorbée P_A est tracée en bleue.

Pour la configuration A, la population absorbée $P_A(t)$ initialement nulle croît jusqu'à la valeur limite de 0.041. Cette quantité représente la valeur de la population initiale P_3 associée à l'état $|\chi_{N_1}, \mu_{N_2}\rangle$. On remarquera ici que la population absorbée décrit une série de plateaux signifiant l'existence de périodes pendant lesquelles aucune population n'est absorbée par le piège. Ce comportement provient directement de la manière avec laquelle l'exciton évolue dans le sous-espace du trimère. En l'occurrence, le scenario est très simple à comprendre. A l'origine, la fraction de densité excitonique présente sur le trimère se trouve sur le troisième site (*i.e* dans l'état $|\chi_{N_1}, \mu_{N_2}\rangle$). Lorsque t croît, la densité excitonique se propage en direction du site central du trimère (*i.e.* le site (2) associé à l'état $|\chi_{N_1}, 0\rangle$). Lorsqu'elle atteint ce site, une faible fraction de population est transmise au site (1) (*i.e.* associé à l'état $|0, 0\rangle$.), et une majeure partie de la population est réfléchie en direction du site initial. La dynamique excitonique sur le trimère est donc essentiellement marquée par des oscillations entre les sites (2) et (3) comme le montre la figure 6.12a. Toutefois, à chaque fois que l'exciton vient occuper le site (2), une faible portion de population est transmise au site (1). Ce site piège alors la population transmise périodiquement. Raison pour laquelle le processus d'absorption admet une succession de paliers. Le temps final d'absorption est alors de $\tau = 8.80\Phi^{-1}$.



(a) Configuration A.

(b) Configuration B.

FIGURE 6.12 – Evolution temporelle des populations sur le trimère à la transition de superradiance.

Pour la configuration B, un comportement très différent apparaît : l'absorption devient ultra-efficace. La population absorbée $P_A(t)$ évolue très rapidement de zéro à 0.041 sans présenter de quelconques plateaux. L'origine de ce phénomène provient de l'efficacité de transfert excitonique sur le trimère. Comme le montre la figure 6.12b, la population excitonique initiale sur le site (3) est directement transmise au site (2). Et de la même façon, cette population est directement transmise au site (1) où elle est complètement absorbée, sans pouvoir rebrousser chemin sur le trimère. En l'occurrence, tout se passe comme si la propagation excitonique était insensible aux effets de dispersion engendrés par le trimère. La densité excitonique se propage tel un unique paquet entre les deux extrémités du trimère sans présenter aucune oscillation sur le réseau. Dans ces conditions, le transfert de population vers le cœur est nettement amélioré et le temps d'absorption est réduit $\tau = 1.77\Phi^{-1}$.

6.4 Discussion générale

Pour amorcer notre discussion, commençons d'abord par résumer l'ensemble des phénomènes importants observés dans notre étude. Nos résultats numériques démontrent que la dynamique excitonique est gouvernée par deux types d'états propres. D'une part, le Hamiltonien H_{ex}^{eff} possède $N_1(N_2+1)-2$ états propres associés à des valeurs propres purement réelles. Ces états, dont la dégénérescence est très prononcée, sont totalement insensibles à la présence du piège situé au cœur du graphe en étoile d'étoiles. D'autre part, il existe trois états propres particuliers associés au sous-espace du trimère sous-tendu par les trois états $|0,0\rangle$, $|\chi_{N_1},0\rangle$ et $|\chi_{N_1},\mu_{N_2}\rangle$. Ces états propres $|\Psi_0^R\rangle$ et $|\Psi_\pm^R\rangle$ sont les seuls à présenter des énergies complexes et par conséquent des taux de décroissance. Il s'agit là des seuls états à participer activement au processus d'absorption.

Dans ce contexte, nous avons observé que la population excitonique absorbée $P_A(\infty)$ ne dépend que des paramètres de taille N_1 et N_2. Plus ces paramètres sont grands, et plus la population absorbée $P_A(\infty)$ devient faible. Par ailleurs, nous avons pu voir que $P_A(\infty)$ ne dépend pas de Γ et reste invariante sous l'échange de la valeur des paramètres $N_1 \leftrightarrow N_2$. En contrepartie, les trois paramètres N_1, N_2 et Γ jouent un rôle important dans l'évolution temporelle de la population absorbée $P_A(t)$. Ils influencent ainsi le temps τ du processus d'absorption. Lorsque ces paramètres sont judicieusement choisis, le processus de transport excitonique au cœur peut être optimisé ce qui permet alors de minimiser le temps τ. Cette optimisation se produit toujours autour de la transition de superradiance. Par ailleurs, l'étude de la transition de superradiance nous a permis de distinguer un état superradiant et deux états subradiants. L'état superradiant est $|\Psi_0^R\rangle$ et possède un taux de décroissance $\gamma_0^{(N_1,N_2)}$ qui augmente continûment avec le paramètre Γ. En contrepartie, les deux états subradiants sont $|\Psi_\pm^R\rangle$ et possèdent un même taux de décroissance $\gamma_\pm^{(N_1,N2)}$ dont la valeur maximale permet de définir la transition de superradiance du système. Cette transition se produit pour une valeur $\Gamma = \Gamma^{ST}$. Nous avons montré qu'autour de cette valeur les trois états propres $|\Psi_0^R\rangle$ et $|\Psi_\pm^R\rangle$ subissaient une véritable restructuration du fait de leur interaction avec le piège central. Dans ces conditions, pour une même quantité totale absorbée $P_A(\infty)$, deux types de transport ont été observés : un transport super-optimal lorsque $N_1 > N_2$, et un transport sub-optimal apparaissant lorsque $N_2 > N_1$.

6.4.1 Forme analytique de la population maximale absorbée $P_A(\infty)$

Pour comprendre l'origine de toutes ces propriétés, nous avons cherché à dériver la forme analytique de la population maximale absorbée par le cœur du graphe. Pour ce faire, l'idée est simple : partant de l'état initial en périphérie $|\ell_0 = 1, s_0 = 1\rangle$, nous avons évalué la façon avec laquelle cet état se décomposait sur les états propres du système. Plus précisément, nous avons estimé la population initialement distribuée sur les $N_1(N_2+1)-2$ états stables du système dont nous connaissons la forme exacte. Après quelques calculs, nous avons pu voir que cette population s'élève à $1 - 1/(N_1N_2)$. Ce qui montre donc que la population totale absorbée par le piège central $P_A(\infty)$ est

$$P_A(\infty) = \frac{1}{N_1 N_2} \tag{6.23}$$

Ce résultat est en parfait accord avec les résultats obtenus numériquement et montre bien que $P_A(\infty)$ dépend de la même façon des deux paramètres N_1 et N_2. Par ailleurs, cette population est toujours supérieure ou égale à la population maximale transmise au cœur en absence de piège $P_{0,0|\ell_0,s_0}^{MAX} = 4/(N_1+N_2)^2$ (voir (6.20)). En d'autres termes, la présence du piège central améliore le transfert de la périphérie au cœur du graphe. On remarquera que les deux populations sont équivalentes lorsque les paramètres de taille sont identiques $N_1 = N_2$.

6.4.2 Restructuration et optimisation de l'absorption et du transport

Abordons maintenant l'influence des différents paramètres sur l'optimisation du transport excitonique au cœur, et plus particulièrement sur la minimisation du temps d'absorption τ. Ces phénomènes sont en fait intimement liés à la restructuration des états propres $|\Psi_0^R\rangle$ et $|\Psi_\pm^R\rangle$ engendrée par le couplage avec le piège. En effet, lorsque $\Gamma = 0$, l'état superradiant $|\Psi_0^R\rangle$ est une superposition des deux états $|0,0\rangle$ et $|\chi_{N_1}, \mu_{N_2}\rangle$, tandis que les deux états subradiants forment des superpositions des trois états $|0,0\rangle$, $|\chi_{N_1}, \mu_{N_2}\rangle$ et $|\chi_{N_1}, 0\rangle$ (voir équation 6.12). Mais ces états se transforment lorsque Γ est très grand. Dans ces conditions, l'état superradiant se localise au cœur si bien que $|\Psi_0^R\rangle \sim |0,0\rangle$. De la même façon, les deux états subradiants deviennent de moins en moins sensibles aux effets du piège et forment des superpositions du type $|\Psi_\pm^R\rangle \sim (|\chi_{N_1}, 0\rangle \pm |\chi_{N_1}, \mu_{N_2}\rangle)/\sqrt{2}$.

Dans ce contexte, la façon avec laquelle le paramètre Γ agit sur les états peut être appréhendée comme suit. Lorsque Γ part de zéro, le piège agit sur la dynamique excitonique telle une très faible perturbation. Dans ces conditions, les trois états $|\Psi_0^R\rangle$ et $|\Psi_\pm^R\rangle$, sensibles aux effets du piège, sont impliqués dans le processus d'absorption. Ce qui se traduit alors par une augmentation quasi-similaire de leur taux de décroissance. Ceci étant, lorsque Γ continue d'augmenter l'action du piège absorbant ne peut plus être perçue comme une simple perturbation. Les trois états sont alors progressivement restructurés. En l'occurrence, l'état superradiant se localise peu à peu sur le cœur. En parallèle, les états subradiants perdent de leur population sur ce même site. La transition de superradiance apparaît alors lorsque cette restructuration permet de produire des chemins efficaces de la périphérie vers le cœur du graphe. Au moment précis où $\Gamma = \Gamma^{ST}$, les taux de décroissance des états subradiants atteignent une valeur maximale et le temps d'absorption τ est minimisé. Dès lors que Γ dépasse cette zone d'optimisation, la localisation de l'état superradiant devient si forte que le processus d'absorption perd en efficacité. Le cœur du graphe se singularise du reste du réseau et ne peut plus admettre de couplage efficace avec les autres sites. Dans ces conditions, tout se passe comme si le graphe en étoile d'étoiles présentait N_1 étoiles périphériques très faiblement couplées avec le site de cœur. Raison pour laquelle le spectre réel des états subradiants présente un rétrécissement jusqu'à une valeur seuil de $\delta\omega = 2\Phi\sqrt{N_2}$. En l'occurrence, les états subradiants deviennent $|\Psi_\pm^R\rangle \sim (|\chi_{N_1}, 0\rangle \pm |\chi_{N_1}, \mu_{N_2}\rangle)/\sqrt{2}$ et leur énergie devient réelle $\omega_\pm^{N_1,N_2} = \pm\Phi\sqrt{N_2}$ du fait de l'extinction de leur taux de décroissance. Ces états décrivent alors des "états homogènes généraux" sur l'ensemble des étoiles périphériques similaires aux états homogènes introduits dans le cas d'un graphe en étoile unique (*cf.* Chapitre 2).

Ceci étant, le paramètre Γ n'est pas le seul paramètre influençant le processus d'absorption. En effet, nos résultats numériques ont montré que les paramètres de taille N_1 et N_2 jouent aussi un rôle très important concernant le processus de restructuration des états propres. Pour comprendre l'effet de ces paramètres nous devons considérer les deux cas asymptotiques $N_1 \gg N_2$ et $N_2 \gg N_1$.

Lorsque $N_2 \gg N_1$ et $\Gamma = 0$, les équations (6.12) montrent que l'état superradiant $|\Psi_0^R\rangle$ correspond à un état fortement localisé sur $|0,0\rangle$, tandis que les deux états subradiants $|\Psi_\pm^R\rangle$ ont une forme très proche de $(|\chi_{N_1}, 0\rangle \pm |\chi_{N_1}, \mu_{N_2}\rangle)/\sqrt{2}$. Partant de ces états, l'augmentation de Γ produira l'apparition d'une transition de superradiance. Cependant, les trois états propres du système étant déjà très proches des états asymptotiques atteints lorsque Γ est très grand, aucune restructuration majeure ne se produira. Dans ce contexte, nous retrouvons alors des résultats similaires à ceux obtenus dans le cas de la configuration A avec $(N_1 = 3, N_2 = 8)$. On parle alors de processus d'absorption sub-optimisé.

A l'inverse, lorsque $N_1 \gg N_2$ et $\Gamma = 0$, la forme des états propres associés au sous-espace du trimère est bien différente. Lorsque $\Gamma = 0$, l'état superradiant $|\Psi_0^R\rangle$ est fortement localisé sur $|\chi_{N_1}, \mu_{N_2}\rangle$ et les deux états subradiants possèdent une forme $|\Psi_\pm^R\rangle$ très proche de $(|0,0\rangle \pm |\chi_{N_1}, 0\rangle)/\sqrt{2}$. Dans ce contexte, la forme de départ des ces états est si différente de celle atteinte lorsque Γ est très grand qu'une très forte restructuration se produit autour de la transition de superradiance. Cette restructuration a pour effet d'optimiser l'extension des trois états sur le trimère produisant alors des pics dans les mesures d'IPR. Cette extension permet de générer un transport excitonique optimal d'une extrémité à l'autre du trimère et donc un meilleur piégeage. On parle alors de super-optimisation de l'absorption excitonique. Ce processus est clairement celui observé dans le cas de la configuration B avec $(N_1 = 8, N_2 = 3)$.

Bien entendu, lorsque les deux paramètres N_1 et N_2 sont similaires, un comportement intermédiaire se produit. La restructuration des états est plus modérée et le régime d'absorption est à la croisée d'une sub-optimisation et d'une super-optimisation. Pour donner une illustration de ces comportements, la figure 6.13 représente les temps optimaux d'absorption τ obtenus numériquement pour différents couples de paramètre de taille (N_1, N_2).

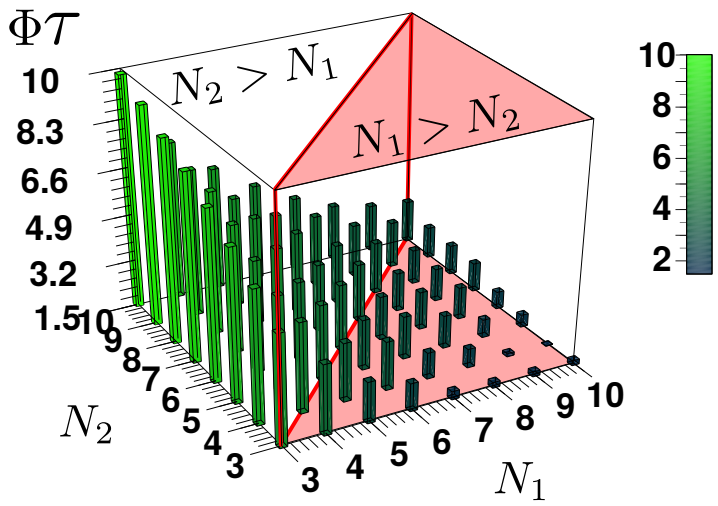


FIGURE 6.13 – Temps minimaux d'absorption τ en fonction des paramètres N_1 et N_2.

Nous voyons ici que la région $N_1 > N_2$ contient les couples de paramètres présentant les temps d'absorption les plus faibles. Pour prendre un exemple concert, le cas extrême $(N_1 = 10, N_2 = 3)$ représente un cas de régime super-optimisé pour lequel le temps d'absorption est de $\tau \simeq 1.68\Phi^{-1}$. En contrepartie, son homologue $(N_1 = 3, N_2 = 10)$ représente un cas de régime sub-optimisé pour lequel le temps d'absorption est de $\tau \simeq 9.84\Phi^{-1}$.

