



HAL
open science

Contrôle quantique de la rotation moléculaire et de processus de Résonance Magnétique Nucléaire

Khalid Hamraoui

► **To cite this version:**

Khalid Hamraoui. Contrôle quantique de la rotation moléculaire et de processus de Résonance Magnétique Nucléaire. Physique Quantique [quant-ph]. Université Bourgogne Franche-Comté, 2019. Français. NNT : 2019UBFCK020 . tel-02268159

HAL Id: tel-02268159

<https://theses.hal.science/tel-02268159>

Submitted on 20 Aug 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

pour obtenir le titre de
DOCTEUR en PHYSIQUE
présentée par

Khalid Hamraoui

le 17 avril 2019

Contrôle quantique de la rotation moléculaire et de processus en Résonance Magnétique Nucléaire

DIRECTEUR DE THÈSE : **Dominique Sugny**

Jury :

E. CHARRON	Professeur (ISMO, Orsay)	Rapporteur
L. COUDERT	Directeur de Recherche (ISMO, Orsay)	Rapporteur
B. LAVOREL	Directeur de Recherche (ICB, Dijon)	Président du jury
A. LECLERC	Maître de Conférences (LPCT, Metz)	Examineur

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

UMR 6303 CNRS

BP 47870 – 21078 Dijon – France

À la mémoire de mon père HAMRAOUI M'Hamed

À ma mère BOUFOUSS Itto Moha

À mes sœurs, Khadija, Asmae et Aya

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse, Dominique Sugny, pour m'avoir fait découvrir, dès le stage de master 2, le monde passionnant de la recherche universitaire. En m'initiant à un domaine aussi riche que passionnant qu'est le contrôle optimal des systèmes dynamiques. Sa perspicacité et son dévouement dans ce domaine ont grandement contribué à développer mon envie de poursuivre dans cette voie là, Je tiens surtout à le remercier de son soutien indéfectible qu'il m'a accordé tout le long de la thèse, ainsi que la patience dont il a su faire preuve. Sa disponibilité, ses conseils ainsi que sa bienveillance à mon égard m'ont été d'un grand soutien moral surtout dans les moments difficiles. Un grand merci.

Merci à tous les membres de l'équipe ICB qui m'ont accueilli au sein de leur laboratoire, et leur bienveillance ainsi que la cordialité dont ils ont fait preuve à mon égard tout le long de ma thèse.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble du jury de ma soutenance, d'une part pour s'être déplacé surtout d'aussi loin, mais je tiens surtout à les remercier pour avoir lu, critiqué et proposé des corrections et des clarifications sur l'ensemble de cette thèse pour améliorer sa qualité et faciliter sa lecture aux non initiés. Mes remerciements vont donc vers Bruno Lavorel qui a présidé le jury et avec qui nous avons collaboré à la rédaction de deux articles, Je tiens aussi à remercier Laurent Coudert avec qui nous avons collaboré sur l'un des articles, et enfin j'adresse mes remerciements les plus sincères à Éric Charron et Arnaud Leclerc, les différents échanges que j'ai eu avec eux m'ont été d'une grande aide.

Des mercis vont également à tous les chercheurs, post-doctorants et thésards que j'ai pu côtoyer durant ma thèse et plus particulièrement tous mes "colocataires" du bureau D103A.

Enfin mes plus grands remerciements vont à toute ma famille, notamment mes parents et mes sœurs qui m'ont toujours soutenu. Je vous remercie d'avoir été là pour moi.

Table des matières

Table des matières	5
1 Introduction générale	9
2 Introduction au contrôle moléculaire	15
2.1 Introduction	15
2.2 Alignement et orientation moléculaire	15
2.3 Modèle physique	16
2.3.1 Dynamique libre de la rotation des molécules	17
2.3.2 Interaction du rotateur rigide avec un champ électrique	19
2.4 Mécanismes de contrôle de l'orientation moléculaire	23
3 Contrôle en Résonance Magnétique Nucléaire	25
3.1 Introduction à la Résonance Magnétique Nucléaire	26
3.1.1 Modèle physique	26
3.1.2 Mesure d'un signal RMN	33
3.1.3 Effet des inhomogénéités	34
3.2 Contrôle optimal en Résonance Magnétique Nucléaire	37
4 Contrôle de l'orientation d'une toupie symétrique	39
4.1 Introduction	39
4.2 Modèle théorique	39
4.3 Description quantique de l'orientation moléculaire	41
4.4 Propagation dans un milieu gazeux	42
4.5 Production et détection expérimentales de l'orientation moléculaire	44
4.6 Comparaison des résultats numériques et expérimentaux	47
4.7 Conclusion	50
5 Propagation d'une impulsion THz dans un gaz de molécules	53

5.1	Modèle théorique	53
5.2	Comparaison classique-quantique	54
5.3	Effets rotationnels sur une grande distance de propagation	55
5.4	Description de l'expérience	58
5.5	Résultats expérimentaux	58
5.6	Effet de la vapeur d'eau sur la structure des transitoires	62
5.7	Conclusion	63
5.8	Appendice : Raies d'absorption et de dispersion d'une molécule toupie symétrique	64
6	Mise en forme temporelle de l'orientation moléculaire	67
6.1	Description du système	68
6.2	Orientation moléculaire à température nulle	69
6.2.1	Description des états cibles	69
6.2.2	Résultats numériques	71
6.3	Orientation moléculaire à température non nulle	75
6.3.1	Introduction	75
6.3.2	Algorithme d'optimisation	76
6.4	Résultats numériques	78
6.4.1	Signal en dent de scie	78
6.4.2	Signal rectangulaire	81
6.5	Conclusion	83
6.6	Appendice : Détails du calcul de l'équation (6.3)	84
7	Contrôle optimal de la dynamique périodique de spins : Application à la maximisation du SNR	87
7.1	Description du processus de contrôle pour la maximisation du rapport signal sur bruit (SNR)	89
7.2	Contrôle optimal périodique des systèmes de spins	91
7.3	Mise en évidence de l'existence de trajectoires périodiques	93
7.4	Implémentation numérique de l'algorithme	95
7.5	Résultats numériques	97
7.5.1	Contrôle d'un ensemble homogène	97
7.5.2	Extension à un ensemble de spins avec différents offsets	100
7.6	Conclusion	100
7.7	Appendice : Description de la solution de Ernst	102

8	Comment distinguer une raquette de tennis d'un stylo bille	105
8.1	L'expérience : Raquette de tennis versus stylo bille	105
8.2	Angles et équations d'Euler	106
8.3	Effet de la raquette de tennis	111
8.4	Skateboard : le Monster Flip ou la figure impossible	113
8.5	Effet de la raquette de tennis quantique	114
9	Conclusion et perspectives	117
9.1	Résumé des différents résultats	117
9.2	Perspectives	119
	Bibliographie	121

Chapitre 1

Introduction générale

Le contrôle permet de transformer une connaissance scientifique en technologie [1]. Une définition générale d'un problème de contrôle est la suivante. Il consiste à manipuler la dynamique d'un système de sorte que ce dernier soit transféré d'un certain état initial vers un état cible donné. Des variables de contrôle sont paramétrées pour réaliser ce transfert. On peut distinguer principalement deux classes de contrôles, les contrôles dits en *boucle fermée* et ceux en *boucle ouverte*. Dans le premier cas, le contrôle peut s'adapter en temps réel à des modifications de la dynamique grâce à des mesures de l'état du système. Ce n'est pas le cas pour des contrôles en boucle ouverte où le champ de contrôle doit être déterminé à l'avance avant le début de la dynamique [1]. Une autre question primordiale est de se demander si le système est contrôlable, c'est-à-dire s'il existe des contrôles qui permettent de transférer le système vers l'état cible désiré [2, 3, 4]. Ces concepts mathématiques peuvent être illustrés par des exemples de la vie quotidienne. Nous considérons pour cela l'exemple de la voiture. Dans cet exemple, le contrôleur est représenté par le conducteur de la voiture. Son objectif est de conduire la voiture d'un point A à un point B le long d'une route. Les variables de contrôle sont représentées par les outils à disposition du conducteur, c'est-à-dire le volant et les pédales de frein et d'accélérateur. Dans une conduite standard, le conducteur utilise en permanence des mesures, quelles soient visuelles ou sonores. Il utilise également des instruments de mesure pour contrôler par exemple la vitesse de la voiture. Dans ce cas, on parle donc d'un système de contrôle en boucle fermée. En d'autres termes, l'action du conducteur sur la voiture à un certain instant dépendra des mesures effectuées sur l'état du système à cet instant. On parlera d'un système de contrôle en boucle ouverte si le conducteur reçoit des consignes sur son itinéraire avant son départ et s'il ne peut effectuer aucune mesure pendant celui-ci. En particulier, il devra freiner, accélérer ou tourner le volant sans regarder la route ou son compteur de vitesse. Les commandes du véhicule sont alors paramétrées en fonction

du temps dès le départ. La notion de contrôlabilité peut également être illustrée sur cet exemple. En effet, imaginons que le parcours choisi pour aller de A vers B contienne une côte très abrupte. Si cette pente n'est pas trop forte alors la voiture pourra la franchir et atteindre le point B . Le système sera alors dit contrôlable. Dans le cas contraire, et quelque soit le processus de contrôle, le point B ne pourra pas être atteint. On parlera alors de système non contrôlable.

Pour un système contrôlable [2], il existe une infinité de paramétrisations possibles des contrôles pour réaliser le transfert. La question est alors de sélectionner parmi toutes ces paramétrisations possibles, la loi de commande la plus intéressante pour un problème donné. La théorie du contrôle optimal [3, 5, 6, 7, 8] permet de sélectionner, parmi cette infinité de contrôles, ceux qui minimisent un coût bien défini. Sa forme mathématique la plus aboutie a été développée à la fin des années 1950 par L. S. Pontryagin [5]. Sa naissance est généralement fixée en 1696 [9] avec le problème du brachistochrone de Jean Bernoulli et qui a été publié en latin dans les *Acta Eruditorum* [10]. A partir des années 60, le contrôle optimal est apparu dans de nombreux domaines, notamment en aérospatial [11], pour la mise en orbite par exemple de Spoutnik [12], le premier satellite artificiel de la Terre. Il est désormais devenu un outil courant avec des applications s'étendant de la mécanique à l'électronique en passant par la biologie, la finance et l'économie. Nous nous intéresserons dans ce manuscrit à une autre application, en mécanique quantique. Notons qu'en mécanique quantique, le contrôle en boucle fermée est délicat puisqu'il est difficile d'acquérir de l'information sur l'état du système sans le modifier ou le perturber fortement [13]. Ce type de contrôle est tout de même possible même s'il reste extrêmement délicat d'un point de vue expérimental. Il a été démontré récemment par l'équipe de S. Haroche au collège de France [14].

Dans ce cadre, le but général du contrôle quantique est de manipuler des processus dynamiques à l'échelle atomique ou moléculaire en utilisant des champs électromagnétiques [15, 16]. L'objectif du contrôle quantique est de déterminer et d'implémenter ces champs ou ces séquences d'impulsions pour accomplir une tâche donnée dans un système quantique de la meilleure façon possible. Le contrôle quantique s'est construit depuis les années 80 à partir de différentes avancées théoriques et technologiques [17], qui s'étendent des mathématiques avec la théorie du contrôle optimal [16] à l'ingénierie avec des dispositifs électroniques et optiques de plus en plus perfectionnés permettant de mettre en forme les champs de contrôle sur des échelles de temps très courtes [15]. La manipulation de la nature à l'échelle quantique est un défi qui aura un fort impact dans un futur proche dans de nombreuses applications. Les systèmes et les processus quantiques couvrent une large plage de domaines allant de la physique atomique et moléculaire [18], à la chimie, la physique des matériaux (tels que

les semi-conducteurs ou les supraconducteurs) et aux systèmes biologiques. De nombreuses applications se développent actuellement dans ce domaine que l'on nomme habituellement technologie quantique [19]. D'un point de vue théorique, le développement de techniques mathématiques et numériques de contrôle quantique contribue à ce travail de fond de mise en place de nouvelles technologies à partir de la connaissance de processus fondamentaux.

L'objectif principal de cette thèse est d'utiliser des techniques de contrôle sur différents systèmes quantiques couramment étudiés dans la littérature. Cette thèse comporte à la fois des résultats théoriques et expérimentaux sur le contrôle de la rotation moléculaire et sur le contrôle des spins en Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Les calculs théoriques ont pour but non seulement de déterminer des lois de commande permettant de manipuler au mieux la dynamique quantique des systèmes étudiés mais aussi d'analyser et de comprendre les mécanismes de contrôle utilisés. Cet aspect est crucial d'un point de vue expérimental pour avoir une intuition physique sur les lois de contrôle à mettre au point. Cette compréhension permet en outre de construire des champs de contrôle robustes par rapport aux imperfections expérimentales. Ce point est primordial également pour avoir un bon accord entre le modèle théorique et les mesures expérimentales. Différents exemples seront donnés par la suite.

Détaillons à présent les différents chapitres de ce manuscrit. Le chapitre 2 a pour but de présenter le domaine principal dans lequel les techniques de contrôle ont été appliquées, i.e. le contrôle de la rotation moléculaire en phase gazeuse. Les modèles ainsi que les principaux ordres de grandeur sont rappelés dans cette partie. Le chapitre 3 traite du contrôle de l'orientation moléculaire par une impulsion TeraHertz (THz). Des résultats théoriques et expérimentaux sont présentés. Nous expliquons également comment l'orientation moléculaire peut être mesurée de manière non destructive à partir du champ THz émis par les molécules orientées. Dans cet exemple, la longueur d'interaction entre le champ de contrôle et l'échantillon moléculaire est suffisamment petite pour que les molécules puissent être considérées comme isolées. Dans ce cas, leur dynamique est régie par l'équation de Schrödinger. Nous généralisons cette étude dans le chapitre 4 au cas d'une longue plage d'interaction. Cette fois-ci la molécule ne peut plus être considérée comme isolée et l'ensemble des molécules doit être pris en compte dans la description théorique. La dynamique de la propagation du champ THz peut alors être décrite par les équations de Maxwell-Bloch. Des résultats théoriques et expérimentaux sont présentés dans ce chapitre. Le chapitre 5 étudie un autre aspect du contrôle de la rotation moléculaire. Nous étudions théoriquement jusqu'à quel point l'évolution temporelle du degré d'orientation pour une molécule linéaire peut être mise en forme. Nous montrons que cette évolution peut avoir la forme d'un signal créneau ou triangulaire. Nous utilisons des techniques de contrôle optimal pour déterminer des champs THz permet-

tant d'atteindre ces dynamiques. Un état cible peut être défini de manière très générale à température nulle alors qu'à température non nulle, une figure de mérite basée sur les coefficients de Fourier du signal est utilisée. Un algorithme du gradient est appliqué à 0 K pour déterminer le champ de contrôle permettant d'atteindre cette dynamique. A température non nulle, une méthode de recuit simulé est employée pour déterminer des processus efficaces. La robustesse du contrôle vis-à-vis de la température et de l'amplitude du champ est aussi étudiée. Le chapitre 6 aborde un domaine différent d'applications du contrôle quantique, à savoir le contrôle de la dynamique des spins en RMN. Nous étudions plus particulièrement la maximisation du rapport signal sur bruit (SNR, Signal-to-Noise Ratio). D'un point de vue technique, cette optimisation est non triviale car elle nécessite de déterminer le champ de contrôle mais également les états initial et final de la dynamique. Nous développons un algorithme numérique original pour optimiser le SNR et nous l'appliquons aux cas d'un système de spins homogènes et inhomogènes. Enfin, nous reproduisons dans le chapitre 7 un article de vulgarisation sur l'effet de la raquette de tennis. Cet effet géométrique peut être observé dans la rotation de tout corps rigide suffisamment asymétrique. Le chapitre 8 conclut ce travail et discute les perspectives possibles et différentes questions ouvertes.

Ces trois années de recherche ont conduit aux articles publiés ou soumis suivants :

(1)- Optimal periodic control of spin systems : Application to the maximization of the signal to noise ratio per unit time

N. Jbili, K. Hamraoui, S. J. Glaser, J. Salomon and D. Sugny

Phys. Rev. A 99, 053415 (2019).

Abstract :

We propose an optimal control algorithm for periodic spin dynamics. This non-trivial optimization problem involves the design of a control field maximizing a figure of merit, while finding the initial and final states of the dynamics, which are not known but are subjected to specific periodic conditions. As an illustrative examples, we consider the maximization of the signal to noise ratio per unit time of spin systems. In the case of a homogeneous spin ensemble and a very short control duration, we show numerically that the optimal field corresponds to the Ernst angle solution. We investigate the optimal control process for longer control durations and their sensitivity to offset inhomogeneities.

(2)- Shaping of the time evolution of field-free molecular orientation by THz laser pulses

K. Hamraoui, R. Tehini and D. Sugny

Phys. Rev. A 99, 033419 (2019).

Abstract :

We present a theoretical study of the shaping of the time-evolution of field-free orientation of linear molecules. We show the extent to which the degree of orientation can be steered along a desired periodic time-dependent signal. The objective of this study is not to optimize molecular orientation but to propose a general procedure to precisely control rotational dynamics through the first moment of the molecular axis distribution. Rectangular and triangular signals are taken as illustrative examples. At zero temperature, we compute the quantum states leading to such field-free dynamics. A TeraHertz laser pulse is designed to reach these states by using optimal control techniques. The investigation is extended to the case of non-zero temperature. Due to the complexity of the dynamics, the control protocol is derived with a Monte-Carlo simulated annealing algorithm. A figure of merit based on the Fourier coefficients of the degree of orientation is used. We study the robustness of the control process against temperature effects and amplitude variations of the electric field.

(3)- Classical and quantum rotation numbers of asymmetric top molecules

K. Hamraoui, L. Van Damme, P. Mardesic and D. Sugny

Phys. Rev. A 97, 032118 (2018)

Abstract :

We study the classical and quantum rotation numbers of the free rotation of asymmetric top molecules. We show numerically that the quantum rotation number converges to its classical analog in the semi-classical limit. Different asymmetric molecules such as the water molecule are taken as illustrative example. A simple approximation of the classical rotation number is derived in a neighborhood of the separatrix connecting the two unstable fixed points of the system. Furthermore, a signature of the classical tennis racket effect in the spectrum of asymmetric molecules is identified.

(4)- Terahertz pulse shaping through propagation in a gas of symmetric top molecules

K. Hamraoui, P. Babilotte, F. Billard, E. Hertz, O. Faucher, L. H. Coudert, D. Sugny and B. Lavorel

Phys. Rev. A 96, 043416 (2017)

Abstract :

Symmetric-top molecules of methyl iodide are irradiated with a terahertz pulse generated by a two-color plasma and shaped by a short propagation in air. A free-induction decay is then emitted by the excited molecular sample and then propagates in air before detection. The experimental data show that the input terahertz pulse undergoes strong reshaping through absorption and dispersion. This leads to narrow wave packets at revival times due to the excitation of high rotational energy levels. Typically a THz burst of duration $\simeq 15 - 20$ ps is produced periodically, with a central frequency of $\simeq 1$ THz and a width that can be as small as 60 – 80 GHz. Pulse shaping based on propagation can be useful for quantum control in molecules. We provide a theoretical description of this wave propagation based on the Maxwell-Bloch equation. The observed experimental signal is in good accordance with the numerical simulations.

(5)- Observation of field-free molecular Orientation of a symmetric top molecule by Terahertz pulses at high temperature

P. Babilotte, K. Hamraoui, F. Billard, E. Hertz, B. Lavorel, O. Faucher and D. Sugny
Phys. Rev. A 94, 043403 (2016)

Abstract :

We investigate experimentally and numerically the field-free orientation of the symmetric top molecule of methyl-iodide at high temperature using a terahertz radiation generated by a plasma induced by a two-color laser beam. The degree of orientation is measured from the free-induction decay emitted by the sample. The observed experimental signal is reproduced with a good accuracy by numerical simulations.

(6)- Comment distinguer une raquette de tennis d'un stylo bille.

K. Hamraoui, L. Van Damme, P. Mardesic and D. Sugny
Soumis à Image Mathématique - revue du CNRS (2019)

Abstract :

Cet article a pour but d'expliquer qualitativement à un public de non experts l'effet de la raquette de tennis. Nous montrons notamment que cet effet ne peut pas être observé sur un stylo bille. Le rôle de cet effet dans les figures de skateboard et la signature de celui-ci dans le monde quantique sont également discutés.

Chapitre 2

Introduction au contrôle moléculaire

2.1. Introduction

Le contrôle des systèmes dynamiques est un sujet vaste dont les études et applications couvrent plusieurs domaines scientifiques à la fois fondamentaux et appliqués. Le but du contrôle des systèmes dynamiques se résume à accomplir des modifications ciblées de processus dynamiques dans le but d'atteindre un comportement souhaité. Parmi les sujets qui occupent une place importante en contrôle quantique, on trouve le contrôle de la dynamique des systèmes moléculaires. Dans ce cadre, durant les trois dernières décennies, l'étude du contrôle de la dynamique rotationnelle s'est particulièrement développée [15, 20]. Cette étude offre l'opportunité de comprendre les processus d'interaction rayonnement-molécule et de manipuler la position spatiale des molécules [21].

Depuis les premiers travaux réalisés dans ce domaine dans les années 70, de nombreux progrès ont eu lieu. Le contrôle de l'alignement et de l'orientation moléculaire a été particulièrement étudié [22, 23]. Nous rappelons brièvement dans le paragraphe suivant les principaux résultats dans ce champ de recherche. Pour une description plus complète de ces concepts et applications, nous renvoyons le lecteur intéressé aux références suivantes [15, 20, 22, 23, 24, 25].

2.2. Alignement et orientation moléculaire

L'orientation et l'alignement induits par laser sont des exemples importants dans le contrôle de la dynamique moléculaire. Une analyse décrivant une molécule isolée est en général suffisante pour décrire ces effets. Un degré d'orientation et d'alignement notable est crucial pour une variété d'applications allant de la dynamique des réactions chimiques [22, 26] au

design à l'échelle nanométrique [27] et à la dynamique électronique attoseconde [28]. L'alignement et l'orientation moléculaire peuvent aussi être vus comme des prérequis indispensables pour le contrôle par laser de la dynamique moléculaire avant d'explorer des scénarios plus complexes. Ainsi, l'augmentation du rendement d'une réaction chimique requiert souvent le contrôle de l'orientation spatiale des molécules. Dans le cas d'une molécule pilotée par un champ laser polarisé linéairement, l'alignement (qui correspond à une double flèche \updownarrow) est défini par une augmentation de la distribution de probabilité le long de l'axe de polarisation. D'un autre côté, l'orientation correspond à une orientation privilégiée dans l'espace, *i.e.* à une simple flèche. L'orientation implique donc l'alignement alors que l'inverse n'est pas vrai.

L'orientation et l'alignement moléculaire peuvent être produits dans deux régimes différents, le *régime adiabatique* et le *régime soudain*. Nous introduisons le temps caractéristique de la rotation libre de la molécule, T_{rot} , qui est typiquement de l'ordre de 1 à 10 ps. Le mécanisme dit soudain est basé sur une interaction courte et brève avec le champ extérieur de durée T_s avec $T_s \ll T_{\text{rot}}$. Le temps T_s est de l'ordre de 10 à 100 femtosecondes. Un paquet d'onde rotationnel est alors créé et une orientation ou un alignement en l'absence de champ est observé, tant que la cohérence du processus est préservée. Dans la limite adiabatique, des pulses nanosecondes sont utilisés avec une durée $T_a \gg T_{\text{rot}}$. Le transfert adiabatique est induit par une modification lente du champ laser par rapport à la période rotationnelle. La molécule est alors transférée vers un état habillé par le champ durant l'impulsion et revient à son état initial lorsque le champ est éteint. Dans ce cas, l'alignement et l'orientation ne sont pas générés en l'absence de champ, à l'exception de la situation où le champ est brutalement éteint.

2.3. Modèle physique

Avant de rentrer dans le vif du sujet, il est nécessaire de rappeler certains résultats sur la description du contrôle de la rotation moléculaire par champs laser. Différentes hypothèses simplificatrices sont généralement utilisées [21]. Ces hypothèses sont les suivantes :

- *Approximation de Born-Oppenheimer* : cette approximation est basée sur la différence de masse entre l'électron et le proton. Le rapport entre ces deux masses, qui est de l'ordre de $m_p/m_e = 1800$, implique que l'on peut découpler les mouvements électroniques et nucléaires. Il en résulte que d'un point de vue électronique, on considère les noyaux comme fixes pour pouvoir calculer les fonctions d'onde électroniques. D'un point de vue nucléaire, on suppose que le nuage électronique s'adapte au mouvement des noyaux

quasi instantanément.

- *Le système est dans son état fondamental électronique et vibrationnel* : notre objectif est d'étudier uniquement la rotation moléculaire. On considère donc l'approximation du rotateur rigide et on néglige la vibration intramoléculaire. Ce résultat est directement lié à la différence entre les fréquences caractéristiques de la vibration et de la rotation.
- *Champ de contrôle non résonant* : le champ de contrôle (champ électrique) est choisi de manière à ce qu'il soit non résonant avec les fréquences électroniques, vibrationnelles et rotationnelles. Seule son enveloppe sera résonante avec les fréquences rotationnelles. Notons que les champs THz n'ont pas de fréquences porteuses.

2.3.1. Dynamique libre de la rotation des molécules

Comme nous l'avons introduit précédemment, on traite la molécule comme un corps rigide. Ceci implique que la description de son mouvement rotationnel requiert les mêmes outils que ceux de la rotation classique d'un solide [29].

Partant de ce constat, on commence par introduire les repères et référentiels dans lesquels nous allons décrire le système moléculaire. Ainsi, nous allons supposer que le repère du laboratoire (supposé galiléen) est donné par le repère fixe (X, Y, Z) . Le repère moléculaire quant à lui sera donné par le repère mobile (x, y, z) [21].

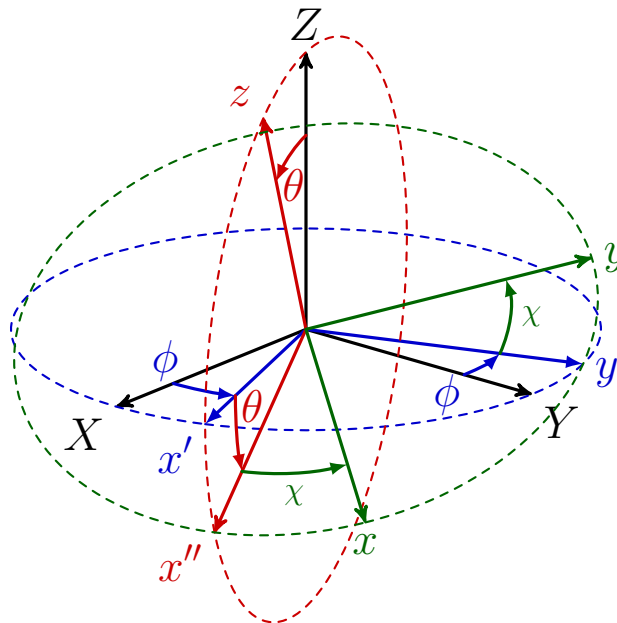


FIGURE 2.1 – Figure représentative des angles d'Euler.

La position du trièdre mobile (x, y, z) par rapport à (X, Y, Z) est habituellement donnée par les angles d'Euler (θ, ϕ, χ) avec $0 \leq \theta \leq 2\pi$, $0 \leq \phi \leq \pi$ et $0 \leq \chi \leq 2\pi$.

Pour faire coïncider le repère (x, y, z) au repère (X, Y, Z) , trois transformations des angles d'Euler suffisent :

- Une rotation de (X, Y, Z) d'angle ϕ autour de Z qui transforme $(X, Y, Z) \rightarrow (x', y', Z)$;
- Une rotation de (x', y', Z) d'angle θ autour de y' qui transforme $(x', y', Z) \rightarrow (x'', y', z)$;
- Une rotation de (x'', y', z) d'angle χ autour de z qui transforme $(x'', y', z) \rightarrow (x, y, z)$.

L'opérateur qui définit l'ensemble de ces transformations est donné par la matrice de rotation permettant le passage du repère moléculaire au repère du laboratoire et que nous allons noter $R(\theta, \phi, \chi)$. L'expression de cette matrice est donnée par :

$$R(\theta, \phi, \chi) = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi \cos \chi - \sin \phi \sin \chi & \cos \phi \sin \chi + \cos \theta \sin \phi \cos \chi & -\sin \theta \cos \chi \\ -\sin \phi \cos \chi - \cos \theta \cos \phi \sin \chi & \cos \phi \cos \chi - \cos \theta \sin \phi \sin \chi & \sin \theta \sin \chi \\ \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

L'Hamiltonien rotationnel d'une molécule quelconque est donné par [30] :

$$H_{rot} = AJ_x^2 + BJ_y^2 + CJ_z^2, \quad (2.2)$$

avec (I_x, I_y, I_z) les moments d'inertie de la molécule. Les expressions des constantes rotationnelles A, B et C sont données par $A = \frac{\hbar}{4\pi c I_x}$, $B = \frac{\hbar}{4\pi c I_y}$ et $C = \frac{\hbar}{4\pi c I_z}$ où c est la vitesse de la lumière. On introduit également le moment cinétique \vec{J} qui a pour composantes (J_X, J_Y, J_Z) dans le repère du laboratoire et (J_x, J_y, J_z) dans le repère moléculaire.

On a $J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = J_X^2 + J_Y^2 + J_Z^2$. Ces composantes vérifient :

$$J_z |j, k, m\rangle = k |j, k, m\rangle, \quad J_Z |j, k, m\rangle = m |j, k, m\rangle, \quad J^2 |j, k, m\rangle = j(j+1) |j, k, m\rangle \quad (2.3)$$

Il convient alors de distinguer plusieurs cas.

- **Molécules linéaires** : dans cette configuration, un seul des axes moléculaires est défini. L'Hamiltonien libre s'écrit $H = BJ^2$ et le nombre quantique k vérifie : $k = 0$. Les niveaux d'énergie valeurs propres du Hamiltonien sont donnés par $E_{j,m} = Bj(j+1)$ sur la base des harmoniques sphériques. Ils sont indicés par les nombres quantiques j et m et sont dégénérés $(2j+1)$ fois.
- **Molécules sphériques** : ces molécules présentent un tenseur d'inertie proportionnel à l'identité. Les valeurs propres correspondants à ce tenseur sont égales : $I_X = I_Y = I_Z$. L'Hamiltonien prend la même forme que dans le cas d'une molécule linéaire et s'écrit

$H = BJ^2$. Les nombres quantiques k , j et m sont bien définis. Les valeurs propres de l'Hamiltonien $E = Bj(j+1)$ sont alors dégénérées $(2j+1)^2$ fois. Les états propres $|j, k, m\rangle$ sont fonction des matrices de Wigner [21] :

$$\langle \phi, \theta, \chi | j, k, m \rangle = \sqrt{\frac{2j+1}{4\pi}} D_{m,k}^j(\phi, \theta, \chi)^*$$

Les matrices de Wigner $D_{m,k}^j$ sont des matrices de rotation telles que

$$D_{m,k}^j(\phi, \theta, \chi) = \langle j, m | R(\phi, \theta, \chi) | j, k \rangle \quad (2.4)$$

- **Molécules toupies symétriques** : ces molécules se composent de deux familles. Les molécules prolates et les molécules oblates. Les deux se distinguent par la forme de leur ellipsoïde de révolution donnée par l'équation (2.2). Formellement, cela correspond respectivement à des molécules dont la distribution de probabilité (si on la représente en fonction des harmoniques sphériques) a une forme allongée ou aplatie. Mécaniquement, cela se traduit par :

$$I_x < I_y = I_z, \quad (\text{prolate})$$

$$I_x = I_y < I_z, \quad (\text{oblate})$$

Ainsi on peut remarquer que seules deux valeurs propres de la matrice d'inertie sont identiques. L'Hamiltonien libre s'écrit donc $H = AJ^2 + (C - A)J_z^2$. La brisure de la symétrie sphérique lève la dégénérescence des niveaux d'énergies selon k . Chaque niveau reste cependant dégénéré $(2j+1)$ fois. Les niveaux d'énergie sont de la forme $E = Aj(j+1) - Ck^2$ et sont dégénérés $(2j+1)$ fois. Les états propres sont les mêmes que pour la molécule sphérique.

- **Molécules toupies asymétriques** : il s'agit de la configuration de molécules la plus abondante où tous les moments d'inertie sont différents : $I_x \neq I_y \neq I_z$. L'Hamiltonien du rotateur rigide s'écrit sous la forme $H = AJ_x^2 + BJ_y^2 + CJ_z^2$. La résolution de tels systèmes est souvent très difficile. En effet, étant donné que dans la base des états $|j, k, m\rangle$, l'Hamiltonien n'est diagonal que par bloc, on ne peut résoudre ces systèmes que numériquement.

Un exemple de comparaison entre rotateurs classique et quantique est donné par la figure 2.2.

2.3.2. Interaction du rotateur rigide avec un champ électrique

Après cette brève description de la dynamique rotationnelle libre, nous introduisons à présent les termes décrivant l'interaction avec le champ électromagnétique. Nous considérons

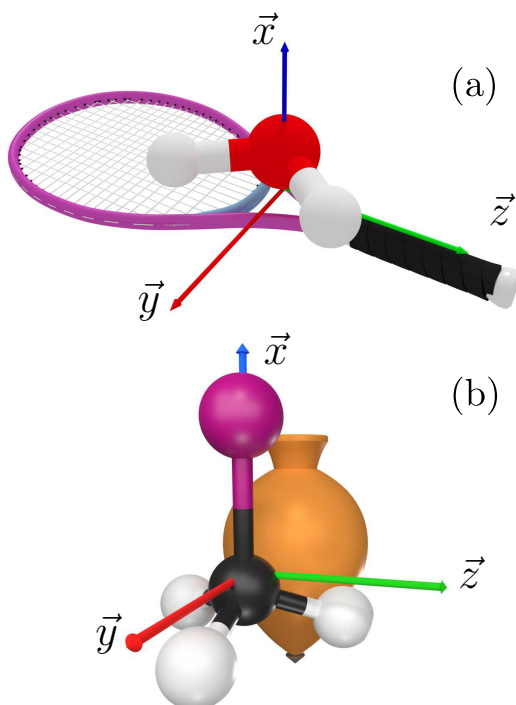


FIGURE 2.2 – Schéma qualitatif de la correspondance entre molécules et objets classiques. Deux exemples de toupies asymétriques rigides sont représentés sur la figure (a) : la molécule d'eau et la raquette de tennis. La figure (b) représente une toupie symétrique prolate, la molécule CH₃I et son analogue classique. Le référentiel moléculaire, $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ est défini dans chaque cas.

une approximation semi-classique dans laquelle le champ est traité classiquement alors que la molécule est traitée de manière quantique. Soit $\hat{\vec{\mu}}$ le moment dipolaire électrique de la molécule. Ce moment peut être permanent pour une molécule polaire ou induit dans le cas d'un champ électrique intense. Ce terme d'interaction peut s'écrire sous la forme $H_I = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{E}(t)$ où $\vec{E}(t)$ est le champ électrique au temps t . Dans l'approximation dipolaire, nous supposons que le champ électrique n'a pas de variation spatiale sur une échelle de longueur de l'ordre de la taille de la molécule. On a donc : $\vec{E}(\vec{r}, t) \equiv \vec{E}(t)$. Le moment dipolaire peut être écrit comme un développement en série de puissance de \vec{E} :

$$\hat{\vec{\mu}} = \hat{\vec{\mu}}_0 + \frac{1}{2}\hat{\vec{\alpha}}\vec{E} + \frac{1}{6}\hat{\vec{\beta}}\vec{E}^2 + \dots, \quad (2.5)$$

où $\hat{\vec{\mu}}_0$ est le moment dipolaire permanent le long de la direction z , et la polarisabilité, $\hat{\vec{\alpha}}$, et l'hyperpolarisabilité, $\hat{\vec{\beta}}$, sont données respectivement par des tenseurs d'ordre 2 et 3.

Le tenseur de polarisabilité est une matrice diagonale 3×3 dans le référentiel moléculaire pour les molécules linéaires et symétrique avec les éléments $(\alpha_{\perp}, \alpha_{\perp}, \alpha_{\parallel})$ où α_{\parallel} et α_{\perp} sont respectivement les composantes parallèle et perpendiculaire à l'axe moléculaire. La différence entre les deux coordonnées, *i.e.*, l'anisotropie de polarisabilité, est notée $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$.

$\Delta\alpha$ est positif pour les molécules linéaires et oblates et négatif pour les toupies symétriques prolates. Cette description est plus complexe pour les molécules asymétriques. Seules les molécules avec une symétrie D_2 , C_{2v} ou D_{2h} ont un tenseur de polarisabilité diagonal avec les éléments α_{xx} , α_{yy} et α_{zz} [31, 32, 33]. Nous supposons par la suite que ce tenseur est diagonal.