6.5 Références

[1] M. Mohseni, P. Rebentrost, S. Lloyd, and A. Aspuru-Guzik, "Environment-assisted quantum walks in photosynthetic energy transfer," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 129, no. 17, p. 11B603, 2008. 125

[2] P. Rebentrost, M. Mohseni, I. Kassal, S. Lloyd, and A. Aspuru-Guzik, "Environment-assisted quantum transport," *New Journal of Physics*, vol. 11, no. 3, p. 033003, 2009. 125

[3] E. Agliari, O. Muelken, and A. Blumen, "Continuous-time quantum walks and trapping," *International Journal of Bifurcation and Chaos*, vol. 20, no. 02, pp. 271–279, 2010. 125

[4] G. L. Celardo, F. Borgonovi, M. Merkli, V. I. Tsifrinovich, and G. P. Berman, "Superradiance transition in photosynthetic light-harvesting complexes," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 42, pp. 22105–22111, 2012. 125

[5] G. L. Celardo, M. Angeli, and R. Kaiser, "Localization of light in subradiant dicke states : a mobility edge in the imaginary axis," *arXiv preprint arXiv :1702.04506*, 2017. 125

[6] G. Celardo and L. Kaplan, "Superradiance transition in one-dimensional nanostructures : An effective non-hermitian hamiltonian formalism," *Physical Review B*, vol. 79, no. 15, p. 155108, 2009. 125

[7] S. Yalouz and V. Pouthier, "Continuous-time quantum walk on an extended star graph : Trapping and superradiance transition," *Physical Review E*, vol. 97, no. 2, p. 022304, 2018. 125

[8] R. H. Dicke, "Coherence in spontaneous radiation processes," *Physical Review*, vol. 93, no. 1, p. 99, 1954. 126

[9] V. Sokolov and V. Zelevinsky, "Dynamics and statistics of unstable quantum states," *Nuclear Physics A*, vol. 504, no. 3, pp. 562–588, 1989. 126

[10] V. Sokolov and V. Zelevinsky, "Collective dynamics of unstable quantum states," *Annals of Physics*, vol. 216, no. 2, pp. 323–350, 1992.

[11] V. Sokolov and V. Zelevinsky, "On a statistical theory of overlapping resonances," *Physics Letters B*, vol. 202, no. 1, pp. 10–14, 1988. 126

[12] F. Borgonovi and G. L. Celardo, "A superradiance-based biological switch," in *AIP Conference Proceedings*, vol. 1619, pp. 54–63, AIP, 2014. 126

[13] Y. Zhang, G. L. Celardo, F. Borgonovi, and L. Kaplan, "Opening-assisted coherent transport in the semiclassical regime," *Physical Review E*, vol. 95, no. 2, p. 022122, 2017.

[14] G. L. Celardo, P. Poli, L. Lussardi, and F. Borgonovi, "Cooperative robustness to dephasing : Single-exciton superradiance in a nanoscale ring to model natural light-harvesting systems," *Physical Review B*, vol. 90, no. 8, p. 085142, 2014.

[15] G. Celardo, A. Biella, L. Kaplan, and F. Borgonovi, "Interplay of superradiance and disorder in the anderson model," *Fortschritte der Physik*, vol. 61, no. 2-3, pp. 250–260, 2013.

[16] G. Celardo, A. Biella, G. G. Giusteri, F. Mattiotti, Y. Zhang, and L. Kaplan, "Superradiance, disorder, and the non-hermitian hamiltonian in open quantum systems," in *AIP Conference Proceedings*, vol. 1619, pp. 64–72, AIP, 2014.

[17] G. L. Celardo, G. G. Giusteri, and F. Borgonovi, "Cooperative robustness to static disorder : Superradiance and localization in a nanoscale ring to model light-harvesting systems found in nature," *Physical Review B*, vol. 90, no. 7, p. 075113, 2014.

[18] G. L. Celardo, P. Poli, L. Lussardi, and F. Borgonovi, "Cooperative robustness to dephasing : Single-exciton superradiance in a nanoscale ring to model natural light-harvesting systems," *Physical Review B*, vol. 90, no. 8, p. 085142, 2014. 126

[19] A. Volya and V. Zelevinsky, "Exploring quantum dynamics in an open many-body system : transition to superradiance," *Journal of Optics B : Quantum and Semiclassical Optics*, vol. 5, no. 3, p. S450, 2003. 126

[20] X. Yi and S. Yu, "Effective hamiltonian approach to the master equation," *Journal of Optics B : Quantum and Semiclassical Optics*, vol. 3, no. 6, p. 372, 2001.

[21] X. Huang, X. Yi, C. Wu, X. Feng, S. Yu, and C. Oh, "Effective hamiltonian approach to open systems and its applications," *Physical Review A*, vol. 78, no. 6, p. 062114, 2008. 126

[22] O. Mülken and T. Schmid, "Environment-assisted quantum transport and trapping in dimers," *Physical Review E*, vol. 82, no. 4, p. 042104, 2010. 127

[23] P. Rebentrost, M. Mohseni, I. Kassal, S. Lloyd, and A. Aspuru-Guzik, "Environment-assisted quantum transport," *New Journal of Physics*, vol. 11, no. 3, p. 033003, 2009.

[24] I. Kassal and A. Aspuru-Guzik, "Environment-assisted quantum transport in ordered systems," *New Journal of Physics*, vol. 14, no. 5, p. 053041, 2012. 127

[25] D. C. Brody, "Biorthogonal quantum mechanics," *Journal of Physics A : Mathematical and Theoretical*, vol. 47, no. 3, p. 035305, 2013. 132

[26] A. Adronov, S. L. Gilat, J. M. Frechet, K. Ohta, F. V. Neuwahl, and G. R. Fleming, "Light harvesting and energy transfer in laser- dye-labeled poly (aryl ether) dendrimers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, no. 6, pp. 1175–1185, 2000. 132

[27] S. L. Gilat, A. Adronov, and J. M. Frechet, "Light harvesting and energy transfer in novel convergently constructed dendrimers," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 38, no. 10, pp. 1422–1427, 1999.

[28] V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, and M. Venturi, "Designing dendrimers based on transition-metal complexes. light-harvesting properties and predetermined redox patterns," *Accounts of Chemical Research*, vol. 31, no. 1, pp. 26–34, 1998. 132

Chapitre 7

Interaction entre le désordre et la transition de superradiance

Pour juger de l'efficacité du transport excitonique sur un graphe, la question fondamentale est toujours la suivante : l'exciton se délocalise-t-il de manière cohérente ou, au contraire, se localise-t-il sur le réseau ? Dans ce contexte, notre précédente étude a clairement montré le rôle important que joue la symétrie du réseau sur l'évolution excitonique. Sur un graphe en étoile d'étoiles, la dégénérescence des états propres est si forte qu'un phénomène de localisation se produit. On parle alors de localisation par dégénérescence spectrale. Un exciton qui initialement se trouve sur la périphérie du réseau restera majoritairement localisé dans cette région et ne pourra que très faiblement se délocaliser vers le cœur. Dans le cadre d'un processus d'absorption au cœur du graphe, ce phénomène de localisation altère alors la qualité du piégeage : seule une petite partie de la densité excitonique peut être absorbée. Partant de ces observations, nous nous sommes alors posés une question simple : que faire pour améliorer la transmission excitonique de la périphérie du graphe vers son cœur ? Pour y répondre, nous nous sommes tournés vers un concept intéressant : celui de désordre.

Pour un physicien du solide, la notion de "désordre sur réseau" rappellera naturellement le concept de localisation introduit par P.W. Anderson [1]. En effet, dans son article de 1958, Anderson démontra que la présence d'un désordre sur un réseau pouvait engendrer des effets négatifs sur le transport quantique d'une particule. Dans ces conditions, la perte d'extension spatiale des états propres du système conduit au confinement de la particule sur un nombre restreint de sites. On parle alors de "localisation d'Anderson". Ceci étant, de récentes études [2–4] ont révélé que la présence d'un faible désordre pouvait aussi posséder une action positive lorsque l'on considère des réseaux complexes. Dans ces contexte, le transport quantique généré devient très subtil. Les mécanismes de transfert sont à la fois gouvernés par la symétrie du réseau mais aussi par la présence de défauts locaux. Cette dynamique hybride permet alors d'améliorer la délocalisation des particules.

Inspirés par ce concept, ce dernier chapitre présente une étude visant à caractériser les effets d'un désordre local sur un graphe en étoile d'étoiles avec un piège absorbant au cœur. L'idée d'une telle étude est de souligner les interactions bénéfiques possibles entre l'absorption (transition de superradiance) et le désordre. Ainsi, dans une première partie nous allons présenter le modèle de réseau en étoile d'étoiles désordonnée et le Hamiltonien excitonique correspondant. Nous introduirons ensuite les observables dont la connaissance nous permettra de caractériser la dynamique excitonique. Dans une seconde partie nous présenterons une analyse numérique de l'influence du désordre sur le processus d'absorption. Ces différents résultats seront discutés et interprétés dans une troisième et dernière partie.

7.1 Éléments théoriques

7.1.1 Présentation du modèle

Dans certaines situations, le concept de désordre permet d'introduire une idée simple : sur un réseau moléculaire réaliste, chaque site peut parfois se comporter comme une entité unique. Cette singularité des différents groupements moléculaires naît du fait que localement chaque site du réseau peut percevoir un environnement physico-chimique très différent en fonction de sa position. Dans ces conditions, les propriétés excitoniques locales évoluent d'un site à l'autre si bien que le réseau ne peut plus être considéré comme un objet de symétrie parfaite mais plutôt comme un graphe présentant une multitude de défauts locaux.

Pour modéliser théoriquement une telle situation, les approches usuellement employées consistent à redéfinir les propriétés locales du réseau étudié [2–10]. Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes directement inspirés du modèle de base de Anderson pour caractériser les effets du désordre sur le graphe en étoile d'étoiles. Dans ce contexte, nous supposons que les énergies $\{\omega_{l,s}\}$ associées aux différents sites (ℓ, s) du graphe forment un ensemble de variables aléatoires toutes indépendantes les unes des autres. Chacune de ces variables étant uniformément distribuée dans l'intervalle suivant

$$\omega_{\ell,s} \in \left[\omega_0 - \frac{W}{2}, \omega_0 + \frac{W}{2}\right] \tag{7.1}$$

où le paramètre W représente "l'amplitude du désordre". Dans ce contexte, chaque énergie locale est définie par une moyenne $\langle\omega_{\ell,s}\rangle$ et une variance $\langle(\omega_{\ell,s} - \langle\omega_{\ell,s}\rangle)^2\rangle$ qui suivent respectivement

$$\begin{cases} \langle\omega_{\ell,s}\rangle = \omega_0 \\ \langle(\omega_{\ell,s} - \langle\omega_{\ell,s}\rangle)^2\rangle = \frac{W^2}{12} \end{cases} \tag{7.2}$$

Pour compléter notre modèle, nous allons aussi considérer la présence d'un piège au cœur du graphe (site couplé avec un continuum). Dans ces conditions, le Hamiltonien effectif excitonique du système prend la forme suivante

$$\begin{aligned} H_{ex}^{eff} = &\sum_{\ell=0}^{N_1}\sum_{s=0}^{N_2}\left(\omega_{\ell,s} - i\frac{\Gamma}{2}\delta_{0\ell}\delta_{0s}\right)|\ell,s\rangle\langle\ell,s| \\ &+ \Phi\sum_{\ell=1}^{N_1}(|0,0\rangle\langle\ell,0| + |\ell,0\rangle\langle 0,0|) \\ &+ \Phi\sum_{\ell=1}^{N_1}\sum_{s=1}^{N_2}(|\ell,0\rangle\langle\ell,s| + |\ell,s\rangle\langle\ell,0|) \end{aligned} \tag{7.3}$$

La première ligne du membre de droite décrit l'énergie de chaque site (ℓ, s) du graphe. L'énergie du site de cœur étant en plus augmentée d'un terme imaginaire en $-i\Gamma/2$, où Γ représente le taux de décroissance de l'état $|0,0\rangle$. La seconde ligne représente l'ensemble des couplages existant entre le piège et les N_1 cœurs des étoiles périphériques. La troisième ligne décrit le couplage entre le cœur de chaque étoile périphérique et ses N_2 sites périphériques respectifs. A ce stade, remarquons que pour la suite de notre étude nous considérerons ω_0 comme la référence en énergie (*i.e.* $\omega_0 = 0$).

7.1.2 Approche numérique

Pour étudier l'absorption au cœur du graphe, nous avons considéré la même situation initiale que celle introduite dans l'étude présentée au Chapitre 6. En d'autres termes, nous supposons que l'exciton se trouve initialement sur le site périphérique ($\ell_0 = 1, s_0 = 1$). L'état quantique excitonique initial est donc $|\Psi(0)\rangle = |\ell_0, s_0\rangle$.

Dans ce contexte, pour étudier concrètement les effets du désordre, nous avons réalisé un traitement statistique du problème. Plus précisément, pour un même jeu de paramètres Γ et W fixés, nous avons simulé numériquement un tirage de $\mathcal{N}$ configurations différentes de désordre. Chaque configuration indicée (C) permet de construire une matrice hamiltonienne unique $H_{ex}^{eff(C)}$ qui, dans la base des sites, présente des énergies aléatoires suivant une amplitude typique W. La diagonalisation numérique de chaque matrice $H_{ex}^{eff(C)}$ permet à chaque fois d'obtenir un spectre contenant N_S valeurs propres complexes de la forme

$$\hat{\omega}_k^{(C)} = \omega_k^{(C)} - i\frac{\gamma_k^{(C)}}{2} \text{ avec } k = 1, \ldots, N_S \tag{7.4}$$

où $\omega_k^{(C)}$ représente une énergie réelle et $\gamma_k^{(C)}$ un taux de décroissance. Ces valeurs propres complexes sont associées à des vecteurs propres droits (et gauches) que l'on notera $|\Psi_k^{R(C)}\rangle$ (et $\langle\Psi_k^{L(C)}|$).

❋ Dynamique quantique excitonique et temps d'absorption

Partant de ces données, nous construisons pour chaque configuration un propagateur excitonique non-unitaire $G^{(C)}(t)$ qui s'écrit comme

$$G^{(C)}(t) = \sum_{k=1}^{N_S} e^{-i\hat{\omega}_k^{(C)}t} \; \frac{|\Psi_k^{R(C)}\rangle\langle\Psi_k^{L(C)}|}{\langle\Psi_k^{L(C)}|\Psi_k^{R(C)}\rangle} \tag{7.5}$$

A partir de cet opérateur, nous évaluons pour chaque configuration la population totale absorbée par le piège central $P_A^{(C)}(t)$. Cette observable se définit comme

$$P_A^{(C)}(t) = 1 - \sum_{\ell=1}^{N_1}\sum_{s=1}^{N_2} |\langle \ell, s|G^{(C)}(t)|\ell_0, s_0\rangle|^2 \tag{7.6}$$

A ce stade, marquons un bref arrêt pour présenter une propriété importante : toutes les simulations que nous avons réalisées ont montré que la présence d'un désordre même faible produisait un processus d'absorption complet. En d'autres termes :

$$P_A^{(C)}(\infty) = 1, \; \forall(C) \tag{7.7}$$

Dans ces conditions, contrairement à l'approche développée dans le Chapitre 6, nous avons introduit une nouvelle définition du temps d'absorption. Ainsi, pour chaque configuration (C) générée, le temps $\tau^{(C)}$ représente la durée au bout de laquelle la moitié de la population excitonique totale est absorbée, soit

$$P_A^{(C)}(\tau^{(C)}) = \frac{1}{2} \tag{7.8}$$

En partant de ces quantités, nous évaluons alors le temps moyen d'absorption $\langle\tau\rangle$ sur l'ensemble des configurations réalisées. Pour ce faire, nous utilisons une moyenne géométrique comme

$$\langle\tau\rangle \equiv \exp\left[\frac{1}{\mathcal{N}}\sum_{C=1}^{\mathcal{N}}\ln(\tau^{(C)})\right] \tag{7.9}$$

En effet, l'utilisation d'une moyenne géométrique tient du fait que la distribution des temps d'absorption obtenue dans nos simulations est de type "long tail" (distribution à longue traîne). Afin d'illustrer nos propos, nous avons représenté sur la figure 7.1 l'allure typique de la distribution des temps d'absorption obtenue pour $N_1 = N_2 = 4$ et $\Gamma = W = 2\Phi$ lorsque l'on réalise un tirage comptant $\mathcal{N} = 6000$ configurations de désordre.