Le champ électrique est défini dans le référentiel du laboratoire et nous notons ces composantes par (E_X, E_Y, E_Z) dans les trois directions du référentiel. Sa polarisation est donnée par l'évolution temporelle des trois composantes E_X , E_Y et E_Z . En utilisant la matrice de rotation définie précédemment, les composantes du champ électrique dans le référentiel moléculaire s'écrivent :

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = R \begin{pmatrix} E_X \\ E_Y \\ E_Z \end{pmatrix}. \quad (2.6)$$

Au second ordre, l'Hamiltonien d'interaction peut s'écrire comme :

$$\begin{aligned} \hat{H}_I = & - \sum_K \mu_0 \cos \hat{\theta}_{zK} E_K - \sum_K \frac{E_K^2}{2} (\Delta\alpha \cos^2 \hat{\theta}_{zK} + \alpha_{\perp}) \\ & - \sum_{\substack{K, K' \\ K \neq K'}} E_K E_{K'} \Delta\alpha \cos \hat{\theta}_{zK} \cos \hat{\theta}_{zK'}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

avec $K, K' = X, Y, Z$. Différents cas peuvent être distingués. Si le champ électrique est résonant avec les fréquences rotationnelles alors \hat{H}_I ne peut pas être simplifié. C'est la situation rencontrée par exemple avec les champs THz. Quand la molécule interagit avec des champs laser optiques dont la fréquence est beaucoup plus grande que les fréquences rotationnelles alors une approximation haute-fréquence peut être utilisée pour séparer les différentes échelles de temps et pour simplifier l'expression de \hat{H}_I [34]. Une dérivation heuristique est utilisée ci-dessous. Nous supposons que le champ électrique peut s'écrire comme :

$$\vec{E}(t) = \sum_{K=X,Y,Z} \mathcal{E}_K(t) \cos(\omega t + \phi_K) \vec{u}_K, \quad (2.8)$$

où ω est la fréquence porteuse, $\vec{\mathcal{E}}$ est un vecteur variant lentement de coordonnées $(\mathcal{E}_X, \mathcal{E}_Y, \mathcal{E}_Z)$, ϕ_K les phases du champ qui définissent son état de polarisation et \vec{u}_K le vecteur unitaire le long de la direction K . Pour un champ non-résonant, nous introduisons la moyenne temporelle $\langle \cdot \rangle$ sur un temps τ donnée pour une fonction $a(t)$ par $\langle a \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} a(t) dt$. Le temps τ satisfait $\frac{2\pi}{\omega} \ll \tau \ll T_{\text{rot}}$, où T_{rot} est une échelle de temps typique de la dynamique rotationnelle. Pour

des molécules linéaires et symétriques, T_{rot} est la période rotationnelle. Nous obtenons alors :

$$\begin{cases} \langle E_K \rangle = 0, \\ \langle E_K^2 \rangle = \frac{\mathcal{E}_K^2}{2}, \\ \langle E_K E_{K'} \rangle = \frac{\mathcal{E}_K \mathcal{E}_{K'}}{2} \cos(\phi_K - \phi_{K'}), \quad K \neq K', \end{cases} \quad (2.9)$$

qui mène à

$$\begin{aligned} \hat{H}_I = & -\frac{1}{4} \sum_K \mathcal{E}_K^2 (\Delta\alpha \cos^2 \hat{\theta}_{zK} + \alpha_{\perp}) \\ & -\frac{1}{2} \sum_{\substack{K, K' \\ K \neq K'}} \mathcal{E}_K \mathcal{E}_{K'} \cos(\phi_K - \phi_{K'}) \Delta\alpha \cos \hat{\theta}_{zK} \cos \hat{\theta}_{zK'}. \end{aligned}$$

Nous observons que, pour une polarisation circulaire dans le plan (X, Y) , le terme croisé $\mathcal{E}_X \mathcal{E}_Y$ s'annule puisque la phase relative vérifie $\phi_X - \phi_Y = \pi/2$, alors que ce terme est maximum pour une polarisation linéaire quand la différence de phase est égale à 0 ou π . La même analyse peut être conduite pour le terme d'hyperpolarisabilité ou pour des champs plus complexes. A titre d'exemple, nous considérons un champ polarisé linéairement à deux couleurs, interagissant jusqu'à l'ordre 3 avec une molécule linéaire. Les composantes non nulles du tenseur d'hyperpolarisabilité sont $\beta_{\parallel} = \beta_{zzz}$ et $\beta_{\perp} = \beta_{zxx} = \beta_{zyy}$. Nous obtenons :

$$\hat{\beta} \vec{E}^2 = \begin{pmatrix} 2\beta_{\perp} E_x E_z \\ 2\beta_{\perp} E_y E_z \\ \beta_{\parallel} E_z^2 + \beta_{\perp} (E_x^2 + E_y^2) \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

et

$$\frac{\hat{\beta}}{6} \vec{E}^3 = \frac{1}{6} E(t)^3 [(\beta_{\parallel} - 3\beta_{\perp}) \cos^3 \hat{\theta} + 3\beta_{\perp} \cos \hat{\theta}]. \quad (2.11)$$

Le champ électrique peut s'exprimer comme :

$$\vec{E}(t) = [\mathcal{E}_1 \cos(\omega t) + \mathcal{E}_2 \cos(2\omega t + \phi)] \vec{u}_Z, \quad (2.12)$$

où ϕ est la phase relative entre les deux composantes et \vec{u}_Z le vecteur unitaire le long de la direction Z . Après avoir moyenné sur les oscillations rapides du champ, l'Hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$\begin{aligned} \hat{H}_I = & -\frac{1}{4} (\Delta\alpha \cos^2 \hat{\theta} + \alpha_{\perp}) (\mathcal{E}_1^2 + \mathcal{E}_2^2) \\ & -\frac{\cos \phi}{8} [(\beta_{\parallel} - 3\beta_{\perp}) \cos^3 \hat{\theta} + 3\beta_{\perp} \cos \hat{\theta}] \mathcal{E}_1^2 \mathcal{E}_2. \end{aligned}$$

2.4. Mécanismes de contrôle de l'orientation moléculaire

Dans ce paragraphe, nous rappelons brièvement les principaux mécanismes de contrôle utilisés pour générer de l'orientation moléculaire, qui est un des principaux sujets de ce manuscrit.

Orientation adiabatique par champs statique et à deux couleurs

Dans le cas non-résonant, la fréquence porteuse du champ laser est très grande par rapport aux fréquences rotationnelles. L'interaction entre la molécule et le champ externe via le moment dipolaire permanent se moyenne à zéro. Par conséquent, seul le terme de polarisabilité joue un rôle dans la dynamique rotationnelle et mène à de l'alignement moléculaire. L'orientation moléculaire de molécules polaires peut seulement être générée dans le régime adiabatique si la symétrie du processus d'alignement est brisée. Différentes stratégies de contrôle ont été étudiées. Une option est d'utiliser un champ laser à deux couleurs et l'asymétrie due au terme d'hyperpolarisabilité [35]. Une brisure de symétrie peut aussi être induite par une résonance entre la fréquence du laser et une transition vibrationnelle [36]. L'orientation induite par hyperpolarisabilité a été démontrée expérimentalement dans l'article [37]. Un autre protocole de contrôle consiste à combiner un champ statique avec un champ laser non résonant [38]. Cette procédure a été démontrée expérimentalement par l'étude [39].

Orientation par champs laser à 2 couleurs et champs THz

Comme dans le régime adiabatique, la génération d'orientation moléculaire par champ laser femtoseconde à 2 couleurs est basée sur les termes de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité. Cette méthode a été proposée et étudiée théoriquement par les travaux [40, 41] et démontrée expérimentalement par [42].

L'orientation par champs THz a été le sujet d'une intense activité théorique pour déterminer la faisabilité ainsi que l'efficacité de ce processus de contrôle [23]. Un des principaux avantages de travailler dans le régime THz vient du fait que les temps caractéristiques typiques d'un pulse THz sont du même ordre de grandeur que la période rotationnelle, ce qui induit une excitation efficace de la dynamique rotationnelle. Un champ THz avec une forme temporelle très asymétrique induit un kick soudain à la molécule via le moment dipolaire permanent et l'oriente. Cependant, du fait des limitations actuelles des techniques de mise

en forme, seuls des pulses avec un demi-cycle ou très peu de cycles peuvent être générés expérimentalement. L'efficacité du mécanisme de kick et sa robustesse vis-à-vis des effets de la température ont été étudiés théoriquement dans de nombreux travaux [43, 44, 45, 46]. La combinaison d'excitation THz avec un champ laser non résonant a également été analysée [47, 48, 49]. Un haut degré d'orientation peut aussi être produit par un train de pulses demi-cycle [50, 51]. Des démonstrations expérimentales ont été réalisées plus récemment à la fois pour les molécules linéaires [52], symétriques [53] et asymétriques [54]. Les résultats de l'article [53] seront développés dans le chapitre 4.

Contrôle optimal de l'alignement et de l'orientation moléculaire

Les techniques d'optimisation ont été largement utilisées pour la mise en forme théorique de champs de contrôle maximisant l'orientation ou l'alignement. La manipulation de la rotation moléculaire par champs laser représente un problème de contrôle idéal car l'Hamiltonien du système est connu avec une grande précision, seules les constantes rotationnelles et les moments dipolaires permanents et induits sont nécessaires pour calculer la dynamique. Un très bon accord théorie-expérience est donc habituellement observé. Les processus d'optimisation en boucle ouverte, qui sont uniquement basés sur la connaissance du système quantique [16], sont très efficaces dans ce cadre. Un travail pionnier dans ce domaine a été réalisé par l'article [55], qui a exploré la question de la contrôlabilité et du design numérique du champ optimal. Différentes méthodes d'optimisation ont été utilisées dans ce domaine pour maximiser l'orientation et l'alignement. Des pulses avec une durée fixe ont été dérivés numériquement via un état cible ou la maximisation d'une valeur moyenne d'une observable [56, 57]. Le temps de contrôle a été optimisé dans [58]. Différentes généralisations ont été proposées pour prendre en compte certaines contraintes expérimentales, comme un champ d'aire nulle [59] ou des contraintes spectrales [60]. Des travaux récents ont montré que les algorithmes de contrôle optimal pouvaient aussi être utilisés pour les molécules asymétriques [61, 62].

Chapitre 3

Contrôle en Résonance Magnétique Nucléaire

La théorie du contrôle quantique s'est rapidement développée durant ces trente dernières années [16]. Un des domaines d'application est la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [63, 64], développée en 1946 par F. Bloch et E. Purcell. La RMN est également utilisée pour toutes les applications qui concernent l'information quantique et le calcul quantique [65, 66]. Dans ce manuscrit, nous appliquerons notamment des méthodes de contrôle en résonance magnétique nucléaire (RMN), domaine dans lequel de nombreuses stratégies de contrôle ont déjà été mises en œuvre grâce à la progression rapide de la technologie [16]. Le principe est de déterminer des impulsions magnétiques pour préparer un échantillon dans un certain état afin de mesurer sa réponse et d'en déduire des informations sur la nature des atomes voisins, comme les liaisons chimiques, la structure moléculaire, les distances entre les atomes, etc. [63]. Aujourd'hui encore, la plupart de ces impulsions magnétiques sont calculées avec des méthodes intuitives ou adiabatiques [67]. Les méthodes intuitives nécessitent une bonne compréhension de la dynamique pour développer des lois de contrôle avec des arguments relativement simples. Les méthodes adiabatiques sont fondées sur la théorie adiabatique, selon laquelle un système quantique reste dans un état propre si le processus de contrôle est infiniment lent [68].

Le but de ce chapitre est de rappeler les outils essentiels de RMN pour pouvoir appliquer les techniques de contrôle quantique.

3.1. Introduction à la Résonance Magnétique Nucléaire

3.1.1. Modèle physique

La RMN est un phénomène qui apparaît pour certains atomes possédant un spin nucléaire, propriété purement quantique de certaines particules. Le concept de spin a été élaboré par Samuel Goudsmit et George Uhlenbeck en 1925. Le terme spin vient lui même d'une erreur d'interprétation des systèmes atomiques. En effet, dans la vision classique où un électron tourne autour du noyau sur une orbite circulaire ou elliptique, le spin correspond au moment cinétique de l'électron dû à sa rotation propre (d'où le terme *spin* : tourner, en anglais). Cependant, cette conception a été très vite abandonnée, car elle ne permettait pas d'expliquer certains résultats expérimentaux comme l'effet Zeeman ou l'expérience de Stern et Gerlach (1922) [69]. Une vision moderne du spin est de considérer le moment cinétique de spin $\vec{S} = (S_x, S_y, S_z)$ comme un opérateur qui a les mêmes propriétés que les autres moments cinétiques quantiques, comme le moment cinétique orbital. Ses composantes S_x , S_y et S_z vérifient des relations de commutations analogues au moment cinétique orbital qui sont :

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z, \quad [S_y, S_z] = i\hbar S_x, \quad [S_z, S_x] = i\hbar S_y, \quad [S^2, S_k] = 0, \quad (3.1)$$

avec $k = x, y$ ou z . Il existe une base propre $\{|s, m\rangle\}$ commune aux opérateurs S^2 et S_z , où s est entier ou demi-entier et où m est tel que $-s \leq m \leq s$. Dans cette base, l'opérateur de spin vérifie :

$$S^2 |s, m\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, m\rangle, \quad S_z |s, m\rangle = m\hbar |s, m\rangle. \quad (3.2)$$

Le noyau de l'atome d'hydrogène, qui est le plus utilisé en RMN, possède un spin $1/2$. La RMN nécessite la manipulation de ce spin grâce à des champs magnétiques. Précisons tout d'abord qu'une particule chargée possédant un spin induit un moment magnétique, le *moment magnétique de spin*, noté \vec{M} , qui est l'observable que l'on utilise en RMN. Ainsi, un proton tel que le noyau d'hydrogène peut être assimilé à un petit aimant que l'on va manipuler grâce à des champs magnétiques. On travaille en pratique sur des échantillons de taille macroscopique. L'observable \vec{M} correspond alors à la somme des moments magnétiques de chacune des particules de l'échantillon, et s'appelle l'*aimantation*.

Pour manipuler la dynamique du moment magnétique \vec{M} , on utilise deux champs magnétiques [63]. Le premier est un champ constant très intense (23.5 Teslas pour le spectromètre le plus puissant [70]) polarisé par convention dans la direction \vec{u}_Z du repère du laboratoire.

On le note \vec{B}_0 . Il est responsable de l'effet Zeeman qui lève la dégénérescence des niveaux quantiques [69]. Ce champ implique la précession du moment magnétique \vec{M} autour de l'axe \vec{u}_Z , connue sous le nom de *précession de Larmor*. La fréquence de précession est donnée par :

$$\omega_0 = \gamma B_0,$$

où γ est le rapport gyromagnétique¹. Ce terme est positif quand le moment magnétique est à la fois parallèle et dans la même direction que le moment angulaire, et il est négatif quand les deux moments ont des directions différentes. Le second champ est ce que l'on appelle un champ radio-fréquence, beaucoup moins intense, et polarisé dans une direction du plan (\vec{u}_X, \vec{u}_Y) . C'est ce champ que l'on va chercher à mettre en forme et à optimiser pour manipuler le vecteur \vec{M} , en modifiant son amplitude et sa direction. Il sera donc utilisé comme contrôle. On le note \vec{B}_1 . Les champs magnétiques \vec{B}_0 et \vec{B}_1 s'écrivent sous la forme :

$$\vec{B}_0 = B_0 \vec{u}_Z, \quad \vec{B}_1 = B_{1X}(t) \cos(\omega t) \vec{u}_X + B_{1Y}(t) \cos(\omega t + \varphi) \vec{u}_Y. \quad (3.3)$$

La dynamique du vecteur \vec{M} sous l'influence de ces deux champs est donnée par les *équations de Bloch*, que l'on peut démontrer à partir de l'équation de Schrödinger. On appelle $|\psi\rangle$ l'état quantique d'un spin. En présence d'un champ magnétique, sa dynamique est gouvernée par l'équation de Schrödinger suivante :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = H |\psi\rangle, \quad H = -\gamma \vec{S} \cdot \vec{B}. \quad (3.4)$$

Les composantes de l'opérateur de spin \vec{S} sont reliées aux matrices de Pauli suivant les formules $S_k = \frac{\hbar}{2} \sigma_k$. Pour le cas idéal d'un seul spin non couplé, les composantes du moment magnétique \vec{M} d'un proton sont données en fonction de la moyenne quantique des composantes de l'opérateur de spin \vec{S} et du facteur gyromagnétique :

$$M_X = \gamma \langle \psi | S_X | \psi \rangle, \quad M_Y = \gamma \langle \psi | S_Y | \psi \rangle, \quad M_Z = \gamma \langle \psi | S_Z | \psi \rangle. \quad (3.5)$$

La dynamique de chaque composante M_k se calcule alors en dérivant la valeur moyenne $\langle \psi | S_k | \psi \rangle$, ce qui donne :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} M_k &= \gamma \left(\frac{d}{dt} \langle \psi | \right) S_k | \psi \rangle + \gamma \langle \psi | S_k \left(\frac{d}{dt} | \psi \rangle \right) \\ &= \frac{i\gamma}{\hbar} \langle \psi | H S_k | \psi \rangle - \frac{i\gamma}{\hbar} \langle \psi | S_k H | \psi \rangle \\ &= \frac{i\gamma}{\hbar} \langle \psi | [H, S_k] | \psi \rangle, \end{aligned} \quad (3.6)$$

1. souvent donné en $\text{rad. s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$

avec $k = \{X, Y, Z\}$. En développant l'opérateur Hamiltonien de l'équation (3.4), et en servant des relations de commutation (3.1), on obtient les équations de Bloch :

$$\dot{\vec{M}} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}, \quad (3.7)$$

avec $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1$. La dynamique (3.7) conserve la norme du vecteur de Bloch \vec{M} . Celui-ci reste à la surface d'une sphère appelée *sphère de Bloch*. Les champs magnétiques et le vecteur de Bloch \vec{M} sont représentés sur la figure 3.1.

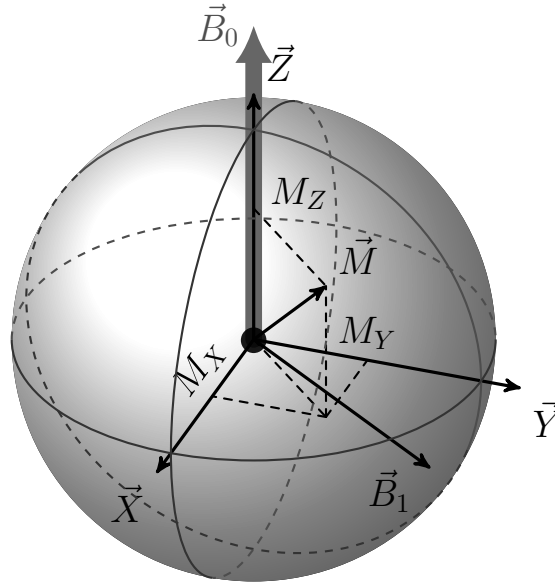


FIGURE 3.1 – Vecteur de Bloch \vec{M} de composantes (M_X, M_Y, M_Z) , champ magnétique \vec{B}_0 (en gris foncé) selon \vec{Z} et champ de contrôle \vec{B}_1 (de coordonnées quelconques ici) dans le repère du laboratoire $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$.

Pour bien comprendre la dynamique de cette équation, il est plus simple de se placer dans un repère tournant à la fréquence de Larmor ω_0 autour de la direction \vec{Z} . Cette démarche est motivée par le fait que dans ce référentiel, en l'absence du champ \vec{B}_1 , le vecteur \vec{M} est statique puisqu'il tourne à la même fréquence ω_0 autour de l'axe \vec{Z} du laboratoire. Le champ de contrôle \vec{B}_1 est choisi de façon à ce qu'il n'oscille pas dans le repère tournant. Cela revient à fixer la fréquence du champ $\omega = \omega_0$ dans l'équation (3.3). L'influence des champs de contrôle sur la dynamique de \vec{M} sera alors décrite de manière plus intuitive. Le changement de repère est représenté sur la figure 3.2.

Pour étudier la dynamique dans le repère tournant, on applique au système une rotation $R_Z(t)$ qui correspond à une rotation d'angle ωt autour de l'axe \vec{Z} . Dans l'idéal, la fréquence ω est égale à la fréquence de Larmor ω_0 du spin. En pratique, pour une expérience standard de RMN en phase liquide, on travaille sur un échantillon de taille macroscopique contenant un

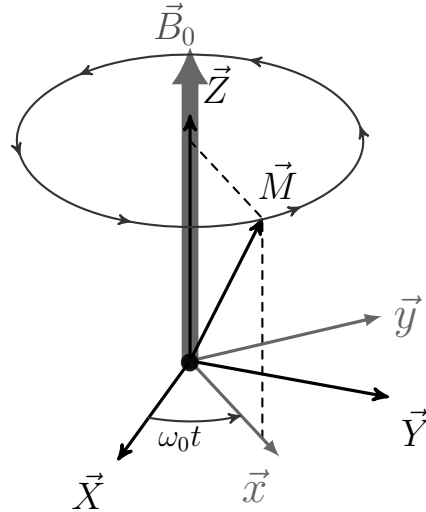


FIGURE 3.2 – Mouvement propre de \vec{M} dans le repère du laboratoire $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$, sous l'effet d'un champ magnétique $B_0 \vec{Z}$. Le repère $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ tourne à la fréquence de Larmor ω_0 , qui correspond à la fréquence de précession de \vec{M} .

très grand nombre de spins dont les fréquences de Larmor sont différentes. Cette différence est due à des disparités dans l'environnement de chaque spin et aux variations locales du champ \vec{B}_0 . Pour être rigoureux dans les calculs, on note ω la fréquence de rotation du repère tournant et ω_0 la fréquence de Larmor du spin.

La matrice de rotation qui permet de passer du repère fixe au repère tournant s'exprime sous la forme :

$$R_Z(t) = \begin{pmatrix} \cos(\omega t) & -\sin(\omega t) & 0 \\ \sin(\omega t) & \cos(\omega t) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.8)$$

Les coordonnées du vecteur de Bloch exprimées dans la base tournante $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ sont données par :

$$\begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} = R_Z \begin{pmatrix} M_X \\ M_Y \\ M_Z \end{pmatrix}. \quad (3.9)$$

En dérivant chacune des coordonnées M_x , M_y et M_z , on peut montrer que dans le repère tournant, le vecteur de Bloch a une dynamique de la forme :

$$\begin{pmatrix} \dot{M}_x \\ \dot{M}_y \\ \dot{M}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \Delta & -\gamma b \\ -\Delta & 0 & \gamma a \\ \gamma b & -\gamma a & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix}, \quad (3.10)$$

où a et b sont les composantes du champs de contrôle exprimées dans la base tournante $R_Z \vec{B}_1$. Ils sont donnés par :

$$\begin{cases} a = B_{1X}(t) \cos^2(\omega t) - B_{1Y}(t) \sin(\omega t) \cos(\omega t + \varphi), \\ b = B_{1X}(t) \cos(\omega t) \sin(\omega t) + B_{1Y}(t) \cos(\omega t) \cos(\omega t + \varphi), \end{cases} \quad (3.11)$$

et $\Delta = \omega_0 - \omega$. On dit que ω est quasi-résonant si $\frac{\omega - \omega_0}{\omega} \ll 1$. Si cette condition est vérifiée, la contribution du paramètre ω sera en moyenne nulle sur un intervalle de temps grand devant $2\pi/\omega$. Les expressions de a et b s'écrivent dans ce cas :

$$a = \frac{B_{1X}}{2} + \frac{B_{1Y}}{2} \sin(\varphi), \quad b = \frac{B_{1Y}}{2} \cos(\varphi). \quad (3.12)$$

Cette approximation est connue sous le nom de "rotating wave approximation" (RWA). Dans la suite du manuscrit, on fixe la phase $\varphi = 0$, et on introduit les notations :

$$\omega_x = \frac{\gamma B_{1X}}{2}, \quad \omega_y = \frac{\gamma B_{1Y}}{2}. \quad (3.13)$$

Les équations de Bloch se réécrivent finalement :

$$\dot{\vec{M}} = \begin{pmatrix} 0 & \Delta & -\omega_y \\ -\Delta & 0 & \omega_x \\ \omega_y & -\omega_x & 0 \end{pmatrix} \vec{M}. \quad (3.14)$$

Les champs de contrôle ω_x , ω_z et l'offset Δ impliquent respectivement des rotations autour des axes \vec{x} , \vec{y} et \vec{z} du repère tournant. L'avantage de cette équation par rapport à l'équation (3.7) tient au fait que comme la fréquence ω est égale ou proche de la fréquence de résonance ω_0 du spin, le paramètre $\Delta = \omega_0 - \omega$ est petit voire nul. La dynamique de \vec{M} est alors plus intuitive. La figure 3.3 montre l'effet d'un champ ω_y dirigé selon l'axe \vec{y} du repère tournant.

On peut introduire dans les équations de Bloch des paramètres phénoménologiques appelés *temps de relaxation caractéristiques* qui décrivent l'interaction du spin avec son environnement. Ces paramètres impliquent un retour du vecteur de Bloch à sa position d'équilibre thermodynamique située au pôle nord de la sphère. Cette relaxation peut se décomposer sous forme d'une relaxation *longitudinale*, de temps caractéristique T_1 , et d'une relaxation *transversale* de temps caractéristique T_2 . La relaxation longitudinale est aussi connue sous le nom de "spin-lattice relaxation" (relaxation spin-réseau). Cette terminologie fait référence au fait qu'après avoir gagné de l'énergie suite à l'application d'une impulsion radiofréquence, les spins redistribuent cette énergie dans leur environnement, rétablissant ainsi l'état d'équilibre thermique du système. Souvent ce constante de temps est de l'ordre de 100 ms-100 s, mais il est possible de trouver des cas où T_1 dure des heures [63]. Le temps de relaxation transversal

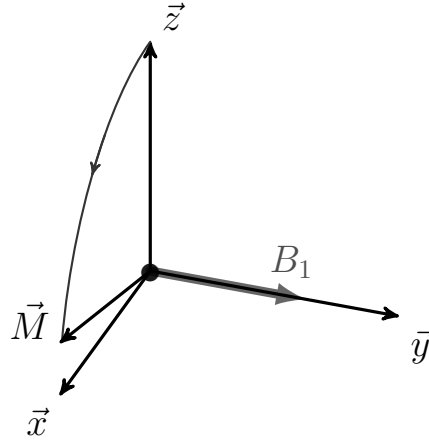


FIGURE 3.3 – Dynamique de \vec{M} dans le repère tournant à la résonance ($\Delta = 0$), sous l'effet d'une impulsion polarisée dans la direction \vec{y} .

T_2 quant à lui est dû au fait que la fréquence de précession de chaque spin est légèrement différente. Ce phénomène est lié aux différences environnementales des spins et à des différences locales du champ \vec{B}_0 . Si les fréquences de précession de chaque spin ne sont pas les mêmes, alors ils vont tous se disperser petit à petit, ce qui a pour effet de diminuer l'intensité du moment magnétique résultant. Ce phénomène est appelé *relaxation spin-spin* ou *décohérence quantique*. En tenant compte de cette relaxation, les équations de Bloch s'écrivent sous la forme :

$$\dot{\vec{M}} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{T_2} & \Delta & -\omega_y \\ -\Delta & -\frac{1}{T_2} & \omega_x \\ \omega_y & -\omega_x & -\frac{1}{T_1} \end{pmatrix} \vec{M} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{M_0}{T_1} \end{pmatrix}, \quad (3.15)$$

où M_0 est la norme du vecteur de Bloch lorsque celui-ci se trouve dans sa position d'équilibre. Cette équation n'est plus conservatrice car la norme de \vec{M} n'est pas constante. Le vecteur de Bloch est défini dans une boule dite *boule de Bloch* de rayon M_0 . On peut montrer que cette équation admet un point d'équilibre en $\text{Tr}(0, 0, M_0)$. On retrouve l'équation conservatrice lorsque la durée totale du processus que l'on étudie est très courte devant les temps de relaxation, ce qui équivaut à dire que les temps T_1 et T_2 sont très grands et que les termes correspondants dans l'équation de Bloch sont négligeables.

Les rôles des paramètres T_1 et T_2 peuvent être décrits de manière intuitive. Pour cela, passons en coordonnées cylindriques en faisant le changement de coordonnées $M_x = r \sin \theta$, $M_y = r \cos \theta$ et $M_z = M_z$, puis intégrons le système sans champ de contrôle. La variable r correspond au rayon du cylindre et θ est l'angle entre la projection de \vec{M} dans le plan (\vec{x}, \vec{y}) et l'axe \vec{y} . Le système de coordonnées est illustré sur la figure 3.4.

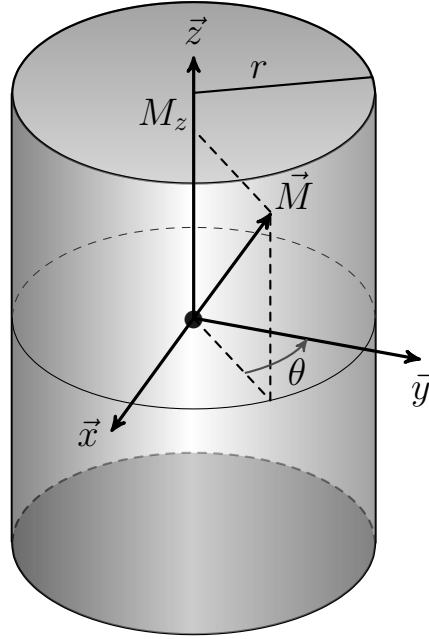


FIGURE 3.4 – Coordonnées cylindriques utilisées pour analyser la dynamique du vecteur de Bloch sous l’effet de la relaxation. Le vecteur de Bloch \vec{M} appartient au cylindre dont le rayon r diminue au cours du temps.

On peut montrer que la dynamique de r , θ et M_z vérifie :

$$\dot{r} = -\frac{r}{T_2}, \quad \dot{\theta} = \Delta, \quad \dot{M}_z = \frac{M_0 - M_z}{T_1}. \quad (3.16)$$

En partant d’un point quelconque de la boule de Bloch $(r_0, \theta_0, M_{z,0})$, l’intégration du système est triviale et donne :

$$r(t) = r_0 e^{-\frac{t}{T_2}}, \quad \theta(t) = \Delta t + \theta_0, \quad M_z(t) = M_0 - (M_0 - M_{z,0}) e^{-\frac{t}{T_1}}. \quad (3.17)$$

On remarque que le temps de relaxation transversal T_2 a pour effet de diminuer le rayon du cylindre sur lequel se trouve \vec{M} . Plus le temps T_2 est faible, plus le rayon du cylindre diminue rapidement. L’amplitude de la composante transversale de l’aimantation est décrite par :

$$|M_{\perp}(t)| = |M_{\perp}(0)| \exp(-t/T_2)$$

avec $M_{\perp} = M_X + iM_Y$.

Le paramètre T_1 quant à lui n’affecte que la composante M_z du vecteur de Bloch. On voit que lorsque t augmente, M_z augmente jusqu’à atteindre la valeur M_0 , ce qui correspond à la position d’équilibre du vecteur de Bloch. Une illustration des différentes équations de relaxation est donnée dans la figure 3.5.

Pour que la dynamique du système soit physiquement cohérente, on doit toujours avoir $|\vec{M}(t)| \leq M_0$. Les conditions nécessaires pour vérifier cette propriété sont équivalentes à celles

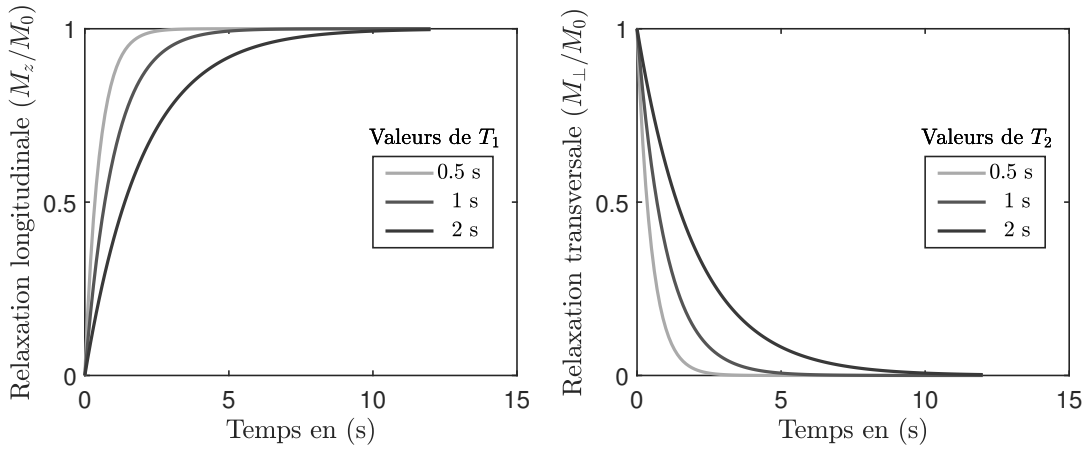


FIGURE 3.5 – Exemples de l'évolution de la relaxation longitudinale (à gauche) et transversale (à droite) normalisées par rapport à $M(0)$ pour des temps de relaxation T_1 et T_2 de 0.5 s, 1 s et 2 s

démonstrées par Lindblad [71] et Gorini [72]. Dans notre cas, la contrainte théorique est la suivante [73] :

$$2T_1 \geq T_2. \quad (3.18)$$

Néanmoins dans la plupart des cas pratiques, on trouve souvent $T_2 \leq T_1$.

En RMN, la relaxation est un phénomène capital, car l'information sur le système est acquise durant cette phase de l'évolution.

3.1.2. Mesure d'un signal RMN

Une expérience de RMN est qualitativement simple à comprendre [63]. Initialement, l'aimantation est à l'équilibre au pôle nord de la boule de Bloch, autrement dit $\vec{M}(0) = (0, 0, M_0)$. Dans un premier temps, on applique un pulse résonant au système, de sorte que le vecteur \vec{M} se retrouve sur l'équateur de la boule de Bloch. Ce processus doit être suffisamment court par rapport aux temps caractéristiques de relaxation. En général, le pulse est destiné à une certaine espèce chimique, c'est-à-dire que la fréquence de résonance est choisie pour exciter uniquement certains noyaux.

Durant la deuxième phase, on laisse le système évoluer librement sous l'influence de \vec{B}_0 ($\omega_x = \omega_y = 0$) et des paramètres de relaxation. Elle est appelée Free Induction Decay (FID). En retournant à leurs positions d'équilibre, les spins vont induire un moment magnétique dans une bobine attachée au repère fixe du laboratoire, qui va elle même induire un signal électrique que l'on peut mesurer. La bobine étant attachée au repère fixe, elle détecte un signal oscillant. De plus, la relaxation transversale T_2 implique que l'intensité du signal décroît en fonction du temps. Le signal obtenu est alors un signal oscillant avec un amortissement

exponentiel. La fréquence de précession de l'aimantation est égale alors à la fréquence de précession de chaque spin individuel, c'est à dire la fréquence de Larmor ω_0 . Ainsi l'évolution de l'aimantation macroscopique au cours du temps est donnée par :

$$\begin{aligned} M_X &= M(0) \cos(\omega_0 t) \exp(-t/T_2) \\ M_Y &= M(0) \sin(\omega_0 t) \exp(-t/T_2) \end{aligned}$$

On applique ensuite une transformée de Fourier sur le signal obtenu, ce qui va permettre de connaître la composition de l'échantillon et la structure des molécules. Le spectre obtenu est constitué de l'ensemble des fréquences δ de chaque spin centrées autour de la valeur de la fréquence de Larmor. Bien que la mesure et le calcul de la transformée de Fourier se fait numériquement, il est possible de déduire la forme analytique du signal en considérant le signal comme une combinaison linéaire des deux composantes $S(t) = M_X + iM_Y \sim \exp(i\omega t) \exp(-t/T_2)$. Le résultat obtenu est donc une lorentzienne complexe dont la partie réelle est :

$$S(\omega) = \frac{\lambda}{\lambda^2 + (\omega - \omega_0)^2}$$

avec $\lambda = 1/T_2$ le taux de décroissance résultant de la perte de cohérence du signal en raison des variations spatiale du champ. Comme on peut le voir dans l'équation précédente, la valeur de $S(\omega)$ devient grande à mesure que la fréquence ω s'approche de la fréquence de Larmor et petit lorsque ω s'éloigne de ω_0 . C'est cette partie qui décrit l'absorption contrairement à la partie imaginaire qui décrit la dispersion. La figure 3.6 illustre la trajectoire du vecteur \vec{M} dans la boule de Bloch, le signal obtenu et sa transformée de Fourier pour le cas d'un spin non couplé.