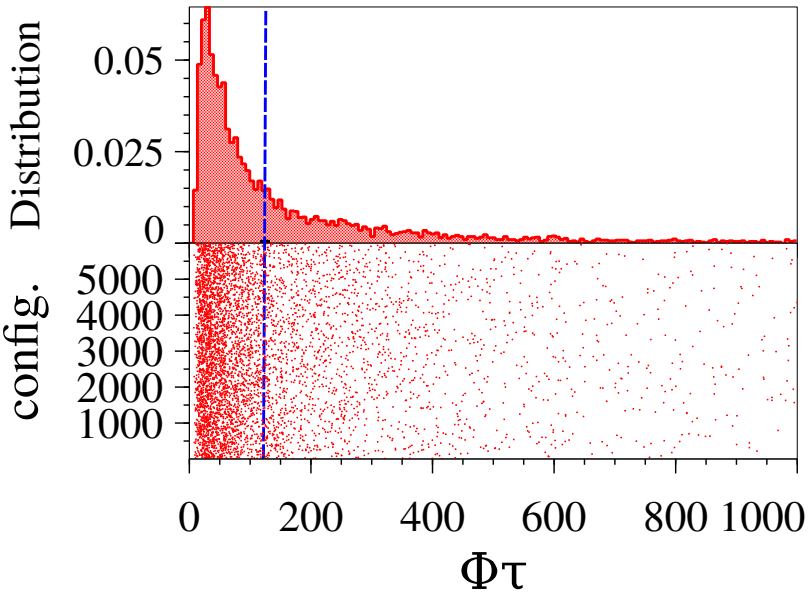


FIGURE 7.1 – Distribution des temps d'absorption obtenue pour $N_1 = N_2 = 4$ et $\Gamma = W = 2\Phi$.

Sur cette figure, le panneau inférieur représente la valeur des temps d'absorption obtenus pour chaque configuration, tandis que le panneau supérieur illustre la forme globale de la distribution des temps. Comme nous pouvons le voir, certaines valeurs de temps $\tau^{(C)}$ obtenues numériquement s'éloignent très fortement de la région contenant les valeurs les plus probables située aux abords de $\sim 30\Phi^{-1}$. Dans ces conditions, l'espérance associée est très mal représentée par une moyenne arithmétique usuelle. A titre d'exemple, une telle méthode décrit ici une moyenne des temps d'absorption de l'ordre $4000\Phi^{-1}$: valeur qui n'est clairement pas pertinente pour cette distribution. C'est la raison pour laquelle nous avons opté pour une moyenne de type géométrique. Nous avons représenté sur la figure 7.1 la valeur de cette moyenne $\langle\tau\rangle \simeq 125\Phi^{-1}$ par un trait vertical bleu. Comme nous pouvons le voir, cette donnée est clairement plus pertinente au regard de la forme de la distribution.

❋ Observables : densité spectrale, taux de décroissance et IPR

Nous allons maintenant introduire les différentes observables qui vont nous permettre d'interpréter les variations du temps moyen d'absorption $\langle\tau\rangle$.

► **Densité spectrale générale** $\langle DOS(\omega)\rangle$ **:** Cette observable permet de quantifier le nombre total d'états propres dont l'énergie se situe sur une tranche du spectre réel centrée sur une valeur ω donnée. Il s'agit en fait d'une densité moyenne d'états définie comme

$$\langle DOS(\omega)\rangle = \frac{1}{N_S\mathcal{N}}\sum_{C=1}^{\mathcal{N}}\sum_{k=1}^{N_S}\delta(\omega-\omega_k^{(C)}) = \frac{n(\omega)}{N_S\mathcal{N}} \tag{7.10}$$

où $n(\omega) = \sum_C \sum_k \delta(\omega - \omega_k^{(C)})$ est le nombre moyen d'états propres dont l'énergie réelle se situe sur une tranche spectrale centrée en ω.

► **Taux de décroissance spectral moyen $\langle\gamma(\omega)\rangle$:** Cette mesure nous renseigne sur la tendance des états propres du système à admettre une durée de vie plus ou moins longue sur une tranche du spectre réel centrée en ω. Elle se définit comme

$$\langle\gamma(\omega)\rangle = \frac{1}{n(\omega)} \sum_{C=1}^{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{N_S} \gamma_k(\omega_k^{(C)}) \delta(\omega - \omega_k^{(C)}) \tag{7.11}$$

Cette observable montre aussi comment localement dans le spectre réel les taux de décroissance s'étendent autour de la valeur moyenne $\langle\overline{\gamma}\rangle$. Cette quantité est un paramètre fixe du système issu de la conservation de trace du Hamiltonien effectif. En effet, à Γ fixé $\langle\overline{\gamma}\rangle$ est donnée par

$$\langle\overline{\gamma}\rangle = \frac{1}{N_S\mathcal{N}} \sum_{C=1}^{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{N_S} \gamma_k^{(C)} = \frac{\Gamma}{N_S} \tag{7.12}$$

► **Mesures d'extension spatiale par IPR :** Une autre observable intéressante est donnée par l'IPR (*Inverse Participation Ratio*). Formellement, l'IPR d'un état $|\Psi_k^{R(C)}\rangle$ s'écrit comme

$$IPR(|\Psi_k^{R(C)}\rangle) \equiv \frac{1}{\sum_{\ell=1}^{N_1} \sum_{s=1}^{N_2} |\langle \ell, s|\Psi_k^{R(C)}\rangle|^4} \tag{7.13}$$

Il s'agit d'une mesure de l'extension spatiale de l'état propre $|\Psi_k^{R(C)}\rangle$ sur les différents sites du réseau considéré. En l'occurrence, plus un état propre $|\Psi_k^{R(C)}\rangle$ sera localisé sur un site (ℓ', s') donné avec $|\langle \ell, s|\Psi_k^{R(C)}\rangle|^2 = \delta_{\ell,\ell'}\delta_{s,s'}$, plus IPR$(|\Psi_k^{R(C)}\rangle)$ va tendre vers un. En revanche, plus cet état sera délocalisé sur l'ensemble des N_S sites locaux avec $|\langle \ell, s|\Psi_k^{R(C)}\rangle|^2 = 1/N_S$ et plus IPR$(|\Psi_k^{R(C)}\rangle)$ tendra vers N_S. Du fait de notre statistique, nous serons amenés à manipuler cette observable de deux façons. D'une part, nous estimerons l'IPR moyen global $\langle\overline{IPR}\rangle$ qui suit la définition

$$\langle\overline{IPR}\rangle = \frac{1}{N_S\mathcal{N}} \sum_{C=1}^{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{N_S} IPR(|\Psi_k^{R(C)}\rangle) \tag{7.14}$$

Cette mesure générale fait état de l'extension moyenne globale de tous les états propres confondus du système. D'autre part, nous étudierons aussi l'IPR sous la forme d'une valeur moyenne locale sur le spectre comme

$$\langle IPR(\omega)\rangle = \frac{1}{n(\omega)} \sum_{C=1}^{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{N_S} IPR(|\Psi_k^{R(C)}\rangle) \delta(\omega - \omega_k^{(C)}) \tag{7.15}$$

Cette mesure nous renseigne sur la tendance des états propres du système à admettre une extension spatiale plus ou moins conséquente sur une tranche du spectre réel centrée autour de l'énergie ω. Par ailleurs, cette observable montre aussi comment localement dans le spectre les IPR évoluent autour de la moyenne $\langle\overline{IPR}\rangle$.

7.2 Résultats numériques

Dans le cadre de notre étude, la première observation importante que nous avons pu faire est l'existence d'un processus d'absorption complet marqué par $P_A(\infty) = 1$, et ce dès lors que $\Gamma \neq 0$ et $W \neq 0$. Pour illustrer nos propos, nous avons représenté sur la figure 7.2 l'évolution de la population totale absorbée dans le cas d'une configuration aléatoire unique pour laquelle nous avons considéré un très faible désordre $W = 0.01\Phi$ et un piégeage modéré $\Gamma = 10\Phi$.

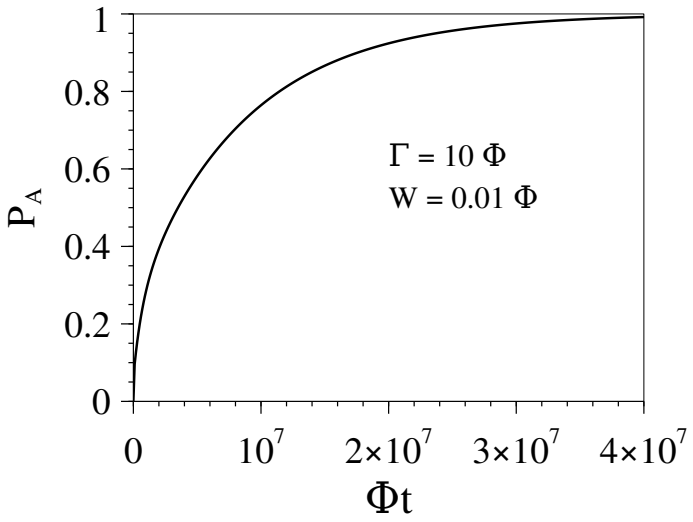


FIGURE 7.2 – Population absorbée pour une très faible amplitude de désordre.

Clairement, ce processus d'absorption complète vient contraster avec les résultats obtenus en l'absence de désordre puisque dans ce cas la population était limitée à $P_A(\infty) = 1/(N_1 N_2)$. Ce phénomène est lié à l'apparition d'une valeur non-nulle du taux de décroissance pour tous les états propres du système. En d'autres termes, le désordre local, aussi faible soit-il, génère une dynamique excitonique dans laquelle tous les états propres participent au phénomène de piégeage. La brisure de symétrie du réseau engendre une levée de dégénérescence qui est bénéfique pour le processus d'absorption. Connaissant ce fait, nous nous sommes posés plusieurs questions. Tout d'abord, sachant que l'absorption est complète dès lors que $W \neq 0$, dans quelle mesure l'amplitude du désordre permet-elle d'améliorer cette absorption d'énergie ? Ensuite, existe-t-il des interactions entre les effets du désordre et ceux du piégeage ?

7.2.1 Temps d'absorption

Nous avons cherché à évaluer numériquement le temps d'absorption moyen $\langle\tau\rangle$ en fonction des paramètres W et Γ. Pour ce faire, nous avons considéré un graphe dont la taille a été fixée selon les paramètres $N_1 = N_2 = 4$. Pour chaque couple de paramètres Γ et W, nous avons évalué la moyenne des temps d'absorption sur un tirage comptant à chaque fois un nombre total de $\mathcal{N} = 2000$ configurations différentes. La figure 7.3 illustre les résultats obtenus. Sur cette figure, les régions de couleur foncée sont celles pour lesquelles le temps d'absorption se rapproche de $500\Phi^{-1}$. Les régions rayées sont celles pour lesquelles $\langle\tau\rangle > 500\Phi^{-1}$.

La figure 7.3 montre clairement l'existence d'une zone de minimisation du temps d'absorption $\langle\tau\rangle$ centrée autour du point critique C défini par les paramètres critiques $W_C = \Gamma_C \sim 6\Phi$. Autour de ce point, le processus de piégeage est optimisé et le temps moyen d'absorption atteint des valeurs minimales de l'ordre de $\langle\tau_C\rangle \sim 50\Phi^{-1}$. Un fait important ici est que l'apparition de cette zone critique d'optimisation se fait lorsque les paramètres W et de piégeage Γ sont typiquement de l'ordre de grandeur de la largeur spectrale du Hamiltonien du graphe soit $\Delta\omega = 2\phi\sqrt{N_1 + N_2} = 5.66\phi$.

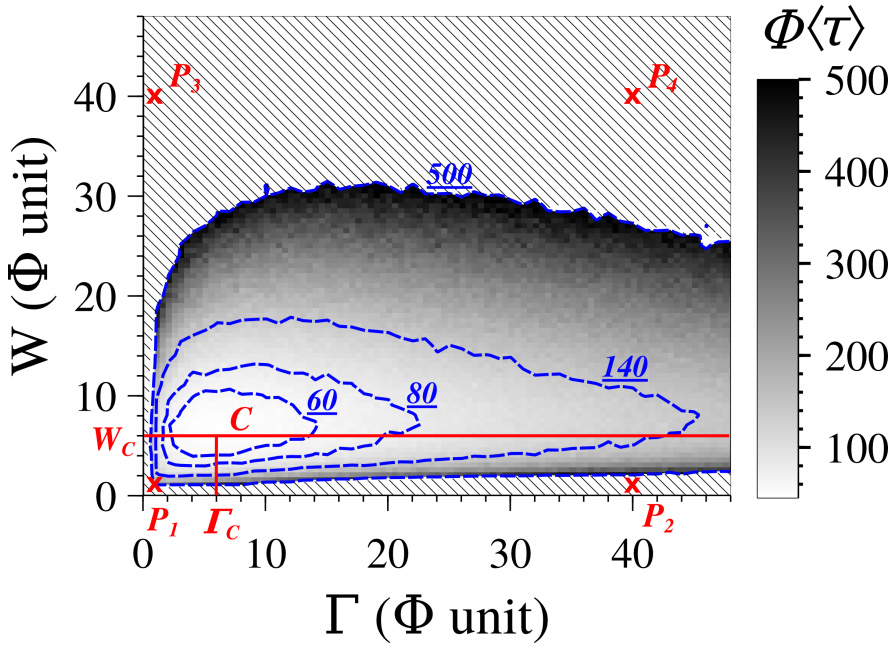


FIGURE 7.3 – Temps d'absorption moyen $\langle\tau\rangle$ en fonction de W et Γ (statistique sur $\mathcal{N} = 2000$ configurations).

Autour de cette région critique se forme une succession de courbes iso-temporelles concentriques dont la forme dénote des propriétés intéressantes. En effet, ces courbes sont compressées dans le sens des W en ordonnée, et élargies dans le sens des Γ en abscisse. Ce fait démontre clairement que l'évolution du temps d'absorption $\langle\tau\rangle$ dans l'espace des paramètres n'est pas isotrope. Par exemple, la courbe iso-temporelle marquant $\langle\tau\rangle = 80\Phi^{-1}$ s'étend en ordonnée sur une hauteur maximum de 10Φ avec $W \in [3\Phi, 13\Phi]$ alors que, en abscisse, cette même courbe s'étend sur une largeur de 20.5Φ avec $\Gamma \in [1.5\Phi, 22\Phi]$, soit une plage deux fois plus grande. Ce rapport des maxima largeur/hauteur ~ 2 se retrouve aussi sur la courbe iso-temporelle $\langle\tau\rangle = 60\Phi^{-1}$, et ce dernier devient plus grand (~ 2.75) lorsque l'on observe la courbe iso-temporelle $\langle\tau\rangle = 140\Phi^{-1}$. Ces comportements montrent que le temps d'absorption $\langle\tau\rangle$ est plus sensible aux variations du paramètre de désordre W qu'à celles du paramètre de piégeage Γ. Enfin, remarquons que l'étirement horizontal des courbes iso-temporelles suit la ligne $W \simeq W_C$. Ainsi, si l'on parcourt l'espace des paramètres dans le sens des ordonnées (en fixant Γ et en faisant varier W), l'amplitude de désordre W_C est celle qui en toute circonstance définit un minimum de $\langle\tau\rangle$. Ce paramètre critique dépasse donc la simple définition du minimum global de $\langle\tau\rangle$: il permet de définir pour n'importe quelle valeur de Γ fixée une valeur minimale du temps d'absorption.

7.2.2 Étude de différentes configurations désordre/piégeage

Pour mieux comprendre l'origine des variations du temps d'absorption, nous nous sommes intéressés à cinq configurations de désordre et de piégeage différentes. Ces cas d'étude sont représentés graphiquement sur la figure 7.3 par les points P_1, P_2, P_3, P_4 et C. Le point P_1 correspond à une configuration de faible désordre et faible piégeage ($\Gamma = 1\Phi, W = 1\Phi$). Le point P_2 décrit une configuration de faible désordre et fort piégeage ($\Gamma = 1\Phi, W = 40\Phi$). Le point P_3 caractérise une configuration de fort désordre et faible piégeage ($\Gamma = 40\Phi, W = 1\Phi$). Le point P_4 caractérise une configuration de fort désordre et fort piégeage ($\Gamma = 40\Phi, W = 40\Phi$). Et pour finir le point C représente la zone critique où le temps d'absorption est optimisé avec ($\Gamma_C = 6\Phi, W_C = 6\Phi$). Dans chaque cas d'étude, la statistique a été réalisée en considérant $\mathcal{N} = 4000$ configurations différentes.

❋ **Configuration P_1 ($\Gamma = 1\Phi, W = 1\Phi$) : faible désordre, faible piégeage**

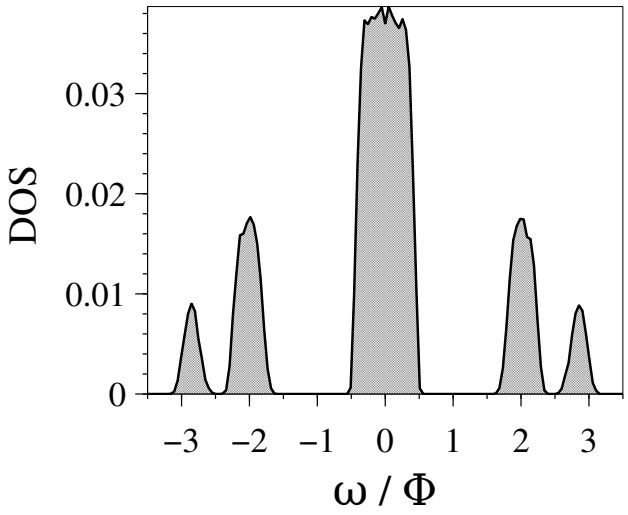


FIGURE 7.4 – Densité moyenne $\langle DOS(\omega)\rangle$ du système avec $\Gamma = W = 1\Phi$.

La figure 7.4 illustre la forme de la densité d'états moyenne du système dans la configuration P_1. La densité $\langle DOS(\omega)\rangle$ montre une structure proche de celle connue en l'absence de désordre et de piégeage. En effet, ici le spectre réel est symétrique par rapport à l'axe $\omega = 0$ et présente cinq bandes centrées autour des valeurs théoriques en $\pm\sqrt{8}\Phi \simeq 2.82\Phi$, $\pm 2\Phi$ et 0. Dans le cas présent, on remarque un début d'étalement local de la densité autour de ces cinq points. La bande centrale s'étale sur une plage de largeur $\sim 1\phi$, les bandes intermédiaires en $\pm 2\Phi$ sur une plage de $\sim 0.8\Phi$, et les bandes extérieures en $\pm\sqrt{8}\Phi$ sur une plage $\sim 0.5\Phi$. L'intégration de la densité d'états montre que la bande centrale contient un nombre de 13 états au total. Les bandes intermédiaires regroupent chacune 3 états alors que les bandes extérieures contiennent chacune un seul état.

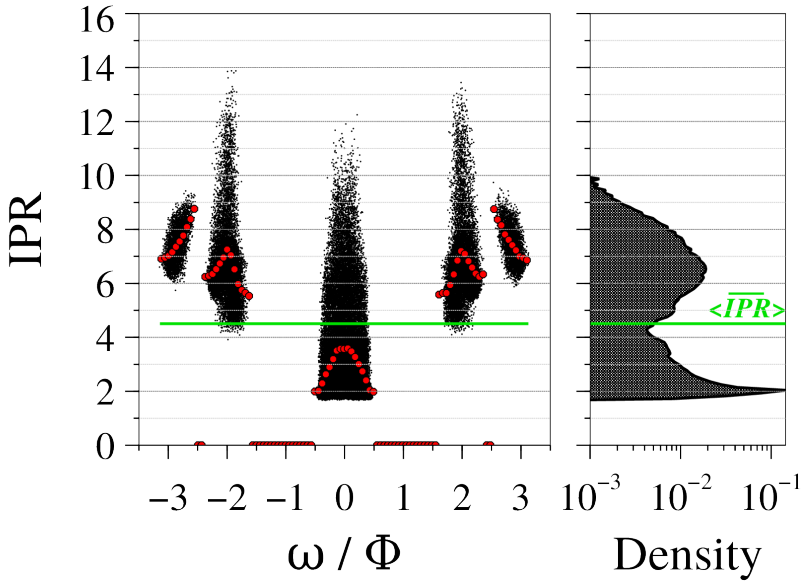


FIGURE 7.5 – IPR moyen local $\langle IPR(\omega)\rangle$ du système avec $\Gamma = W = 1\Phi$.

La figure 7.5 représente la distribution spectrale de l'IPR dans la configuration P_1. En l'occurrence, le nuage de points noirs caractérise l'ensemble des résultats accumulés lors du tirage des 4000 configurations de désordre, et les cercles rouges définissent la moyenne $\langle IPR(\omega)\rangle$ correspondante. En vert est représenté l'IPR moyen global $\langle\overline{IPR}\rangle = 4.5$. Sur la partie droite

du graphe est illustrée la densité des IPR en ordonnée.

La figure 7.5 montre clairement que $\langle IPR(\omega)\rangle$ est différent suivant la région spectrale que l'on observe. Le centre du spectre admet un IPR moyen qui varie entre 2 et 3.5. Les deux régions intermédiaires centrées en $\pm 2\Phi$ admettent un IPR moyen évoluant entre 5.5 et 7.3 . Et les régions périphériques centrées en $\pm\sqrt{8}\Phi$ ont quant à elles un IPR moyen qui s'étend entre 6.8 et 8.8. Ces résultats montrent l'existence d'une scission entre la région centrale du spectre et les autres régions. En effet, le centre du spectre présente en moyenne des états dont l'extension spatiale est deux à trois fois plus faible que celle des autres régions du spectre. Cette propriété est aussi captée dans la densité des IPR présentée sur la partie droite du graphe. On observe clairement que la valeur moyenne globale $\langle\overline{IPR}\rangle = 4.5$ sépare deux régions. D'une part nous observons une zone d'états faiblement étendus représentée par un lobe de la densité d'IPR piquée autour de la valeur 2. D'autre part, nous observons une zone d'états plus fortement étendus représentée par un second lobe de la densité piquée autour de la valeur 6.5.

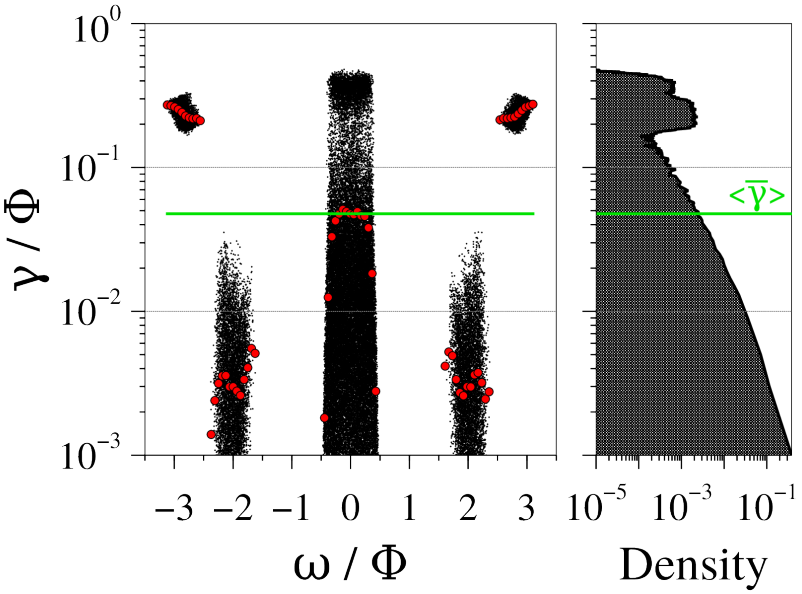


FIGURE 7.6 – Taux de décroissance moyen local $\langle\gamma(\omega)\rangle$ du système avec $\Gamma = W = 1\Phi$.

La distribution spectrale des taux de décroissance dans la configuration P_1 est illustrée sur la figure 7.6. Le nuage de points noirs représente l'ensemble des résultats accumulés lors du tirage des 4000 configurations de désordre, et les cercles rouges caractérisent la moyenne $\langle\gamma(\omega)\rangle$. Nous avons représenté en vert le taux de décroissance moyen global $\langle\overline{\gamma}\rangle = \Gamma/N_S = 4.76\times10^{-2}\Phi$. Le panneau sur la partie droite du graphe illustre la distribution des γ en ordonnée.

La moyenne $\langle\gamma(\omega)\rangle$ est très différente d'une région à l'autre du spectre. Ainsi, au centre du spectre cette dernière évolue typiquement entre $\sim 10^{-4}\Phi$ et $\langle\overline{\gamma}\rangle$. Sur les régions centrées en $\pm 2\Phi$, $\langle\gamma(\omega)\rangle$ varie entre $\sim 2\times10^{-3}\Phi$ et $\sim 6\times10^{-3}\Phi$. Les régions périphériques centrées sur $\pm\Phi\sqrt{8}$ présentent quant à elles un taux de décroissance évoluant entre $\sim 2\times10^{-1}\Phi$ et $\sim 3\times10^{-1}\Phi$. L'existence d'une différence de plusieurs ordres de grandeur entre ces valeurs moyennes montre une certaine inhomogénéité des taux de décroissance dans le spectre.

Cette inhomogénéité est aussi marquée lorsque l'on observe la densité des taux de décroissance. En l'occurrence, nous observons deux régions distinctes. La première définie par $\gamma < 1.8\times10^{-1}\Phi$ est marquée par un lobe de densité croissant lorsque l'on tend vers zéro. Cette région contient les valeurs de taux de décroissance les plus probables et englobe une

grande majorité des états propres. Les valeurs de forte probabilité sont faibles et situées dans la tranche $[10^{-5}\Phi, 10^{-10}\Phi]$ (non-représentée sur le graphe). La seconde région définie par $\gamma > 1.8 \times 10^{-1}\Phi$ présente deux lobes consécutifs centrés sur les valeurs $\gamma = 2.5 \times 10^{-1}\Phi$ et $\gamma = 4 \times 10^{-1}\Phi$. Ces lobes dénotent l'existence d'une très faible portion d'états présentant des taux de décroissance plus grands que ceux rencontrés précédemment. Nous avons estimé que ces états étaient au nombre de 3, l'un situé au centre de la bande spectrale et les deux autres situés sur chacune des deux régions périphériques du spectre.

Pour conclure, remarquons qu'en moyenne chaque état présente un taux de décroissance non-nul, ce qui est fondamentalement différent des observations faites en absence de désordre (*i.e.* $W = 0$).

❋ Configuration P_2 ($\Gamma = 40\Phi, W = 1\Phi$) : faible désordre, fort piégeage

Comme l'illustre la figure 7.7, l'augmentation de l'amplitude de piégeage engendre d'importants changements dans la distribution spectrale. La densité $\langle DOS(\omega)\rangle$ présente maintenant 3 bandes centrées respectivement en zéro et $\pm 2\Phi$, les bandes périphériques en $\pm\sqrt{8}\Phi$ ayant disparu. Cependant, l'intégration numérique des bandes en $\pm 2\Phi$ montre que ces régions comptent chacune 4 états en moyenne, soit un état de plus que dans le cas P_1.

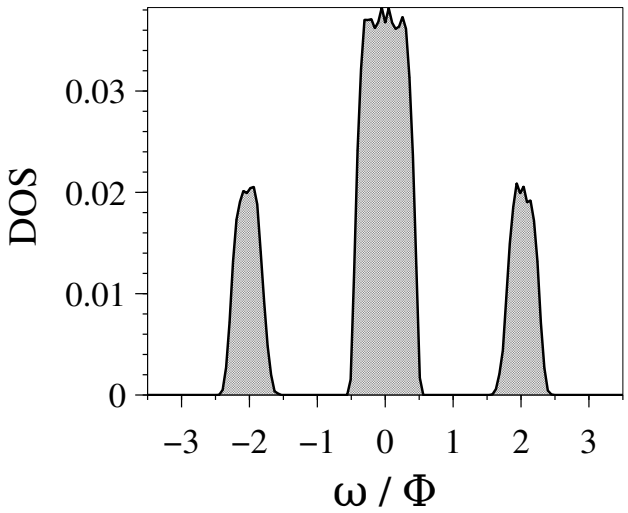


FIGURE 7.7 – Densité moyenne $\langle DOS(\omega)\rangle$ du système avec $\Gamma = 40\Phi$ et $W = 1\Phi$.

Pour comprendre ce phénomène nous avons réalisé plusieurs simulations numériques pour des Γ intermédiaires. Ces dernières ont montré que les bandes périphériques tendaient à se rapprocher des bandes intermédiaires en $\pm 2\Phi$ pour finalement fusionner. Le spectre réel se rétrécit et passe alors d'une largeur de $\Delta\omega = 2\Phi\sqrt{8}$ à $\Delta\omega = 4\Phi$. Remarquons que ce phénomène rappelle énormément le processus de rétrécissement spectral observé au cours de notre précédente étude en absence de désordre (voir figure 6.8b).

Comme le montre la figure 7.8, l'augmentation de l'amplitude de piégeage est aussi source de changements de l'IPR. L'estimation de l'IPR moyen global est ici de $\langle\overline{IPR}\rangle = 3.35$ soit une valeur plus faible que dans le cas P_1. La région centrale du spectre présente une moyenne $\langle IPR(\omega)\rangle$ variant entre ~ 1.6 et ~ 2.3. Les deux régions annexes admettent quant à elles un IPR moyen local évoluant entre $\langle\overline{IPR}\rangle$ et ~ 6. De la même façon que pour la configuration P_1, nous remarquons une scission entre les différentes régions du spectre avec une région centrale comptant des états de faible extension et deux régions annexes contenant des états plus étendus.