3.1.3. Effet des inhomogénéités

En pratique, les champs \vec{B}_0 et \vec{B}_1 ne sont pas parfaitement homogènes. En d'autres termes, l'intensité de ces champs varie en fonction de la position spatiale du spin considéré [63]. Dans un premier temps, on ne considère que les inhomogénéités du champ magnétique \vec{B}_0 que l'on écrit sous la forme $\vec{B}_0 = B_0(X, Y, Z)\vec{z}$. En construisant les équations de Bloch, nous avons vu que le champ \vec{B}_0 intervient dans le terme d'offset Δ , qui n'induit que des rotations autour de l'axe \vec{z} de la sphère de Bloch. La dynamique du vecteur de Bloch est donc gouvernée par des équations de Bloch qui dépendent de la position spatiale du spin. Les paramètres de relaxation T_1 et T_2 n'étant pas affectés par ces inhomogénéités, on peut considérer les équations de Bloch sans relaxation pour simplifier le modèle. En présence des

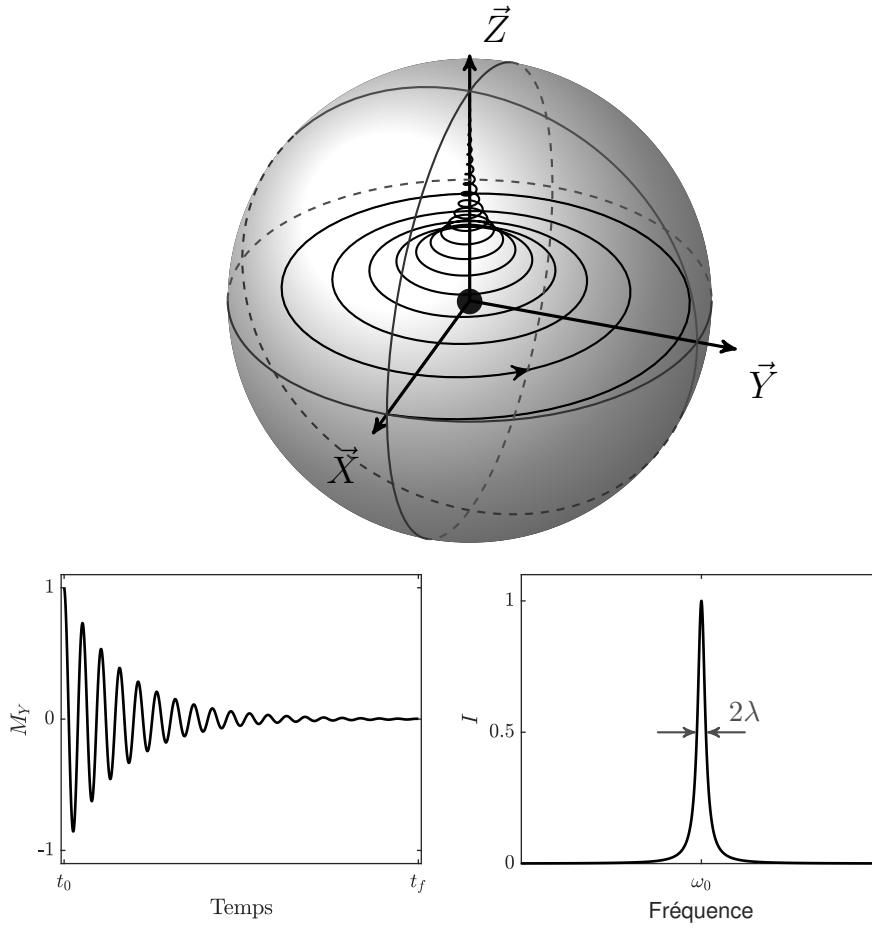


FIGURE 3.6 – *En haut* : Trajectoire du vecteur de Bloch sous l’effet de la relaxation. Le vecteur de Bloch est le long de l’axe \vec{X} du laboratoire à l’instant $t = t_0$. *En bas* : Signal mesuré (à gauche) et sa transformé de Fourier (à droite) qui correspond à une lorentzienne de largeur à mi-hauteur de $\lambda = 1/T_2$ (T_2 est en rad.s^{-1}).

inhomogénéités, les équations de Bloch sont de la forme :

$$\dot{\vec{M}}_{X,Y,Z} = \begin{pmatrix} 0 & \Delta(X, Y, Z) & -\omega_y \\ -\Delta(X, Y, Z) & 0 & \omega_x \\ \omega_y & -\omega_x & 0 \end{pmatrix} \vec{M}_{X,Y,Z}. \quad (3.19)$$

Si l’on ne tient pas compte de ces inhomogénéités, la dynamique de l’aimantation risque d’être très différente de celle qui est attendue et il en va de même pour les résultats de la mesure. Lors de l’excitation de l’ensemble des spins, le signal est d’autant plus intense que les spins de l’échantillon sont tous alignés sur un point de l’équateur. Cependant, si la dépendance spatiale de \vec{B}_0 est forte, les spins se dispersent et n’atteignent pas nécessairement le plan équatorial de la sphère de Bloch, ce qui diminue d’autant le signal induit dans la bobine. L’effet est illustré sur la figure 3.7.

Le champ de contrôle \vec{B}_1 est également inhomogène. Son intensité dépend elle aussi

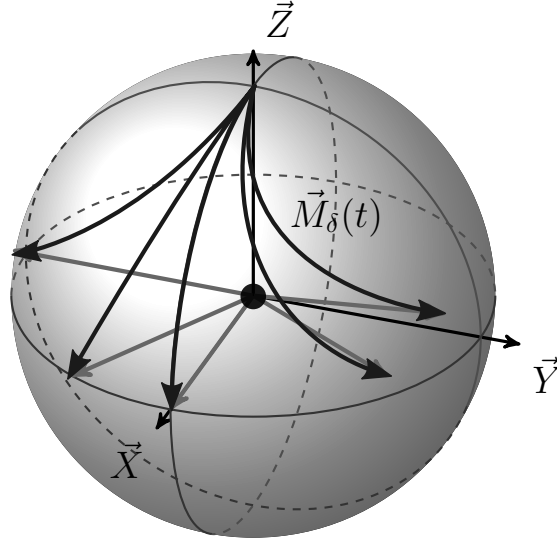


FIGURE 3.7 – Effet des inhomogénéités \vec{B}_0 sur la dynamique des spins sous l'effet d'un pulse d'excitation. Les flèches en gris représentent les spins à l'instant t_f , et les trajectoires en noir partant du pôle nord de la sphère (point d'équilibre dynamique) représentent la dynamique de chaque spin au cours du temps. Plus le spin est loin de la résonance et plus il est éloigné de l'axe \vec{x} à l'instant t_f .

de la position spatiale du spin. Plus formellement, on peut modéliser ces inhomogénéités en introduisant un facteur d'échelle $\alpha(X, Y, Z)$ de telle sorte que $\vec{B}_1(X, Y, Z) = (1 + \alpha(X, Y, Z))(B_{1x}\vec{x} + B_{1y}\vec{y})$. Cela se répercute sur les contrôles du repère tournant ω_x et ω_y . En prenant en compte les inhomogénéités de \vec{B}_0 et \vec{B}_1 , les équations de Bloch sont de la forme :

$$\dot{\vec{M}}_{X,Y,Z} = \begin{pmatrix} 0 & \Delta(X, Y) & -(1 + \alpha(X, Y, Z))\omega_y \\ -\Delta(X, Y) & 0 & (1 + \alpha(X, Y, Z))\omega_x \\ (1 + \alpha(X, Y, Z))\omega_y & -(1 + \alpha(X, Y, Z))\omega_x & 0 \end{pmatrix} \vec{M}_{X,Y,Z}. \quad (3.20)$$

Pour améliorer le signal obtenu, l'objectif est alors de déterminer un pulse $(\omega_x(t), \omega_y(t))$ qui soit robuste par rapport à ces inhomogénéités, c'est-à-dire des contrôles qui ont des propriétés telles qu'ils permettent de réaliser un certain transfert sans que celui-ci ne soit affecté par les inhomogénéités. Ce problème a fait l'objet de nombreuses recherches [63, 74, 75]. De nombreuses méthodes ont été mises au point, basées notamment sur le théorème adiabatique [68] ou la méthode des pulses composites [76]. Il est très difficile de manipuler ce genre d'équations en contrôle optimal. Un moyen efficace pour résoudre ce problème est de considérer non pas des fonctions α et Δ continues dans l'espace, mais un ensemble discret de spins, où chaque spin est associé à un couple de valeurs (Δ, α) . Si l'ensemble est composé de $N_\Delta \times N_\alpha$ spins, alors le contrôle optimal permet de trouver des champs qui permettent de manipuler tous les spins simultanément. En d'autres termes, il consiste à manipuler, avec un

seul pulse $(\omega_x(t), \omega_y(t))$, les $N_\Delta \times N_\alpha$ équations de Bloch suivantes :

$$\dot{\vec{M}}_{\alpha,\Delta} = \begin{pmatrix} 0 & \Delta & -(1+\alpha)\omega_y \\ -\Delta & 0 & (1+\alpha)\omega_x \\ (1+\alpha)\omega_y & -(1+\alpha)\omega_x & 0 \end{pmatrix} \vec{M}_{\alpha,\Delta}, \quad (3.21)$$

avec $\alpha \in \{\alpha_1 \cdots \alpha_{N_\alpha}\}$ et $\Delta \in \{\Delta_1, \cdots, \Delta_{N_\Delta}\}$. Lorsque l'on traite ce type de problème avec des méthode numériques, il est nécessaire de discrétiser le temps en N pas. Le nombre N de pas de temps doit alors être suffisamment grand pour que la dynamique soit pertinente vis-à-vis d'un système réel où le temps est continu.

3.2. Contrôle optimal en Résonance Magnétique Nucléaire

Dans cette section, nous donnons trois exemples d'application du contrôle optimal en résonance magnétique nucléaire, afin d'introduire de façon très succincte le rôle de cette méthode. De très nombreux résultats obtenus grâce à la théorie du contrôle optimal sont présentés dans [16].

Dans un problème de RMN, la théorie du contrôle optimal s'applique pour le calcul des champs de contrôle ω_x et ω_y des équations de Bloch. Une particularité du contrôle optimal est que dans certains cas, il permet d'explorer les limites physiques du problème, comme le temps minimum ou l'énergie minimum que requiert un certain transfert. Par exemple, il a permis de déterminer le temps minimum nécessaire à un seul spin pour être saturé [73, 77, 78]. Le problème de la saturation consiste à transférer le vecteur de Bloch depuis le pôle nord de la boule de Bloch, *i.e.* $\vec{M}(0) = (0, 0, M_0)$ vers son centre, *i.e.* $\vec{M}(t_f) = (0, 0, 0)$ à la fin du processus. Pour un tel transfert, il est nécessaire de se servir intelligemment des paramètres de relaxation pour arriver sur la cible. La solution de ce système n'est pas triviale et met en valeur une certaine structure des équations de Bloch appelée le *plan magique*. Celui-ci est un plan en dessous du plan équatorial, dont la position dépend des paramètres de relaxation T_1 et T_2 , que le vecteur \vec{M} doit suivre pendant un certain temps avant d'arriver au centre de la boule de Bloch. Cela a permis de déterminer le temps théorique minimum pour réaliser un tel transfert.

Un autre problème difficile, que le contrôle optimal permet de traiter efficacement, est le problème du contraste en Imagerie Médicale [79, 80]. Le problème du contraste vise à maximiser le signal d'une certaine espèce chimique, tout en minimisant celui d'une autre. Une

expérience à été réalisée sur un échantillon contenant du sang oxygéné et du sang désoxygéné. Ceux-ci ont le même paramètre de relaxation longitudinal T_1 , mais des paramètres T_2 différents, et le but était de trouver un champ de contrôle qui permet de saturer le signal émis par le sang désoxygéné, et de maximiser celui du sang oxygéné. Le résultat est présenté dans [80].

Le problème de la robustesse expliqué plus haut a aussi été exploré pour réaliser des transformations unitaires appliquées à un système à deux niveaux sans relaxation [81, 82]. Ces transformations réalisent un transfert qui ne dépend pas des conditions initiales. Le travail porte sur des rotations d'angles π et $\pi/2$ autour d'un axe de la sphère de Bloch. En d'autres termes, les pulses calculés permettent de faire pivoter le vecteur aimantation d'un angle π ou $\pi/2$ quelque soit sa position à l'instant initial, et de surcroît de façon robuste par rapport aux inhomogénéités du champ \vec{B}_0 .

Chapitre 4

Contrôle de l'orientation d'une toupie symétrique

4.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons introduire le modèle théorique de l'orientation d'une toupie symétrique contrôlée par un champ laser THz, ainsi que les techniques théoriques et expérimentales de mise en forme et de détection de l'orientation d'une telle molécule. Ces résultats ont donné lieu à la publication de l'article [53]. Le travail expérimental a été réalisé par l'équipe de B. Lavorel et O. Faucher au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne.

4.2. Modèle théorique

Ce paragraphe décrit le modèle théorique du contrôle de l'orientation moléculaire de la toupie symétrique iodométhane, CH_3I , que l'on considère en interaction avec un champ laser THz polarisé linéairement le long de l'axe z . Ce champ se propage selon l'axe x . La dynamique rotationnelle de ce système moléculaire, supposé être dans son état vibronique fondamental est décrit par l'Hamiltonien [18] :

$$H(t) = H_0 + H_{int}(t) \quad (4.1)$$

où H_0 est l'Hamiltonien moléculaire en champ libre qui est donné par [21] :

$$H_0 = BJ^2 + (A - B)J_Z^2 - D_J J^4 - D_{JK} J^2 J_Z^2 - D_K J_Z^4 \quad (4.2)$$

avec A et B les constantes rotationnelles données respectivement par $A = \hbar^2/2I_{aa}$ et $B = \hbar^2/2I_{bb}$. On tient compte également de la distorsion centrifuge pour obtenir un meilleur accord théorie-expérience.

Les niveaux d'énergie E_{JK} de l'opérateur H_0 dans la base de Wigner $|JKM\rangle$ d'une toupie symétrique prolate sont donnés par :

$$E_{JK} = BJ(J+1) - (A-B)K^2 - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 - D_K K^4 \quad (4.3)$$

Les paramètres de la molécule CH_3I utilisés dans les simulations numériques sont donnés dans la table 4.1 [83]. Le contrôle de l'orientation est possible lorsqu'une molécule hétéronucléaire

Paramètres	Valeurs en cm^{-1}
B_e	0.25098
A_e	5.173949
D_J	2.1040012×10^{-7}
D_{JK}	3.2944780×10^{-6}
D_K	8.7632195×10^{-5}

TABLE 4.1 – Valeurs des constantes rotationnelles et centrifuges de la molécule CH_3I utilisées dans les simulations numériques.

possédant un moment dipolaire électrique permanent interagit avec un champ électrique. L'interaction au sein de ce système moléculaire est donnée par l'Hamiltonien :

$$H_{int}(t) = -\vec{\mu}_0 \cdot \vec{E}(t) = -\mu_0 E(t) \cos \theta \quad (4.4)$$

avec $\vec{E}(t) = E(t)\vec{e}_z$ le champ électrique THz et $E(t)$ son amplitude. Quant à θ il s'agit du degré d'orientation de l'axe moléculaire que nous essayons de contrôler. La figure 4.1 en donne d'ailleurs une description qualitative pour toupie symétrique. Dans notre étude, on néglige la contribution de la polarisabilité car l'intensité maximale du champ électrique est modérée.

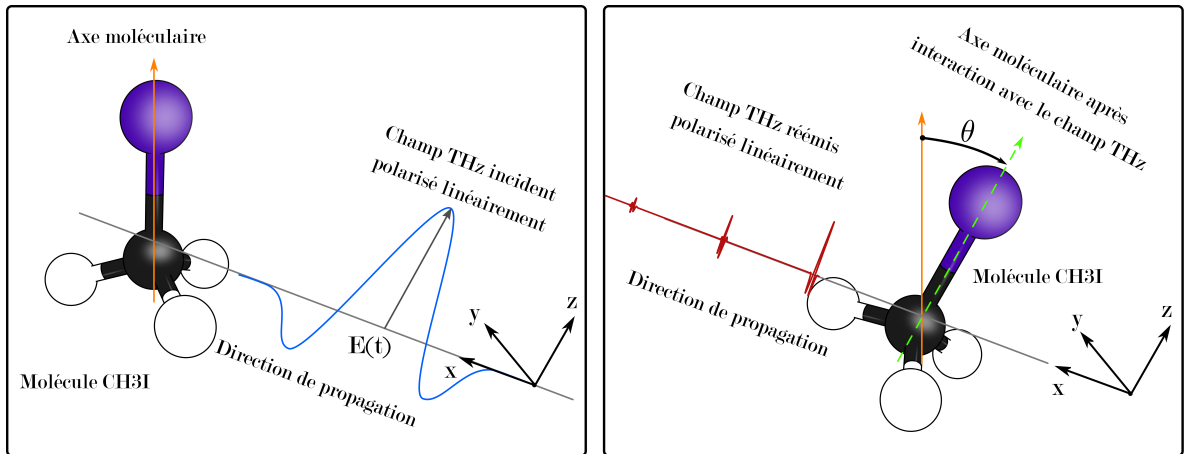


FIGURE 4.1 – Schéma classique du processus de mise en rotation de CH_3I par un champ THz. Les deux enveloppes de part et d'autre de la molécule représentent le champ THz excitateur et le champ THz émis par la molécule orientée.

4.3. Description quantique de l'orientation moléculaire

Dans cette partie, nous allons montrer comment décrire de manière quantique l'orientation moléculaire. Notre but est de reproduire le plus fidèlement possible les résultats expérimentaux. On étudie donc le système à température ambiante. L'état de la molécule est alors décrit par un mélange statistique, via le formalisme de la matrice densité $\rho(t)$. La dynamique du système est gouvernée par l'équation de Liouville-Von Neumann [69] :

$$i\frac{\partial\rho(t)}{\partial t} = [H(t), \rho(t)] \quad (4.5)$$

On considère des unités atomiques pour lesquelles $\hbar = 1$. L'état initial $\rho(0)$ est donné par l'opérateur densité à l'équilibre thermique qui vérifie la distribution de Boltzmann :

$$\rho(0) = \frac{1}{Z} e^{-H_0/(k_B T)} = \frac{1}{Z} \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=-J}^J e^{-E_{JK}/(k_B T)} |JKM\rangle \langle JKM| \quad (4.6)$$

avec : $Z = \text{Tr}[e^{-H(t)/(k_B T)}] = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=-J}^J e^{-E_{JK}/(k_B T)}$, la fonction de partition où T est la température du thermostat fixée à $T = 298$ K.

Le degré d'orientation du système moléculaire est donné par la valeur moyenne de $\cos\theta$ [56]. Ainsi dans le formalisme de la matrice densité, l'orientation est donnée par [69] :

$$\langle \cos\theta \rangle (t) = \text{Tr}[\rho(t) \cos\theta] \quad (4.7)$$

Lors du processus d'orientation, les molécules subissent des collisions qui induisent un processus de relaxation. Ces effets dissipatifs ont été décrits précisément dans la littérature [84] et observés expérimentalement [85, 86]. Ils sont gouvernés par une équation de type Lindblad [71]. Ici, pour limiter la durée des calculs numériques, nous considérons une approche plus simple qui consiste à supposer que les processus dissipatifs induisent une décroissance exponentielle du degré d'orientation, via un temps caractéristique T_2 . On a donc :

$$\langle \cos\theta \rangle (t) = \langle \cos\theta \rangle_{ND} e^{-tP/T_2} \quad (4.8)$$

avec $\langle \cos\theta \rangle_{ND}$ l'orientation non dissipative calculée à partir de l'équation de Liouville-Von Neumann, P la pression de l'échantillon et T_2/P le temps caractéristique qui décrit la décohérence. Par convention ici, le paramètre T_2 ne sera pas homogène à un temps et sera exprimé en s.atm. Sa signification vient du fait que lorsqu'on augmente la pression, alors la

probabilité de collisions intermoléculaires augmentent aussi, et par conséquent le temps de cohérence diminue. On néglige l'autre temps caractéristique T_1 qui est très grand pour les processus observés. L'effet de la relaxation est représenté sur la figure 4.2.

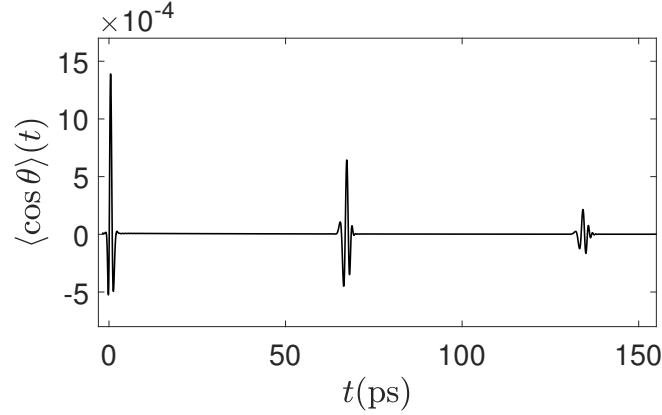


FIGURE 4.2 – Effet de la relaxation sur l'orientation lorsque cette dernière est prise en compte. Ceci se traduit par une décroissance exponentielle des différents transitoires.

Dans le contrôle moléculaire, le choix du champ de contrôle joue un rôle crucial. Dans les problèmes de contrôle optimal, ce champ est construit de manière à maximiser une observable, en l'occurrence ici le degré d'orientation de la molécule [56]. Ici, nous considérons un champ très proche du champ généré expérimentalement. Le champ de contrôle peut être approximé par une combinaison linéaire de polynômes d'Hermite de la forme :

$$E_0(t) = \frac{E_1}{2} e^{-(t^2/2\sigma^2)} [-3D_3H_2(t/\sigma) + D_1H_0(t/\sigma)] \quad (4.9)$$

avec $D_n = 1/\sqrt{2^n n! \pi^{1/2}}$ et $H_n(t)$ des polynômes d'Hermite d'ordre n avec $H_2(t) = 4t^2 - 2$ et $H_0(t) = 1$. Le paramètre σ est donné par la relation $16 \log(2)\sigma^2 = \tau^2$ avec $\tau = 1$ ps. Une représentation de ce champ de contrôle est donnée dans la figure 4.3, et comme on peut le voir l'accord raisonnable entre le champ théorique et le champ expérimental justifie le choix effectué. Ce choix permet également de donner une forme analytique au champ de contrôle, forme qui sera très utile pour tester l'influence des différents paramètres. L'approximation soudaine [50] implique également que l'orientation finale ne dépendra que peu de la forme exacte du champ. Notons enfin que l'amplitude expérimentale crête à crête est de l'ordre de 9.4 kV.cm^{-1} dans ce cas.

4.4. Propagation dans un milieu gazeux

La description de la propagation dans un milieu gazeux ainsi que l'étude du comportement d'un système moléculaire a déjà fait l'objet de plusieurs études [87, 88, 89, 90, 91, 92].

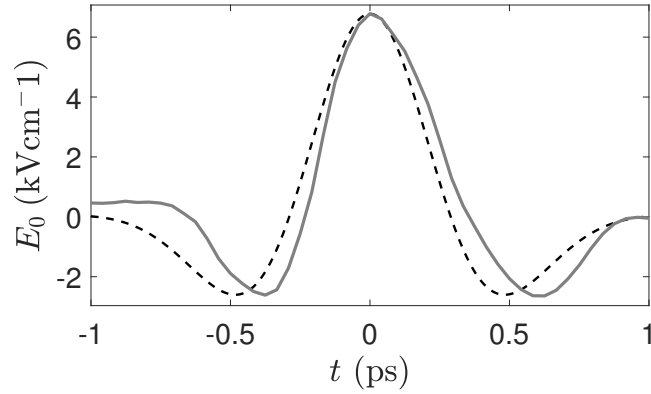


FIGURE 4.3 – Impulsions THz expérimentale (ligne continue en gris) et théorique (ligne pointillée en noir) données par l'équation (4.9). L'amplitude E_1 a été ajustée pour obtenir le meilleur accord entre les deux pulses.

Ces études se sont principalement concentrées sur la propagation d'un champ THz sur une longueur beaucoup plus grande que celle considérée précédemment (de l'ordre de 100 cm). Nous utiliserons donc le modèle de Harde et Grischkowsky dans la limite d'un milieu dilué.

Décrivons à présent la propagation du champ THz dans un milieu gazeux. Le champ électrique a pour effet de créer un moment dipolaire instantané. Ce dipole instantané le long de l'axe z peut s'écrire sous la forme :

$$d(t) = \mu_0 \langle \cos \theta \rangle (t) \quad (4.10)$$

où μ_0 est le moment dipolaire permanent et θ l'angle entre l'axe de la molécule et la direction de polarisation du champ. Le dipôle induit $d(t)$ produit une contribution au champ THz qui se propage aussi dans l'échantillon.

Si on note $p(\omega)$ la polarisation de l'échantillon dans le domaine des fréquences :

$$p(\omega) = \frac{N}{V} d(\omega) \quad (4.11)$$

avec N le nombre de molécules et V le volume de l'échantillon, alors la relation entre la polarisation et le champ électrique est donnée au moyen de la susceptibilité :

$$p(\omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) E(\omega) \quad (4.12)$$

On en déduit donc :

$$\chi(\omega) = \frac{N d(\omega)}{\epsilon_0 V E(\omega)} \quad (4.13)$$

La distribution spectrale du champ $E(\omega)$ est définie par la transformée de Fourier du champ $E_0(0, t)$:

$$E(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int E_0(0, t) e^{i\omega t} dt \quad (4.14)$$

Dans le cadre de l'approximation linéaire où χ ne dépend pas de l'amplitude du champ, la résolution des équations de Maxwell permet de déduire la propagation du champ qui s'écrit [87, 89] :

$$E(x, t) = \int E(\omega) e^{i(k(\omega)x - \omega t)} d\omega \quad (4.15)$$

où $k(\omega) = n(\omega)\omega/c$ et $n^2 = 1 + \chi(\omega)$. Dans le cas d'un milieu dilué, l'indice de réfraction complexe s'écrit sous la forme :

$$n(\omega) \approx 1 + \frac{\chi(\omega)}{2}. \quad (4.16)$$

En développant le terme en exponentielle en série de Taylor jusqu'à l'ordre 2 $e^{i\omega x \chi/2c} \approx 1 + i\omega x \chi/2c$, on obtient :

$$E(x, t) = \int E(\omega) e^{i(\omega \frac{x}{c} - \omega t)} d\omega + \int E(\omega) e^{i(\omega \frac{x}{c} - \omega t)} i \frac{\omega x}{c} \frac{\chi}{2} d\omega \quad (4.17)$$

par identification et en calculant l'intégrale on peut donc écrire que :

$$E(x, t) = E_0(x, t) + \int E(\omega) e^{i(\omega \frac{x}{c} - \omega t)} i \frac{\omega x}{c} \frac{Nd(\omega)}{2\epsilon_0 V E(0, \omega)} d\omega \quad (4.18)$$

avec $E_0(x, t)$ l'impulsion initiale du champ THz. Après intégration, on obtient :

$$E(x, t) = E_0(x, t) - \frac{xN}{2c\epsilon_0 V} \frac{d}{dt} d(t - x/c) \quad (4.19)$$

En calculant la transformée de Fourier de la dérivée temporelle de $E(x, t)$ à partir de la relation :

$$FT\left[\frac{d}{dt} E(x, t)\right] = -i\omega FT[E(x, t)],$$

on en déduit le champ électrique THz qui s'écrit :

$$E(x, t) = E_0(x, t) - \alpha(x) \frac{d}{dt} \langle \cos \theta \rangle d(t - x/c) \quad (4.20)$$

où $\alpha(x)$ est un facteur d'échelle qui dépend de la coordonnée de propagation x . La seconde partie de l'équation correspond au champ électrique émis par les molécules de l'échantillon dont la contribution est prise en compte dans le processus de détection. Le Free Induction Decay (FID) se manifeste comme un écho THz périodique émis par les molécules après interaction avec l'impulsion THz.

4.5. Production et détection expérimentales de l'orientation moléculaire

La confirmation et la validation des résultats théoriques sont réalisées par une série d'expériences menées par le groupe de B. Lavorel. Une introduction à l'état de l'art sur

les techniques de génération et de mise en forme de champs THz est donnée par la thèse [93]. Quelques articles récents sur le sujet décrivant l'état de l'art dans ce domaine peuvent également être consultés [94, 95, 96, 97, 98].

Avant une description complète du dispositif expérimental, nous rappelons tout d'abord brièvement les principes optiques permettant de produire et de détecter un champ THz. La génération d'impulsions THz est généralement basée sur un processus optique non-linéaire, la rectification optique, qui crée une polarisation continue après le passage d'un champ optique intense. Le champ électrique rayonné par cette polarisation est alors un champ THz avec typiquement un seul cycle correspondant à l'enveloppe du champ optique initial. La détection optique est basée sur un effet électro-optique, l'*effet Pockels*, qui a pour conséquence d'induire un changement de l'indice de réfraction du matériau qui est proportionnel au champ électrique appliqué. Ainsi, la présence d'une onde THz dans un cristal électro-optique entraîne l'apparition d'une biréfringence induite qui provoque une rotation de la polarisation d'un faisceau sonde de faible intensité traversant le cristal. La rotation de la polarisation due à cette biréfringence est proportionnelle à l'amplitude du champ THz à un instant donné qui peut donc être mesurée.

Nous présentons à présent le dispositif expérimental utilisé dans ce travail. Celui-ci est schématisé sur la figure 4.4.

Ce dispositif est basé sur une source THz pulsée et sur un dispositif électro-optique pour la détection. L'impulsion THz est produite via la génération d'un plasma par des impulsions laser à deux couleurs [99, 100, 101, 102, 103]. Une fraction de l'impulsion (CPA, 800 nm wavelength, 100 fs pulse duration, 7.5 mJ energy, 100 Hz repetition rate) est focalisée dans de l'azote sec. Un cristal de β -Barium Borate (BBO) est inséré sur le chemin optique à une distance donnée pour produire la seconde harmonique à 400 nm. La génération des impulsions THz est optimisée en ajustant l'angle d'adaptation de phase du cristal doubleur de fréquence et sa position longitudinale en utilisant un dispositif micrométrique. La source THz fournit des impulsions de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes de durée avec un seul cycle et couvre un intervalle spectral de 0 à 4 THz, avec un maximum de l'ordre de 1.5 THz. Après collimation par un miroir parabolique, les deux faisceaux à 800 and 400 nm sont filtrés au moyen d'une plaque épaisse de polytetrafluoroéthylène et un morceau fin de polyéthylène noir. L'impulsion THz est alors concentrée dans une cellule (chemin optimal : 40 mm) contenant l'échantillon à température ambiante. L'échantillon de CH_3I (*Sigma Aldrich*, batch reference *BCBK 1300 V*, reagent grade chemicals) est initialement conservé en phase liquide puis vaporisé dans le vide dans la cellule, juste avant l'expérience de manière à éviter une contamination de l'échantillon par de la vapeur d'eau. Le champ électrique THz

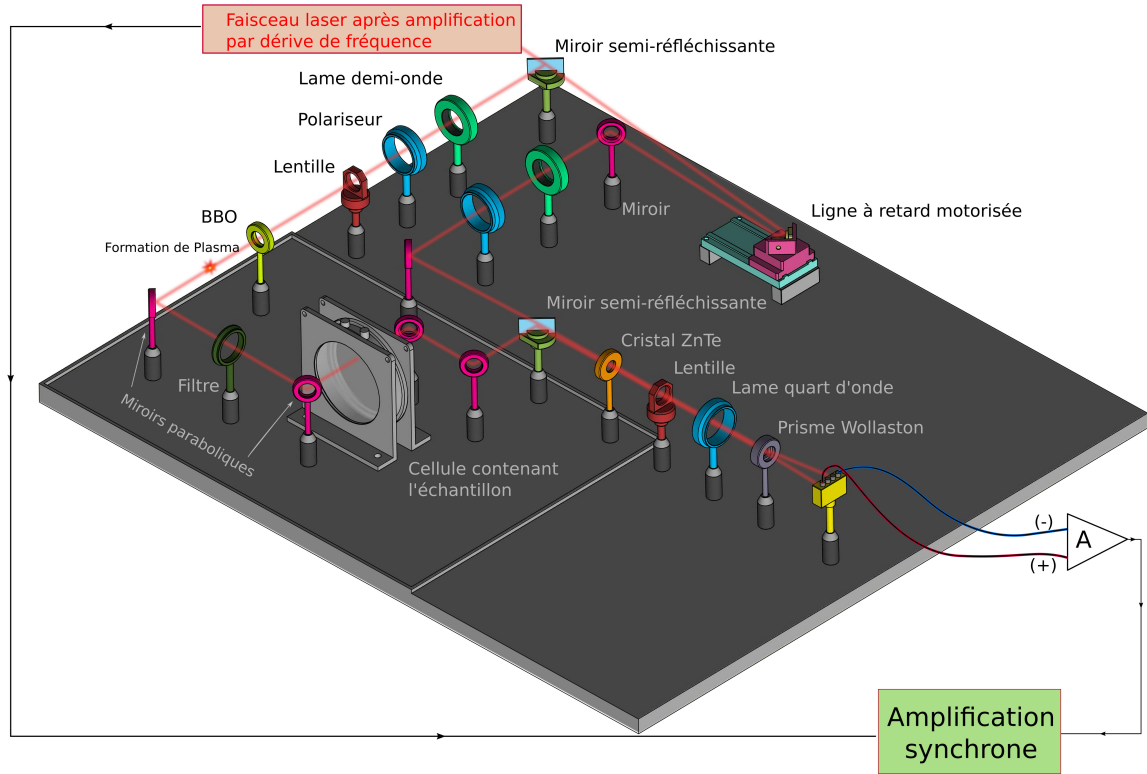


FIGURE 4.4 – Dispositif expérimental utilisé pour générer et mesurer le degré d'orientation. Ce dispositif est basé sur la détection synchrone afin d'extraire le signal de fréquence noyé dans le bruit.

dans l'échantillon a une amplitude inférieure à $100 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$. La pression typique utilisée dans ce travail est de l'ordre de $0.2 - 0.3 \text{ bar}$ (par exemple sous la pression de vapeur saturante de CH_3I , qui est de l'ordre de 50 kPa). Pour une bonne transmission du faisceau THz à travers la cellule, les vitres sont en polymère de polyméthylpentène (TPX, diamètre 38.1 mm , épaisseur 2.0 mm). La radiation THz est ensuite transmise par un autre miroir parabolique et envoyée au dispositif de détection. Ce dernier est basé sur un échantillonnage électro-optique de l'amplitude de l'impulsion THz dans le domaine temporel [104, 105, 106, 107]. Un faisceau sonde de faible intensité (typiquement $\approx 5 \text{ nJ}$) obtenu à partir du CPA est concentré et se recouvre spatialement avec la radiation THz dans un cristal ZnTe (110). La polarisation du faisceau sonde est modifiée par effet Pockels dû au rayon THz. Ceci permet d'échantillonner le champ THz en changeant le délai temporel entre les deux impulsions via une ligne à retard motorisée. Le changement de l'état de polarisation du faisceau sonde est mesuré par la combinaison d'une lame quart d'onde (QWP), d'un prisme Wollaston (WP), et de deux photodiodes tête-

bêche de manière à mesurer directement la différence entre les deux signaux. Cette différence est alors amplifiée et envoyée à un dispositif synchronisé avec le taux de répétition du laser. La lame quart d'onde est orientée pour qu'une polarisation circulaire sans impulsion THz donne le même signal dans les deux photodiodes. Le faisceau THz traverse une boîte qui est purgée en continu (humidité relative $\lesssim 7\%$) avec de l'azote sec pour éviter l'absorption par de la vapeur d'eau.

Le signal ΔV enregistré est proportionnel à ΔI , la différence d'intensité mesurée par les deux photodiodes tête-bêche. On peut montrer que ΔI est donnée par [107] :

$$\Delta V \propto \Delta I = I_{\text{probe}} \omega n^3 E(t) r_{41} \frac{L}{c}, \quad (4.21)$$

où I_{probe} est l'intensité de la sonde, ω est la fréquence angulaire de la sonde, n est l'indice de réfraction pour la fréquence de la sonde, $E(t)$ le champ électrique THz, r_{41} le coefficient électro-optique du cristal ZnTe (Effet Pockels : $r_{41}=4 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$), L la longueur du cristal (200 μm), et c la vitesse de la lumière dans le vide. Le ratio typique $\frac{\Delta V_{\text{THz}}}{2V_{\text{PhD}}} = \frac{\Delta I}{I_{\text{probe}}}$ mesuré dans l'expérience est $\cong 1 - 5\%$, ΔV_{THz} étant le signal produit par l'impulsion THz et V_{PhD} le signal de chaque photodiode. Le champ électrique $E(t)$ peut être directement évalué en utilisant l'équation (4.21) et en prenant en compte les coefficients de transmission et de réflexion des différents éléments optiques. Le champ électrique dans l'échantillon est typiquement de l'ordre de $6 - 30 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. On rappelle également que $E(t)$ dans l'équation (4.21) est le champ électrique total qui inclut l'impulsion THz transmise $E_0(x, t)$ et le champ électrique émis par l'échantillon, que l'on notera FID (Free Induction Decay). Un enregistrement standard du signal électro-optique est représenté sur la figure 4.5. On observe sur cette figure l'impulsion THz transmise au délai zéro et les deux premiers transitoires d'orientation à 67 et 134 ps.

4.6. Comparaison des résultats numériques et expérimentaux

Nous débutons notre analyse de la dynamique en donnant une description globale de l'évolution temporelle de l'orientation moléculaire. Cette évolution est représentée sur la figure 4.6, où les effets de relaxation sont pris en compte avec $T_2 = 23 \text{ ps}\cdot\text{atm}$ [108, 109]. La pression de la cellule est $P = 0.35 \text{ bar}$. Ici, nous fixons l'amplitude E_1 à $100 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, qui est l'amplitude expérimentale maximum possible. Des transitoires sont observés à des temps multiples de la période rotationnelle. Le maximum d'orientation est respectivement de l'ordre de 5×10^{-4} et 2×10^{-4} pour le premier et le second transitoires. On notera que ce maximum est plus grand que 10^{-3} dans le cas non-dissipatif.