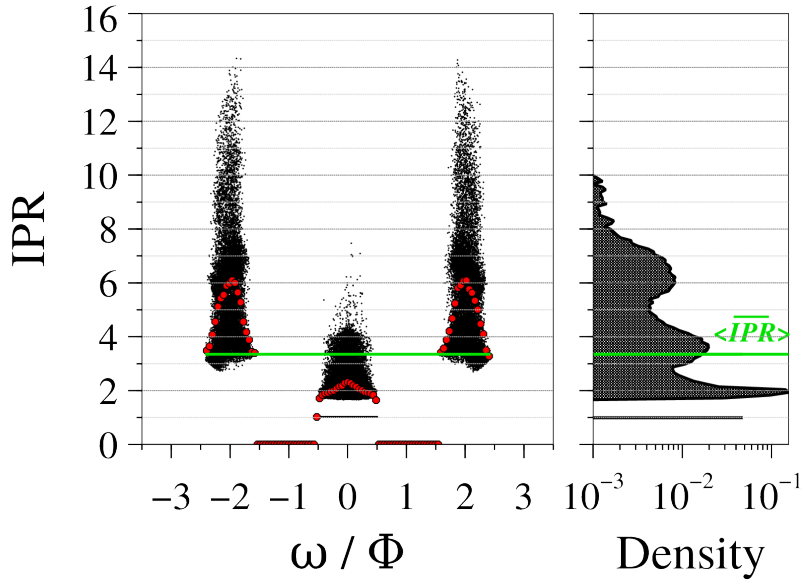


FIGURE 7.8 – IPR moyen local $\langle IPR(\omega)\rangle$ du système avec $\Gamma = 40\Phi$ et $W = 1\Phi$.

Cette scission est bien visible lorsque l'on observe la densité des IPR. La densité présente 4 pics dénotant des valeurs fortement probables. Deux de ces pics, situés au dessus de la moyenne globale $\langle\overline{IPR}\rangle = 3.35$, apparaissent pour des valeurs de $IPR = 3.6$ et $IPR = 6.1$. Ces deux lobes sont représentatifs des états des bandes en $\pm\Phi\sqrt{8}$. Les deux autres pics, situés en deçà de $\langle\overline{IPR}\rangle$, apparaissent pour des valeurs de $IPR = 2$ et $IPR = 1$. Ces lobes sont représentatifs de la région centrale du spectre. On remarque un comportement très singulier marqué par un pic abrupte en $IPR = 1$ qui se détache de la courbe de densité globale. L'intégration numérique révèle que ce pic singulier représente un unique état propre appartenant au centre du spectre. Pour mieux comprendre ce comportement, nous avons réalisé plusieurs simulations avec des Γ intermédiaires. Ces dernières ont montré que l'augmentation de Γ s'accompagnait de l'apparition d'un pic dans la densité de l'IPR se séparant peu à peu de la courbe globale pour migrer vers une valeur finale $IPR = 1$. Il s'agit là d'un état propre singulier qui se localise sur le cœur du graphe (*i.e.* le piège).

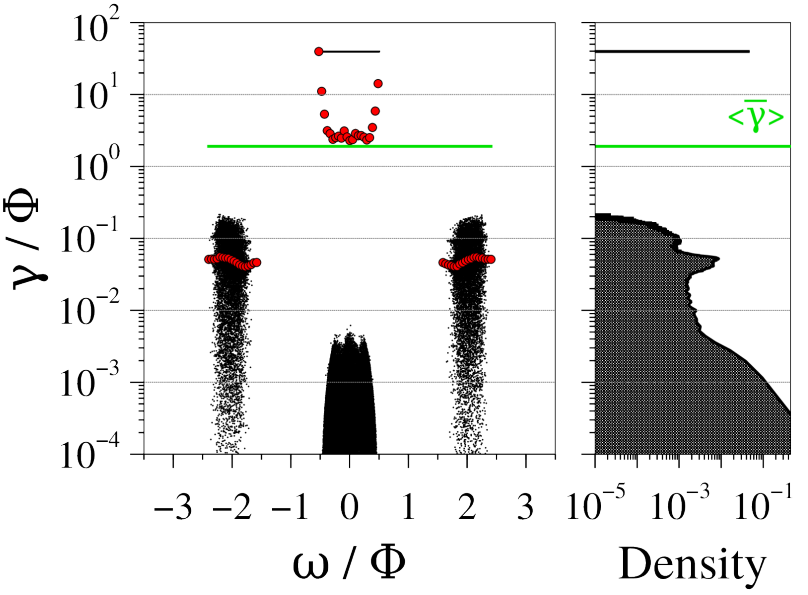


FIGURE 7.9 – Taux de décroissance moyen local $\langle\gamma(\omega)\rangle$ du système avec $\Gamma = 40\Phi$ et $W = 1\Phi$.

La figure 7.9 représente la distribution spectrale des taux de décroissance pour la configuration P_2. Le taux de décroissance moyen global est $\langle\overline{\gamma}\rangle = \Gamma/N_S = 1.9\Phi$. La moyenne locale $\langle\gamma(\omega)\rangle$ montre ici encore que les différentes régions du spectre réel admettent un comportement très différent. Au centre du spectre, la moyenne locale évolue entre $\langle\overline{\gamma}\rangle$ et $\sim 40\Phi$. On notera que dans cette région le nuage de point est scindé en deux zones distinctes séparées d'une distance $\sim 40\Phi$. Cette scission des taux de décroissance montre l'existence de deux types d'états à longue et courte durée de vie. Dans les régions annexes situées en $\pm 2\Phi$, la moyenne locale évolue typiquement entre $\sim 4 \times 10^{-2}\Phi$ et $\sim 6 \times 10^{-2}\Phi$. Dans le cas présent, la moyenne locale est peu représentative du comportement général des états du centre du spectre.

Pour mieux comprendre les propriétés du système, la distribution des taux de décroissance sur la droite du graphe est d'une grande aide. En effet, cette dernière montre l'existence de deux régions distinctes : une zone d'états à faible taux de décroissance située en deçà de la valeur moyenne $\gamma < \langle\overline{\gamma}\rangle$, et une zone d'états à fort taux de décroissance avec $\gamma > \langle\overline{\gamma}\rangle$. Pour la première zone, les valeurs de plus fortes probabilités sont situées dans des régions $\gamma < 10^{-2}\Phi$. En observant les nuages de points, nous voyons qu'il s'agit ici d'un ensemble d'états situés au centre du spectre. L'intégration numérique locale montre que ces états sont au nombre de 13. Par ailleurs, dans cette région de faible taux de décroissance, nous voyons apparaître une valeur secondaire de forte probabilité située en $\gamma = 4.7 \times 10^{-2}\Phi$. Ce pic est représentatif des deux régions annexes du spectre réel localisées en $\pm 2\Phi$. L'intégration numérique sur l'ensemble de la zone $\gamma < \langle\overline{\gamma}\rangle$ montre que 20 états propres peuplent ces régions. Ainsi, si l'on s'intéresse au pic singulier situé dans la zone $\gamma > \langle\overline{\gamma}\rangle$, nous comprenons qu'il s'agit d'un unique état qui dans son comportement s'extrait du reste du groupe. Des simulations numériques pour des Γ intermédiaires ont montré qu'il s'agissait là du même état qui générait aussi un pic singulier dans la distribution des IPR vue précédemment. Le comportement limite de ce pic étant ici d'adopter un taux de décroissance de l'ordre de Γ pour des grandes amplitudes de piégeage.

❋ **Configuration P_3 ($\Gamma = 1\Phi, W = 40\Phi$) : faible piégeage, fort désordre**

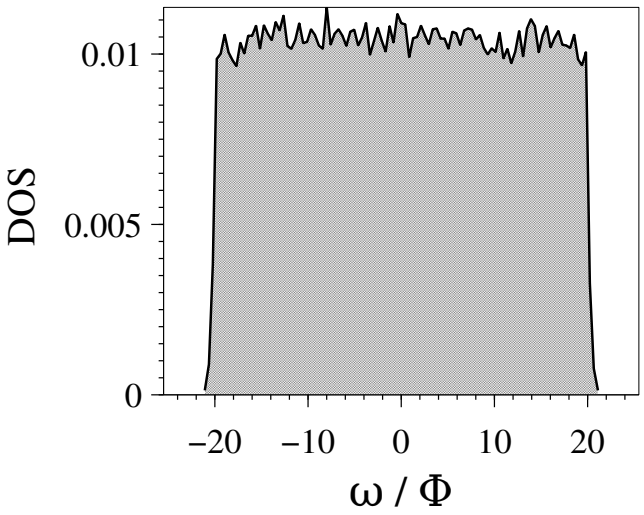


FIGURE 7.10 – DOS moyenne $\langle DOS(\omega)\rangle$ du système avec $\Gamma = 1\Phi$ et $W = 40\Phi$.

Comme l'illustre la figure 7.10, l'augmentation de l'amplitude du désordre engendre un changement drastique dans la distribution spectrale des états. Cette dernière présente maintenant une forme compacte de fonction porte s'étendant sur une plage $[-20\Phi, +20\Phi]$. On notera ici que la largeur du spectre est typiquement du même ordre que celle du désordre soit

$W = 40\Phi$. Sur cette plage, la densité d'états présente une hauteur quasi constante, signature d'une distribution équiprobable des états générés. L'effet du désordre est donc double : d'une part il altère la forme initiale du spectre, et d'autre part il élargit globalement le spectre.

Lorsque l'on s'intéresse aux effets d'un fort désordre, l'IPR des états propres admet aussi des comportements différents de ceux observés précédemment. Comme le montre la figure 7.11, l'IPR moyen local $\langle IPR(\omega)\rangle$ est quasi-constant sur l'ensemble du spectre et se confond quasiment avec l'IPR général moyen avec $\langle IPR(\omega)\rangle \simeq \langle \overline{IPR}\rangle \simeq 1.3$.

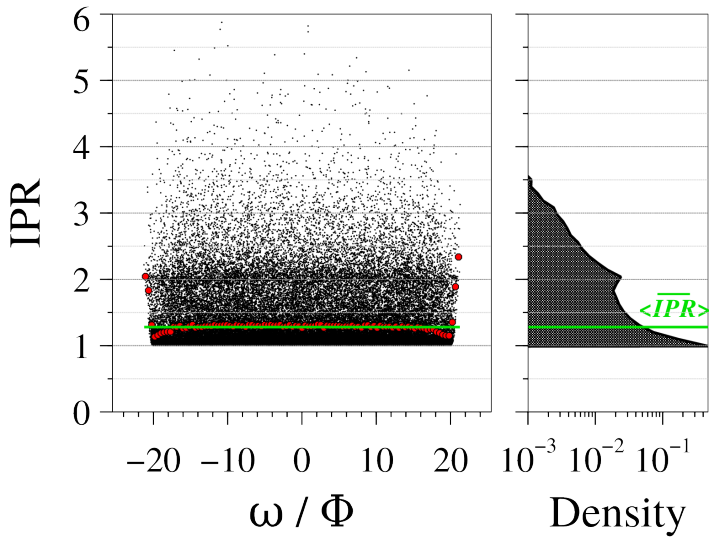


FIGURE 7.11 – IPR moyen local $\langle IPR(\omega)\rangle$ du système avec $\Gamma = 1\Phi$ et $W = 40\Phi$.

Par ailleurs, la densité des IPR présentée sur la droite du graphe montre aussi quelques caractéristiques intéressantes. En effet, la distribution des états admet comme valeur la plus probable $IPR = 1$. Ce résultat montre que la présence d'un fort désordre tend fondamentalement à localiser l'ensemble des états sur les sites. On notera aussi la présence d'une valeur secondaire de forte probabilité en $IPR = 2$.

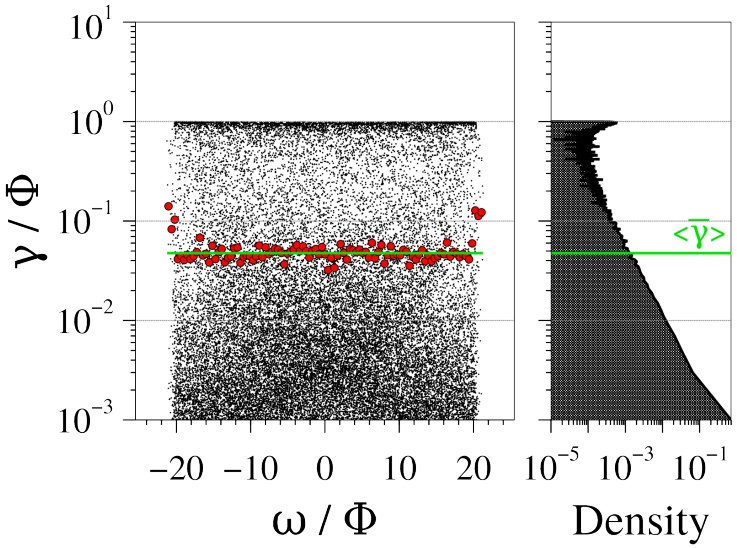


FIGURE 7.12 – Taux de décroissance moyen local $\langle \gamma(\omega)\rangle$ du système avec $\Gamma = 1\Phi$ et $W = 40\Phi$.

Concernant les taux de décroissance, un phénomène d'homogénéisation se retrouve aussi. Comme l'illustre la figure 7.12, moyenne locale spectrale et moyenne globale se confondent sur l'ensemble du spectre si bien que $\langle \gamma(\omega)\rangle \simeq \langle \overline{\gamma}\rangle \simeq 4.76 \times 10^{-2}\Phi$. Dans le cas présent, la

distribution des taux de décroissance montre que la région $\gamma < \langle\overline{\gamma}\rangle$ est celle contenant les valeurs des taux les plus probables. Ainsi, nous retrouvons ici l'existence d'une population majoritaire d'états présentant un taux de décroissance faible. D'un autre coté, la région $\gamma > \langle\overline{\gamma}\rangle$ représente une faible portion des états propres du système. On notera dans cette région l'existence d'une zone piquée autour d'une valeur secondaire de forte probabilité en $\gamma \sim 1\Phi$. L'intégration numérique sur cette zone montre que ce dernier est représentatif d'un unique état du système. Des recherches numériques ont montré qu'il s'agissait là d'un état très fortement localisé sur le cœur central du graphe.

❋ **Configuration P_4 ($\Gamma = 40\Phi, W = 40\Phi$) : fort désordre et fort piégeage**

Pour éviter d'alourdir notre discours, nous allons donner ici l'essentiel de nos observations concernant le point P_4 :

— La forme de $\langle DOS(\omega)\rangle$ est identique à celle observée au point P_3 pour un fort désordre (fonction porte de largeur 40Φ).

— La moyenne locale des taux de décroissance $\langle IPR(\omega)\rangle$ est constante sur l'ensemble du spectre réel et se confond avec la valeur moyenne globale $\langle IPR(\omega)\rangle = \langle\overline{IPR}\rangle \sim 1.3$. C'est là le signe d'une forte localisation de l'ensemble des états propres du système.

— Seul un état possède un fort taux de décroissance de l'ordre de Γ, tous les autres admettent des taux nettement plus faibles $\gamma < 10^{-1}$. En l'occurrence, cet état singulier est très fortement localisé au cœur du graphe.

Dans ce contexte, il est important de remarquer que la configuration P_4 réunit toutes les propriétés singulières observées sur les points P_2 (localisation de l'état à fort taux de décroissance sur le cœur du graphe) et P_3 (largeur du spectre et homogénéisation des propriétés physiques du système sur cette plage).

❋ **Configuration C avec ($\Gamma_C = 6\Phi, W_C = 6\Phi$) : zone critique optimale**

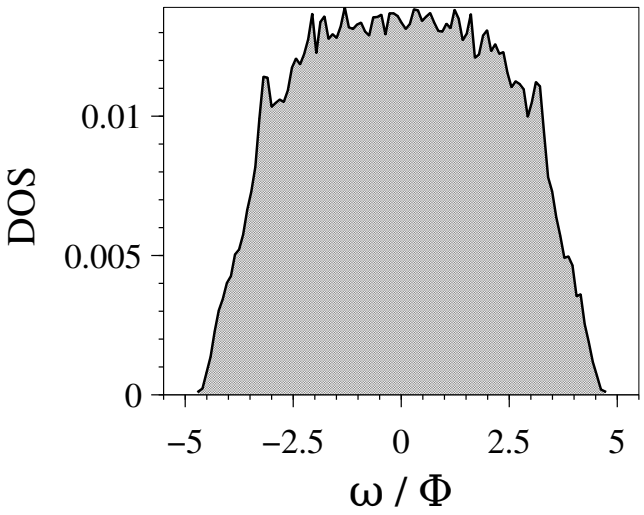


FIGURE 7.13 – DOS moyenne $\langle DOS(\omega)\rangle$ du système avec $\Gamma = W = 6\Phi$.

Dans la zone d'optimisation du temps d'absorption, la DOS moyenne du système adopte une forme très particulière. Comme le montre la figure 7.13, la densité spectrale n'est ni un ensemble de bandes (comme dans les cas P_1 et P_2), ni une fonction porte (comme dans le cas P_3). La DOS présente ici une unique bande évasée s'étendant sur une plage de largeur $\sim 9\Phi$. La région centrale s'étalant approximativement dans l'intervalle $[-2.8\Phi, +2.8\Phi]$ est la plus peuplée.

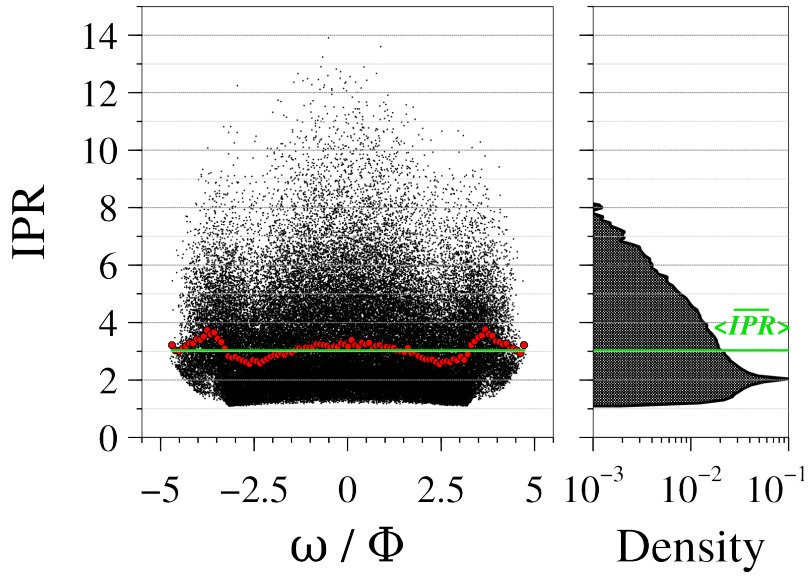


FIGURE 7.14 – IPR moyen local $\langle IPR(\omega)\rangle$ du système avec $\Gamma = W = 6\Phi$.

Dans cette région optimale, l'IPR présente des caractéristiques très intéressantes. Comme le montre la figure 7.14, moyenne locale et moyenne globale se confondent quasiment pour donner $\langle IPR(\omega)\rangle = \langle\overline{IPR}\rangle = 3$. On assiste de nouveau à un processus d'homogénéisation des IPR sur le spectre rappelant celui observé précédemment dans les cas de fort désordre (config. P_3). La distribution des IPR est un lobe unique et continu avec un pic représentant une valeur principale de forte probabilité de $IPR = 2$. On notera un fait intéressant ici qui est que l'IPR moyen optimal correspond typiquement à la longueur du trajet que doit effectuer l'exciton afin d'être absorbé au cœur du graphe.

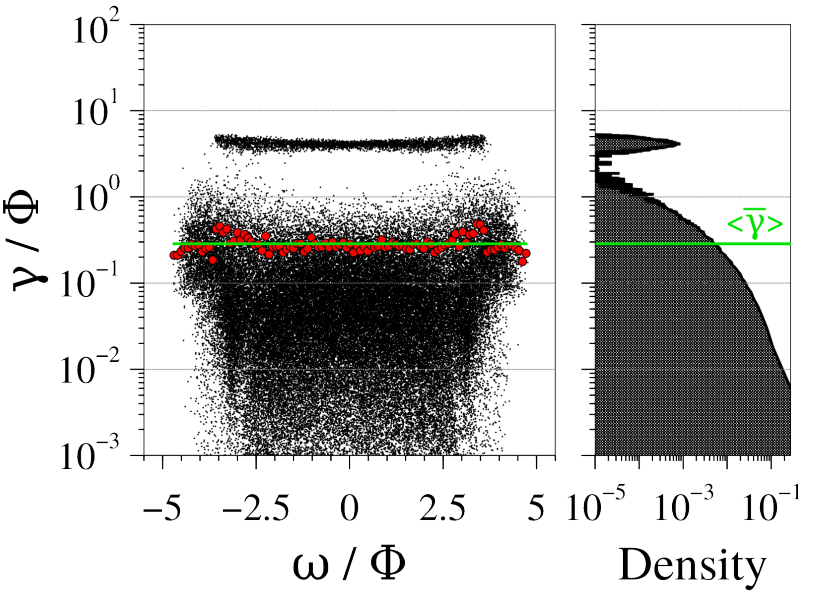


FIGURE 7.15 – Taux de décroissance moyen local $\langle\gamma(\omega)\rangle$ du système avec $\Gamma = W = 6\Phi$.

Concernant les taux de décroissance, la figure 7.15 montre que moyenne locale et moyenne globale se confondent sur l'ensemble du spectre. On retrouve ainsi $\langle\gamma(\omega)\rangle = \langle\overline{\gamma}\rangle \simeq 0.29\Phi$. Ce résultat dénote une fois de plus l'existence d'une homogénéisation des propriétés des états du système quantique. Si l'on s'intéresse à la distribution des taux de décroissance on s'aperçoit ici de l'existence de deux lobes rapprochés. Le lobe principal défini sur la région $\gamma < 1\Phi$ contient l'ensemble des taux de décroissance les plus probables. La seconde région $\gamma > 1\Phi$

présente un unique lobe piqué en $\gamma \sim 4\Phi$. L'intégration numérique sur ce lobe montre qu'il s'agit d'un unique état se détachant de la zone principale. Cet état étant celui présentant le poids le plus important sur le cœur du graphe.

7.3 Discussion

Pour discuter de nos résultats, nous allons aborder les propriétés clés émergeant lorsque l'on se déplace d'un point à l'autre de l'espace des paramètres.

7.3.1 Faible piégeage et faible désordre

La configuration P_1 représente une situation où le graphe est faiblement perturbé par le désordre local. Dès lors, l'effet principal engendré par le désordre est de briser l'invariance rotationnelle du réseau. Cette rupture de symétrie produit d'importantes modifications des états propres du système tant spectralement que structurellement. Tout d'abord, le désordre perturbe légèrement l'ensemble des fréquences propres du système qui s'étendent autour des valeurs obtenues pour $W = 0$. Par ailleurs, ces modifications affectent aussi tous les états qui étaient dégénérés, ce qui se traduit par une levée de dégénérescence globale dans le spectre. Autant de raisons qui expliquent pourquoi en P_1 les cinq pics originels de la DOS en $\omega = 0$, $\omega = \pm 2\Phi$ et $\omega = \pm\sqrt{8}\Phi$ acquièrent tous une largeur et se transforment en bandes spectrales.

Cette perturbation spectrale s'accompagne aussi d'une restructuration spatiale des états propres. En effet, lors de nos simulations, nous avons remarqué que, de par la présence de désordre, chaque état propre possédait un poids non-nul sur tous les sites du réseau. Ainsi, les anciens états dégénérés, qui en l'absence de désordre étaient localisés sur la région périphérique du graphe, accèdent, grâce au désordre, à des régions originellement interdites. Et plus spécifiquement, le désordre permet à tous les état propres du système de s'étendre sur le site absorbant central. Cette connexion au piège amène chaque état à participer au processus d'absorption. Il s'agit là d'un point essentiel permettant d'expliquer pourquoi nous observons un taux de décroissance $\langle\gamma(\omega)\rangle$ non-nul sur l'ensemble du spectre. Ainsi, comparativement au cas sans désordre, le fait que $W \neq 0$ permet d'étendre le nombre d'états actifs dans le processus d'absorption excitonique de 3 à N_S. Cet effet bénéfique est à l'origine du processus d'absorption complète de l'onde excitonique donnant $P_A(\infty) = 1$.

L'efficacité de ces états pour transmettre la densité excitonique au cœur joue un rôle clé dans l'optimisation du temps d'absorption. Cela explique pourquoi en P_1 le temps d'absorption reste relativement élevé avec $\langle\tau\rangle \sim 280\Phi^{-1}$. La raison est la suivante : en P_1 la restructuration des états propres reste trop faible pour permettre aux états initialement dégénérés de se connecter efficacement au piège. En effet, comme le montre la distribution des taux de décroissance, il subsiste toujours une scission entre les différents états propres du système. En l'occurrence, seuls 3 états possèdent une durée de vie nettement inférieure à la moyenne (représentés par les lobes en $\gamma > \langle\overline{\gamma}\rangle$). En réalité, il s'agit d'un comportement reliquat du système sans désordre. En effet, de multiples investigations numériques ont montré que ces trois états situés dans le spectre en $\omega = \pm\sqrt{8}\Phi$ et en $\omega = 0$ présentaient une répartition spatiale sur le graphe très proche de celle connue en absence de désordre. On retrouve ici les trois états propres associés au sous-espace du trimère (*cf.* Chapitre 6) faiblement perturbés par le désordre. De la même façon, nous avons aussi observé que tous les états présentant des taux de décroissance faibles s'étendent principalement sur les étoiles périphériques du graphe. Ces derniers étant situés dans le spectre en $\omega = 0$ et $\omega = \pm 2\Phi$, il s'agit donc bien là des anciens états dégénérés perturbés par le désordre. Nous retrouvons ainsi les reliquats de la localisation par dégénérescence spectrale associée à ces états. C'est là un biais conséquent expliquant la lenteur du processus d'absorption en P_1.

7.3.2 Influence de l'intensité du piégeage

Lorsque Γ croît et que l'on passe de P_1 à P_2, le temps d'absorption atteint $\langle\tau\rangle \sim 1800\Phi^{-1}$. Cette augmentation est en réalité liée à une restructuration forte des trois états propres du trimère faiblement perturbés par le désordre. En effet, un tel ralentissement de l'absorption avait déjà été observé dans le cas de notre précédente étude (*cf.* Chapitre 6). Dans cette dernière, nous avions remarqué que l'augmentation drastique du paramètre Γ conduisait l'état superradiant $|\Psi_0^R\rangle$ à se localiser sur le site absorbant. De plus, les deux états subradiants $|\Psi_\pm^R\rangle$ devenaient des superpositions cohérentes entre les cœurs des étoiles périphériques et les sites périphériques du graphe. Ainsi, pour des Γ grands, l'état de cœur $|\Psi_0^R\rangle \sim |0,0\rangle$ devenait un état propre singulier avec un taux de décroissance de l'ordre de Γ, et les états $|\Psi_\pm^R\rangle$ se localisaient sur les étoiles périphériques et présentaient un taux de décroissance nul ainsi qu'une énergie $\pm\Phi\sqrt{N_2}$.

Toute cette mécanique est similaire à ce que l'on retrouve au point P_2. En effet, lorsque l'on augmente Γ on assiste bien à un rétrécissement de la bande spectrale. Ce phénomène est retranscrit sur la DOS qui ne compte plus que trois bandes au lieu de cinq en $\omega = 0$ et $\omega = \pm 2\Phi$. De plus amples investigations numériques ont montré que chacune des deux bandes en $\omega = \pm 2\Phi$ contient respectivement un des deux états homogènes $|\Psi_\pm^R\rangle$ perturbés par le désordre. Par ailleurs, la restructuration des états se retrouve aussi clairement lorsque l'on analyse l'IPR. En effet, dans le cas du point P_2 nous voyons clairement apparaître un pic de distribution autour de la valeur $IPR = 1$ associé à un état du centre de la bande spectrale (voir figure 7.8). Nos investigations numériques ont montré qu'il s'agit de l'état $|\Psi_0^R\rangle$ faiblement perturbé par le désordre qui se localise au cœur du graphe.

De la même façon, lorsque l'on s'intéresse aux taux de décroissance dans le spectre, nous retrouvons aussi ce comportement singulier au centre de la bande. Un pic singulier apparaît dans la distribution des taux pour $\gamma > \langle\overline{\gamma}\rangle$. Ce pic centré sur $\gamma \sim \Gamma$ s'associe bien au nouvel état propre fortement localisé au cœur du graphe. Comparativement au cas P_1, nous observons aussi ici que l'ensemble des états propres différant de $|0,0\rangle$ admettent des taux de décroissance amoindris. En l'occurrence, l'apparition d'un état propre fortement localisé sur le cœur du réseau monopolise l'action du piège. En effet, des simulations numériques annexes ont montré que plus Γ augmentait et plus l'ensemble des autres états du système perdaient leur extension sur le site absorbant. Ceci diminuant leur efficacité pour transmettre l'exciton au cœur du graphe.

Ainsi, l'effet bénéfique amené par la présence d'un faible désordre s'atténue lorsque l'on tend vers de fortes amplitudes de piégeage. Cette localisation de l'état de cœur indique le fait que le système a dépassé la transition de superradiance et que la ségrégation entre les états propres du système est déjà très avancée.

7.3.3 Influence de l'intensité du désordre

Lorsque W croît et que l'on passe de P_1 à P_3, on observe une explosion du temps d'absorption $\langle\tau\rangle \sim 6000\Phi^{-1}$. Cependant, les changements se produisant ici sont différents de ceux observés précédemment lors de la transition en P_2. En effet, contrairement au piégeage fort, la présence d'un désordre fort altère énormément l'ensemble des états du système sans exception. Le désordre engendre une brisure de symétrie si grande que chaque nœud du réseau se singularise : on voit émerger une localisation forte des états propres. Ce phénomène n'étant rien d'autre que la manifestation d'une localisation Anderson. [1]

En effet, tous les états possèdent une extension commune fixée par $\langle \overline{IPR} \rangle \sim 1.3$. Des simulations annexes ont montré que cette moyenne tendait explicitement vers $\langle \overline{IPR} \rangle = 1$ lorsque W continuait d'augmenter. D'un point de vue purement spectral, cette localisation possède une signature très intéressante : la densité d'états $\langle DOS(\omega) \rangle$ montre une équipartition des énergies propres du système sur une largeur qui suit l'amplitude $W = 40\Phi$. Cette forme de la densité est en fait intimement liée à la distribution en énergie du désordre local. En effet, les états locaux devenant états propres, leurs fréquences de Bohr deviennent les fréquences propres du système. Raison pour laquelle, lorsque l'on migre vers un désordre fort, $\langle DOS(\omega) \rangle$ tend à devenir une distribution uniforme de largeur W centrée en zéro.