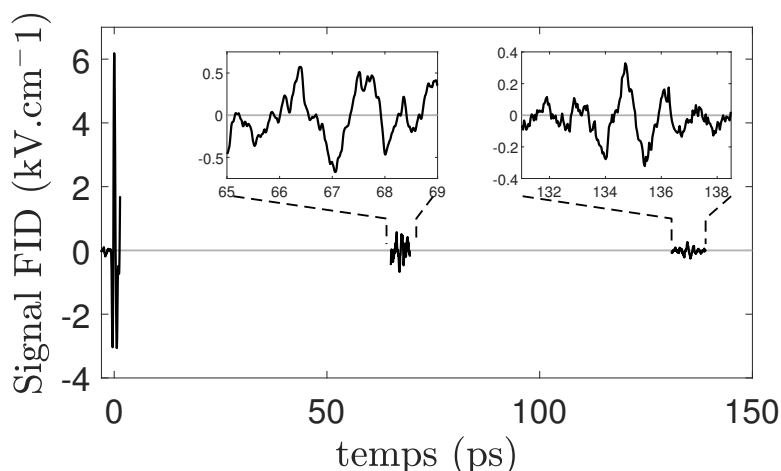


FIGURE 4.5 – Signal électro-optique en fonction du délai entre la sonde et les impulsions THz dans CH_3I . La pression dans la cellule est de 0.26 bar. L'impulsion THz transmise autour du délai zéro et les deux premiers transitoires d'orientation à 67 et 134 ps sont montrés.

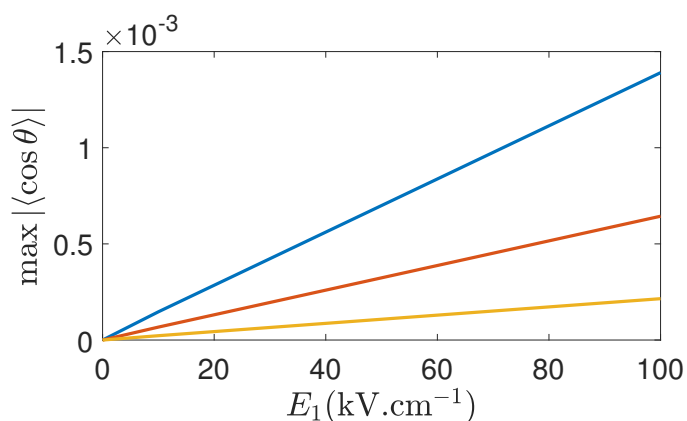


FIGURE 4.6 – Simulation numérique de l'évolution du maximum du degré d'orientation au délai zéro (ligne en bleu), pour le premier (ligne en rouge) ainsi que le second (en jaune) transitoires comme fonction de l'amplitude E_1 du champ THz.

Sur la figure 4.6, nous étudions aussi comment l'amplitude initiale du champ THz affecte le comportement de l'orientation. Du fait de la faible intensité du pulse, nous observons que les valeurs maxima de chaque transitoire évoluent linéairement par rapport à l'amplitude. L'effet de la durée du pulse sur le degré d'orientation est représenté sur la figure 4.7. Plus précisément, nous considérons le rôle du paramètre τ . Notons que la structure globale du champ n'est pas modifiée par ce paramètre, le champ est seulement compressé ou dilaté en temps. Cette modification correspond aux techniques de mise en forme actuellement disponibles pour les pulses THz. Sur la figure 4.7, nous observons un comportement non linéaire du degré d'orientation, qui est maximum pour les deux transitoires pour une valeur de τ de l'ordre de 2 ps.

Comme indiqué dans le paragraphe précédent, le processus de détection est sensible à la

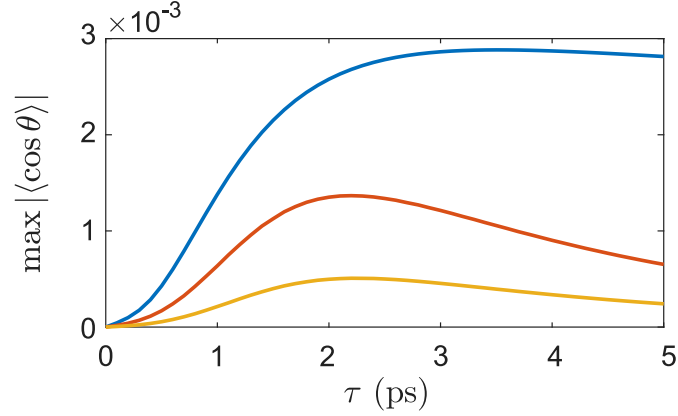


FIGURE 4.7 – Maximum de $|\langle \cos \theta \rangle|$ pour un délai zéro (en bleu) et pour le premier (en rouge) ainsi que le second (en jaune) transitoires comme fonction du paramètre τ du pulse. Dans l'expérience, le paramètre τ est de l'ordre de 1 ps.

dérivée temporelle du degré d'orientation, *i.e.* $\frac{d[\langle \cos \theta \rangle]}{dt}$ et non directement à l'orientation. Sur la figure 4.8, nous étudions l'effet de l'amplitude du champ sur le premier transitoire. Nous observons que la forme du transitoire ne change pas quand l'amplitude varie. Des résultats identiques ont été obtenus pour le second transitoire.

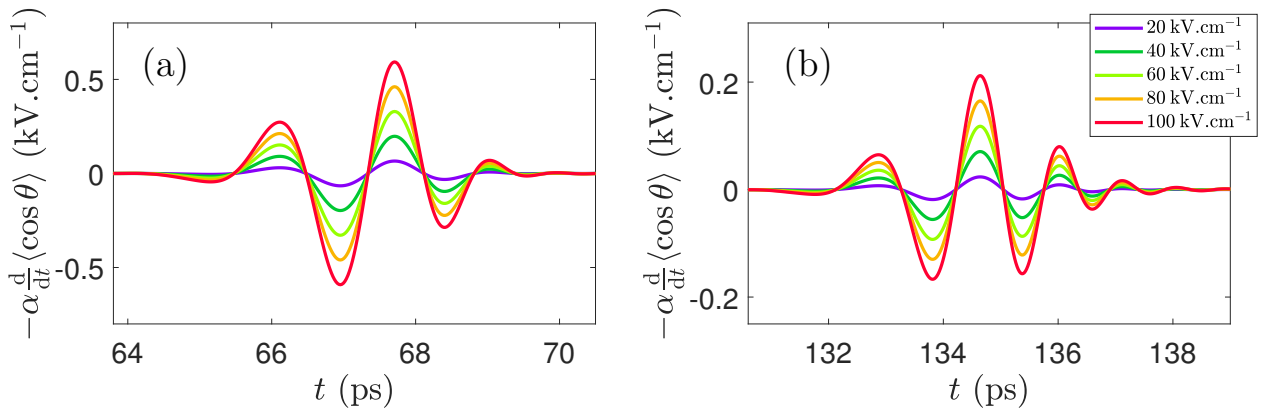


FIGURE 4.8 – Simulation numérique de l'évolution de la dérivée temporelle de $\langle \cos \theta \rangle$ pour le premier transitoire (a) ainsi que le second (b) en fonction de l'amplitude pic du champ électrique. Celui-ci prend les valeurs 20, 40, 60, 80 et 100 kV.cm⁻¹. Le paramètre α est fixé à 1 kV.cm⁻¹.ps.

Après cette description théorique complète de la dynamique de l'orientation, le but est maintenant de faire une comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques. Un facteur d'échelle et un déplacement d'ensemble le long de l'axe vertical sont choisis pour obtenir le meilleur accord entre les deux jeux de données. Comme indiqué sur la figure 4.9, la simulation numérique reproduit assez bien le signal expérimental pour les deux premiers transitoires. Le signal provient d'un grand nombre de molécules, chaque molécule étant excitée

par un champ d'amplitude différent. Le fait que la forme des transitoires ne dépende pas de l'intensité du champ électrique explique le bon accord observé sur la figure 4.9. Le signal est trop faible après le second transitoire pour poursuivre cette comparaison.

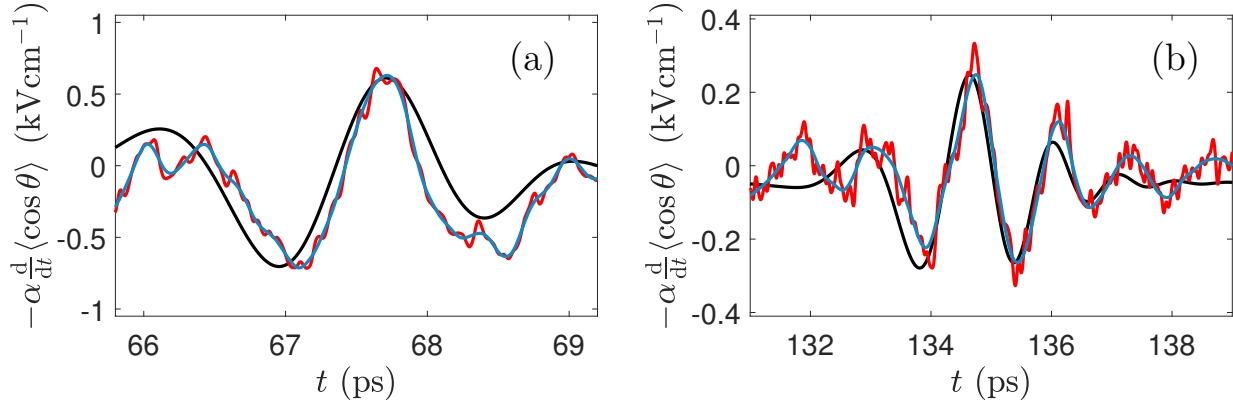


FIGURE 4.9 – Dérivée temporelle du degré d'orientation moléculaire pour le premier (a) et le second (b) transitoires. Les lignes rouges représentent les données expérimentales alors que les lignes noires correspondent aux résultats numériques. Un signal expérimental filtré est aussi tracé en bleu pour faciliter la comparaison entre les expériences et la théorie. Le paramètre α est fixé à $5.75 \text{ kV cm}^{-1} \text{ ps}$.

4.7. Conclusion

Dans ce paragraphe, nous avons étudié l'orientation d'une molécule toupie symétrique, CH_3I . Nous avons montré l'efficacité du dispositif expérimental pour générer des impulsions THz et pour produire de l'orientation moléculaire. Une étude numérique complète de la dynamique rotationnelle a été réalisée. L'analyse du processus de détection a montré que le degré d'orientation pouvait être mesuré indirectement via la dérivée temporelle de la valeur moyenne de $\cos \theta$. Le modèle théorique a reproduit de manière satisfaisante les résultats expérimentaux jusqu'au second transitoire. D'autres simulations numériques ont montré que l'orientation induite par ce pulse THz était qualitativement similaire pour une molécule linéaire comme OCS, l'Oxysulfure de carbone. Ces simulations sont illustrées par les figures 4.10 et 4.11.

Il serait désormais intéressant de considérer des molécules toupies asymétriques qui ont une évolution temporelle beaucoup plus complexe que les molécules linéaire et symétrique. Les résultats de ce travail peuvent aussi être vus comme un pas important vers une plus grande efficacité du contrôle de l'orientation moléculaire. Le bon accord entre théorie et expérience permettra d'explorer des processus de contrôle plus complexes en utilisant par exemple un

pré-alignement par champ laser [48]. De telles stratégies sont nécessaires pour augmenter le degré d'orientation et atteindre des niveaux où l'orientation pourrait être utile pour d'autres applications.

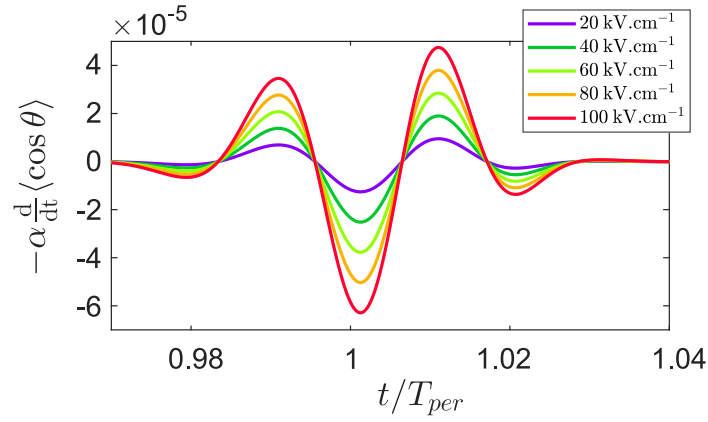


FIGURE 4.10 – Évolution de la dérivée temporelle de $\langle \cos \theta \rangle$ pour le premier transitoire de OCS comme fonction de l'amplitude du champ électrique E_1 . Le paramètre α est fixé à 1 ps^{-1} . T_{per} est la période rotationnelle de la molécule OCS.

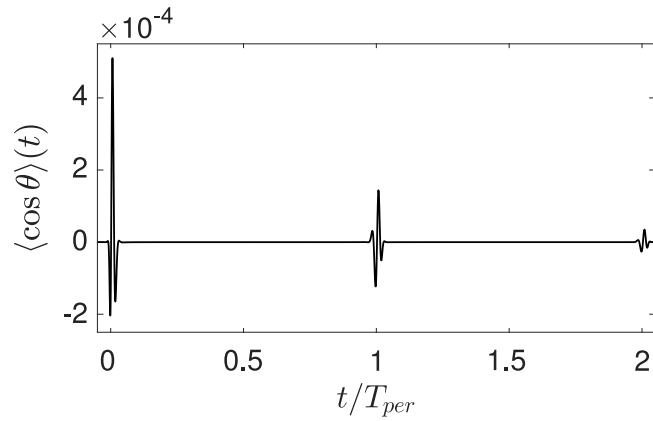


FIGURE 4.11 – Évolution temporelle de $\langle \cos \theta \rangle$ pour la molécule OCS. Le paramètre T_2/P est fixé à 57 ps.

Chapitre 5

Propagation d'une impulsion THz dans un gaz de molécules

Ce chapitre a pour but de généraliser l'étude réalisée dans le chapitre précédent en s'intéressant au cas d'une grande distance de propagation du champ THz. Dans ces conditions, le modèle quantique est inadéquat pour réaliser une analyse complète du système dynamique, car la molécule étudiée ne peut plus être considérée comme isolée. Le système doit être décrit dans cette situation par un modèle classique.

Le travail expérimental de ce chapitre a été effectué par l'équipe de B. Lavorel au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne. Le calcul numérique de la propagation de l'impulsion THz dans de la vapeur d'eau a été réalisé par L. Coudert de l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay [110].

5.1. Modèle théorique

Dans cette section, nous présentons le modèle théorique [87, 88, 89, 111] utilisé pour simuler la propagation de l'impulsion THz. Nous allons adopter les mêmes approximations que celles de Harde [87, 88, 89, 111] à savoir que la propagation du rayonnement THz sera décrite par les équations de Maxwell-Bloch dans des conditions de faible intensité, de sorte que la réponse du système soit linéaire [112]. Il en résulte que la distribution spectrale due à l'interaction entre le champ électrique et l'échantillon est donnée par [89] :

$$E(z, \omega) = E(0, \omega) e^{ik_0 z} e^{i\Delta k(\omega)z} e^{-\gamma z/2} \quad (5.1)$$

où $k_0 = \omega(n/c)$ est le vecteur d'onde non résonant dans l'échantillon, n est l'indice de réfraction et $\gamma(\omega)$ est le coefficient d'absorption. Le paramètre $\Delta k(\omega)$ décrit le changement

de phase dépendant de la fréquence par unité de longueur dû à l'interaction avec l'échantillon. Le terme $E(0, \omega)$ est la distribution spectrale donnée par la transformée de Fourier de l'impulsion d'entrée [53].

L'expression des paramètres $\gamma(\omega)$ et $\Delta k(\omega)$ est obtenue respectivement en faisant la somme des coefficients d'absorption $\gamma_{J,K}(\omega)$ et des paramètres $\Delta k_{J,K}(\omega)$:

$$\gamma(\omega) = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=0}^J \gamma_{J,K}(\omega) \quad (5.2)$$

$$\Delta k(\omega) = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=0}^J \Delta k_{J,K}(\omega) \quad (5.3)$$

L'expression exacte de ces deux paramètres est donnée dans l'appendice de ce chapitre. Un tracé des deux grandeurs est présenté sur la figure 5.1.

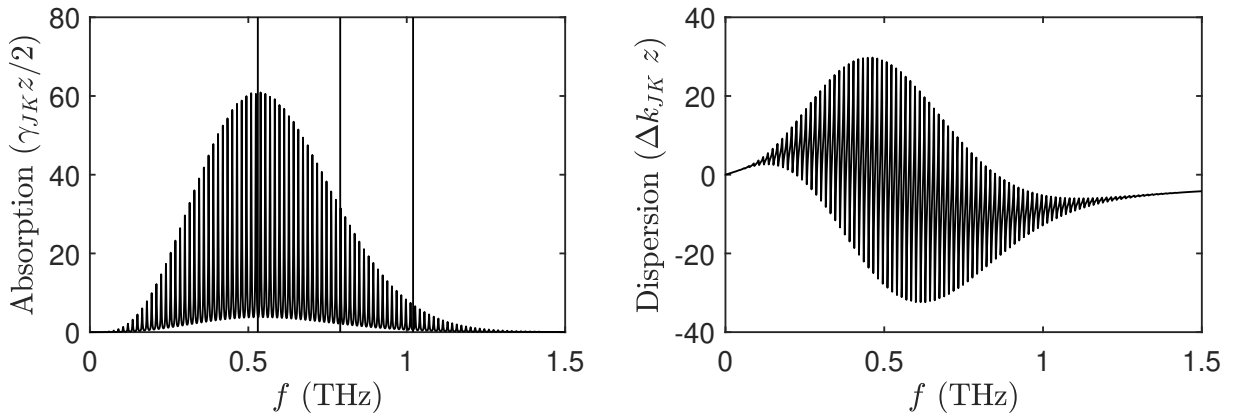


FIGURE 5.1 – Coefficients d'absorption et de dispersion de CH_3I en fonction de la fréquence. Dans cette configuration la distance de propagation dans l'échantillon est fixée à $z = 120$ cm pour une pression de 0.35 bar à température ambiante $T = 298$ K. Les traits verticaux indiquent la position des composantes à 0.53, 0.79, et 1.02 THz du FID des molécules d'eau.

5.2. Comparaison classique-quantique

Un premier test pour le modèle classique de propagation du champ THz consiste à le comparer au cas quantique du Chapitre 4 dans les mêmes conditions. Ceci est possible en considérant une longueur de propagation de l'ordre de celle du cas quantique. On utilisera également le même champ THz initial (voir Chapitre 4). Ainsi, pour une courte longueur d'interaction, le rayonnement THz peut être estimé soit en propageant le champ électrique avec l'équation de Maxwell-Bloch, soit en résolvant l'équation de Schrödinger dépendante du temps d'une molécule isolée soumise à l'impulsion d'entrée THz. Les conclusions de ce test montrent que le champ induit (FID) résultant est proportionnel à la dérivée temporelle du degré d'orientation de la molécule [53].

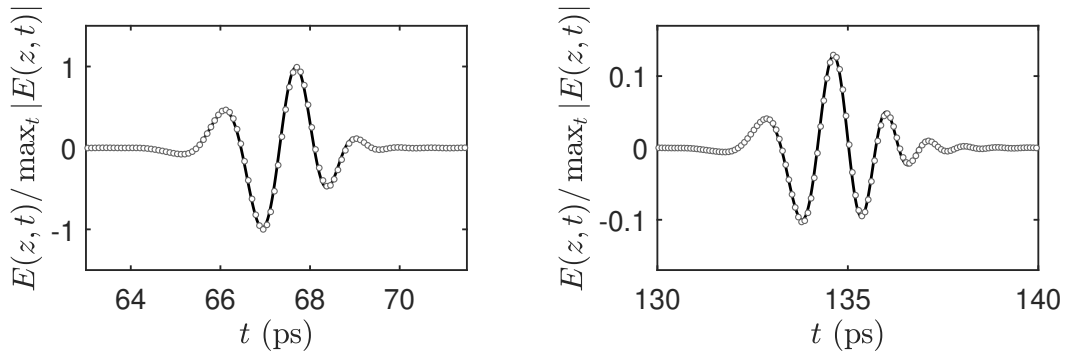


FIGURE 5.2 – Comparaison entre les deux premiers transitoires dans le cas quantique (points) et classique (ligne) pour une distance de propagation de $z = 1$ mm.

Comme indiqué sur la figure 5.2, on observe une excellente correspondance entre les deux courbes pour les deux premiers transitoires de CH_3I . Notons également que nous avons dû normaliser les deux courbes en amplitude pour faire correspondre les deux modèles.

5.3. Effets rotationnels sur une grande distance de propagation

Ayant démontré la correspondance entre les deux modèles, nous allons maintenant nous intéresser au cœur du problème, à savoir comprendre et analyser la propagation de l'impulsion THz. Ainsi, on peut d'ores et déjà affirmer que lorsque la distance de propagation est très grande, i.e de l'ordre du mètre (comme dans la présente expérience où la cellule contenant l'échantillon a une longueur de 120 cm), les effets d'absorption vont jouer un rôle crucial lors de la propagation dans l'échantillon. De tels effets sont visibles sur la figure 5.3 où l'on remarque une modification notable de la forme des transitoires rotationnels. Notons ici que nous avons négligé le rôle de la vapeur d'eau avant et après la cellule de CH_3I . Ce point sera discuté dans le paragraphe consacré à la description de l'expérience.

Comme on pouvait l'attendre, nous observons trois transitoires séparés d'une période T_r , avec une structure oscillatoire qui ressemble à celle d'un paquet d'onde. On peut aussi étendre cette étude en faisant varier la distance de propagation et mettre ainsi à jour les effets résultants d'un changement de distance de propagation sur les transitoires rotationnels. Ainsi, comme on peut le voir sur la figure 5.4, la position en temps des transitoires ainsi que leur forme changent et dépendent essentiellement de la longueur de la cellule. On peut aussi remarquer un changement dans la structure avec une augmentation rapide des oscillations qui composent chaque transitoire. Spectralement, cela se traduit par une réduction de la

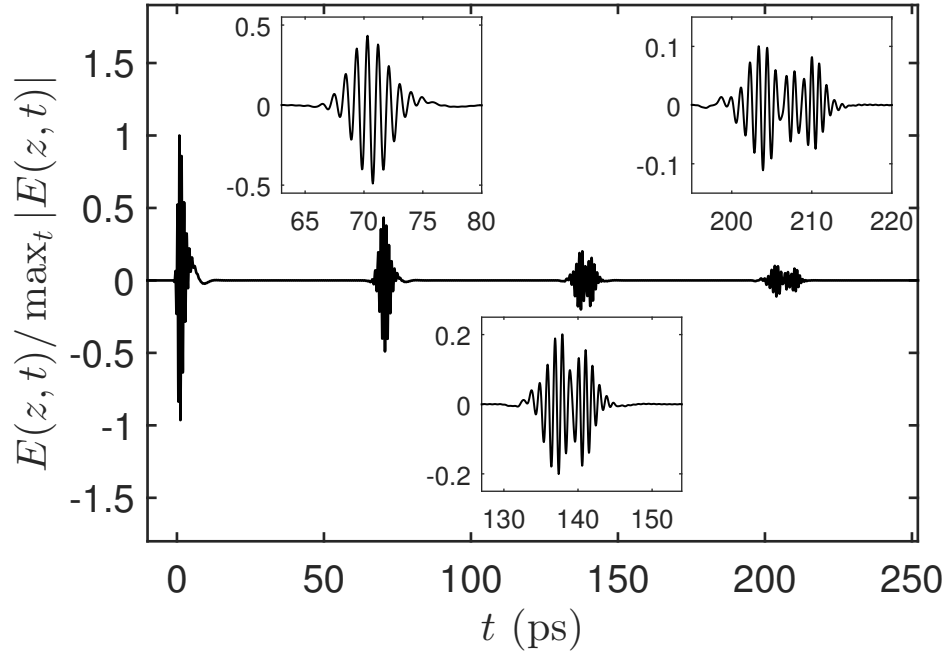


FIGURE 5.3 – Evolution temporelle du champ électrique $E(t)$ normalisé. La distance de propagation est fixée à $z = 120$ cm

largeur de la fréquence principale en fonction de z autour de 1 THz.

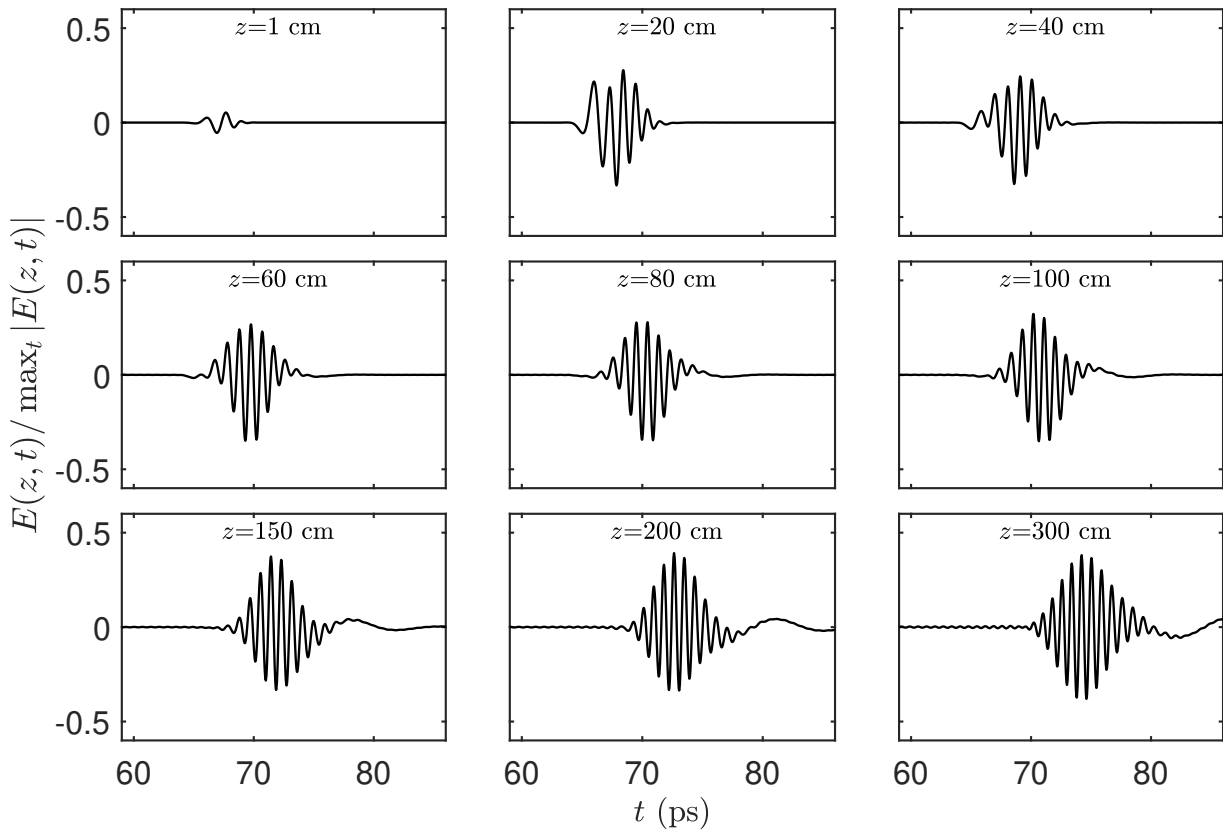


FIGURE 5.4 – Évolution du premier transitoire en fonction de la distance de propagation z , à pression constante 0.35 bar.

Par la suite, nous allons faire une étude qualitative des transitoires en approximant les paquets d'ondes ainsi que leurs transformées de Fourier pour analyser leur contenu spectral. On se place dans la configuration qui correspond à celle des expériences, *i.e.* lorsque la distance de propagation est de $z = 120$ cm. La transformée de Fourier des trois transitoires est représentée sur la figure 5.5. Son approximation est donnée par l'équation (5.4).

$$E(t, z)_N = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^2 E_{(j,i)} \cos(\omega_{(j,i)} t) e^{-(t-\tau_{(j,i)})^2/p_{(i,j)}} \quad (5.4)$$

Les différents paramètres de cette équation sont donnés dans le tableau 5.1. La figure 5.5

Transitoire N	Pics	$E_{(1,i)}$	$\omega_{(1,i)}/2\pi$	$\tau_{(1,i)}$	$p_{(1,i)}$	$E_{(2,i)}$	$\omega_{(2,i)}/2\pi$	$\tau_{(2,i)}$	$p_{(2,i)}$
$N = 1$	$i = 1$	1	1.0813	73.44	4.868	0.1029	0.1545	74.74	23.34
$N = 2$	$i = 1$	1	0.9737	140.8	10.07	0.5011	1.1746	142.9	6.598
	$i = 2$	0.0982	0.1985	140.1	31.11	0.0457	0.1099	142.9	35.27
$N = 3$	$i = 1$	1	0.9072	207.6	16.02	0.6366	1.0673	210.8	15.48
	$i = 2$	0.4808	1.2260	211.8	5.883	0.1052	0.0883	212.8	2.107
	$i = 3$	0.0271	0.1536	202.7	8.721	0.0811	0.2581	204.7	27.96

TABLE 5.1 – Tableau des paramètres décrivant l'approximation du champ $E(t)$

montre qu'il existe un bon accord entre le modèle simulé avec les équations de Maxwell-Bloch et son approximation.

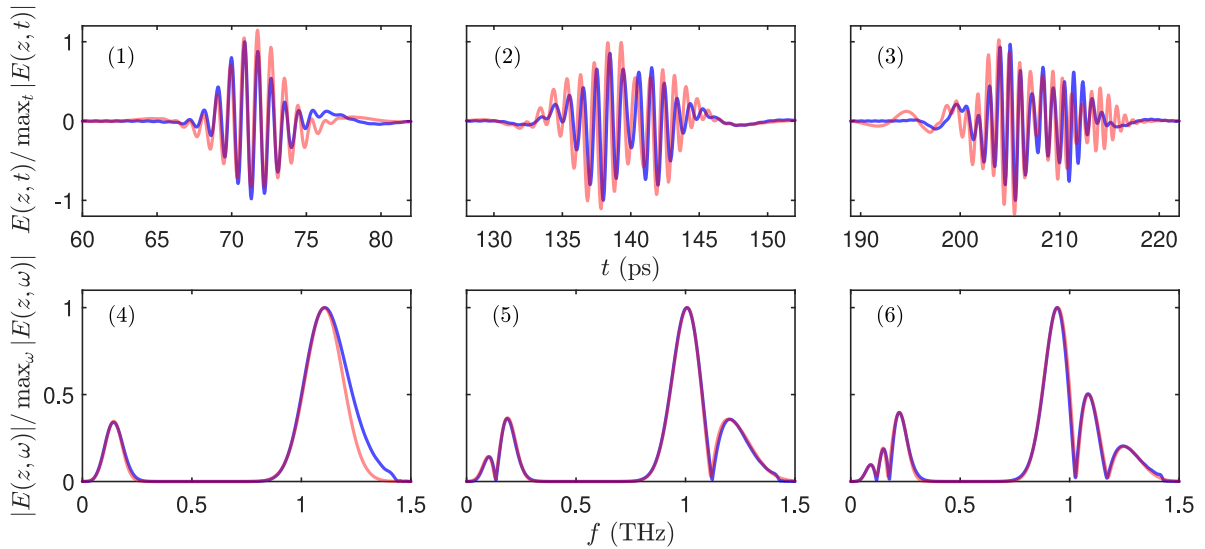


FIGURE 5.5 – Comparaison de l'évolution temporelle et de son spectre entre le modèle simulé (courbes en bleu) et son approximation donnée (courbes en rouge) par l'équation (5.4).

5.4. Description de l'expérience

Le montage expérimental permettant de produire un signal FID THz dans un échantillon gazeux est présenté sur la figure 5.6. Il est exactement le même que celui introduit dans le chapitre précédent hormis quelques modifications pour prendre en compte la configuration où la cellule contenant l'échantillon est grande.

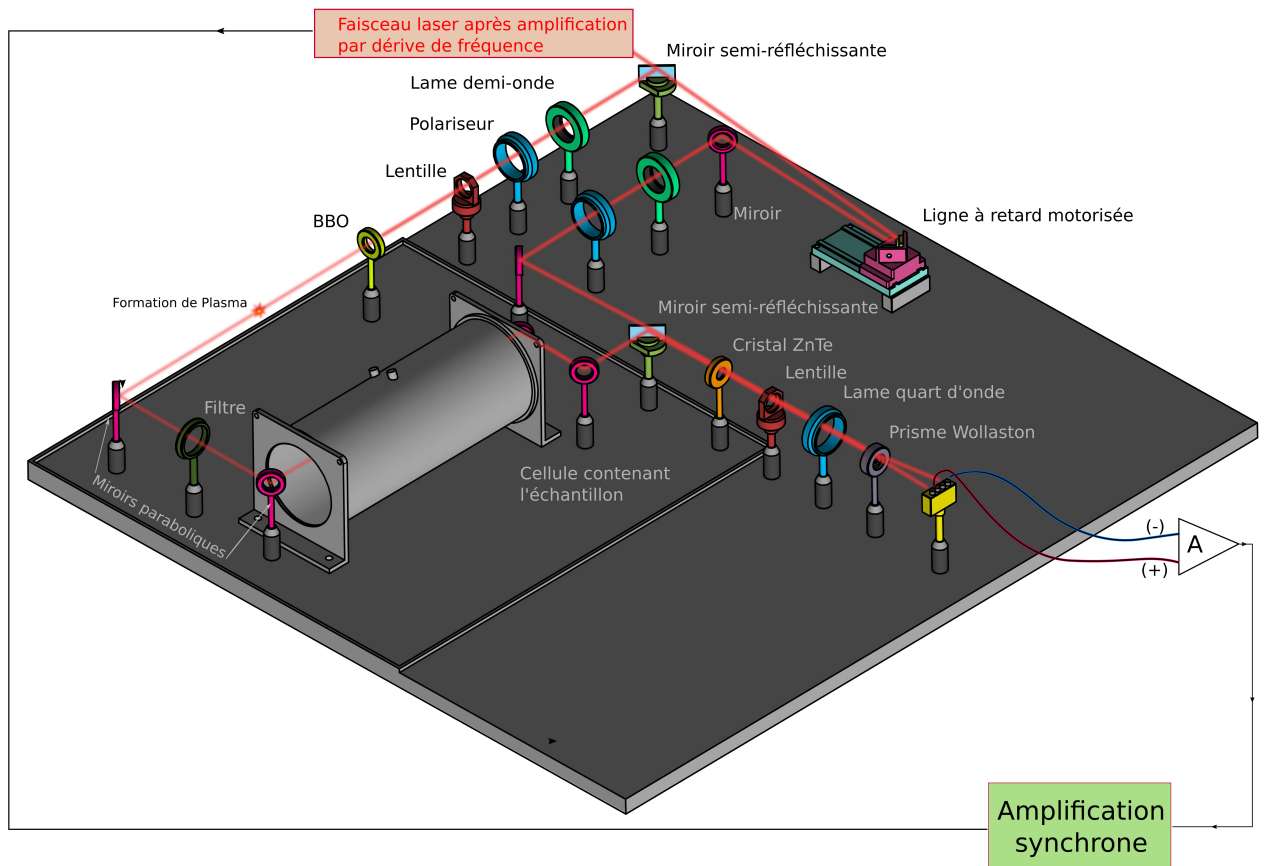


FIGURE 5.6 – Schéma des composants expérimentaux de génération du rayonnement THz et de mesure par échantillonnage électro-optique (EOS).

5.5. Résultats expérimentaux

La première étape de mesure consiste à enregistrer d'abord le signal THz émis lorsque la cellule est vide, et comme on peut le voir sur la figure 5.7, on ne mesure pas le signal

émis par le plasma, mais plutôt le champ THz résultant de l'interaction entre l'eau dans l'air ambiant et l'impulsion THz initiale. Nous allons donc par la suite devoir prendre en compte la présence de cette vapeur d'eau sur le chemin optique. L'étape suivante consiste à remplir la cellule avec des molécules CH_3I à une pression de 0.25 bar et mesurer le signal émis par la cellule. La première remarque que nous pouvons faire est que le signal observé est complètement différent de ce que nous attendions, cela est dû à l'interaction des molécules de CH_3I avec à la fois l'impulsion THz initiale créée par plasma et le champ THz émis par les molécules d'eau. En particulier, nous observons un comportement oscillatoire marqué dans la fenêtre temporelle de 66 à 82 ps, qui correspond au premier transitoire rotationnel en champ libre de CH_3I à la période rotationnelle ($T_r \approx 66.7$ ps) [53].

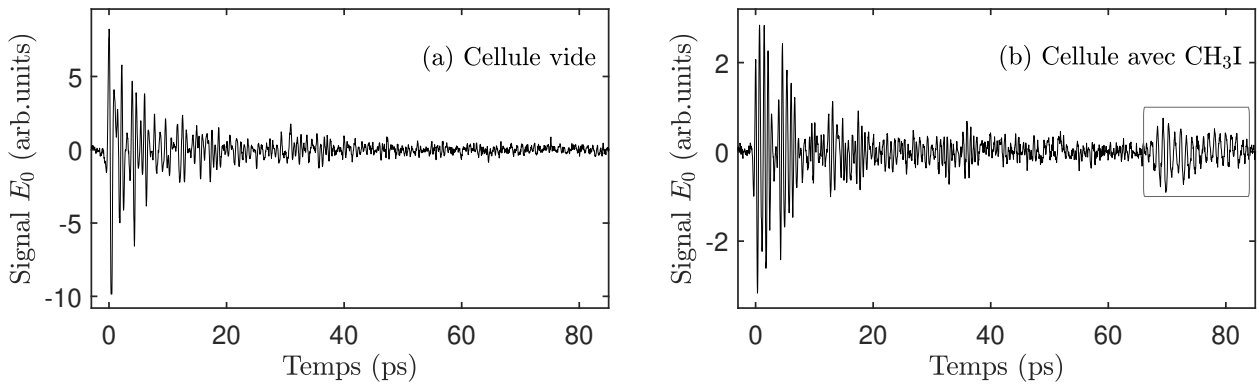


FIGURE 5.7 – Signal électro-optique mesuré : (a) correspond au cas où la cellule est vide, (b) est celle où la cellule contient des molécules CH_3I pour une longueur de cellule de 120 cm et une pression 0.25 bar.