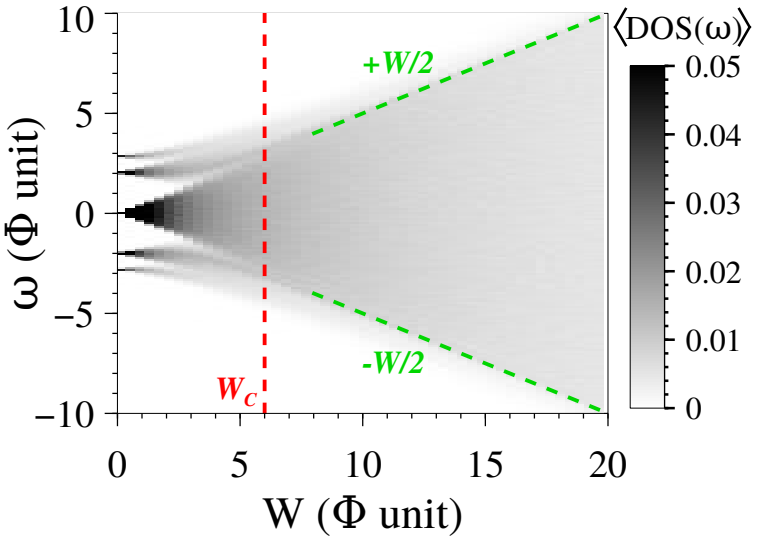


FIGURE 7.16 – Évolution de $\langle DOS(\omega) \rangle$ en fonction de l'amplitude de désordre W avec $\Gamma = 1\Phi$.

La figure 7.16 illustre ce comportement en retraçant l'évolution de $\langle DOS(\omega) \rangle$ en fonction de W (avec $\Gamma = 1\Phi$). Les courbes vertes en pointillés représentent les fonctions $\omega = \pm W/2$. La courbe rouge en pointillés représente la région critique où il est possible d'observer un minimum local du temps d'absorption $\langle \tau \rangle$. Lorsque $W = 0$, la densité d'états $\langle DOS(\omega) \rangle$ est formée de 5 bandes spectrales distinctes. Dès lorsque que W augmente, chacune de ces bandes tend peu à peu à s'étaler dans le spectre. Dans la région critique $W \sim W_C$, un comportement intéressant apparaît : l'étalement des cinq bandes les conduit à fusionner en une unique bande. Après le passage de cette région critique, lorsque $W > W_C$, le système tombe de plus en plus dans un régime de fort désordre. La densité d'état suit alors la tendance définie par les courbes vertes.

En conclusion, l'augmentation de l'intensité du désordre conduit à la formation d'une localisation Anderson venant atténuer très fortement l'efficacité de l'absorption excitonique. L'extension des modes propres étant drastiquement réduite, le transport d'une région à l'autre du graphe est inhibé. Lorsque l'on concentre initialement un exciton sur un site périphérique, ce dernier se trouve déjà dans un état très proche d'un état propre local du système. Ces états n'interviennent que très faiblement dans le processus d'absorption. Autant de raisons pour lesquelles on observe globalement de très faibles taux de décroissance pour ces états. A l'exception d'un état fortement localisé sur le cœur dont on retrouve explicitement la signature dans la distribution des γ. Il s'agit bien en effet du lobe proche de $\gamma \sim \Gamma = 1\Phi$ (voir figure 7.12) décrivant les propriétés du site absorbant singularisé par le désordre fort.

7.3.4 Région optimale d'absorption

La région critique est très intéressante car elle contient les configurations permettant d'améliorer au maximum le processus d'absorption. Dans cette zone, la dynamique du système présente une particularité importante : les paramètres de piégeage et de désordre sont du même ordre de grandeur que la largeur spectrale associée au graphe en étoile d'étoiles libre. L'identité dynamique du système devient donc plus complexe que dans les cas limites étudiés précédemment. Ni Γ ni W ne peut être interprété comme une perturbation du système : le contexte physique devient difficile à appréhender.

Pour comprendre la physique mise en jeu, nous allons décrire un scénario retraçant les propriétés du système dans l'espace des paramètres sur un trajet partant du point P_1 vers le point C. Ainsi, au point P_1 nous savons que le système présente des états reliquats de ce que l'on connaît en l'absence de désordre. Dans le cas d'un état initial en périphérie, les anciens états dégénérés jouent un rôle capital dans la dynamique excitonique. Or ces états sont très faiblement couplés au cœur. Raison pour laquelle l'absorption est encore très lente.

Maintenant, partons du point P_1 pour migrer vers une configuration où $W \to W_C$ en préservant $\Gamma = 1\Phi$. Pour cette transition, le temps d'absorption moyen diminue pour atteindre $\langle\tau\rangle \sim 90\Phi^{-1}$, soit une valeur environ 3 fois inférieure à celle obtenue en P_1. L'augmentation du désordre jusqu'à cette valeur seuil W_C permet donc d'améliorer le processus d'absorption. L'origine de ce phénomène est liée à une restructuration bénéfique des états propres du système par le désordre. En effet, comme le montre la figure 7.16, l'amplitude W_C marque une transition importante pour laquelle les 5 bandes du spectre fusionnent. C'est là la signature d'une perte de mémoire forte des états propres par rapport à leur structure originelle lorsque $W = 0$. En l'occurrence, le désordre produit des quasi-résonances entre certains sites conduisant à la formation de nouveaux chemins à travers le réseau. Cette redéfinition des états permet de créer des chemins plus efficaces entre le cœur et la périphérie du graphe favorisant alors le transfert excitonique vers le piège. Le processus d'absorption excitonique est alors en moyenne plus efficace que dans les cas à faible désordre.

En partant de cette configuration, fixons $W = W_C$ et réalisons la transition $\Gamma \to \Gamma_C$ pour rejoindre le point C. Dans le cas présent, le temps moyen d'absorption diminue pour atteindre $\langle\tau\rangle \sim 50\Phi^{-1}$, soit une valeur environ 2 fois inférieure à celle obtenue précédemment. Nous arrivons ici à la configuration optimale d'absorption. En l'occurrence, augmenter l'amplitude de piégeage engendre une transition de superradiance excitonique lorsque $\Gamma = \Gamma_C$. Cette transition marque la zone pour laquelle globalement la restructuration des états propres du système généré par l'augmentation de Γ est bénéfique pour l'absorption. Au delà de cette zone critique, *i.e.* lorsque $\Gamma > \Gamma_C$, la singularisation du site absorbant altère le processus d'absorption. En effet, comme l'avait montré l'étude de la configuration P_2, l'augmentation drastique du paramètre Γ conduit à la formation d'un état propre fortement localisé au cœur du graphe. Ce dernier force alors les autres états propres à s'étendre uniquement sur les étoiles périphériques, ce qui à terme entrave la propagation de l'exciton jusqu'au cœur du graphe.

Concernant la structure des états, il est intéressant de voir que dans cette zone d'absorption optimale l'IPR moyen des états propres évolue autour d'une valeur de 3 sur l'ensemble du spectre. Nous supposons que cette donnée est importante dans le sens où la profondeur du graphe [1] est elle aussi égale à 3. Dans ce contexte, nous pensons qu'il existe une majorité d'états propres dont la "longueur" typique sur le réseau est de 3, d'où l'émergence de chemin efficace entre la périphérie et le cœur du graphe.

1. le nombre de sites formant un chemin direct entre le cœur et la périphérie du graphe.

7.3.5 Conclusion et ouverture

Ainsi, tous les résultats que nous avons présentés ici soulignent bien l'idée que la présence d'un désordre, même très faible, peut permettre d'améliorer la qualité du processus d'absorption au cœur du graphe en étoile d'étoiles. La brisure de symétrie du réseau est ce qui permet à la totalité de la population excitonique d'être captée par le piège. Dans ce contexte, nous avons démontré numériquement que la rapidité du processus d'absorption était intimement liée à l'interaction des deux paramètres physiques en jeu : Γ et W. Nous avons ainsi pu observer l'existence d'une région critique dans l'espace des paramètres dans laquelle le temps d'absorption $\langle\tau\rangle$ est fortement minimisé. Cette région est la preuve directe de la possibilité d'une interaction bénéfique entre le désordre et le piégeage.

Pour tenter de comprendre la physique émergeant dans cette région, nous nous sommes essentiellement basés sur deux choses : nos connaissances du système en absence de désordre, mais aussi tous les comportements observés aux différents points asymptotiques de l'espace des paramètres. Ce faisant, nous pensons actuellement que des développements complémentaires pourraient permettre de préciser encore plus notre compréhension de cette région. Nous prévoyons notamment d'étudier la décomposition des états propres entre la périphérie et le cœur du graphe. Pour ce faire, nous essayons actuellement de développer des observables pertinentes afin de caractériser la forme des états pour dépasser la mesure simple d'IPR. Par ailleurs, nous prévoyons aussi d'entrer un peu plus dans l'étude du processus de ségrégation des taux de décohérence que nous n'avons pas encore bien caractérisés.

7.4 Références

[1] P. W. Anderson, "Absence of diffusion in certain random lattices," *Physical Review*, vol. 109, no. 5, p. 1492, 1958. 149, 165

[2] V. Pouthier, "Disorder-enhanced exciton delocalization in an extended dendrimer," *Physical Review E*, vol. 90, no. 2, p. 022818, 2014. 149, 150

[3] M. Aizenman and S. Warzel, "Resonant delocalization for random schrödinger operators on tree graphs," *arXiv preprint arXiv :1104.0969*, 2011.

[4] M. Aizenman and S. Warzel, "Extended states in a lifshitz tail regime for random schrödinger operators on trees," *Physical Review Letters*, vol. 106, no. 13, p. 136804, 2011. 149

[5] A. Beggi, F. Buscemi, and P. Bordone, "Quantum correlations of identical particles subject to classical environmental noise," *Quantum Information Processing*, vol. 15, no. 9, pp. 3711–3743, 2016.

[6] J. M. Moix, Y. Zhao, and J. Cao, "Equilibrium-reduced density matrix formulation : Influence of noise, disorder, and temperature on localization in excitonic systems," *Physical Review B*, vol. 85, no. 11, p. 115412, 2012.

[7] V. Kraus and P. Reineker, "Exact treatment of the transport of a quantum particle in a dimer under the influence of dichotomic colored noise," *Physical Review A*, vol. 43, no. 8, p. 4182, 1991.

[8] K. Kassner and P. Reineker, "Influence of coloured noise on the diffusion of a quantum particle. part ii : Diffusion constant for dichotomic markovian fluctuations," *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 60, no. 1, pp. 87–100, 1985.

[9] G. L. Celardo, G. G. Giusteri, and F. Borgonovi, "Cooperative robustness to static disorder : Superradiance and localization in a nanoscale ring to model light-harvesting systems found in nature," *Physical Review B*, vol. 90, no. 7, p. 075113, 2014.

[10] G. L. Celardo, P. Poli, L. Lussardi, and F. Borgonovi, "Cooperative robustness to dephasing : Single-exciton superradiance in a nanoscale ring to model natural light-harvesting systems," *Physical Review B*, vol. 90, no. 8, p. 085142, 2014. 150

Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons présenté une étude théorique concernant la marche quantique excitonique sur des graphes moléculaires complexes en présence d'un environnement. Dans ce contexte, deux projets de recherche ont été introduits. Le premier s'est essentiellement concentré sur le concept de transfert d'information en présence de phonons. Le second s'est focalisé plus particulièrement sur le transport et l'absorption d'énergie par un continuum en présence, ou non, d'un désordre. Nous allons rappeler ici les points importants de ces deux projets de recherche.

Transfert excitonique d'information en présence de phonons

Dans une première partie de ce mémoire, nous avons étudié le transfert d'information quantique réalisé par un exciton évoluant sur un graphe complexe en présence de phonons locaux. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la décohérence quantique que peut engendrer l'intrication exciton-phonon dans le cas du transfert d'un état excitonique superposé. Pour réaliser cette étude, nous avons outrepassé les approches usuelles de type "Born-Markov" de sorte à traiter sur un pied d'égalité exciton et phonons. Pour cela, nous avons directement travaillé sur le Hamiltonien général du système en employant une approche perturbative quasi-dégénérée opératorielle. Cette méthode, nous a permis de reformuler entièrement le problème exciton-phonon sur réseau à travers l'expression d'un Hamiltonien effectif encodant deux types de processus d'habillage. Le premier processus décrit l'habillage de l'exciton par un nuage virtuel de phonons. Ce phénomène se traduit par la redéfinition des états propres excitoniques. Le second processus représente l'habillage des phonons par des transitions virtuelles excitoniques. Dans ce contexte, nous avons observé qu'à ce deuxième habillage s'associait un tout nouvel opérateur encodant des processus de transport phononiques. Contrairement aux phonons nus qui décrivent des vibrations localisées, les phonons habillés sont capables de se délocaliser entraînant l'apparition de modes étendus.

En nous basant sur cette approche, nous avons introduit une forme simplifiée de la théorie perturbative appelée PT^*. Cette théorie nous a permis de caractériser analytiquement la forme du propagateur excitonique effectif : un opérateur central permettant de décrire le transport excitonique en présence de phonons. Nous avons alors réalisé une étude complète de la survie d'une information quantique initialement concentrée au cœur d'un graphe en étoile. Les propriétés importantes que nous avons observées sont les suivantes :

- L'habillage de l'exciton se traduit essentiellement par une redéfinition des énergies propres excitoniques non-perturbées. Cette propriété est la signature du fait que l'exciton ne se comporte plus comme une particule libre. Il s'agit d'un polaron : un exciton dont la dynamique est ralentie par le nuage phononique qui l'entoure.
- Les processus de sauts phononiques peuvent être formellement décrits par un réseau dont la symétrie découle de celle du graphe en étoile. La symétrie de ce réseau permet de dériver toutes les propriétés des nouveaux modes propres phononiques étendus.

Ces propriétés nous ont permis d'interpréter toutes les caractéristiques singulières observées dans la dynamique excitonique. Aux temps courts, le comportement polaronique explique pourquoi la dynamique se ralentit fortement. Aux temps longs, l'émergence d'une dynamique non-markovienne est liée à l'évolution temporelle de chaque mode phononique étendu. Nous avons notamment montré que la connaissance des pulsations propres associées à ces modes représentait une donnée clé pour interpréter l'évolution de la décohérence, mais aussi l'apparition de super-récurrences quantiques de l'information. Ces résultats ont révélé que la symétrie d'un réseau complexe pouvait jouer un rôle fondamental dans la survie de l'information.

Tous les comportements observés sur le graphe en étoile ont ensuite été vérifiés grâce à l'étude "PT^* vs. approche exacte" réalisée dans le but de connaître le domaine de validité de PT^*. Pour réaliser cette étude, nous avons tout d'abord introduit une méthode de référence, appelée "approche exacte", dont le but était de construire numériquement le Hamiltonien exciton-phonon dans la base locale. Ce faisant, la comparaison des deux méthodes a révélé que PT^* représentait une très bonne approche pour décrire des transferts ne faisant pas appel à des états excitoniques dégénérés. Au delà de définir le domaine de validité de PT^*, cette étude a aussi pu montrer une chose importante : l'utilisation de PT^* possède un avantage pratique certain sur l'approche exacte. En effet, cette théorie permet d'obtenir des résultats équivalents à ceux de l'approche exacte en un temps record. Par ailleurs, PT^* possède aussi un second avantage : celui de nous renseigner précisément sur l'origine de la décohérence à travers les processus d'habillage excito-phononiques. Propriétés qui ne sont pas directement accessibles avec une approche numérique exacte.