Notre premier objectif est de comparer les résultats obtenus avec ceux du chapitre précédent où l'on considérait un modèle quantique pour décrire la dynamique du système. Pour se faire, on fait varier la pression à l'intérieur de la cellule. A partir de ces résultats, nous avons remarqué qu'à faible pression, le premier transitoire est très similaire à ce que nous avons obtenu auparavant (voir la figure 5.7). Ce transitoire ne dure que 3 à 4 ps. Ce résultat peut être corrélé à celui enregistré dans le cas quantique [53] avec une longueur de chemin optique de 4 cm et une impulsion THz explicitée au Chapitre 4. Ainsi, à faible pression, notre système actuel se comporte de manière semblable à celui considéré dans le cas quantique [53] où l'on considère non pas un ensemble statistique de molécules mais une molécule CH_3I isolée en interaction avec une impulsion THz.

Pour pouvoir comparer le modèle théorique aux résultats expérimentaux, on considère le cas le plus proche de la théorie tout en gardant le même montage et conditions expérimentales, principalement une longueur d'interaction qui soit la même et qui est de l'ordre de 120 cm. Dans les conditions expérimentales considérées dans la figure 5.7, cela revient donc à prendre

une pression dans la cellule de CH_3I de l'ordre de 0.25 bar pour avoir des transitoires assez proches des résultats théoriques.

Dans les conditions expérimentales de la figure 5.7, en raison de la longueur d'interaction plus longue (30 fois supérieures) entre le champ THz et les molécules, nous observons que la propagation dans la vapeur d'eau a un effet non négligeable qui affecte fortement la forme des transitoires. Ceci a pour effet de créer un paquet d'ondes rotationnelles étroit à une fréquence de l'ordre de 1 THz, comme on peut le voir sur la figure 5.8.

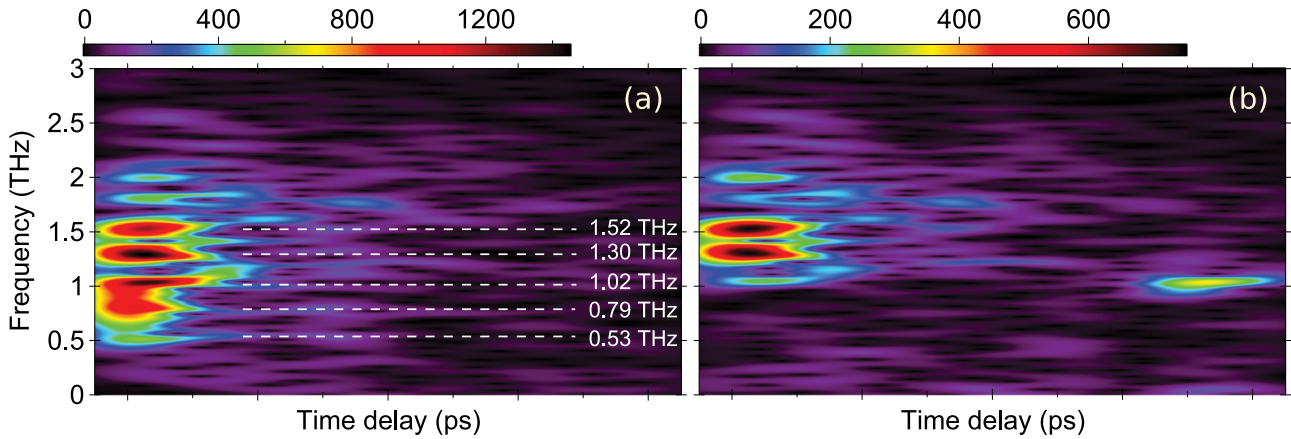


FIGURE 5.8 – Spectrogrammes calculés à partir du champ mesuré dans le cas où la cellule est vide (a) et celui où elle contient les molécules CH_3I (b).

Il convient de noter qu'en raison de la nature asymétrique de la molécule d'eau, son spectre d'absorption est irrégulier et qu'aucun transitoire localisé ne peut apparaître comme par exemple dans le cas d'une molécule toupie symétrique tel que CH_3I .

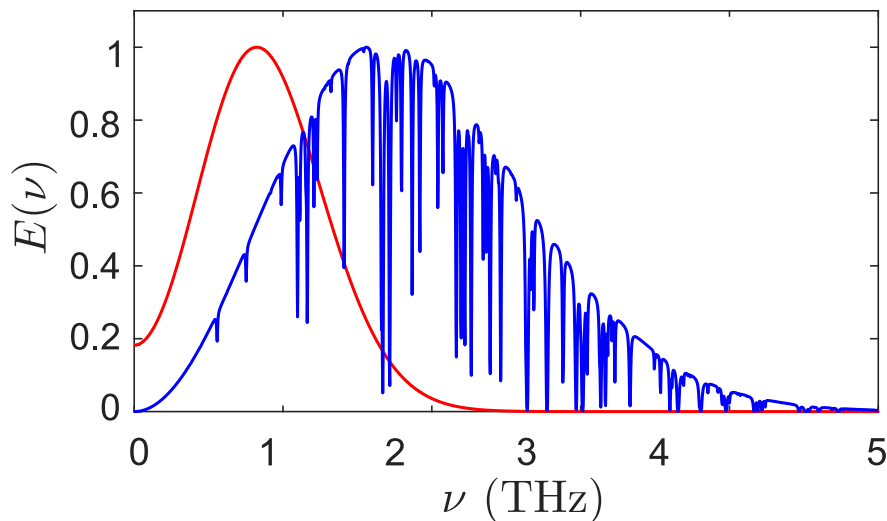


FIGURE 5.9 – Spectres d'absorption de la vapeur d'eau (en bleu) et le spectre du champ de CH_3I (en rouge).

Comme on peut le voir sur le spectre d'absorption de CH_3I et H_2O , les deux spectres se chevauchent, ce qui revient à montrer l'effet important que peut jouer la présence de vapeur d'eau le long du chemin optique.

Pour résoudre précisément cette question et démontrer l'effet de l'eau sur les transitoires, on peut analyser plus en détail les données expérimentales de la figure 5.7. Temporellement, nous n'observons pas d'effet direct de la vapeur d'eau, nous remarquons juste un changement de forme des transitoires qui peut être exacerbé par une variation de la pression de la cellule. En revanche, spectralement, les modifications sont plus profondes. Tout d'abord, observons les fréquences mesurées lorsque la cellule est vide (Fig. 5.8(a)). Le spectrogramme obtenu est celui caractéristique de la molécule d'eau, avec des pics de fréquences à 0.53, 0.79, 1.02, 1.30 et 1.52 THz, cette dernière étant la fréquence maximale d'absorption de l'eau comme on peut le voir sur la figure 5.9. On trace ensuite le même spectrogramme lorsque la cellule contient CH_3I (voir Fig. 5.8(b)), à une pression de 0.25 bar. On remarque aussitôt que les trois pics de fréquences 0.53, 0.79 et 1.02 THz sont fortement atténués, absorbés par les molécules CH_3I et seule la fréquence à 1.02 THz est réémise sous forme de transitoire à la période rotationnelle T_r caractéristique de la molécule CH_3I lors de la propagation en champ libre du système. Les fréquences 1.30 et 1.52 THz restent inchangées. Ce point peut être vérifié sur la figure 5.9 où les fréquences absorbées sont celles qui s'enchevêtrent avec le spectre de CH_3I .

Il est à noter que l'absorption affecte fortement le spectre de l'impulsion initiale THz. En effet, le spectre d'amplitude de la figure 5.9 présente une atténuation complète pour les fréquences inférieures à 1 THz. Ceci s'explique par le fait que les raies d'absorption rotationnelles de CH_3I dans cette gamme de fréquences sont fortement saturées dans les conditions expérimentales réelles. Seule la partie supérieure du spectre d'absorption n'est pas saturée. Par conséquent, la gamme de fréquences inférieures à 1 THz du spectre d'absorption de CH_3I ne peut pas produire de transitoires rotationnels, et seule la gamme de fréquence supérieure autour de 1 THz le permet.

La forme des signaux temporels sur les figures 5.7(a) et 5.7(b) pour les 10 premières picosecondes peut être expliquée sur la base de l'analyse des spectrogrammes 5.8(a) et 5.8(b). Dans le cas de la figure 5.8(a), quand la cellule est vide, le spectrogramme montre principalement cinq fréquences inférieures à 1.6 THz, ainsi que les traces temporelles résultantes des interférences entre ces composantes.

Dans le cas de la figure 5.8(b), lorsque la cellule n'est pas vide, seuls deux pics de fréquence persistent tandis que les autres sont absorbés. Ainsi, le battement en amplitude observé dans le domaine temporel est la résultante de la superposition des deux composantes spectrales restantes à 1.30 et 1.52 THz, d'où une modulation en amplitude du signal temporel durant les

Fréquence	Transition
0.53	$J = 35 \rightarrow J = 36$
0.79	$J = 52 \rightarrow J = 53$
1.02	$J = 68 \rightarrow J = 69$

TABLE 5.2 – Relation entre les fréquences rotationnelles de la molécule d'eau et les raies d'absorption de CH₃I. Seul le nombre quantique rotationnel J est donné.

dix premières picosecondes. Les composantes fréquentielles du signal FID de l'eau absorbées par CH₃I peuvent être associées à des transitions rotationnelles $J \rightarrow J + 1$. La fréquence angulaire de ces raies d'absorption est calculée à partir de l'énergie de rotation $E_{J,K}$:

$$\begin{aligned}
 E_{J,K} &= BJ(J+1) + (A-B)K^2 - D_J J^2 (J+1)^2 - D_{J,K} J(J+1)K^2 - D_K K^4 \\
 \omega_{J,K} &= E_{J+1,K} - E_{J,K}
 \end{aligned}
 \tag{5.5}$$

où A et B sont les constantes de rotation et D_J , $D_{J,K}$ et D_K sont les constantes de distorsion centrifuge de CH₃I dans l'état fondamental. Les valeurs de ces paramètres ont été données dans le Chapitre 4 [83].

Les différentes transitions entre les niveaux peuplés correspondant aux fréquences de vapeur d'eau H₂O absorbées sont répertoriées dans le tableau 5.2.

5.6. Effet de la vapeur d'eau sur la structure des transitoires

Comme nous avons pu le voir lors des expériences, les transitoires ainsi que leurs transformées de Fourier présentent une structure plus riche et plus dense que ceux étudiés dans la section précédente, qui étaient plus lisses et structurellement moins complexes. Une explication pour justifier une telle différence est la présence de vapeur d'eau le long du chemin optique.

Pour démontrer cet effet, nous avons étudié le rôle de la vapeur d'eau dans la mise en forme de l'impulsion d'entrée THz [110] et comparer les résultats expérimentaux et théoriques. Comme dans la configuration expérimentale, nous supposons que les longueurs de propagation dans l'air sont égales à 16 et 70 cm avant et après la cellule de 120 cm contenant les molécules de CH₃I. La pression partielle de la vapeur d'eau est de 1.16×10^{-2} bar.

D'un point de vue numérique, l'impulsion d'entrée THz est d'abord propagée dans 16 cm de vapeur d'eau [110]. Le spectre résultant sera ensuite utilisé comme champ initial pour la propagation dans les 120 cm de CH₃I, et enfin, nous allons encore une fois faire propager le

champ à la sortie de la cellule dans les 70 cm de vapeur d'eau. Les résultats sont présentés sur la figure 5.10, où nous obtenons une correspondance raisonnable entre les résultats théoriques et expérimentaux.

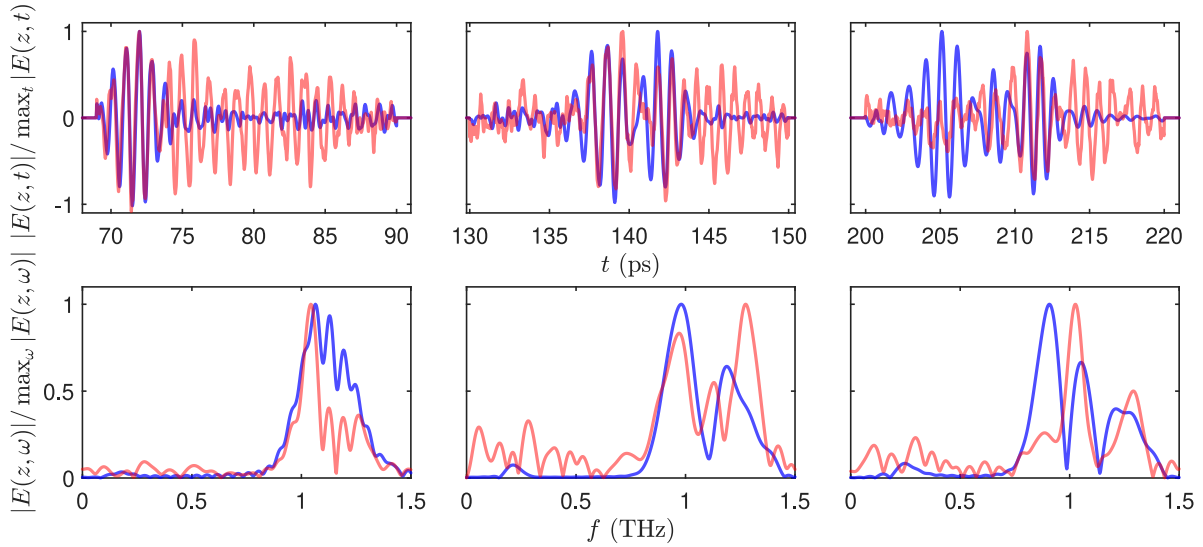


FIGURE 5.10 – Évolution temporelle (haut) et transformée de Fourier (bas) des trois premiers transitoires du champ électrique $E(t, z)$ se propageant dans l'air et dans la cellule de CH_3I . Les données théoriques et expérimentales ont été multipliées par un facteur arbitraire pour chaque transitoire. $\max_t |E(z, t)|$ est la valeur maximum de $|E(z, t)|$ observée dans la fenêtre temporelle de chaque figure. La transformée de Fourier est normalisée sur l'intervalle de fréquence $[0, 1.5]$ THz. La courbe rouge représente les données expérimentales moyennées sur plusieurs enregistrements, alors que la courbe en bleu est le résultat théorique pour une cellule de 120 cm de long à la pression de 0.35 bar.

L'effet principal de ces propagations supplémentaires dans l'air est la production de plus d'oscillations dans le signal FID, ainsi que des fréquences additionnelles qui se manifestent lorsque l'on calcule la transformée de Fourier du champ. L'effet de la vapeur d'eau se justifie par le fait que la fréquence centrale du champ émis à 67, 133 et 205 ps est très proche de la ligne d'absorption de la vapeur d'eau à 1.02 THz.

5.7. Conclusion

Nous avons étudié dans ce travail la propagation d'une radiation THz dans un gaz de molécules. L'impulsion THz initiale est fortement modifiée à la fois par la vapeur d'eau présente dans l'air ambiant et par les molécules de CH_3I . Juste après l'excitation THz, le champ électrique présente un battement entre les deux fréquences provenant de l'émission des molécules d'eau. Ce battement dure environ 10 ps. Pour des délais plus importants et supérieurs à 67 ps, l'émission THz réapparaît à partir de la création d'un paquet d'ondes

rotationnelles de CH_3I , qui est bien reproduit par les simulations numériques. Nous avons montré que le contenu spectral du paquet d'onde dépend de manière cruciale de la longueur de propagation dans la cellule contenant les molécules CH_3I . Le pulse THz généré est finalement mis en forme par une nouvelle propagation dans l'air qui tend à augmenter le caractère monochromatique du paquet d'onde, autour de 1 THz. Un pic avec une largeur spectrale de l'ordre de 60~80 GHz a été obtenu expérimentalement.

Ce travail et la possibilité de mettre en forme des radiations THz à partir d'une propagation dans un gaz de molécules ouvrent la voie à de futures études expérimentales et théoriques en contrôle quantique. La mise en forme peut s'effectuer par différents moyens qui vont d'un choix judicieux des molécules contenues dans la cellule à la longueur de propagation et à la pression du gaz dans la cellule. Différents gaz pourraient aussi être combinés pour améliorer cette mise en forme. Il serait intéressant d'étudier l'utilité des pulses THz produits dans la manipulation des degrés de liberté rotationnels. Ainsi, des états rotationnels spécifiques pourraient être générés avec de telles excitations.

5.8. Appendice : Raies d'absorption et de dispersion d'une molécule toupie symétrique

On considère les équations de Maxwell-Bloch couplées données dans des conditions de faible intensité. Dans ce cadre, les équations peuvent être réduites à celles de la théorie de la dispersion linéaire [112]. La réponse spectrale de l'interaction entre le champ électrique et le milieu peut être décrite en introduisant la polarisation linéaire [113] :

$$P_L(z, \omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) E(z, \omega) \quad (5.6)$$

Dans l'approximation de l'enveloppe lentement variable, la polarisation s'écrit :

$$P_L(z, t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} \chi(\omega) E(z, \omega) e^{-i(\omega t - k(\omega)z)} d\omega. \quad (5.7)$$

Pour satisfaire l'équation d'onde (5.7), le champ électromagnétique doit se propager avec la constante de propagation complexe $k(\omega)$ qui décrit l'interaction entre le champ électrique et l'échantillon. Ainsi, en approximant $\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$, on a :

$$\begin{aligned} k(\omega) &= k_0 \left(1 + \frac{\chi(\omega)}{n^2} \right)^{1/2} \approx k_0 \left(1 + \frac{\chi'(\omega)}{2n^2} + i \frac{\chi''(\omega)}{2n^2} \right) \\ &= k_0 + \Delta k(\omega) + i \frac{\gamma(\omega)}{2} \end{aligned} \quad (5.8)$$

avec $k_0 = \omega(n/c)$ le vecteur d'onde non-résonant, n l'indice de réfraction, $\Delta k(\omega) = k_0\chi'(\omega)/2n^2$ le coefficient d'absorption dû à l'interaction avec l'échantillon et $\gamma(\omega) = k_0\chi''(\omega)/n^2$ le coefficient d'absorption. Ainsi, en considérant la propagation dans l'échantillon d'une onde plane le long de la direction z , nous pouvons écrire la distribution du champ spectral comme :

$$E(z, \omega) = E(0, \omega) e^{ik_0z} e^{i\Delta k(\omega)z} e^{-\gamma z/2} \quad (5.9)$$

avec $E(0, \omega)$ la transformée de Fourier de l'impulsion initiale $E(0, z)$ décrite dans le Chapitre 4. L'impulsion de propagation est donnée par la transformation de Fourier inverse de (5.9) :

$$E(z, t) = \int_{-\infty}^{\infty} E(0, \omega) e^{-i(\omega t - k_0 z)} e^{i\Delta k(\omega)z} e^{-\gamma(\omega)z/2} d\omega \quad (5.10)$$

Le coefficient d'absorption s'écrit sous la forme :

$$\gamma(\omega) = \frac{\pi}{3nc\varepsilon_0 h} |\mu_{J,K}|^2 N_{J,K} [1 - e^{-\frac{h\omega_{J,K}}{2\pi kT}}] \frac{\omega^2}{\omega_{J,K}} g_A(\omega, \omega_{J,K}) \quad (5.11)$$

avec n l'indice de réfraction fixé ici à 1, c la vitesse de la lumière, ε_0 la permittivité du vide, k la constante de Boltzmann, T la température et $\mu_{J,K}$ les éléments de la matrice moment dipolaire pour la transition $(J, K) \rightarrow (J+1, K)$ donnés par :

$$|\mu_{J,K}|^2 = \mu^2 \frac{(J+1)^2 - K^2}{(J+1)(2J+1)} \quad (5.12)$$

La fonction $g_A(\omega, \omega_{J,K})$ est le profil spectral des raies d'absorption. Elle est donnée par :

$$g_A(\omega, \omega_{J,K}) = G_A(\omega, \omega_{J,K}) \frac{\omega}{\omega_{J,K}}$$

où $G_A(\omega, \omega_{J,K})$ est le profil de raie de van Vleck-Weisskopf [114], dont l'expression est donnée par :

$$G_A(\omega, \omega_{J,K}) = \frac{\Delta\omega_J}{(\omega - \omega_{J,K})^2 + (\Delta\omega_J)^2} + \frac{\Delta\omega_J}{(\omega + \omega_{J,K})^2 + (\Delta\omega_J)^2} \quad (5.13)$$

On a $\Delta\omega_J = 2/\tau_J$ la largeur de raie de la vitesse angulaire que l'on suppose identique pour différentes valeurs de transitions K où τ_J est le temps du déphasage collisionnel [89]. ω_J est la fréquence de transition $(J, K) \rightarrow (J+1, K)$. On a :

$$\omega_{J,K} = 2(J+1)(B - D_{J,K}K^2) - 4D_J(J+1)^3 \quad (5.14)$$

avec D_J et $D_{J,K}$ les constantes de distorsion centrifuge. $N_{J,K}$ est la population par unité de volume pour l'état rotationnel qui s'exprime par :

$$N_{J,K} = \frac{pf_0 f_{J,K}}{kT} \quad (5.15)$$

où p est la pression dans la cellule, f_0 la fraction moléculaire de l'état vibrationnel le plus bas, et $f_{J,K}$ la fraction moléculaire de l'état rotationnel qui vérifie :

$$f_{J,K} = \frac{S(I, K)(2J + 1) e^{-\frac{E_{J,K}}{kT}}}{\sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=0}^J S(I, K)(2J + 1) e^{-\frac{E_{J,K}}{kT}}} \quad (5.16)$$

$S(I, K)$ est un facteur de pondération statistique pour les niveaux de rotation alors que I est le spin nucléaire de l'atome d'hydrogène fixé ici à $I = 1/2$. En utilisant les règles de simplification exposées dans [115, 116], on peut approximer le dénominateur de l'équation (5.16) par $(4I^2 + 4I + 1)(\pi(kT)^3/B^2Ah^3)^{\frac{1}{2}}$, on en déduit donc :

$$f_{J,K} = \frac{S(I, K)(2J + 1)}{4I^2 + 4I + 1} \left(\frac{B^2A}{\pi(kT)^3} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_{J,K}}{kT}} \quad (5.17)$$

De plus, en approximant la fonction exponentielle $1 - \exp(-\omega_{J,K}/kT) \approx \omega_{J,K}/kT$, on obtient :

$$\gamma_{J,K}(\omega) = \omega^2 C_{J,K} G_A(\omega, \omega_{J,K}) \quad (5.18)$$

où $C_{J,K}$ est donné par :

$$C_{J,K} = \frac{pf_0\mu^2B}{6nc\varepsilon_0(kT)^3} \left(\frac{A}{\pi kT} \right)^{1/2} \left(J + 1 - \frac{K^2}{J + 1} \right) \frac{S(I, K)}{4I^2 + 4I + 1} e^{-\frac{E_{J,K}}{kT}} \quad (5.19)$$

avec $E_{J,K}$ l'énergie du niveau J, K :

$$E_{J,K} = h[BJ(J + 1) + (A - B)K^2] \quad (5.20)$$

Le coefficient de dispersion s'exprime alors comme :

$$\Delta k_{J,K}(\omega) = \frac{\pi}{3nc\varepsilon_0} |\mu_{J,K}|^2 N_{J,K} [1 - e^{-\frac{\omega_{J,K}}{kT}}] \frac{\omega\omega_{J,K}}{\omega_{J,K}^2 - \omega^2} g_N(\omega, \omega_{J,K}) \quad (5.21)$$

où $g_N(\omega, \omega_{J,K})$ est la fonction du profil de raie général :

$$g_N(\omega, \omega_{J,K}) = 1 - \frac{\omega\Delta\omega_J^2}{8\omega_{J,K}^2} G_N(\omega, \omega_{J,K}) \quad (5.22)$$

avec

$$G_N(\omega, \omega_{J,K}) = \frac{(\omega + \omega_{J,K})}{(\omega - \omega_{J,K})^2 + (\Delta\omega_J/2)^2} + \frac{(\omega - \omega_{J,K})}{(\omega - \omega_{J,K})^2 + (\Delta\omega_J/2)^2} \quad (5.23)$$

En utilisant les équations (5.12) et (5.17) ainsi que les différentes approximations, on peut simplifier l'équation (5.21) pour aboutir à :

$$\Delta k_{J,K}(\omega) = C_{J,K} \frac{2\omega\omega_{J,K}^2}{\omega_{J,K}^2 - \omega^2} g_N(\omega, \omega_{J,K}). \quad (5.24)$$

Chapitre 6

Mise en forme temporelle de l'orientation moléculaire

La plupart des études théoriques sur le contrôle de l'orientation moléculaire se sont concentrées sur la maximisation du degré d'orientation à un instant donné [23]. Très peu se sont intéressées à la mise en forme de l'évolution temporelle de l'orientation moléculaire en l'absence de champ. Nous présentons dans ce chapitre une analyse complète de ce problème. En utilisant le fait que l'évolution temporelle du degré d'orientation libre peut être vue comme une série de Fourier tronquée, nous montrons que l'orientation peut être mise en forme comme un signal périodique prédéfini avec certaines propriétés spécifiques. Des états cibles correspondant à chaque évolution temporelle sont définis à température nulle. Le rôle du phénomène de Gibbs est aussi discuté. Les signaux rectangulaires et triangulaires ont été choisis comme exemple. En utilisant des techniques de contrôle optimal, nous déterminons également des champs THz capables d'atteindre de telles cibles. Nous étendons ensuite cette étude à des cas à température non nulle. Dans ce cadre, du fait de la complexité de la dynamique, les états cibles ne peuvent pas être définis de manière unique. Le protocole de contrôle est alors obtenu à partir d'un algorithme de recuit simulé avec une figure de mérite basée sur les coefficients de Fourier du degré d'orientation. Nous discutons finalement la robustesse de la mise en forme vis-à-vis des effets de température et des variations du champ de contrôle.

Ce chapitre est organisé de la manière suivante. Nous décrivons tout d'abord l'état cible pour un signal donné à température nulle. Ce calcul permet de décrire l'ensemble des signaux temporels qui peuvent être reproduits par le degré d'orientation d'une molécule. Nous utilisons ensuite un algorithme de gradient en contrôle optimal pour déterminer le champ THz permettant d'atteindre cet état. Nous généralisons ensuite cette étude au cas à température non nulle où il n'est plus possible de déterminer facilement et de manière unique un état cible.

Nous définissons alors une figure de mérite basée sur les coefficients de Fourier du signal temporel cible. Le champ THz est alors obtenu à partir d'un algorithme de recuit simulé. Nous étudions également la robustesse de l'orientation obtenue en fonction de la température et de variations de l'amplitude du champ.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec R. Tehini de l'Université de Beyrouth au Liban.

6.1. Description du système

Nous considérons le contrôle d'une molécule polaire linéaire dans son état vibronique fondamental au moyen d'un champ laser $E(t)$ dont la polarisation est linéaire. Cette polarisation est supposée être le long de l'axe z du repère du laboratoire. Nous rappelons brièvement les principales équations décrivant ce contrôle. En se plaçant dans le cadre de l'approximation du rotateur rigide, la dynamique du système est régie par l'hamiltonien suivant [22, 23] :

$$H(t) = BJ^2 - \mu_0 E(t) \cos \theta \quad (6.1)$$

où B est la constante de rotation de la molécule, μ_0 le moment dipolaire permanent, θ l'angle polaire entre la direction du vecteur de polarisation et l'axe moléculaire et J^2 l'opérateur de moment angulaire. Notons que nous avons vérifié que la polarisabilité de la molécule pouvait être négligée car elle n'avait pas d'influence sur la dynamique.

Une base de l'espace de Hilbert associé au système quantique est donnée par les harmoniques sphériques $|j, m\rangle$, avec $0 \leq j$ et $-j \leq m \leq j$. Dans cette base, les différents opérateurs ont les éléments de matrice suivants [21, 117] :

$$\begin{aligned} \langle j, m | J^2 | j, m \rangle &= j(j+1) \\ \langle j+1, m | \cos \theta | j, m \rangle &= \left(\frac{(j+1-m)(j+1+m)}{(2j+1)(2j+3)} \right)^{1/2} = \alpha_{j,j+1}^{m_0} \end{aligned}$$

A température nulle, l'état initial du système est $|\psi_0\rangle = |j_0 = 0, m_0 = 0\rangle$. L'opérateur d'interaction $\cos \theta$ ne couple pas les fonctions d'onde avec des valeurs différentes de m , seuls les états $|\psi_0\rangle = |j, m_0 = 0\rangle$ avec $j \geq 0$ sont peuplés par l'excitation laser. Par souci de simplification, les coefficients $\alpha_{j,j+1}^{m_0}$ seront notés par la suite $\alpha_{j,j+1}$.

A température nulle, le degré d'orientation est donné par la valeur moyenne [22, 23] :

$$\langle \cos \theta \rangle (t) = \langle \psi(t) | \cos \theta | \psi(t) \rangle$$

où $|\psi(t)\rangle$ est la fonction d'onde du système à l'instant t .

A une température non nulle, différents états rotationnels $|j_0, m_0\rangle$ sont initialement peuplés selon la distribution de Boltzmann. La mesure de l'orientation est la somme des contributions provenant de tous ces états pondérés par leur population respective. Dans les simulations numériques, les molécules OCS et CO (les molécules d'oxysulfure de carbone et de monoxyde de carbone) sont utilisées comme exemple. Nous avons considéré les paramètres moléculaires suivants : $B = 0.2059 \text{ cm}^{-1}$ et $\mu_0 = 0.712 \text{ D}$ pour OCS et $B = 1.92253 \text{ cm}^{-1}$ et $\mu_0 = 0.112 \text{ D}$ pour CO.

6.2. Orientation moléculaire à température nulle

Ce paragraphe est consacré à la mise en forme de l'orientation moléculaire à température nulle. Nous montrons pour une large gamme de signaux périodique qu'il est possible de déterminer un état cible dont l'évolution libre correspondra à ce signal.

6.2.1. Description des états cibles

Les procédures ainsi que les approximations prises en compte pour développer le modèle moléculaire sont les mêmes que dans les chapitres précédents. On considère une molécule linéaire en interaction avec un champ laser THz dans l'intervalle $[0, t_0]$. Lorsque le champ électrique est coupé à $t = t_0$, l'état du système $|\psi_T\rangle$ peut être exprimé comme $|\psi_T\rangle = \sum_{j=0}^{+\infty} C_j |j, 0\rangle$, avec la condition $\sum_{j=0}^{+\infty} |C_j|^2 = 1$.

L'évolution temporelle de $|\psi_T\rangle$ en l'absence de champ est donnée par :

$$|\psi_T(t)\rangle = \sum_j C_j e^{-iBj(j+1)(t-t_0)} |j, 0\rangle \quad (6.2)$$

Le degré d'orientation peut alors s'écrire sous la forme :

$$\langle \cos \theta \rangle (t) = \sum_{j=0}^{+\infty} \alpha_{j,j+1} C_{j+1}^* C_j e^{2iBj(j+1)(t-t_0)} + c.c \quad (6.3)$$

que l'on peut interpréter comme un développement en série de Fourier de $\langle \cos \theta \rangle (t)$. *c.c* indique ici le complexe conjugué d'un nombre complexe. La démonstration de l'Éq (6.3) est donnée dans l'appendice 6.6.

On introduit par la suite le temps (durée) $\tau = t - t_0$ et la fréquence $f_r = 1/T_r$, avec $T_r = \pi/B$, la période rotationnelle de la molécule. On arrive donc à :

$$\langle \cos \theta \rangle (t) = \sum_{j=0}^{+\infty} \left[K_j e^{2i\pi(j+1)f_r\tau} + c.c \right] \quad (6.4)$$

avec $K_j = \alpha_{j,j+1} C_{j+1}^* C_j$. Si on note $n = j + 1$, on obtient le développement en série de Fourier usuel d'un signal périodique de période T_r .

Le but de ce paragraphe est de concevoir des états cibles $|\psi_T\rangle$ tels que l'observable $\langle \cos \theta \rangle (t)$ évolue de manière périodique comme un signal donné $s(t)$. Les seules contraintes sur le signal s sont le fait que l'intégrale sur le temps de la fonction s soit nulle et que les coefficients de Fourier de l'état cible soient non nuls. La première contrainte est liée à l'évolution temporelle libre du degré d'orientation qui a également une intégrale nulle sur le temps. La seconde condition apparaîtra naturellement dans la suite de la construction de l'état cible.

On considère deux signaux périodiques comme base de notre étude, à savoir un signal triangulaire et un rectangulaire, le but étant de calculer les différents coefficients de l'état cible. Tout d'abord, on analyse le cas du signal rectangulaire, dont l'évolution temporelle est représentée sur la figure 6.1. Ainsi, en partant de la condition d'aire nulle, on en déduit la relation suivante :

$$A_1 = -\frac{r}{1-r} A_0, \quad (6.5)$$

avec A_0 et A_1 qui représentent respectivement les amplitudes maximale et minimale de l'impulsion sur la période rotationnelle T_r et r un ratio dont l'expression est $r = T_1/T_r$.

Nous en déduisons donc, lorsque $0 < t < T_r$, que le signal $s(t)$ est défini comme suit :

$$s(t) = \begin{cases} A_0, & 0 < t < T_1, \\ -\frac{r}{1-r} A_0, & T_1 < t < T_r. \end{cases} \quad (6.6)$$

A noter que cette expression dépend de deux paramètres libres $r \in]0, 1[$ et $A_0 > 0$. Le développement en série de Fourier de $s(t)$ est donné par :

$$s(t) = \frac{1}{1-r} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A_0}{n\pi} e^{(2i\pi n f_r \tau - i\pi n \tau)} + c.c. \quad (6.7)$$

Les coefficients de Fourier de cette équation peuvent être directement identifiés avec ceux de $\langle \cos \theta \rangle (\tau)$ du modèle moléculaire précédemment établi. Ceci nous permet d'en déduire les relations de correspondance suivantes :

$$\begin{cases} \alpha_{j,j+1} |C_{j+1}| |C_j| & = \frac{A_0}{\pi(j+1)(1-r)} \sin(\pi r(j+1)); \\ \varphi_j - \varphi_{j+1} & = -\pi r(j+1). \end{cases} \quad (6.8)$$

où φ_j est la phase du coefficient complexe C_j . On peut alors montrer que les termes suivants $|C_{j+1}|$ et φ_{j+1} peuvent être exprimés respectivement en fonction de $|C_j|$ et φ_j si les coefficients de la série de Fourier sont différents de zéro. On est donc contraint, pour pouvoir définir un

état cible, de considérer un paramètre r irrationnel. Finalement, on choisit $\varphi_0 = 0$ et on définit C_0 pour que l'état $|\psi_T\rangle$ soit normalisé à 1.

Sachant que physiquement le champ laser de contrôle ne peut transférer qu'une quantité finie d'énergie au système, nous devons donc, dans les simulations numériques, prendre pour base un espace de Hilbert réduit pour lequel $j \leq j_{\max}$. Le paramètre j_{\max} est choisi de manière optimale pour obtenir des transitoires qui correspondent le plus possible au signal désiré. Le choix de la taille de cet espace fera l'objet d'une étude par la suite. Nous avons également noté durant les simulations l'apparition du phénomène de Gibbs-Wilbraham [118, 119] dû aux discontinuités de la dérivée temporelle du signal. Nous pouvons éliminer cet artefact en utilisant une approximation dite σ [120, 121] qui va permettre de lisser les séries de Fourier tronquées. Mathématiquement, cela se traduit par le fait de multiplier les différents coefficient par les facteurs $\sigma_n = \text{sinc}(n\pi/N)$, $n = 1, \dots, N$.

On effectue le même travail pour le signal triangulaire dont l'expression est :

$$s(t) = \begin{cases} A_0 \left(\frac{2}{T_1} t - 1 \right), & 0 < t < T_1 \\ A_0 \left(\frac{1+r}{1-r} - \frac{2}{T_r} \frac{1}{1-r} t \right), & T_1 < t < T_r \end{cases} \quad (6.9)$$

où, là encore, A_0 est l'amplitude maximale et $r = T_1/T_r$ un ratio. Le développement en série de Fourier de ce signal est donné par :

$$s(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A_0}{\pi^2 n^2 r (1-r)} \sin(n\pi r) e^{i(2\pi n f_r t - i\pi(nr+1/2))} + c.c, \quad (6.10)$$

expression que nous allons identifier au modèle moléculaire donné précédemment. Ceci conduit aux relations suivantes :

$$\begin{cases} \alpha_{j,j+1} |C_{j+1}| |C_j| &= \frac{A_0}{r\pi^2(j+1)^2(1-r)} \sin(\pi(j+1)r), \\ \varphi_j - \varphi_{j+1} &= -\pi(j+1) - \pi/2 \end{cases}$$

Remarque : Il est possible d'obtenir un signal en dents de scie en considérant le développement en série de Taylor de la réponse triangulaire au premier ordre autour de $r = 1$: $1/(1-r) \simeq 1 + O(r)$ et donc $\sin[\pi(J+1)r] \simeq \pi(J+1)r + O(r^3)$. Finalement, nous arrivons aux expressions :

$$\begin{cases} \alpha_{j,j+1} |C_{j+1}| |C_j| &= \frac{A_0}{\pi(j+1)}, \\ \varphi_j - \varphi_{j+1} &= -\pi(j+1) - \pi/2 \end{cases} \quad (6.11)$$

6.2.2. Résultats numériques

Dans cette partie, nous exposons les résultats des différentes simulations numériques.

Sur la figure 6.1, on observe l'évolution temporelle du degré d'orientation lorsque la condition initiale est $|\psi_T\rangle$. On note l'accord raisonnable entre le signal idéal et la réponse obtenue avec l'état cible défini précédemment.

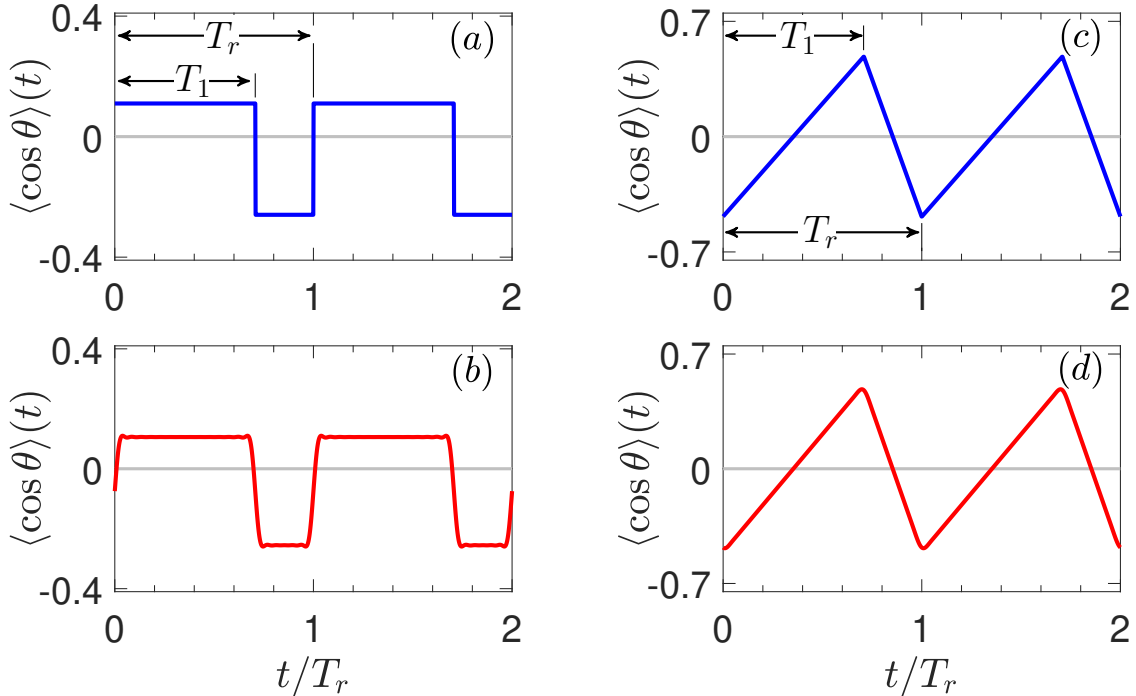


FIGURE 6.1 – Graphique de l'évolution temporelle de l'orientation de la molécule OCS à température nulle pour $j_{\max} = 20$. Les figures (a) et (c) représentent les signaux rectangulaires et triangulaires idéaux, tandis que les figures (b) et (d) correspondent au degré d'orientation lorsque l'état initial est $|\psi_T\rangle$. Les paramètres r et A_0 sont respectivement définis comme suit $r = 1/\sqrt{2}$ et 1. Dans ces figures, la correction du phénomène Gibbs-Wilbraham a été prise en compte.

Comme nous l'avons énoncé auparavant, le choix de la taille finie de l'espace de Hilbert à considérer joue un rôle crucial dans la bonne reproduction des signaux. Ainsi, comme on peut le voir sur la figure 6.2, la valeur de j_{\max} influe sur l'orientation sans champ. Comme on pouvait s'y attendre, plus j_{\max} est élevé, plus le signal est proche du signal désiré. Dans notre cas, un bon compromis est donné par la valeur $j_{\max} = 5$ pour obtenir un signal en dents de scie presque parfait.

On peut aussi remarquer l'importance de la correction du phénomène Gibbs-Wilbraham qui est bien illustrée sur la figure 6.2. On note dans notre cas une forte atténuation des oscillations introduites par la discontinuité du signal.

Après avoir construit différents états cibles, nous allons maintenant montrer à partir des techniques de contrôle optimal comment amener le système vers cet état en définissant une impulsion de contrôle $E(t)$ particulière. Suite à l'application du champ, la propagation libre

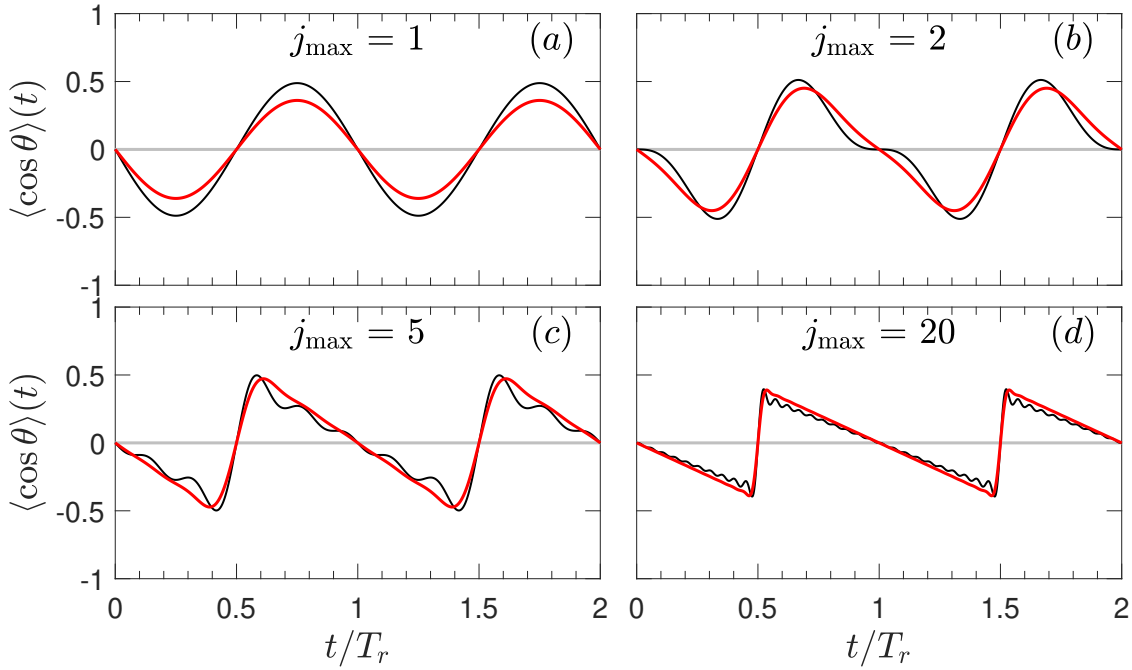


FIGURE 6.2 – Figures de l'évolution temporelle de l'orientation en forme de dents de scie de la molécule OCS pour différentes valeurs de j_{\max} avec ou sans l'introduction de l'approximation σ . Les courbes rouges et noires sont respectivement les réponses temporelles avec ou sans la correction du phénomène Gibbs-Wilbraham. Les paramètres sont fixés à $A_0 = 1$ et $r = 1/\sqrt{2}$.

du système produira des transitoires dont la forme correspondra au signal périodique voulu. Ce problème de contrôle est défini par la figure de mérite $\mathcal{F}_0 = \Re[\langle \psi(t_0) | \psi_T \rangle]$ que l'on doit maximiser. Partant d'un champ aléatoire, nous allons dans un premier temps optimiser un champ à partir d'un algorithme du gradient standard (GRAPE) [122]. Différentes méthodes plus perfectionnées sont ensuite utilisées pour améliorer le résultat initial [1]. Une option possible est d'utiliser la fonction `fmincon` de Matlab¹. Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 6.3.

De très bons résultats ont été obtenus dans ces simulations avec une projection finale $|\langle \psi(t_0) | \psi_T \rangle|^2 > 0.99$ après environ 300 itérations. Le champ optimal final est lisse avec assez peu d'oscillations. Son amplitude maximale est ici de l'ordre de $2.5 \times 10^8 \text{ V.m}^{-1}$, ce qui est réalisable expérimentalement avec les lasers THz disponibles actuellement. On remarque par contre que ce champ n'est pas d'amplitude nulle aux temps initial et final. On peut rajouter une contrainte supplémentaire dans l'algorithme de contrôle optimal pour imposer cette propriété. Le résultat est donné sur la figure 6.4 où l'on voit une autre solution optimale également assez simple et respectant cette contrainte.

1. M. Lapert, On GRAPE implementation, private note, 2015.

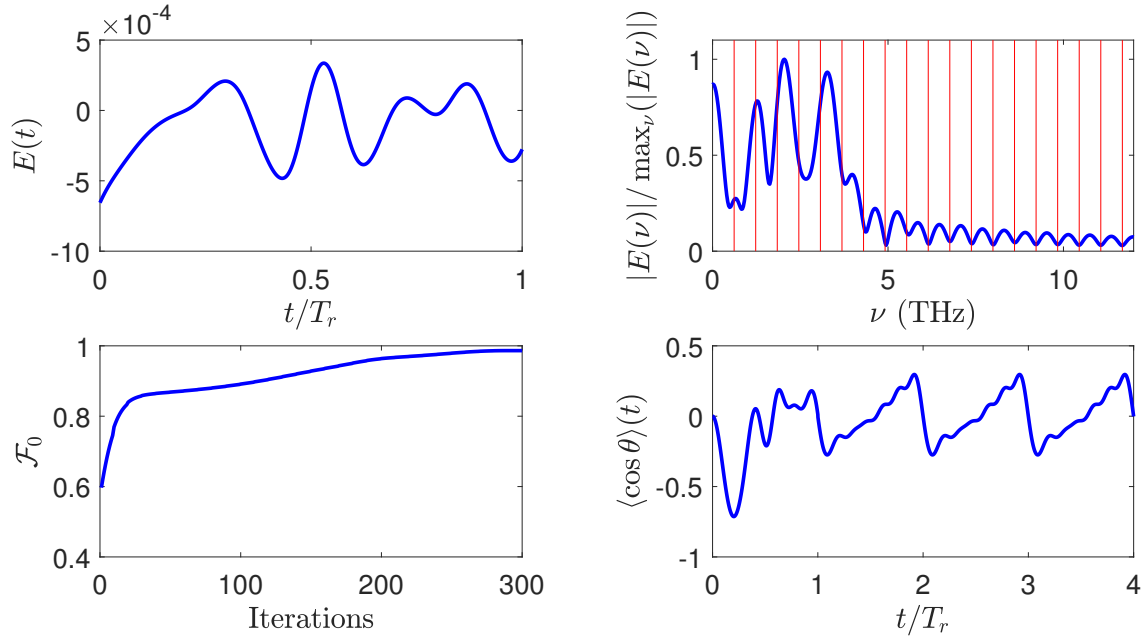


FIGURE 6.3 – Évolution temporelle du champ électrique et de sa transformée de Fourier normalisée. En haut à gauche : champ optimisé en temps. En haut à droite : transformée de Fourier normalisée du champ électrique. En bas à gauche : évolution de la figure de mérite \mathcal{F}_0 . En bas à droite : degré d'orientation $\langle \cos \theta \rangle$ obtenu après propagation en champ libre. Les paramètres numériques sont fixés à $j_{\max} = 9$, $A_0 = 1$ et $r = 1/\sqrt{2}$.

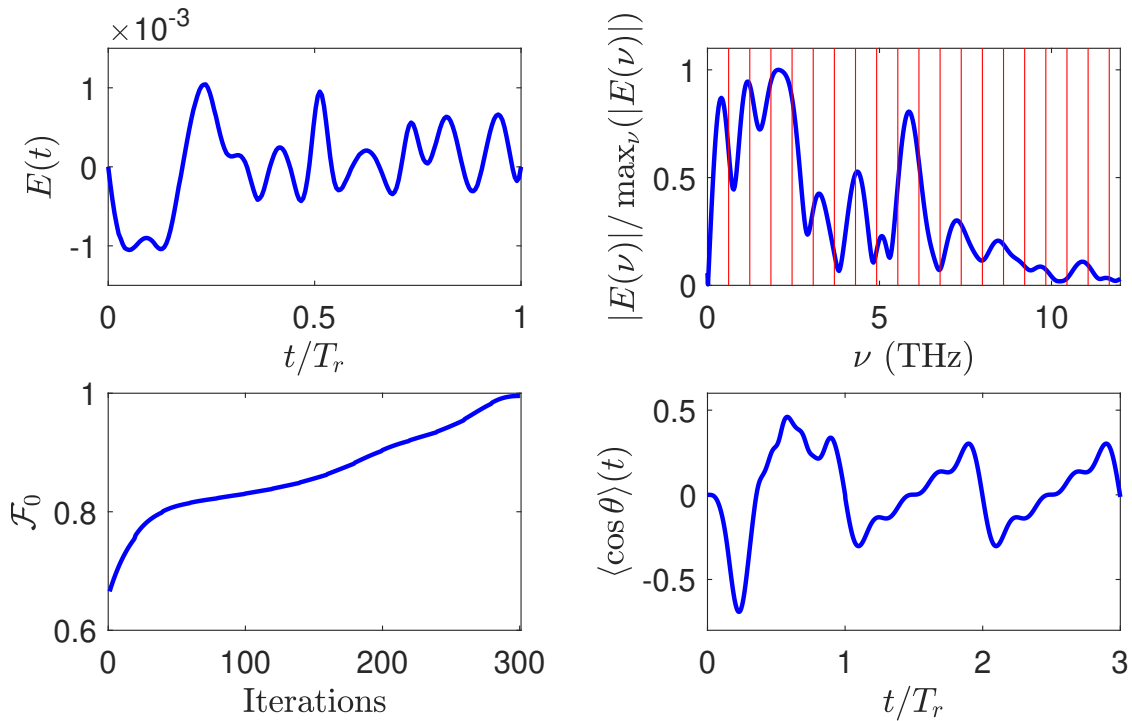


FIGURE 6.4 – Évolution temporelle du champ électrique et de sa transformée de Fourier normalisée comme dans la figure 6.3, à l'exception du fait que le champ électrique est nul aux temps initial et final.

6.3. Orientation moléculaire à température non nulle

Nous généralisons dans ce paragraphe l'étude à un cas plus réaliste en considérant une température non nulle.

6.3.1. Introduction

A température non nulle, la conception d'un état cible (une matrice densité) correspondant à l'évolution en champ libre souhaitée est plus complexe. De plus, la définition de l'état cible n'est pas unique puisque plusieurs matrices densité peuvent aboutir au même résultat. Le problème est donc difficile à gérer avec les procédures standards de contrôle optimal [122], puisqu'un état cible n'est pas défini. Au lieu de cela, nous proposons d'utiliser un algorithme de recuit simulé et nous définissons une figure de mérite pour maximiser la projection des coefficients de Fourier de $\langle \cos \theta \rangle$ sur ceux de l'évolution temporelle attendue. Cette évolution temporelle devient donc la cible du problème de contrôle.

Le degré d'orientation $\langle \cos \theta \rangle(t)$ à l'instant $t \geq t_0$ ($\tau \geq 0$) après l'extinction du champ peut être écrit comme la somme des contributions individuelles provenant des états $|j_0, m_0\rangle$ initialement peuplés pondérée par la population de Boltzmann [22, 23] :

$$\langle \cos \theta \rangle(\tau) = \sum_{j_0=0}^{\infty} p_{j_0} \sum_{m_0=-j_0}^{m_0=j_0} \langle \psi_T^{(j_0, m_0)}(\tau) | \cos \theta | \psi_T^{(j_0, m_0)}(\tau) \rangle, \quad (6.12)$$

où p_{j_0} est la population Boltzmann initiale de l'état j_0 donnée par :

$$p_{j_0} = \frac{1}{Z} e^{-Bj_0(j_0+1)/k_B T},$$

k_B étant la constante de Boltzmann et Z la fonction de partition du système. L'évolution temporelle de $|\psi_T^{(j_0, m_0)}(\tau)\rangle$ peut être exprimée comme suit :

$$|\psi_T^{(j_0, m_0)}(\tau)\rangle = \sum_j C_j^{j_0, m_0} e^{-iBj(j+1)\tau} |j, m_0\rangle \quad (6.13)$$

Le degré d'orientation devient alors :

$$\langle \cos \theta \rangle(\tau) = \sum_{j_0=0}^{\infty} K_j e^{i2\pi(j+1)f_r\tau + c\tau} \quad (6.14)$$

où K_j est le coefficient de Fourier de $\langle \cos \theta \rangle(\tau)$ donné par :

$$K_j = \sum_{j_0=0}^{j_{\max}} p_{j_0} \sum_{m_0=-j_0}^{j_0} \alpha_{j, j+1}^{m_0} C_j^{j_0, m_0} C_{j+1}^{*j_0, m_0} \quad (6.15)$$

Notons que seul un nombre limité de niveaux de rotation (jusqu'à un certain j_{\max}) sont pris en compte dans les simulations numériques. La valeur de j_{\max} dépend de la température, de

la molécule et de l'intensité du champ utilisées. La figure de mérite à minimiser \mathcal{F} est définie comme la distance entre les vecteurs \vec{K} et \vec{F} des coefficients de Fourier associés respectivement au degré d'orientation $\langle \cos \theta \rangle (\tau)$ et à l'évolution temporelle ciblée. Plus précisément, nous avons :

$$\mathcal{F} = \frac{\|\vec{K} - \vec{F}\|}{\|\vec{F}\|} \quad (6.16)$$

où $\vec{K} = (K_j)_{j=0}^{j_{\max}}$.

6.3.2. Algorithme d'optimisation

Nous avons traité dans un paragraphe précédent le cas de la mise en forme temporelle de l'orientation d'une molécule linéaire à température nulle. Une projection presque parfaite sur l'état cible peut être atteinte. A température non nulle, les procédures de contrôle sont connues pour être plus difficile à réaliser. Il faut en effet, souvent revoir tout ou partie de la stratégie de contrôle qui doit prendre en compte de nouvelles contraintes avec une convergence moins efficace de l'algorithme et une perte de robustesse. L'exemple traité dans cette section n'échappe pas à cette règle. La résolution de tels problèmes dans les différentes littératures a été d'appliquer des algorithmes génétiques. Ces algorithmes ont été largement exploités dans le contrôle cohérent de l'alignement et de l'orientation moléculaires [123, 124, 125, 126, 127, 128, 129]. Dans le cas présent, c'est l'algorithme de recuit simulé [130, 131] qui sera mis en œuvre pour mettre en forme le champ laser THz. En effet, de tels algorithmes ont été appliqués avec succès pour décrire divers problèmes particulièrement difficiles. Ces méthodes sont particulièrement efficaces pour déterminer le minimum global du problème d'optimisation lorsque de nombreux minima locaux existent. Nous utilisons cet exemple pour montrer toute l'efficacité de ces techniques pour le contrôle de la rotation moléculaire.

Description de l'algorithme de recuit simulé

Par souci de clarté, nous décrivons les différentes étapes de l'algorithme de recuit simulé utilisé dans ce travail. Le champ de contrôle initial $E(t)$ est donné par l'interpolation polynomiale passant par N points de coordonnées $\{t_i, E_i\}$ tels que les t_i sont des temps équidistants s'étendant sur une période rotationnelle, avec $t_i = (i - 1)\Delta T$ et $\Delta T = T_r/(N - 1)$. Les paramètres E_i représentent les valeurs du champ de contrôle à $t = t_i$. Les extrémités E_0 et E_N sont fixées à zéro ce qui conduit à estimer $N - 2$ valeurs. Nous avons adapté l'algorithme standard de recuit simulé au problème de contrôle optimal de mise en forme de l'orientation moléculaire. Cet algorithme peut être résumé comme suit :

1. On génère N valeurs aléatoires du champ de contrôle E_i telles que $E_i \in [-E_0/2, E_0/2]$, où E_0 est l'amplitude initiale maximale.
2. On construit une interpolation polynômiale passant par ces N points, ce qui donne le champ $E(t)$.
3. On calcule ensuite le degré d'orientation $\langle \cos \theta \rangle$ en utilisant l'Éq. (6.14) et la figure de mérite \mathcal{F} définie par l'Éq. (6.16).
4. On fixe au départ la température fictive T_{MC} à la valeur initiale $T_{MC} = T_0$ pour un nombre maximum d'itérations N_{MC} .
5. On génère un champ d'essai E_{essai} en modifiant chaque valeur E_i d'une petite quantité ΔE_i . Cette petite variation ΔE_i est une valeur aléatoire comprise entre $-\Delta E_{max}/2$ et $\Delta E_{max}/2$, avec ΔE_{max} la variation maximum d'amplitude donnée par l'équation (6.17).
6. On calcule à nouveau le degré d'orientation d'essai $\langle \cos \theta_{essai} \rangle$ ainsi que la nouvelle figure de mérite F_{essai} correspondant au champ d'essai E_{essai} .
7. On calcule ensuite la variation de la figure de mérite $\Delta F = F_{essai} - F$. Si $\Delta F < 0$ alors le champ d'essai E_{essai} sera utilisé à la place du champ de référence $E(t)$. Dans l'autre cas ($\Delta F > 0$), le champ d'essai est accepté avec une probabilité $e^{-\Delta F/T_{MC}}$.
8. La température fictive T_{MC} est diminuée à chaque itération d'une quantité pT_{MC} , avec p un paramètre que l'on choisit arbitrairement. Dans notre cas, $p = 1/3$ s'avère être un bon choix.
9. Enfin on répète les étapes 5 à 9 jusqu'à ce que le nombre d'itérations dépasse N_{MC} ou jusqu'à ce que la température fictive $T_{MC} = 0$.

La variation maximum de l'amplitude E_{max} est choisie pour que sa valeur diminue à mesure que la figure de mérite \mathcal{F} est minimisée. Les simulations numériques révèlent que de bons résultats peuvent être obtenus avec une fonction de la forme :

$$\Delta E_{max} = (\mathcal{F} + \kappa e^{(\mathcal{F}-\varepsilon)})E_0 \quad (6.17)$$

Les paramètres κ et ε sont définis pour obtenir un comportement de convergence raisonnable de l'algorithme. Les différentes valeurs utilisées durant l'optimisation numérique sont données dans le tableau 6.1.

T_0	N	κ	ε	N_{MC}	$E_0[u.a.]$
0.1	20-60	0.08	0.01	2500	6×10^{-5}

TABLE 6.1 – Tableau des paramètres choisis pour calculer la variation maximale de l'amplitude E_{\max}

6.4. Résultats numériques

6.4.1. Signal en dent de scie

Nous examinons d'abord le problème de la génération d'un signal en dents de scie pour la molécule CO à deux températures différentes $T = 10$ K et $T = 30$ K. L'amplitude initiale A_0 du signal est respectivement prise égale à 3.5×10^{-3} et à 10×10^{-3} .

Pour les deux températures, on observe une évolution monotone de la figure de mérite vers 0. Plus précisément, on trace la figure de mérite normalisé $1 - \mathcal{F}$ sur les figures 6.5(a) et 6.6(a). La figure de mérite atteint une valeur proche de 0.99 après environ 1000 itérations.

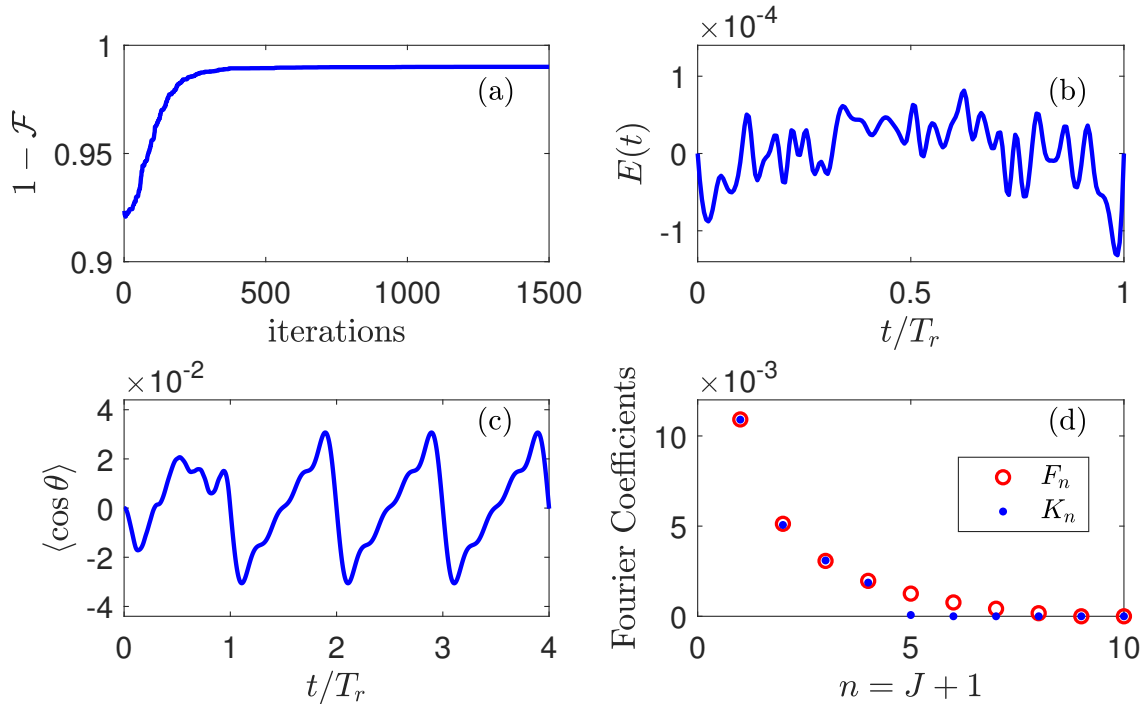
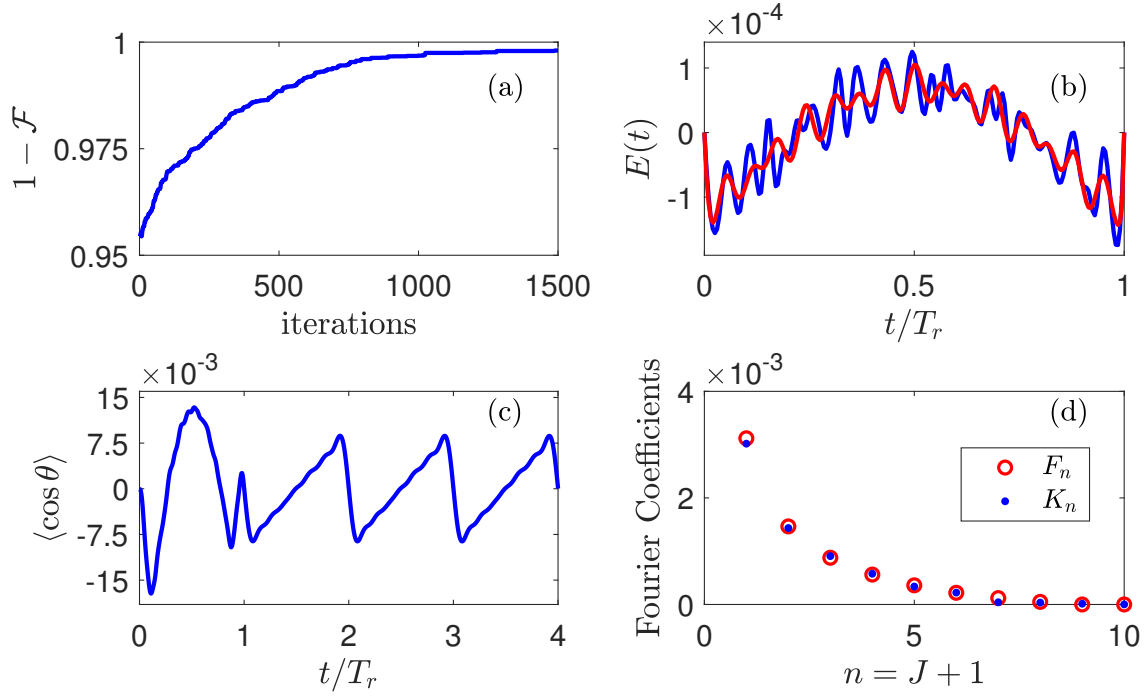


FIGURE 6.5 – Résultats de l'optimisation avec l'algorithme de recuit simulé à $T = 10$ K. La sous-figure (a) représente la convergence de la figure de mérite après 1500 itérations, (b) est le champ électrique résultant de l'optimisation, (c) le degré d'orientation obtenu après propagation du champ $E(t)$ et (d) la comparaison entre les coefficients de Fourier du champ optimisé et la cible.

FIGURE 6.6 – Résultats de l'optimisation à $T = 30$ K

Le champ électrique optimal $E(t)$ obtenu après optimisation pour les deux températures est représenté sur les figure 6.5(b) et 6.6(b). Ces deux champs présentent des similitudes dans leur structure. En effet, les deux signaux se composent d'un signal modulant dont on peut distinguer la forme. L'enveloppe a une forme de cloche que l'on peut observer plus distinctement dans le cas à $T = 30$ K. L'onde porteuse est caractérisée par des oscillations. A $T = 30$ K, la forme du champ est très proche d'une enveloppe en cosinus avec une période de l'ordre de $T_r/2$. On peut donc l'approximer en effectuant un ajustement par moindre carré du champ électrique obtenu. Son équation simplifiée est donnée par :

$$E(t) = E_m \left(E_0 + \sum_{i=1}^3 E_i \sin(2\pi f_i t + \varphi_i) \right) \prod_{\sigma_1, \sigma_2} (t) \quad (6.18)$$

où E_m est l'amplitude maximum du champ qui est fixée à 1.25×10^{-4} u.a. comme on peut le voir sur la figure 6.6. La fonction $\prod_{\sigma_1, \sigma_2} (t)$ est une fonction fenêtre de période T_r avec un front montant (respectivement descendant) d'une durée finie de σ_1 (resp. σ_2). On peut formuler l'équation de cette fenêtre comme suit :

$$\prod_{\sigma_1, \sigma_2} (t) = \begin{cases} 1 - e^{-t/\sigma_1}, & 0 < t \leq T_r/2 \\ 1 - e^{-(T_r-t)/\sigma_2}, & T_r/2 < t < T_r \end{cases} \quad (6.19)$$

Numériquement, les différents paramètres résultant de l'ajustement numérique ($E_i, f_i, \varphi_i, \sigma_1, \sigma_2$) sont donnés dans le tableau 6.2.

Paramètres	Cas (a)	Cas (b)
E_m [u.a.]	1.25×10^{-4}	1.89×10^{-4}
E_0	-0.7876	-0.0228
E_2	1.36	0.7689
E_3	0.1679	0.1138
f_1/f_r	0.56	1.0064
f_2/f_r	15.54	8.3
f_3/f_r	11.137	3.31
φ_1	-0.0634	0.9631
φ_2	1.082	0.5906
φ_3	0.036	-0.38
σ_1/T_r	0.063	0.0504
σ_2/T_r	0.036	5×10^{-2}

TABLE 6.2 – Les différents paramètres obtenus après ajustement de la fonction définie par l'Éq. (6.19) sur le champ optimal optimisé. Les résultats des deux cas (a) et (b) sont donnés dans la figure 6.7.

Lorsque l'on prend en compte les différents paramètres du tableau 6.2, on obtient le résultat représenté sur la figure 6.6, qui donne l'approximation du champ électrique. Comme on peut le voir, celui-ci reproduit globalement le même comportement que le champ optimal $E(t)$. Si l'on analyse le champ approximé, on constate qu'il consiste principalement en une superposition d'un champ continu combiné à trois fonctions sinusoïdales. Une première sinusoïde a une fréquence $f_1 = 0.56f_r$ et une phase $\varphi_1 = -0.0634$ rad, alors que la seconde sinusoïde, plus faible, est de fréquence $f_2 = 15.5f_r$ et de phase opposée à la première $\varphi_2 = 1.082$ rad. Le signal est déclenché par une fenêtre rectangulaire $\prod_{\sigma_1, \sigma_2}(t)$ de largeur T_r avec un temps de montée de $\sigma_1 = 0.063T_r$ et un temps de chute de $\sigma_2 = 0.036T_r$.

Après avoir discuté la convergence de l'algorithme et le champ électrique résultant de l'optimisation, nous analysons désormais la dynamique rotationnelle après propagation pour les deux températures. Ainsi, comme on peut le voir sur les figures 6.5(c) et 6.6(c), lorsque l'on trace l'évolution du degré d'orientation $\langle \cos \theta \rangle(t)$ obtenu après le processus d'optimisation, on a bien des transitoires en forme de dents de scie. Ces deux signaux bien que similaires ont une résolution différente. En effet, la forme des transitoires à $T = 10$ K est moins résolue que celle à $T = 30$ K car elle présente des oscillations qui subsistent dans le signal. Cette différence structurelle est due à une convergence rapide dans le cas à $T = 10$ K et qui stagne par la suite après environ 400 itérations sur les 1500 prévues. On peut supposer que cela est dû au fait que l'algorithme est dans un minimum local au voisinage de la solution globale.

En comparant les différents coefficients de Fourier pour les deux températures, nous observons qu'à $T = 10$ K, on a un bon accord entre les coefficients de Fourier résultant de

l'optimisation \vec{K} et ceux ciblés \vec{F} . Cela n'est vrai que pour les petits coefficients $j \leq 4$, car au delà l'accord est moindre. Dans le cas $T = 30$ K, l'accord entre les coefficients reste satisfaisant.

Après avoir étudié le rôle de la température sur la convergence de l'algorithme, il est nécessaire d'étudier la robustesse du champ de contrôle vis-à-vis des effets de la températures. Cet aspect est décrit sur la figure 6.7. On observe que pour des températures $T \geq 15$ K, on

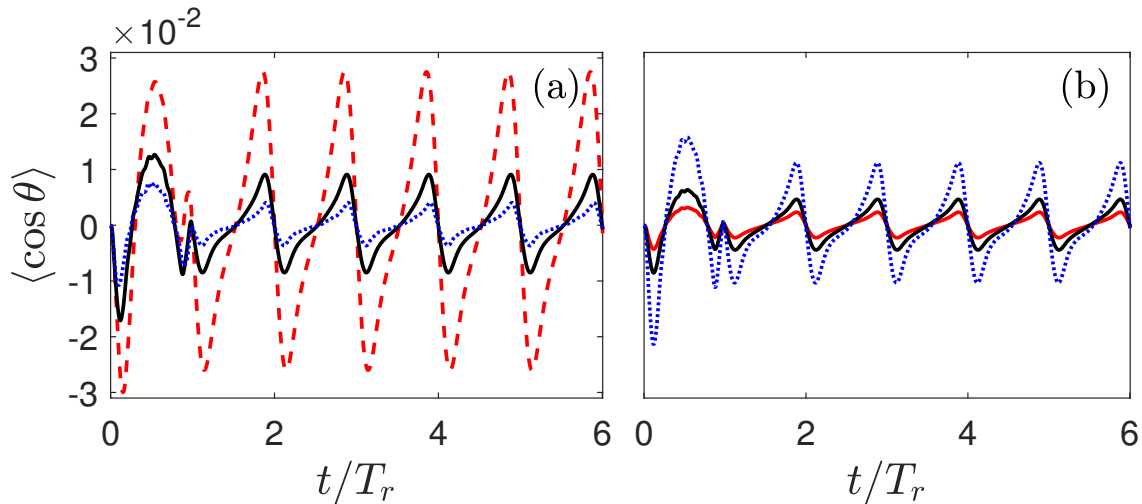


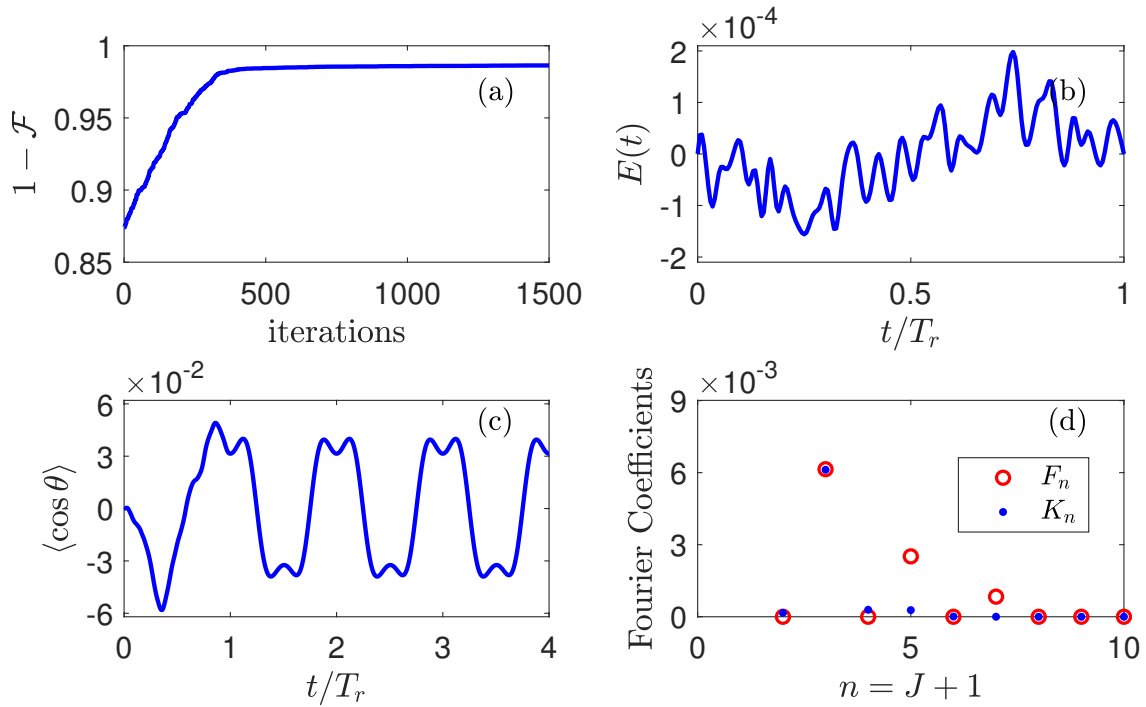
FIGURE 6.7 – Évolution du degré d'orientation pour différentes températures lorsque l'on fait propager le champ approximé donné par l'équation (6.18). Les températures $T = 15$ K, $T = 30$ K et $T = 50$ K sont représentées respectivement en rouge, noir et en bleu. Les différents paramètres utilisés pour cette approximation sont donnés dans le tableau 6.2

obtient bien la bonne forme en dents de scie, seule l'amplitude maximale E_m change et diminue.