Transport excitonique d'énergie et piégeage

Dans une seconde partie de ce mémoire, nous avons laissé derrière nous la notion de transfert d'information pour nous concentrer sur un concept voisin : celui du piégeage excitonique. Plus précisément, nous nous sommes intéressés au phénomène de transition de superradiance émergeant dès lors que l'on considère un système excitonique couplé avec un continuum. Dans ce contexte, nous avons considéré un graphe en étoile d'étoiles dont le cœur est en interaction direct avec un continuum absorbant. L'étude menée a eu pour but de caractériser le processus d'absorption dans le cas d'un état excitonique initial en périphérie. Dans ce contexte, les propriétés importantes que nous avons relevées sont les suivantes :

- La symétrie du réseau en étoile d'étoiles ne permet qu'à un nombre restreint d'états de participer activement au processus d'absorption sur le graphe. Dans ces conditions, la quantité maximale de population absorbée est toujours inférieure à un et ne dépend que de la taille du réseau.
- La transition de superradiance apparaissant sur le réseau s'accompagne d'une restructuration des états propres impliqués dans le piégeage. Dans ce contexte, en fonction de la taille du réseau considéré, deux régimes optimaux peuvent exister. Dans un premier cas, un régime super-optimal apparaît dès lors que la restructuration permet aux états de s'étendre plus fortement sur le réseau. Dans un second cas, un régime sub-optimal a été observé lorsque l'extension des états reste faible malgré leur restructuration.

Partant de ces résultats nous avons ensuite étendu cette étude au cas d'un graphe désordonné. L'idée était de caractériser les effets bénéfiques qu'un désordre local pouvait engendrer afin d'améliorer le processus d'absorption au cœur du graphe. Au stade actuel, les premiers résultats que nous avons obtenus sont prometteurs pour plusieurs raisons :

- Premièrement, nous avons montré que la présence d'un désordre, même très faible, permet de créer un processus d'absorption dans lequel la totalité de la population excitonique est absorbée. L'origine de ce phénomène est liée au fait que le désordre brise la symétrie du réseau. Dans ces conditions, tous les effets de localisation par

dégénérescence spectrale sont détruits. L'exciton peut alors se transférer au cœur du graphe pour être absorbé.

- Deuxièmement, nous avons observé l'existence d'une région optimale d'absorption dans l'espace des paramètres. Ce résultat montre clairement la possibilité d'une combinaison positive entre la transition de superradiance et le désordre.

Perspectives de notre étude

Ainsi, les études que nous avons présentées tout au long de ce manuscrit ont permis d'introduire divers concepts et idées intéressantes : l'apparition d'un processus de décohérence quantique incomplet, l'émergence de super-récurrences quantiques, la possibilité d'accélérer un processus d'absorption en jouant sur la taille d'un graphe ... Tous ces résultats soulignent très clairement la richesse des phénomènes émergeant sur les réseaux complexes de petites tailles. Et ils encouragent à considérer ces réseaux comme de sérieux candidats pour le développements de futures applications liées au transport quantique d'énergie et d'information.

Toutefois, il est important de garder à l'esprit que tous les développements réalisés ici représentent une première étape théorique fondamentale devant s'ouvrir sur des recherches plus complexes et réalistes. Pour conclure notre discussion, nous allons donc aborder les possibles extensions que nous pourrions apporter aux modèles que nous avons employés. Nous conclurons finalement ce manuscrit en présentant quelques idées d'études que nous aimerions développer dans le futur.

Développement vers des modèles plus réalistes ...

Dans nos approches, les modèles employés possèdent une certaine limite qu'il conviendrait de dépasser pour pouvoir tendre vers une réalité physique plus forte. Par exemple, dans le cadre de notre étude du transfert d'information en présence de phonons, l'approche de Hosltein considère uniquement la présence de modes locaux de vibration harmoniques. Or, pour se rapprocher des vibrations moléculaires plus réalistes, il pourrait être intéressant d'étendre ce modèle de sorte à considérer l'existence de vibrations couplant les différents sites du réseau. Pour ce faire, l'étude de modèles plus complexes (ex : Fröhlich ...) représenterait une seconde étape importante pour caractériser les effets du couplage exciton-phonon. Par ailleurs, pour chercher à atteindre un degré de réalisme plus avancé dans le modèle de Holstein, il conviendrait aussi de dépasser l'approximation harmonique utilisée pour décrire les modes de vibration des groupements moléculaires. Pour ce faire, nous pourrions par exemple réévaluer la forme des potentiels en considérant l'existence d'anharmonicité. Dans ces conditions, le Hamiltonien phononique changerait de forme et générerait de nouveaux mécanismes multi-phononiques. Tous les effets de récurrence quantique pourraient alors évoluer vers de nouveaux comportements qu'il serait intéressant de caractériser.

Dans un autre contexte, remarquons que les processus de récurrence quantique de l'information observés dans nos étude avec PT^* se produisent sur des durées très longues devant celles définissant la propagation excitonique sur le réseau. Ceci étant, il serait justifié de se demander si de tels processus peuvent concrètement se produire connaissant le fait que, dans la réalité, tout exciton possède une durée de vie finie (recombinaison optique ...). Pour tenir compte de ces effets irréversibles, nous pourrions par exemple étendre le modèle de liaisons fortes en considérant l'existence d'un réservoir global couplé avec l'ensemble des sites du réseau. Pour ce faire, l'utilisation de méthodes de type équation maîtresse ou encore le développement de Hamiltonien effectif pourrait permettre d'introduire concrètement les effets de cet environnement dissipatif supplémentaire sur la dynamique de l'excitonique.

Concernant l'étude des effets du désordre, certains points pourraient aussi être améliorés pour atteindre un meilleur degré de réalisme. Par exemple, le modèle d'Anderson utilisé est une approche très simple pour modéliser la présence de défauts sur un réseau moléculaire. Pour étendre ce modèle, l'étape suivante pourrait être, par exemple, de considérer l'existence de corrélations spatiales dans les fluctuations statistiques des énergies associées à chaque site. De la même façon, il serait aussi possible de construire un modèle complet de désordre en considérant par la même occasion des fluctuations sur les couplages dipôle-dipôle liant l'ensemble des sites du réseau.

Des idées d'études futures ...

Tous les résultats que nous avons présentés dans ce manuscrit ont suscité de nouvelles idées d'études que nous souhaiterions potentiellement réaliser dans le futur. Nous allons conclure notre discussion en présentant ces dernières.

La première idée est née du questionnement suivant : que pourrait produire la marche quantique de plusieurs excitons interagissant entre eux sur un réseau moléculaire complexe ? Cette idée repousse le contexte du sous-espace à un exciton dans lequel nous nous sommes plongés précédemment. Pour étudier la question, des modèles de type Hubbard pour bosons pourraient être utilisés afin de décrire de telles situations. Dans ces conditions, plusieurs aspects dynamiques pourraient être caractérisés. Par exemple, il serait intéressant d'étudier les effets engendrés par les interactions multi-excitoniques dans le cadre d'un transport perturbé par un ensemble de phonons. De la même façon, nous pourrions chercher à savoir si ces mêmes interactions permettraient de produire un super-transfert d'énergie vers des sites absorbants comme celui observé sur le graphe en étoile d'étoiles. Ou dans une toute autre mesure, il serait intéressant d'étendre ces approches à un contexte de désordre ...

La seconde idée est née de l'interrogation suivante : sur un réseau de faible dimension, quel impact peut avoir la dynamique non-markovienne sur le processus d'absorption d'énergie ? Pour répondre à cette question, nous pourrions construire une méthode théorique basée sur les développements réalisés dans nos deux études pour décrire cette fois-ci les populations excitoniques. Dans ce contexte, il conviendrait par exemple de dériver une nouvelle forme de propagateur effectif pour décrire l'évolution de ces éléments en présence de phonons et d'un continuum absorbant. Ce faisant, nous pourrions alors caractériser dans quelle mesure l'interaction exciton-phonon module l'absorption d'énergie sur des réseaux de faible dimension. Et surtout, observer les modifications engendrées par les phonons sur les conditions d'apparition de la transition de superradiance excitonique.

La troisième et dernière idée est liée à la question suivante : dans le cas du modèle de Hosltein, dans quelle mesure le désordre peut-il moduler les effets de la décohérence ? Cette interrogation est née de nos observations réalisées lors de notre étude "PT^* vs. approche exacte". Dans ce contexte, nous savons que tous les effets de décohérence lors du transport d'une information quantique sont encodés dans les propriétés des nouveaux modes propres phononiques étendus. Ces modes étant intimement liés à la symétrie du réseau de départ. Ceci étant, en présence de désordre, la brisure de symétrie engendrée a pour effet de restructurer les états propres excitoniques du système et par extension les modes propres phononiques. Dans ces conditions, il serait intéressant de savoir par exemple si ces modifications tendent à annihiler ou encourager la destruction de l'information.

Annexe A

Probabilités sur le graphe en étoile d'étoiles

Lorsque $\Gamma = 0$, le Hamiltonien du graphe en étoile étendu peut être diagonalisé exactement. Dans ces conditions, nous avons évalué analytiquement la forme des expressions de la densité excitonique dans le cas d'un état initial sur un site périphérique ($\ell_0 = 1, s_0 = 1$), soit $|\Psi(0)\rangle = |\ell_0, s_0\rangle$. Les résultats sont les suivants

$$\begin{aligned}
P_{\ell_0,s_0|\ell_0,s_0}(t) &= \left|\frac{1+(N_1+N_2)(N_2-1)}{N_2(N_1+N_2)} + \frac{N_1-1}{N_2N_1}\cos(\sqrt{N_2}\Phi t) + \frac{\cos(\sqrt{N_1+N_2}\Phi t)}{N_1(N_1+N_2)}\right|^2 \\
P_{\ell_0,0|\ell_0,s_0}(t) &= \left|\frac{N_1-1}{N_1\sqrt{N_2}}\sin(\sqrt{N_2}\Phi t) + \frac{\sin(\sqrt{N_1+N_2}\Phi t)}{N_1\sqrt{N_1+N_2}}\right|^2 \\
P_{\ell_0,s\neq s_0|\ell_0,s_0}(t) &= \left|\frac{N_1-1}{N_1N_2}\cos(\sqrt{N_2}\Phi t) + \frac{1-N_1-N_2}{N_2(N_1+N_2)} + \frac{\cos(\sqrt{N_1+N_2}\Phi t)}{N_1(N_1+N_2)}\right|^2 \\
P_{0,0|\ell_0,s_0}(t) &= \left|\frac{\cos(\sqrt{N_1+N_2}\Phi t)-1}{N_1+N_2}\right|^2 \\
P_{\ell\neq\ell_0,0|\ell_0,s_0}(t) &= \left|\frac{1}{N_1\sqrt{N_2}}\sin(\sqrt{N_2}\Phi t) - \frac{\sin(\sqrt{N_1+N_2}\Phi t)}{N_1\sqrt{N_1+N_2}}\right|^2 \\
P_{\ell\neq\ell_0,s\neq 0|\ell_0,s_0}(t) &= \left|\frac{1}{N_2(N_1+N_2)} + \frac{\cos(\sqrt{N_1+N_2}\Phi t)}{N_1(N_1+N_2)} - \frac{1}{N_1N_2}\cos(\sqrt{N_2}\Phi t)\right|^2
\end{aligned} \tag{A.1}$$

Les probabilités limites correspondantes sont

$$\begin{aligned}
\bar{P}_{\ell_0,s_0|\ell_0,s_0} &= \frac{1}{2(N_1N_2)^2}\left(\frac{2N_1^2+N_2^2}{(N_1+N_2)^2} + \frac{4N_1^2(N_2-1)}{N_1+N_2} + 2N_1^2(N_2-1)^2 + (N_1-1)^2\right) \\
\bar{P}_{\ell_0,0|\ell_0,s_0} &= \frac{1}{2(N_1N_2)^2}\left(\frac{N_2^2}{N_1+N_2} + N_2(N_1-1)^2\right) \\
\bar{P}_{\ell_0,s\neq s_0|\ell_0,s_0} &= \frac{1}{2(N_1N_2)^2}\left(\frac{2N_1^2+N_2^2}{(N_1+N_2)^2} - \frac{4N_1^2}{N_1+N_2} + 2N_1^2 + (N_1-1)^2\right) \\
\bar{P}_{0,0|\ell_0,s_0} &= \frac{3}{2(N_1+N_2)^2} \\
\bar{P}_{\ell\neq\ell_0,0|\ell_0,s_0} &= \frac{1}{2(N_1N_2)^2}\left(\frac{N_2^2}{N_1+N_2} + N_2\right) \\
\bar{P}_{\ell\neq\ell_0,s\neq 0|\ell_0,s_0} &= \frac{1}{2(N_1N_2)^2}\left(1 + \frac{2N_1^2+N_2^2}{(N_1+N_2)^2}\right)
\end{aligned} \tag{A.2}$$

RÉSUMÉ

Cette thèse théorique s'inscrit dans l'univers de l'Informatique quantique et celui du transfert d'énergie. Nous étudions le transport quantique d'un exciton utilisé dans le but de véhiculer une information quantique, ou de l'énergie, sur des graphes moléculaires complexes. Dans ce contexte, nous nous intéressons aux effets de différents environnements quantiques pouvant moduler le transport excitonique.

Une première partie du manuscrit porte sur le transport d'information quantique en présence d'un environnement de phonons locaux. Dans ce contexte, nous introduisons une approche théorique appelée PT^* permettant de traiter sur un pied d'égalité exciton et phonons. Cette théorie est tout d'abord appliquée au cas particulier du graphe en étoile. Par la suite, PT^* est comparée à des calculs exacts menés sur une collection de graphes variés. Nous montrons ainsi que la théorie PT^* possède une très grande force de prédictibilité et de multiples avantages théoriques et numériques (durée de simulation, interprétations liées à l'intrication...).

Dans une deuxième partie du manuscrit, nous étudions le transport quantique d'énergie sur un graphe complexe en contact avec un système externe absorbant. Nous nous intéressons tout particulièrement à la caractérisation du phénomène d'absorption énergétique et son optimisation (transition de superradiance). Nous mettons en évidence l'impact de la topologie du réseau sur l'évolution du processus d'absorption. Pour étendre cette étude, nous considérons ensuite la présence d'un désordre local brisant la symétrie du réseau de base. Nous montrons alors que le désordre peut influencer positivement l'évolution du processus d'absorption.

SUMMARY

The scope of this PhD is twofold and can be integrated simultaneously in quantum information theory and energy transport. We theoretically study the excitonic quantum transport in order to transmit either quantum information or energy on complex molecular networks. In this context, we pay a special attention to the modulations that different quantum environments can generate on the excitonic transport.

In a first part of the manuscript, we focus on the quantum transport of information in the presence of a local phononic environment. In this context, we introduce a theoretical approach, named PT^*, treating on an equal footing exciton and phonons. Firstly, this theory is applied to a particular case : the star graph. Then, PT^* is compared to exact numerical calculations realized on a collection of different graphs. In this context, we demonstrate that the PT^* approach shows a very strong predictability but also several theoretical and numerical advantages (simulation duration, entanglement interpretations...).

In a second part of the manuscript, we study the quantum transport of energy on a complex graph in contact with an external absorbing system. We focus on the optimisation of the absorption process ("superradiance transition"). We demonstrate that the topology of the considered network influences the absorption evolution. In order to extend this study, we then consider the presence of a local disorder breaking the inner symetry of the graph. In this context, we show that the disorder can benefically influence the absorption process.