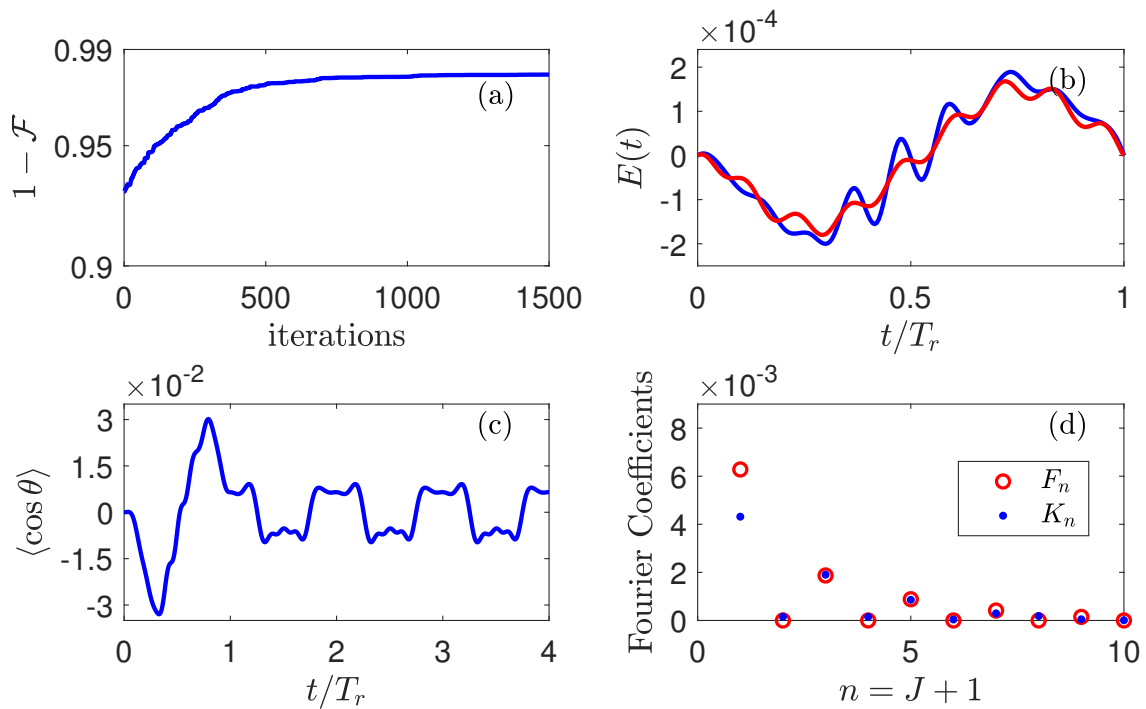
6.4.2. Signal rectangulaire

La même analyse peut être conduite dans le cas d'un signal rectangulaire (ou en créneaux). Les résultats présentés correspondent à ceux de la molécule CO à des températures différentes $T = 10$ K et $T = 30$ K avec une amplitude A_0 du signal rectangulaire égale respectivement à 0.035 et 0.01. Numériquement, les deux cas convergent de manière monotone vers une solution proche de 1 comme on peut le voir sur les figures 6.8(a) et 6.9(a). La convergence de l'algorithme est atteinte après environ 500 itérations.

Là encore, le champ optimisé pour les deux températures, représenté sur les figures 6.8(b) et 6.9(b), est constitué de la même façon que celui du signal en dents de scie (voir Fig. 6.5(b) et 6.6(b)). Seule la forme de l'enveloppe change. On peut donc supposer que l'enveloppe dans

FIGURE 6.8 – Résultat de l'optimisation à $T = 10$ K pour un signal rectangulaire.

le cas d'un signal en dents de scie était centrée sur un ventre d'amplitude d'une sinusoïde tandis que celle d'un signal rectangulaire est centrée sur un nœud de sinusoïde.

FIGURE 6.9 – Résultat de l'optimisation à $T = 30$ K pour un signal rectangulaire.

Puisque les deux champs se ressemblent, on reprend pour approximer $E(t)$ l'ajustement

par moindre carré donné par l'équation (6.18). Les différents paramètres sont donnés dans le tableau 6.2, et un tracé de cette approximation est présenté dans la figure 6.8. Le signal se compose principalement comme la superposition de deux fonctions sinusoïdales avec des fréquences égales à $f_1 = 1.0064f_r$ et $f_2 = 8.3f_r$ et qui sont en quadrature de phase. Tout comme pour le signal en dents de scie, le degré d'orientation $\langle \cos \theta \rangle$ à $T = 30$ K de la figure 6.8(c) et 6.9(c) présente moins d'oscillations qu'à $T = 10$ K. La justification de cette différence est la même que celle donnée dans le cas du signal en dents de scie, c'est-à-dire une divergence entre les grands coefficients de Fourier supérieurs à $j > 4$ pour $T = 10$ K, comme on peut le voir sur la figure 6.8(d), et un bon accord entre tous les coefficients pour $T = 30$ K, voir Fig. 6.9(d). Il convient de noter qu'à $T = 30$ K, une petite différence apparaît pour les premiers coefficients de Fourier, probablement due à la distribution de Boltzmann initiale.

6.5. Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre jusqu'à quel point l'orientation moléculaire en l'absence de champ peut être mise en forme. Nous avons montré que le degré d'orientation peut avoir la même évolution temporelle qu'un signal périodique pré-défini. Des fonctions rectangulaires, triangulaires et en dents de scie ont été prises comme exemple. A température nulle, nous avons défini des états cibles spécifiques correspondant aux trois signaux. Ces états cibles peuvent être atteints avec une bonne efficacité en utilisant la théorie standard du contrôle optimal. A température non-nulle, l'état cible n'est pas défini de manière unique et il est plus facile de considérer une figure de mérite correspondant à la distance normalisée entre les coefficients de Fourier du degré d'orientation et ceux du signal cible. Nous avons utilisé un algorithme de recuit simulé pour cette optimisation. Cet algorithme a été spécialement adapté à ce problème. L'optimisation conduit à un bon accord entre l'orientation obtenue et le signal attendu. Les résultats peuvent même être légèrement meilleurs à haute température. Dans les différents cas, une expression analytique pour le champ électrique peut être dérivée comme la superposition de fonctions sinusoïdes avec différentes phases. Une fenêtre temporelle rectangulaire est également ajoutée avec des temps de montée et de descente finies. Nous avons vérifié que la solution obtenue était robuste vis-à-vis des variations de température et d'amplitude du champ. Cette robustesse pourrait être particulièrement intéressante pour des applications expérimentales puisque le degré d'orientation obtenu est très peu sensible aux fluctuations thermiques et aux inhomogénéités spatiales du champ.

Les applications potentielles de ce travail pourraient être le contrôle spatial ou temporel de

l'ionisation ou de la biréfringence de l'échantillon, ou bien dans la génération d'horloges THz pour les télécommunications et la métrologie. En vue d'étudier cette dernière application, nous avons tracé sur la figure 6.10 la dérivée temporelle du degré d'orientation produit par le processus de contrôle à température nulle. Comme montré dans le chapitre 3, cette fonction est proportionnelle au champ THz émis par l'échantillon et il est donc directement mesurable. Comme on pouvait s'y attendre, cette fonction est très proche d'un peigne de Dirac pour un signal en dents de scie. Les pics ont une largeur de l'ordre de $0.15 \times T_r$. La mise en forme de l'orientation moléculaire peut donc être vue comme une méthode générale pour produire un peigne de Dirac THz, ce qui pourrait être très utile pour réaliser des horloges THz.

Finalement, nous soulignons également le fait que la mise en forme de l'orientation moléculaire pourrait être réalisée par d'autres processus de contrôle. Une autre solution possible serait d'utiliser un pulse laser à deux couleurs mis en forme [40].

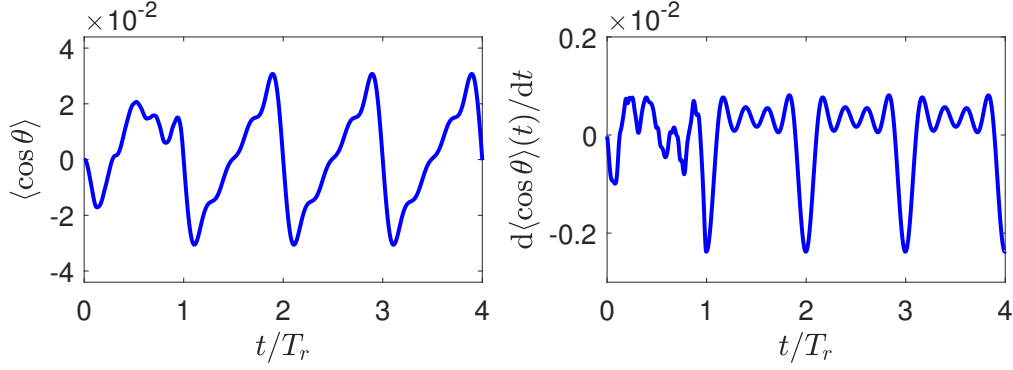


FIGURE 6.10 – Exemple de génération d'horloges THz.

6.6. Appendice : Détails du calcul de l'équation (6.3)

Pour une molécule linéaire, la dynamique du système est gouvernée par le Hamiltonien :

$$H = B\hat{J}^2 - \mu_0 E(t) \hat{c}\hat{o}s\theta$$

A $T = 0$, seuls les niveaux d'énergie avec $M = 0$ sont peuplés. Les différents opérateurs ont les éléments de matrice suivant :

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 |J, 0\rangle &= J(J+1) |J, 0\rangle \\ \langle J+1, 0 | \hat{c}\hat{o}s\theta | J, 0\rangle &= \sqrt{\frac{(J-M+1)(J+M+1)}{(2J+1)(2J+3)}} = \frac{J+1}{\sqrt{(2J+1)(2J+3)}} = \alpha_J \\ \langle J-1, 0 | \hat{c}\hat{o}s\theta | J, 0\rangle &= \alpha_{J-1} \end{aligned}$$

L'état initiale du système à $t = 0$ est donné par :

$$|\psi(t=0)\rangle = \sum_J C_J |J, 0\rangle$$

L'évolution en temps libre de cet état est donnée alors par :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_J C_J e^{-iBJ(J+1)t} |J, 0\rangle, \quad \langle\psi(t)| = \sum_{J'} C_{J'}^* e^{iBJ'(J'+1)t} \langle J', 0|$$

On peut alors directement déduire la moyenne de $\hat{c}\hat{o}s\theta$ qu'est donnée par :

$$\langle\hat{c}\hat{o}s\theta\rangle = \langle\psi(t)|\hat{c}\hat{o}s\theta|\psi(t)\rangle = \sum_J \sum_{J'} C_{J'}^* C_J e^{iBJ'(J'+1)t} e^{-iBJ(J+1)t} \langle J', 0|\hat{c}\hat{o}s\theta|J, 0\rangle$$

Comme $\langle J', 0|\hat{c}\hat{o}s\theta|J, 0\rangle \neq 0$ lorsque $J' = J \pm 1$, on pose donc :

$$\langle\hat{c}\hat{o}s\theta\rangle = \langle\psi(t)|\hat{c}\hat{o}s\theta|\psi(t)\rangle = \sum_{J=1}^{\infty} C_{J-1}^* C_J e^{-2iBJt} \alpha_{J-1} + \sum_{J=0}^{\infty} C_{J+1}^* C_J e^{2iB(J+1)t} \alpha_J$$

Pour calculer $\sum_{J=1}^{\infty} C_{J-1}^* C_J e^{-2iBJt} \alpha_{J-1}$, on effectue le changement de variable $\tilde{J} = J - 1$, donc on a :

$$\langle\hat{c}\hat{o}s\theta\rangle(t) = \sum_{\tilde{J}=0}^{\infty} C_{\tilde{J}}^* C_{\tilde{J}+1} e^{-2iB(\tilde{J}+1)t} \alpha_{\tilde{J}} + \sum_{J=0}^{\infty} C_{J+1}^* C_J e^{2iB(J+1)t} \alpha_J$$

Si on change d'indice en posant $J = \tilde{J}$, on aura donc :

$$\langle\hat{c}\hat{o}s\theta\rangle(t) = \sum_{J=0}^{\infty} C_J^* C_{J+1} e^{-2iB(J+1)t} \alpha_J + \sum_{J=0}^{\infty} C_{J+1}^* C_J e^{2iB(J+1)t} \alpha_J$$

En introduisant les coefficients $C_J = |C_J| e^{i\varphi_J}$, on obtient donc :

$$\langle\hat{c}\hat{o}s\theta\rangle(t) = 2\alpha_J \sum_J |C_J C_{J+1}| \cos(2B(J+1)t + \varphi_J - \varphi_{J+1})$$

Chapitre 7

Contrôle optimal de la dynamique périodique de spins : Application à la maximisation du SNR

Comme tout processus d'optimisation s'appuyant sur un critère d'optimalité, le contrôle quantique présente une complexité dont la solution nécessite une compréhension fine de la dynamique du système étudié. Dans ce cadre, de nombreux efforts ont été réalisés récemment pour développer des outils et des méthodes afin d'effectuer une analyse systématique des problèmes de contrôle optimal quantique. Un des objectifs de ces travaux est de résoudre des questions concrètes et d'aller au-delà d'une analyse purement théorique. Ainsi depuis une trentaine d'années, différents algorithmes itératifs numériques ont été proposés pour résoudre les équations optimales [1, 16, 122]. Plusieurs modifications d'algorithmes standards ont été proposées pour tenir compte des limitations expérimentales et des incertitudes sur les paramètres expérimentaux, montrant leur flexibilité et la possibilité de les adapter à de nouvelles classes de problèmes de contrôle [82, 132, 60].

Dans ce chapitre, on propose d'étudier un nouveau problème de contrôle quantique, à savoir le contrôle optimal de processus périodiques. L'originalité et la difficulté de ce problème d'optimisation viennent du fait que les états initial et final du système dynamique ne sont pas connus, mais doivent être déterminés avec le champ de contrôle pour maximiser la figure de mérite. Le contrôle optimal de ces processus périodiques est bien établi en mathématiques et a été appliqué dans différents domaines, tels que la robotique ou la biologie [133]. A notre connaissance, cette question n'a pas été explorée en contrôle quantique. A titre d'exemple, nous considérons dans ce chapitre une problématique d'intérêt fondamental et pratique en RMN et en IRM [64, 134, 63, 135], à savoir la maximisation du rapport signal sur bruit par

unité de temps (SNR) de spins $1/2$. Le SNR est en pratique amélioré dans les systèmes de spins en utilisant une multitude de cycles identiques. Dans ce régime périodique, le SNR augmente comme la racine carrée du nombre de scans. Chaque bloc élémentaire est composé d'un temps de détection et d'une période de contrôle où le spin est sujet à un champ magnétique radio-fréquence, qui est utilisé notamment pour garantir le caractère périodique de la dynamique. Une première solution à ce problème a été établie dans les années 60 par R. Ernst et ses collaborateurs [135]. Dans ce protocole, la loi de commande est un pulse delta caractérisé par un angle de rotation spécifique appelé l'angle de Ernst. Cette séquence est de nos jours couramment utilisée en spectroscopie par résonance magnétique et en imagerie médicale [63]. D'autres types de contrôles, tels que les séquences SSFP (Steady State Free Precession) ont également beaucoup été étudiés dans la littérature pour les applications médicales (voir par exemple les références [136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143]). Ce problème a été récemment résolu en utilisant les outils de la théorie du contrôle géométrique. Dans [144], il a été montré dans le cas général de contrôle non borné qui inclut également des pulses d'amplitude finie (seul le cas des pulses delta a été considéré dans [135]) que l'angle de Ernst est la solution optimale du problème de contrôle visant à maximiser le SNR d'un spin. Cette analyse a été généralisée dans [145] pour une dynamique en présence d'effet d'amortissement radiatif (radiation damping) et de gradients de champ magnétique.

La maximisation du SNR est utilisée dans ce travail pour étendre le cadre des algorithmes de contrôle optimal quantique à une dynamique périodique. La contrainte de périodicité est satisfaite grâce à l'introduction d'un multiplicateur de Lagrange. Nous présentons les principes d'une procédure d'optimisation par gradient pour ce type de dynamique. Nous étudions ensuite numériquement l'optimisation du SNR. Pour des temps de contrôle courts, nous montrons que l'algorithme converge vers la solution de Ernst dans le cas d'un ensemble homogène de spins. Des changements dans la structure de la trajectoire optimale sont détectés pour des temps plus longs, ce qui pourrait s'expliquer par l'existence de plusieurs maxima locaux. Nous observons que la solution optimale dépend grandement du champ d'essai utilisé pour initialiser l'algorithme. Finalement, nous considérons le cas d'un ensemble inhomogène de spins avec différents offsets. Pour un temps de contrôle fixé, nous analysons les différentes trajectoires périodiques obtenues et le SNR correspondant.

Ce chapitre est organisé de la façon suivante. Nous introduisons tout d'abord le système modèle et donnons une description complète du problème de contrôle optimal. La partie suivante résume les principes de la nouvelle procédure d'optimisation. Une attention spéciale est donnée aux différences avec un algorithme numérique standard. Une section est ensuite dédiée à l'implémentation numérique de l'algorithme. Les résultats numériques sont présentés

et discutés pour des ensembles de spins homogènes et inhomogènes. Une conclusion et des ouvertures possibles à ce travail sont données. Des calculs analytiques sur l'angle de Ernst sont présentés dans l'appendice.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec le groupe de J. Salomon à l'INRIA de Paris. Ce groupe a notamment travaillé sur les démonstrations mathématiques présentées dans ce chapitre.

7.1. Description du processus de contrôle pour la maximisation du rapport signal sur bruit (SNR)

Nous considérons un ensemble inhomogène de particules de spin 1/2 non couplées avec des termes d'offset différents. Pour un référentiel tournant donné [146], l'équation du mouvement pour l'ensemble s'écrit comme suit :

$$\begin{pmatrix} \dot{x}^{(\omega)} \\ \dot{y}^{(\omega)} \\ \dot{z}^{(\omega)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x^{(\omega)}/T_2 \\ -y^{(\omega)}/T_2 \\ (1 - z^{(\omega)})/T_1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\omega y^{(\omega)} + \omega_y(t)z^{(\omega)} \\ \omega x^{(\omega)} - \omega_x(t)z^{(\omega)} \\ \omega_x(t)y^{(\omega)} - \omega_y(t)x^{(\omega)} \end{pmatrix}$$

où le vecteur de Bloch $\vec{X}^{(\omega)} = (x^{(\omega)}, y^{(\omega)}, z^{(\omega)})$ représente l'état d'un élément de l'ensemble, T_1 et T_2 sont les paramètres de relaxation, ω le terme d'offset et $\omega_x(t)$, $\omega_y(t)$ les deux composantes du champ de contrôle selon les directions x et y . Pour simplifier les calculs et les notations, on normalise les coordonnées telles que la sphère de Bloch est définie par l'équation $x^2 + y^2 + z^2 \leq 1$ pour chaque spin. Le système précédent peut également être normalisé par rapport au temps de détection T_d avec $\tau = t/T_d$, $\gamma = T_d/T_1$ et $\Gamma = T_d/T_2$:

$$\begin{pmatrix} \dot{x}^{(\omega)} \\ \dot{y}^{(\omega)} \\ \dot{z}^{(\omega)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\Gamma x^{(\omega)} \\ -\Gamma y^{(\omega)} \\ \gamma(1 - z^{(\omega)}) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\omega y^{(\omega)} + \omega_y(t)z^{(\omega)} \\ \omega x^{(\omega)} - \omega_x(t)z^{(\omega)} \\ \omega_x(t)y^{(\omega)} - \omega_y(t)x^{(\omega)} \end{pmatrix} \quad (7.1)$$

L'optimisation du SNR par unité de temps est décrite par un scénario simple [144, 145], basé sur des travaux précurseurs en spectroscopie RMN [135, 147]. Son schéma de mise en œuvre est donné sur la figure 7.1.

Concrètement, cette méthode consiste à enchaîner plusieurs cycles de contrôle et de mesures identiques. Ainsi, chaque cycle décrit sur cette figure commence par une séquence d'impulsions de contrôle en partant du point d'équilibre dynamique $S^{(\omega)}$ jusqu'au point $M^{(\omega)}$ où la mesure du spin est effectuée. On laisse ensuite le système suivre une évolution libre à partir de ce point jusqu'à l'état d'équilibre dynamique $S^{(\omega)}$ du cycle suivant où on recommence la

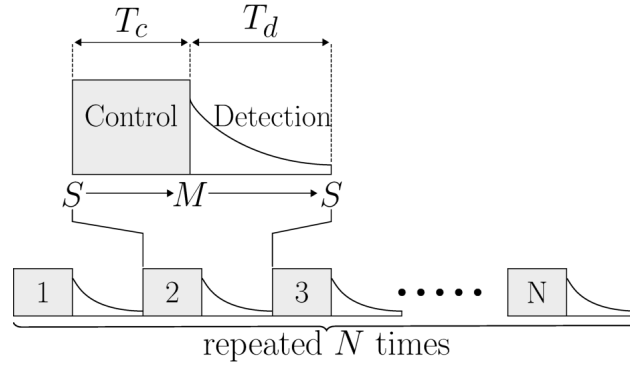


FIGURE 7.1 – Schéma décrivant le processus d'optimisation du SNR sur N séquences d'impulsions de contrôle et de mesure

séquence d'impulsions de contrôle. Le temps entre chaque point joue un rôle crucial. Ainsi, par la suite, nous allons considérer que T_c désigne le temps de contrôle et T_d le temps de détection qui dépend fortement du montage expérimental.

Sachant que l'ensemble du processus de maximisation du SNR s'effectue sur N cycles identiques de contrôle et de mesure, et partant du postulat que le temps total pendant lequel une série d'expériences similaires est fixe, on en déduit donc que ce temps noté T est égal à $T = N(T_c + T_d)$. Le problème de contrôle optimal est défini par une figure de mérite qui s'écrit sous la forme :

$$R = \frac{N}{\sqrt{N}} \left[\left(\sum_{\omega} x^{(\omega)}(T_c) \right)^2 + \left(\sum_{\omega} y^{(\omega)}(T_c) \right)^2 \right]^{1/2} \quad (7.2)$$

où $(x^{(\omega)})^2(T_c) + (y^{(\omega)})^2(T_c)$ représente l'intensité du signal (aimantation transverse) du spin avec l'offset ω au début de la période de détection T_d . Dans ce type de modèles, il est généralement admis que le bruit peut être modélisé par un bruit blanc stationnaire dont la densité spectrale de puissance est constante. Dans notre problème, on considère donc un bruit blanc, qui évolue comme $1/\sqrt{N}$. La figure de mérite peut alors s'exprimer comme suit :

$$R = \left[\frac{T}{T_d (1 + T_c/T_d)} \right]^{1/2} \left[\left(\sum_{\omega} x^{(\omega)}(T_c) \right)^2 + \left(\sum_{\omega} y^{(\omega)}(T_c) \right)^2 \right]^{1/2}$$

En normalisant le temps t par T_d , ce qui revient à prendre $T_d = 1$, nous en déduisons donc que la figure de mérite normalisée F_{opt} est donnée par :

$$F_{\text{opt}} = \frac{1}{\sqrt{1 + T_c}} \left[\left(\sum_{\omega} x^{(\omega)}(T_c) \right)^2 + \left(\sum_{\omega} y^{(\omega)}(T_c) \right)^2 \right]^{1/2} \quad (7.3)$$

7.2. Contrôle optimal périodique des systèmes de spins

Le contrôle de la dynamique du système est basé sur un algorithme de gradient (GRAPE) généralisé pour traiter le cas d'une dynamique périodique [122]. Dans un souci de simplification du problème d'optimisation, nous allons considérer le cas spécifique de la maximisation du rapport signal sur bruit (SNR) d'un seul spin, mais l'algorithme peut aussi être appliqué à n'importe quel contrôle périodique de systèmes quantiques. L'évolution temporelle du vecteur de Bloch $X(t)$ sur les intervalles $([0, T_c], [T_c, T_c + T_d], \dots)$ est régie par l'équation de Bloch qui peut être exprimée comme suit :

$$\dot{X} = A(\vec{\omega})X(t) + D \quad (7.4)$$

où D est une matrice 3×1 , donnée par $D := {}^t(0, 0, \gamma)$ et $A(\vec{\omega})$ une matrice 3×3 dépendant des champs de contrôle $\vec{\omega} = (\omega_x, \omega_y)$, et qui s'écrit :

$$A(\vec{\omega}) := \begin{pmatrix} -\Gamma & -\omega & \omega_y(t) \\ \omega & -\Gamma & -\omega_x(t) \\ -\omega_y(t) & \omega_x(t) & -\gamma \end{pmatrix}$$

L'opérateur d'évolution est donné par :

$$X(t) = U(t)X(0) + E(t)$$

Dans cette configuration, X appartient à l'espace des fonctions continues t -périodiques où la période caractéristique est donnée par $t \equiv (T_c + T_d)$. Puisque la dynamique du système est une combinaison de deux régimes différents (contrôle et détection) sur une période (cycle), et de temps différents, on sépare donc la propagation dans les intervalles $[0, T_c]$ et $[T_c, T_c + T_d]$. Cela revient donc à écrire :

$$\begin{cases} X(T_c) = U_c X(0) + E_c & \text{(période de contrôle)} \\ X(0) = U_d X(T_c) + E_d & \text{(période de détection)} \end{cases} \quad (7.5)$$

$X(T_c)$ et $X(0)$ sont les deux opérateurs d'évolution durant à la fois la période de contrôle et de détection. U_c et U_d correspondent respectivement aux parties linéaires du propagateur sur l'intervalle $[0, T_c]$ et $[T_c, T_c + T_d]$. De la même manière, E_c et E_d sont les parties affines de ces propagateurs.

Sur l'intervalle $[T_c, T_c + T_d]$, le système évolue librement de sorte que, à partir de l'état $X(T_c)$, la dynamique du système est gouvernée par :

$$\dot{X} = A(\vec{0})X + D.$$

Donnons maintenant des détails sur U_d et E_d . La diagonalisation de $A(\vec{0})$ donne $A(\vec{0}) = PD_1{}^tP$ (car $A(\vec{0})$ est hermitienne, avec P la matrice de passage, et D_1 la matrice diagonale telle que $P^{-1}A(\vec{0})P = D_1$), ce qui conduit à :

$$\begin{cases} U_d &= P e^{T_d D_1 t} P \\ E_c &= P \int_{T_c}^{T_c - T_d} e^{(T_c + T_d - s) D_1 t} P D ds. \end{cases}$$

En posant :

$$\begin{cases} W &:= U_c U_d \\ L &:= U_c E_d + E_c \end{cases}$$

on trouve que la contrainte de périodicité sur X s'écrit :

$$X(T_c) = W X(T_c) + L, \quad (7.6)$$

soit donc :

$$X(T_c) = (\mathbb{1} - W)^{-1} L \quad (7.7)$$

Dans le cas où $\mathbb{1} - W$ est inversible, alors il existe des trajectoires périodiques. La démonstration d'une telle affirmation sera traitée par la suite. Le problème de contrôle optimal est défini par la figure de mérite (ou lagrangien) $F(X(T_c)) = (1 + T_c)F_{\text{opt}}^2$. Pour tenir compte des différentes contraintes sur la dynamique, nous utilisons la méthode des multiplicateurs de Lagrange en étendant le lagrangien du problème :

$$\tilde{F} = F(X(T_c)) + \int_{T_c}^{2T_c + T_d} \langle Y(t), A(\vec{\omega})X(t) + D - \dot{X}(t) \rangle dt \quad (7.8)$$

tel que $Y(t)$ est l'état adjoint $(T_c + T_d)$ -périodique du système à l'instant t . Puisque F dépend explicitement de $X(T_c)$, Y présente une discontinuité au temps T_c , c'est-à-dire qu'asymptotiquement, la valeur à gauche ou à droite de T_c n'est pas la même, ainsi $Y(T_c^-) \neq Y(T_c^+)$. En calculant la dérivée de \tilde{F} par rapport aux variables, on en déduit les conditions nécessaires pour que $\vec{\omega}$ soit optimal. Ainsi on a :

$$\begin{cases} F'(X(T_c)) - (Y(T_c^-) - Y(T_c^+)) &= 0 \\ \dot{Y}(t) + {}^tA(\vec{\omega})Y(t) &= 0 \\ \langle Y, \partial_{\vec{\omega}} A(\vec{\omega})X \rangle &= 0 \end{cases} \quad (7.9)$$

En utilisant le fait que $Y(T_c^+) = {}^tU_d Y(T_c + T_d)$ et $Y(T_c + T_d) = {}^tU_c Y(T_c^-)$, on obtient alors :

$$Y(T_c^+) = {}^tU_d {}^tU_c Y(T_c^-) = {}^tW Y(T_c^-)$$

En combinant cette équation avec (7.9), on obtient :

$$(\mathbb{1} - \mathcal{W})Y(T_c^-) = F'(X(T_c^-))$$

Si $\mathbb{1} - \mathcal{W}$ est inversible, on en déduit que la condition à $t = T_c^-$ pour l'état adjoint est :

$$Y(T_c^-) = (\mathbb{1} - \mathcal{W})^{-1}F'(X(T_c^-)) \quad (7.10)$$

7.3. Mise en évidence de l'existence de trajectoires périodiques

Dans cette section, nous allons démontrer l'existence de trajectoires périodiques pour tout champ de contrôle de type $(\omega_x(t), \omega_y(t))$ et n'importe quel offset ω .

Soit l'équation de Bloch (7.4). En séparant les termes de contrôle et d'offset, on peut réécrire cette équation comme suit :

$$\begin{cases} \dot{X}(t) &= (B + C(t))X(t) + D \\ X(0) &= X_0 \end{cases} \quad (7.11)$$

où :

$$B := \begin{pmatrix} -\Gamma & -\omega & 0 \\ \omega & -\Gamma & 0 \\ 0 & 0 & -\gamma \end{pmatrix}; \quad C := \begin{pmatrix} 0 & 0 & \omega_y(t) \\ 0 & 0 & \omega_x(t) \\ -\omega_y(t) & \omega_x(t) & 0 \end{pmatrix}.$$

Soit $P(t)$ la solution de (7.11) quand $D = 0$:

$$\begin{cases} \dot{P}(t) &= (B + C(t))P(t) \\ P(0) &= P_0 \end{cases}$$

Puisque la matrice A dans (7.4) est antisymétrique, la norme de $P(t)$ décroît lorsque t croît.

En effet, nous avons :

$$\frac{d \|P(t)\|^2}{dt} = -2 (\Gamma x^2(t) + \Gamma y^2(t) + \gamma z^2(t)) < 0$$

Par conséquent, pour $t \in [0, T]$, on a :

$$\frac{d \|P(t)\|^2}{dt} \leq -2 \min(\Gamma, \gamma) \|P(t)\|^2$$

Soit :

$$g(t) := \frac{d \|P(t)\|^2}{dt} + 2 \min(\Gamma, \gamma) \|P(t)\|^2$$

Si on multiplie cette équation par $\exp 2 \min(\Gamma, \gamma)t$, on obtient :

$$\frac{d \left(e^{2 \min(\Gamma, \gamma)t} \|P(t)\|^2 \right)}{dt} = e^{2 \min(\Gamma, \gamma)t} g(t) \quad (7.12)$$

La solution de l'équation (7.12) s'écrit alors :

$$\|P(t)\|^2 = e^{2 \min(\Gamma, \gamma)t} \|P_0\|^2 + \int_0^t e^{2 \min(\Gamma, \gamma)(s-t)} g(s) ds$$

Il s'ensuit que :

$$\|P(t)\| \leq \sqrt{e^{-2 \min(\Gamma, \gamma)t}} \|P_0\| \quad (7.13)$$

L'inégalité (7.13) est utilisée dans la démonstration du lemme suivant.

Lemme 1. *Soit la fonction f définie par :*

$$f(X_0) := e^{TB} X_0 + \int_0^{T_c} e^{(T-s)B} (C(s)X(s) + D) ds + \int_{T_c}^T e^{(T-s)B} D ds$$

telle que X est la solution de $\dot{X}(t) = (B + C(t))X(t) + D$, alors la fonction f a un unique point fixe.

Démonstration. Soient X et X' des solutions de l'équation (7.11) ayant pour conditions initiales respectives X_0 et X'_0 . En intégrant l'équation (7.11) sur une période, on obtient les expressions :

$$\begin{aligned} X(T) &= e^{TB} X_0 + \int_0^{T_c} e^{(T-s)B} (C(s)X(s) + D) ds + \int_{T_c}^T e^{(T-s)B} D ds \\ X'(T) &= e^{TB} X'_0 + \int_0^{T_c} e^{(T-s)B} (C(s)X'(s) + D) ds + \int_{T_c}^T e^{(T-s)B} D ds, \end{aligned}$$

En calculant la différence $X(T) - X'(T)$, on obtient :

$$X(T) - X'(T) = e^{TB} (X_0 - X'_0) + \int_0^{T_c} e^{(T-s)B} C(s) (X(s) - X'(s)) ds$$

Si on identifie $P(t) = X(t) - X'(t)$, on a alors :

$$P(T) = e^{TB} P_0 + \int_0^{T_c} e^{(T-s)B} C(s) P(s) ds,$$

On se trouve dans la même situation que dans l'inégalité (7.13), et on peut facilement vérifier que P satisfait cette inégalité. D'autre part on a $P(T) = f(X_0) - f(X'_0)$, on obtient donc que :

$$\|f(X_0) - f(X'_0)\| \leq \sqrt{e^{-2 \min(\Gamma, \gamma)t}} \|P_0\|$$

Soit au final :

$$\|f(X_0) - f(X'_0)\| \leq \sqrt{e^{-2\min(\Gamma, \gamma)t}} \|X_0 - X'_0\|$$

Puisque $\sqrt{e^{-2\min(\Gamma, \gamma)t}} < 1$, on en déduit que f est une application contractante, ce qui implique que f admet un point fixe unique [148].

□

7.4. Implémentation numérique de l'algorithme

Nous présentons dans ce paragraphe une méthode numérique de discrétisation temporelle pour résoudre le problème d'optimisation. Nous introduisons les paramètres de discrétisation temporelle K et dT satisfaisant $KdT = T_c$ et une subdivision de l'intervalle de temps $[0, T_c]$ avec la séquence $(t_k)_{k=1, \dots, K+1}$, $t_k = kdT$. La dynamique $\dot{X} = D + AX$ est discrétisée à l'aide d'un schéma de Crank-Nicholson, correspondant à l'itération :

$$\frac{X_{k+1} - X_k}{dT} = A(\vec{\omega}_k) \frac{X_{k+1} + X_k}{2} + D, \quad k = 1, \dots, K. \quad (7.14)$$

où X_k , $A(\vec{\omega}_k)$ et $\vec{\omega}_k$ correspondent respectivement aux approximations de $X(kdT)$, $A(\vec{\omega}(kdT))$ et $\vec{\omega}(kdT)$. En introduisant les matrices suivantes :

$$B_k := 1 - \frac{dT}{2} A(\vec{\omega}_k), \quad \tilde{B}_k := 1 + \frac{dT}{2} A(\vec{\omega}_k), \quad U_k := B_k^{-1} \tilde{B}_k$$

et le vecteur

$$E_k = dTB_k^{-1}D,$$

l'équation (7.14) devient :

$$X_{k+1} = U_k X_k + E_k \quad (7.15)$$

Pour un champ de contrôle donné $\vec{\omega}(t)$ agissant sur $[0, T_c]$ et l'état initial X_1 , une approximation numérique de l'état $X(t_{k+1})$ peut être écrite comme suit :

$$X_{k+1} = U_k U_{k-1} \cdots U_1 X_1 + \sum_{n=1}^{k-1} \left(\prod_{j=n+1}^k U_j \right) E_n + E_k \quad (7.16)$$

Les expressions discrétisées de l'équation (7.5) sont données par :

$$\begin{cases} X_{K+1} &= U_c^{dT} X_1 + E_c^{dT} \\ X_1 &= U_d X_{K+1} + E_d \end{cases} \quad (7.17)$$

les termes U_c^{dT} et E_c^{dT} sont donnés par :

$$\begin{cases} U_c^{dT} &:= U_K U_{K-1} \cdots U_1 \\ E_c^{dT} &:= \sum_{k=1}^{K-1} \left(\prod_{j=k+1}^K U_j \right) E_k + E_K \end{cases} \quad (7.18)$$

On pose par la suite :

$$\begin{cases} W^{\text{dT}} & := U_c^{\text{dT}} U_d \\ L^{\text{dT}} & := U_c^{\text{dT}} E_d + E_c^{\text{dT}} \end{cases}$$

On pourra réécrire l'équation (7.17) telle que :

$$\begin{aligned} X_{K+1} &= U_c^{\text{dT}} (X_1 - E_d) + L^{\text{dT}} \\ &= U_c^{\text{dT}} U_d X_{K+1} + L^{\text{dT}} = W^{\text{dT}} X_{K+1} + L^{\text{dT}} \end{aligned} \quad (7.19)$$

Il en résulte qu'une solution de l'équation (7.19) peut s'écrire comme :

$$X_{K+1} = (\mathbb{1} + W^{\text{dT}})^{-1} L^{\text{dT}} \quad (7.20)$$

c'est-à-dire une version discrétisée en temps de l'équation (7.6). Dans cette configuration, le Lagrangien peut s'exprimer comme :

$$\tilde{F}^{\text{dT}} = F(X_{K+1}) - \sum_{k=K}^{2K-1} \langle Y_{k+1}, X_{k+1} - U_k W_k - E_k \rangle$$

Les conditions nécessaires pour que $\vec{\omega}$ soit optimal sont données par l'équation (7.15), de même que par la condition :

$$F'(X_{K+1}) - Y_{K+1} + {}^t U_{K+1} Y_{K+2} = 0 \quad (7.21)$$

ainsi que pour $k = 1, \dots, K$:

$$\begin{cases} Y_k - {}^t U_k Y_{k+1} = 0 \\ \nabla_{\vec{\omega}_k} F_{\text{dT}} = 0 \end{cases} \quad (7.22)$$

sachant que cette expression est donnée par :

$$\nabla_{\vec{\omega}_k} F_{\text{dT}} = \langle Y_{k+1}, \partial_{\vec{\omega}_k} U_k X_k \rangle \quad (7.23)$$

Notons que $Y_{K+1} \equiv Y(T_c^-)$ de même que ${}^t U_{K+1} Y_{K+2} \equiv Y(T_c^+)$. Comme $Y_1 = {}^t(U_c^{\text{dT}}) Y_{K+1}$ et ${}^t U_{K+1} Y_{K+2} = {}^t U_d Y_1$, on en déduit :

$${}^t U_{K+1} Y_{K+2} = {}^t U_d {}^t(U_c^{\text{dT}}) Y_{K+1} = {}^t W^{\text{dT}} Y_{K+1}$$

En remplaçant cette expression dans (7.21), on obtient :

$$(\mathbb{1} - {}^t(W^{\text{dT}})) Y_{K+1} = F'(X_{K+1})$$

En supposant que $(\mathbb{1} - {}^t(W^{\text{dT}}))$ est inversible, on obtient Y_{K+1} .

$$Y_{K+1} = (\mathbb{1} - {}^t(W^{\text{dT}}))^{-1} F'(X_{K+1}) \quad (7.24)$$

qui correspond à la version discrétisée de l'équation (7.10). Partant de l'équation (7.23), on utilisera un algorithme de type gradient pour résoudre de manière itérative l'équation (7.22).

Algorithme :

Soit $\vec{\omega}^{(0)}$ un champ de contrôle initial, on calcule l'opérateur $W^{dT} = U_K U_{K-1} \cdots U_1 U_d$. En supposant que $\vec{\omega}^{(l)}$ est connue à l'itération l , le contrôle $\vec{\omega}^{(l+1)}$ est calculé en suivant la procédure suivante :

- On fixe $\omega_{\max} = \max_t |\vec{\omega}^{(l)}(t)|$ et posons dT , tel que $KdT = T_c$.
- On calcule $X_{K+1}^{(l)}$ en utilisant (7.20).
- On calcule $Y_{K+1}^{(l)}$ à partir de (7.24).
- On propage en avant $X^{(l)}$ selon (7.15) ainsi que $X_{K+1}^{(l)}$.
- On propage en arrière $Y^{(l)}$ à partir de $Y_{K+1}^{(l)}$ en utilisant (7.22).
- On calcule le gradient $\nabla_{\vec{\omega}^{(l)}} F_{dT}$ d'après l'équation (7.23), et le pas optimal ρ . Enfin on met à jour le champ de contrôle avec l'équation :

$$\vec{\omega}^{(l+1)} = \vec{\omega}^{(l)} + \rho \nabla_{\vec{\omega}^{(l)}} F_{dT}.$$

7.5. Résultats numériques

7.5.1. Contrôle d'un ensemble homogène

Nous proposons dans cette partie de calculer numériquement le SNR et de chercher à le maximiser lorsque l'on considère un ensemble de spins homogène.

Nous savons d'après des travaux précédents que la solution de Ernst est la solution optimale pour maximiser le SNR [135, 144]. Partant de ce constat, il est judicieux de prendre un tel problème de contrôle comme référence pour évaluer l'efficacité de l'algorithme d'optimisation. Vu que nous traitons un cas homogène, on néglige le terme d'offset que l'on supposera nul. Sans perte de généralité, on suppose aussi que $\omega_y(t) = 0$, la trajectoire des spins appartenant au plan $(y - z)$. Les définitions associées à la solution de Ernst ainsi que les calculs détaillés sont donnés dans l'appendice.

Dans cette approche, la séquence d'impulsions est uniquement constituée d'une impulsion δ caractérisée par l'angle de Ernst θ_E :

$$\cos \theta_E = \frac{e^{-\gamma} + e^{-\Gamma}}{1 + e^{-\Gamma-\gamma}} \quad (7.25)$$

Nous considérons un cas idéal, ce qui revient donc à négliger les effets de dissipation pendant le temps de contrôle. Ainsi les coordonnées du point de mesure M sont :

$$z_m^{(E)} = \frac{1}{1 + e^\gamma}; \quad y_m^{(E)} = \frac{e^\Gamma}{1 + e^\gamma} \sqrt{\frac{e^{2\gamma} - 1}{e^{2\Gamma} - 1}} \quad (7.26)$$

Le facteur de mérite F_E sur l'ellipsoïde de Ernst [73, 144] est alors donné par $F_E = y_m^{(E)}$ puisque le temps de détection T_d est fixé à 1 et que le temps de contrôle T_c est nul pour une impulsion δ idéale.

La première étude effectuée consiste à analyser l'algorithme de contrôle optimal pour maximiser le SNR pour des durées de contrôle courtes. Nous avons tout d'abord réalisé plusieurs simulations avec des champs initiaux aléatoires et différents temps de contrôle. Comme on peut le voir sur la figure 7.2, nous vérifions tout d'abord que l'algorithme converge vers la solution de Ernst lorsque l'on diminue le temps de contrôle T_c . Si l'on trace le maximum de $\log(1 - F_{\text{opt}}(T_c)/F_E)$ en fonction de $\log T_c$, nous observons que la figure de mérite normalisée converge linéairement vers la solution de Ernst.

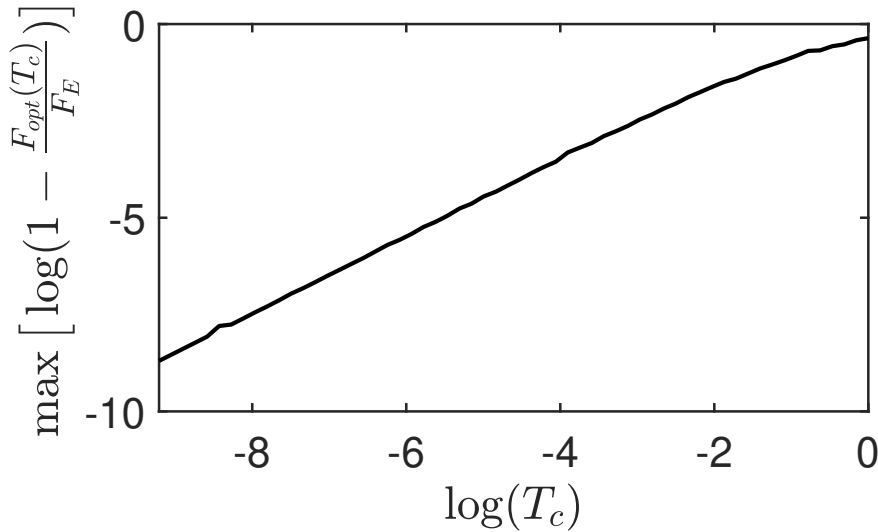


FIGURE 7.2 – Évolution de la figure de mérite en fonction du temps de contrôle.

On peut mettre en avant cette convergence en traçant les trajectoires sur la boule de Bloch. Sur la figure 7.3 sont représentées les différentes positions de l'état d'équilibre dynamique $S^{(\omega)}$ et du point de mesure $M^{(\omega)}$ au cours du processus d'optimisation. On voit clairement que les deux points convergent très rapidement vers les points associés à la solution de Ernst.

Dans une deuxième série de tests numériques, on considère une plage de temps de contrôle T_c sur l'intervalle $[10^{-4}, 7.3 \times 10^{-4}]$. Plusieurs optimisations sont effectuées pour des T_c croissants, et pendant lesquelles le champ optimal précédent est utilisé comme champ test pour initialiser l'optimisation suivante. Deux approches de discrétisation sur le même intervalle de

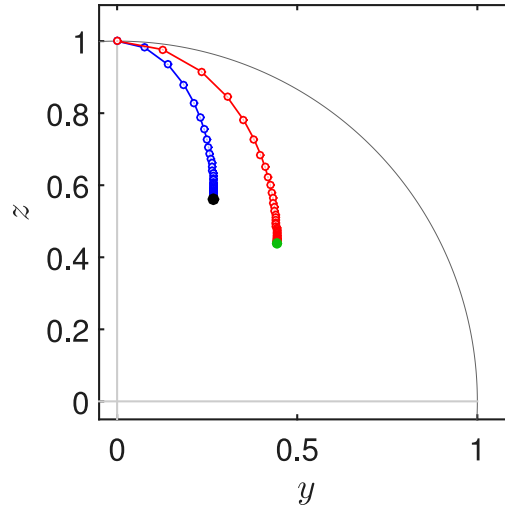


FIGURE 7.3 – Évolution de l'état d'équilibre dynamique (en bleu) et des points de mesure (en rouge) dans la boule de Bloch lors de la maximisation du SNR. Les points en noir et vert sont celle donnés par la solution de Ernst.

temps sont utilisées : une première grossière où seulement 4 points sont pris comme contrôle et une deuxième plus fine avec cette fois-ci 14 temps de contrôle. Les résultats du processus d'optimisation sont donnés sur la figure 7.4, et comme on peut le voir, la figure de mérite est lisse lors d'une discrétisation fine, tandis que lorsque le pas est grossier, on a l'apparition d'une bifurcation abrupte.

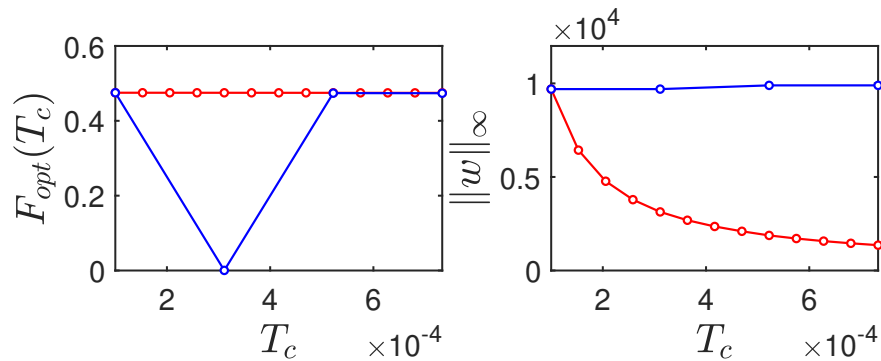


FIGURE 7.4 – Évolution de la figure et de la norme du champ optimal en fonction du temps de contrôle dans le cas où le pas est grossier (en bleu) et lorsque le pas est fin (en rouge).

L'origine de cette bifurcation peut être expliquée si l'on analyse la norme uniforme du champ optimal, $\|w\|_\infty = \max_{t \in [0, T_c]} |\omega_x(t)|$. Cette norme est presque constante dans le cas grossier, ce qui conduit à différentes trajectoires optimales, comme le montre la figure 7.5. Pour des durées supérieures à 3×10^{-4} , l'état d'équilibre dynamique et les points de mesure changent et le système suit donc des trajectoires plus complexes.

Dans le cas avec un pas fin, la figure de mérite change très peu d'un temps de contrôle à

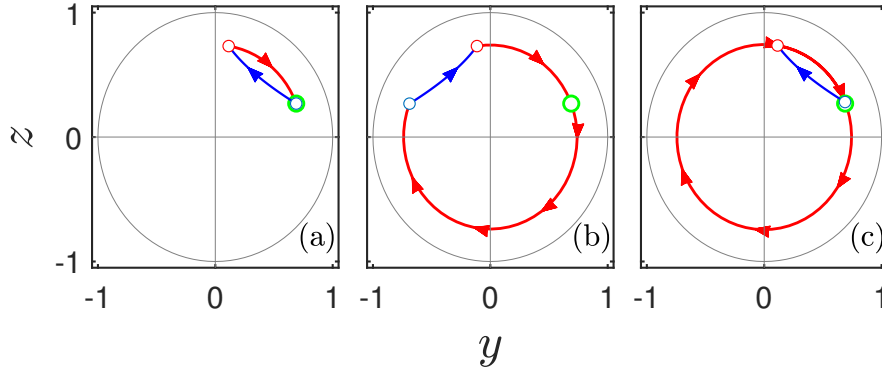


FIGURE 7.5 – Trajectoires optimales obtenues pour différents temps de contrôle : $T_c = 10^{-4}$ (panel (a)), $T_c = 4.16 \times 10^{-4}$ (panel (b)) et $T_c = 7.33 \times 10^{-4}$ (panel (c)). Ces trajectoires correspondent à la discrétisation grossière. Les cercles bleus et rouges représentent respectivement les points d'équilibre dynamique et de mesure. La trajectoire contrôlée est tracée en rouge et l'évolution libre en bleu. Le point de mesure de la solution de Ernst est indiqué par un cercle vert.

l'autre. Pour toutes les valeurs possibles de T_c , nous observons que la solution optimale est très similaire à celle pour $T_c = 10^{-4}$. La norme uniforme du champ de contrôle diminue avec T_c , de sorte que l'aire du champ reste constante.

7.5.2. Extension à un ensemble de spins avec différents offsets

Nous étudions dans cette section l'efficacité de l'algorithme numérique pour l'optimisation d'un ensemble de spins non homogène. Nous considérons le contrôle de 4 spins avec des offset différents. L'algorithme d'optimisation a été utilisé pendant un temps de contrôle spécifique $T_c = 5.22 \times 10^{-4}$. Les trajectoires optimales sont représentées sur les figures 7.6 et 7.7 pour les quatre offsets. L'ensemble des points d'équilibre et de mesure sont également représentés pour $\omega \in [0, 10]$.

Le facteur de mérite est donné sur la figure 7.8. On remarque que le système présente une robustesse de F_{opt} par rapport aux variations d'offset ω .

7.6. Conclusion

Nous avons proposé dans cette étude un algorithme d'optimisation numérique pour les systèmes quantiques avec une évolution temporelle périodique. La difficulté et l'originalité de la procédure reposent sur le fait que les états initial et final de la dynamique ne sont pas connus mais doivent être optimisés en même temps que le champ de contrôle. L'algorithme est construit sur un schéma standard, à l'exception du calcul de l'état initial et de l'état adjoint

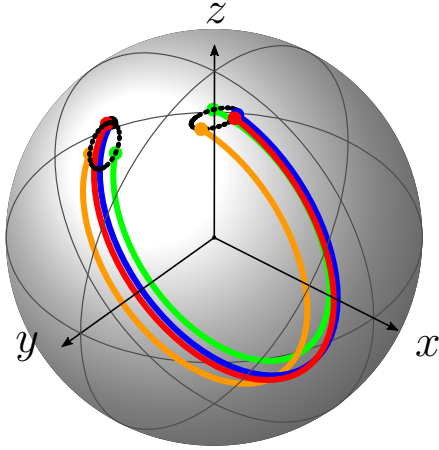


FIGURE 7.6 – Trajectoires optimales sur la sphère de Bloch pour différentes valeurs d'offset.

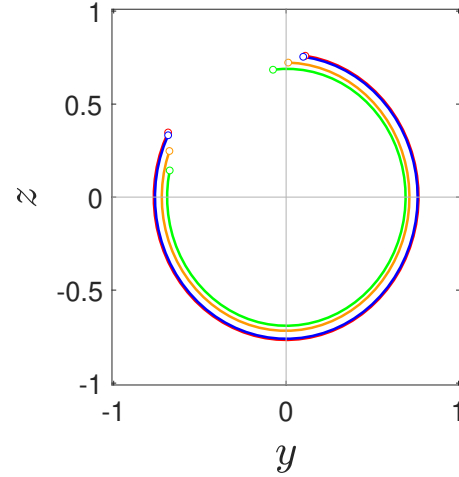


FIGURE 7.7 – Projection des trajectoires optimales dans le plan (y, z)

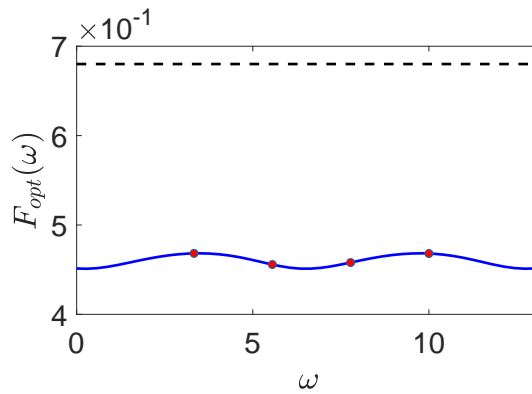


FIGURE 7.8 – Evolution de la figure de mérite F_{opt} comme fonction de l'offset ω . Les points rouges représentent les quatre offsets utilisés dans les simulations numériques. La ligne horizontale en pointillé correspond à la figure de mérite pour un ensemble homogène de spins avec les mêmes paramètres de relaxation Γ and γ .

initial de la dynamique. Un schéma discrétisé en temps est aussi présenté. Il a l'avantage de la simplicité et d'une applicabilité générale. A titre d'exemple, nous avons considéré la maximisation du SNR pour un ensemble de spins. Nous avons montré que l'algorithme converge rapidement vers la solution de Ernst dans la limite où la durée du contrôle tend vers zéro. Cette analyse permet également d'étudier certaines propriétés de l'algorithme. Nous avons observé que l'algorithme peut converger vers des solutions différentes selon le champ d'essai utilisé. Nous avons caractérisé géométriquement ces différentes solutions. Des calculs préliminaires ont également été réalisés dans le cas inhomogène. Ceci devront être développés pour pouvoir appliquer ce type d'algorithme en imagerie médicale ou dans d'autres applications.

7.7. Appendice : Description de la solution de Ernst

On rappelle dans ce paragraphe la solution proposée par Ernst et ses collaborateurs pour maximiser le SNR. On considère le cas d'un spin 1/2 interagissant avec un champ de contrôle le long de la direction x . On note $S(y_s, z_s)$ et $M(y_m, z_m)$ les états d'équilibre dynamique et de mesure. Les points S et M sont connectés par une évolution libre :

$$\begin{cases} y_s = y_m e^{-\Gamma} \\ z_s = 1 - e^{-\gamma} + z_m e^{-\gamma} \end{cases} \quad (7.27)$$

Dans ce cas limite, la séquence de contrôle est réduite à un pulse δ idéal, les coordonnées radiales r_s et r_m sont par conséquent les mêmes. Nous en déduisons que :

$$y_m^2 e^{-2\Gamma} + (1 - e^{-\gamma} + z_m e^{-\gamma})^2 = y_m^2 + z_m^2.$$

La figure de mérite F est ici donnée par y_m . Une condition nécessaire pour maximiser F est $\frac{dy_m}{dz_m} = 0$. Nous obtenons la relation suivante :

$$z_m - (1 - e^{-\gamma} + z_m e^{-\gamma}) e^{-\gamma} = 0,$$

qui mène à :

$$z_m = \frac{1 - e^{-\gamma}}{e^{\gamma} - e^{-\gamma}},$$

et qui peut s'exprimer comme :

$$z_m = \frac{1}{1 + e^{\gamma}}.$$

Il est alors direct de montrer que :

$$y_m = \frac{e^{\Gamma}}{1 + e^{\gamma}} \sqrt{\frac{e^{2\gamma} - 1}{e^{2\Gamma} - 1}}.$$

Nous en déduisons alors que l'angle de Ernst qui caractérise le pulse δ peut s'exprimer comme :

$$\cos(\theta) = \cos(\theta_m - \theta_s) = \frac{z_m z_s + y_m y_s}{y_m^2 + z_m^2}.$$

En utilisant les relations précédentes, on a :

$$y_m^2 + z_m^2 = \frac{1}{(1 + e^{\gamma})^2} \frac{1 - e^{2(\Gamma+\gamma)}}{1 - e^{2\Gamma}},$$

et

$$y_m y_s + z_m z_s = \frac{e^{\Gamma}}{(1 + e^{\gamma})^2} \frac{e^{2\gamma} - 1}{e^{2\Gamma} - 1} + \frac{e^{\gamma}}{(1 + e^{\gamma})^2}.$$

Nous arrivons à :

$$\cos \theta = \frac{e^\gamma(1 - e^{2\Gamma}) + e^\Gamma(1 - e^{2\gamma})}{1 - e^{2(\Gamma+\gamma)}},$$

qui peut se simplifier en :

$$\cos \theta = \frac{e^{-\Gamma} - e^\Gamma + e^{-\gamma} - e^\gamma}{e^{-(\gamma+\Gamma)} - e^{\gamma+\Gamma}},$$

et en :

$$\cos \theta = \frac{e^{-\gamma} + e^{-\Gamma}}{1 + e^{-\Gamma-\gamma}},$$

qui est la formule bien connue de l'angle de Ernst.

Chapitre 8

Comment distinguer une raquette de tennis d'un stylo bille

Dans ce chapitre, nous proposons un article de vulgarisation qui a été soumis à la revue du CNRS Images des Mathématiques. Ce travail a été réalisé en collaboration avec P. Mardešić de l'Institut de Mathématiques de Bourgogne.

8.1. L'expérience : Raquette de tennis versus stylo bille

Considérons une expérience que chaque tennisman a déjà réalisée. On tient pour cela la raquette de tennis par le manche, le tamis vers le haut. On lance la raquette en l'air pour que le manche fasse un tour complet avant de le rattraper. On suppose également que l'on sait distinguer les deux faces du tamis. On observe alors, une fois la raquette rattrapée, que les deux faces du tamis ont été échangées. Cela signifie que la raquette n'a pas effectué un mouvement de rotation simple autour de son axe, mais a réalisé un demi-tour supplémentaire autour de cet axe. Cet effet géométrique est appelé *effet de la raquette de tennis*. Il a été décrit par différents articles [149, 150, 151, 152, 153]. Cet effet est également connu sous le nom *effet Djanibekov*, du nom de l'astronaute russe qui l'a réalisé en 1985 avec un écrou en apesanteur. Une représentation schématique de ce mouvement est donnée sur la Figure 8.1.

Prenons désormais un stylo bille avec un bouchon possédant une attache. L'attache permet de briser la symétrie du stylo et de définir sans ambiguïté sa position. Un stylo bille est représenté sur la Figure 8.2. Tenons le stylo par la pointe horizontalement avec l'attache vers la gauche. Réalisons la même expérience. Après une rotation complète du stylo, l'attache est

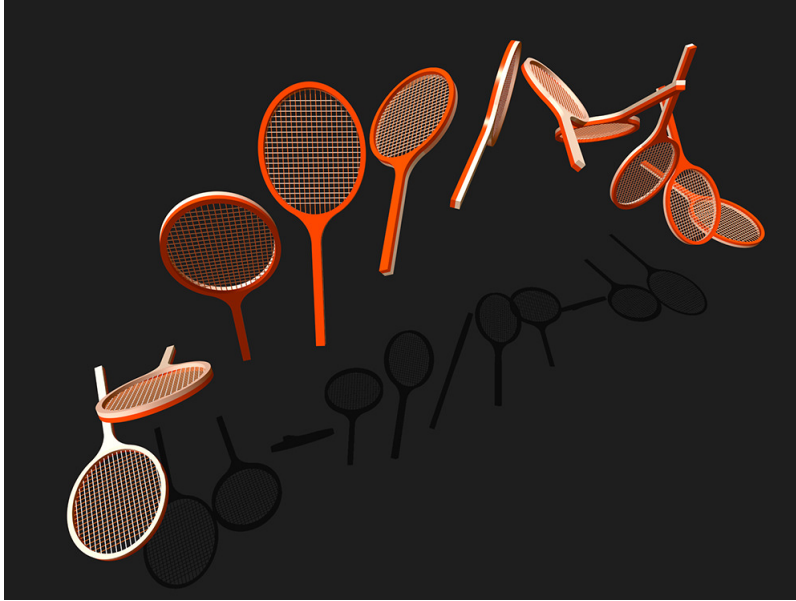


FIGURE 8.1 – Représentation schématique de l'effet de la raquette de tennis. Après un mouvement de rotation complet du manche de la raquette, on observe un retournement du tamis de la raquette. La face blanche du tamis initialement vers le haut est orientée vers le bas à la fin du mouvement.

cette fois-ci toujours orientée vers la gauche, ce qui signifie que le stylo n'a pas effectué le même mouvement que la raquette de tennis.

L'objectif de cet article sera d'expliquer cette différence.

8.2. Angles et équations d'Euler

Les considérations de cette section s'appliquent à la rotation libre (*i.e.* dans le cas où aucune force extérieure ne s'applique au système) de tout corps asymétrique rigide. Un exemple est donné par une raquette de tennis.

Tout corps (asymétrique) rigide possède trois axes d'inertie principaux orthogonaux passant par son centre de gravité [154, 29]. Lors d'une rotation autour d'un axe donné, le corps présente une résistance appelée inertie et notée I . Ce paramètre, qui a la dimension d'une masse par une longueur au carré ($\text{kg}\cdot\text{m}^2$), est donné par la répartition de la masse d'un solide par rapport à un axe donné. On note \vec{z} l'axe principal autour duquel l'inertie I_z est la plus petite, \vec{x} celui pour lequel l'inertie I_x est la plus grande, et l'axe intermédiaire \vec{y} d'inertie I_y est orthogonal à \vec{x} et \vec{z} . Pour une raquette de tennis, l'axe \vec{z} coïncide avec l'axe du manche, \vec{x} est l'axe orthogonal au tamis et l'axe intermédiaire \vec{y} est l'axe dans le plan du tamis orthogonal au manche \vec{x} . Pour un stylo bille, l'axe \vec{z} est le long du stylo, les deux autres axes sont choisis arbitrairement dans le plan orthogonal à \vec{z} et passant par le centre de gravité.

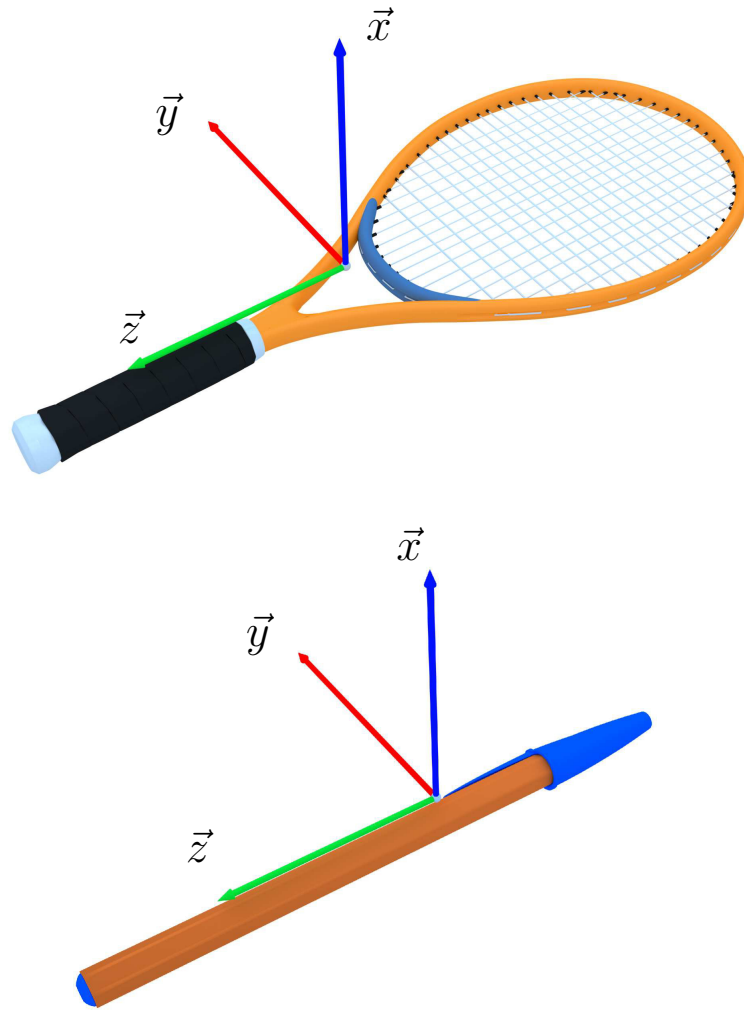


FIGURE 8.2 – Définition des axes d'inertie principaux pour une raquette de tennis et un stylo bille.

Du fait de la symétrie du stylo bille, ces moments d'inertie vérifient $I_x = I_y > I_z$. L'attache du bouchon crée une légère dissymétrie entre les axes \vec{x} et \vec{y} , l'axe \vec{y} étant alors repéré par l'attache. Les axes d'inertie sont représentés sur la Figure 8.2 pour les deux corps rigides.

La position d'un corps rigide dans l'espace est décrite par deux repères, le repère fixe du laboratoire (ou de l'espace ambiant) $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$ et le repère $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ défini par les axes principaux d'inertie du corps rigide [29]. Comme nous nous intéressons seulement aux degrés de liberté de rotation, les origines des deux repères sont confondues avec les centres de gravité des solides.

La dynamique d'un corps en rotation est décrite par son moment angulaire \vec{M} . En l'absence de force extérieure exercée sur le solide, cette grandeur est conservée. On parle alors de constante du mouvement. Par convention, ce moment angulaire de norme M est choisi dans le repère du laboratoire suivant l'axe \vec{Z} , tel que $\vec{M} = M\vec{Z}$. Dans le repère en mouvement, le

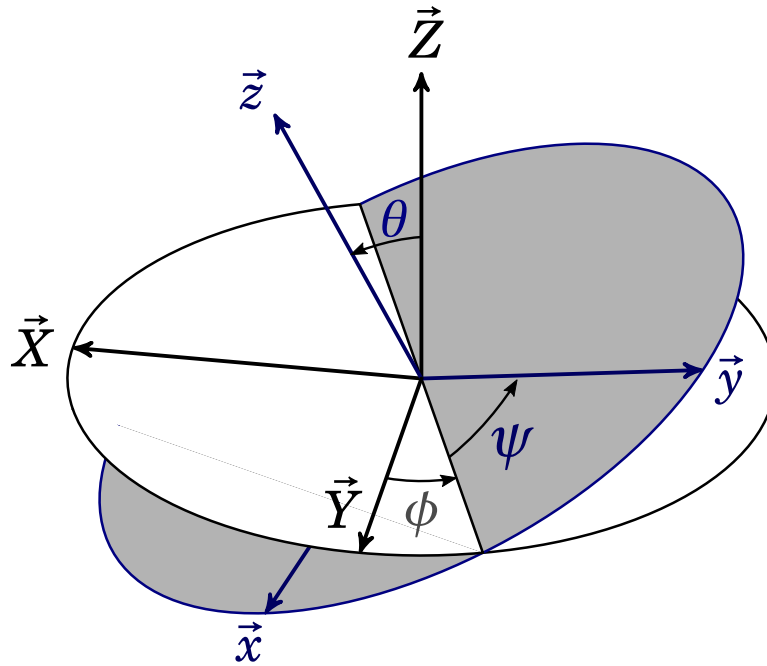


FIGURE 8.3 – Définition des angles d'Euler pour décrire la position du repère lié au corps rigide par rapport au repère fixe du laboratoire.

moment angulaire s'écrit sous la forme :

$$\vec{M} = M_x \vec{x} + M_y \vec{y} + M_z \vec{z}$$

Il peut être relié au vecteur vitesse angulaire $\vec{\Omega}$, dont les coordonnées décrivent les vitesses de rotation élémentaire du solide autour de chaque axe d'inertie. Si l'on note :

$$\vec{\Omega} = \Omega_x \vec{x} + \Omega_y \vec{y} + \Omega_z \vec{z}$$

alors on peut montrer que :

$$M_k = I_k \Omega_k, \quad k = x, y, z$$

Les angles d'Euler (ϕ, ψ, θ) permettent de déterminer la position du repère $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ par rapport à $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$. Ces angles ne sont pas uniques. Un choix possible est donné sur la Figure 8.3. La construction de ces angles est la suivante. On définit tout d'abord l'angle θ comme l'angle entre les axes \vec{z} et \vec{Z} . Le plan orthogonal à l'axe \vec{z} et passant par l'origine des repères (en gris sur la figure 8.3) coupe le plan (\vec{x}, \vec{y}) en une droite dite ligne nodale. L'angle ϕ est alors défini comme l'angle entre cette droite et l'axe \vec{Y} . L'angle ψ correspond quant à lui à l'angle entre la ligne nodale et \vec{y} [29].

L'effet de la raquette de tennis peut alors être décrit qualitativement en fonction des angles d'Euler. En effet, une rotation autour de l'axe intermédiaire correspond à une vitesse angulaire et à un moment angulaire le long de l'axe \vec{y} . Ce dernier est donc confondu avec

l'axe \vec{Z} et l'angle θ est égal à $\pi/2$. Dans cette configuration, l'angle ϕ repère la position du manche de la raquette dans le plan (\vec{X}, \vec{Y}) et l'angle ψ l'orientation du tamis. L'expérience décrite par la Figure 8.1 peut se résumer par :

$$\Delta\phi = 2\pi \implies \Delta\psi \simeq \pi$$

.

Une description plus précise de cet effet nécessite d'introduire l'équation d'Euler qui régit la dynamique du moment angulaire. Dans le repère lié au corps rigide, l'équation d'Euler s'écrit sous la forme [29] :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \vec{\Omega}, \quad (8.1)$$

où \times désigne le produit vectoriel. Son évolution temporelle peut être décrite de manière géométrique en introduisant deux constantes du mouvement, l'énergie E du système et la norme M du moment angulaire [155] :

$$\begin{cases} 2E = \frac{M_x^2}{I_x} + \frac{M_y^2}{I_y} + \frac{M_z^2}{I_z} \\ M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 \end{cases}$$

Dans le repère $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$, la trajectoire du moment angulaire est donnée par l'intersection entre une sphère de rayon M et un ellipsoïde défini par la conservation de l'énergie. Cet ellipsoïde a pour demi-axes $\sqrt{2EI_x}$, $\sqrt{2EI_y}$ et $\sqrt{2EI_z}$. Un exemple est donné sur la Figure 8.4. Lorsque le moment angulaire \vec{M} se déplace dans le référentiel lié au corps rigide, son extrémité suit une trajectoire correspondant à l'intersection des deux surfaces en question. Différents types de trajectoires sont possibles suivant les valeurs relatives de E et M . L'intersection est non vide si les deux grandeurs vérifient $\sqrt{2I_z E} \leq M \leq \sqrt{2I_x E}$, ou en d'autres termes si le rayon de la sphère est compris entre le plus petit et le plus grand des demi-axes de l'ellipsoïde. On distingue ensuite les trajectoires dites tournantes et oscillantes pour lesquelles $\sqrt{2I_y E} < M$ et $M < \sqrt{2I_y E}$. La trajectoire intermédiaire où $\sqrt{2I_y E} = M$ est appelée une séparatrice car elle sépare, comme son nom l'indique deux types de trajectoires. Fixons désormais la norme M et faisons varier l'énergie E du système. Une trajectoire différente sera obtenue pour chaque valeur de l'énergie. L'ensemble de celles-ci appelé le portrait de phase du moment angulaire est représenté sur la Figure 8.5. Trois points singuliers sont présents sur la Figure 8.5 (il y a par symétrie un total de 6 points singuliers). Ils correspondent à trois cas limites de trajectoires où le moment angulaire est exactement le long des axes \vec{x} , \vec{y} et \vec{z} . Ces trois points sont des points fixes, c'est à dire que si le moment angulaire est aligné en direction de ces points alors il ne présentera aucun mouvement. Ces points ont par contre des propriétés

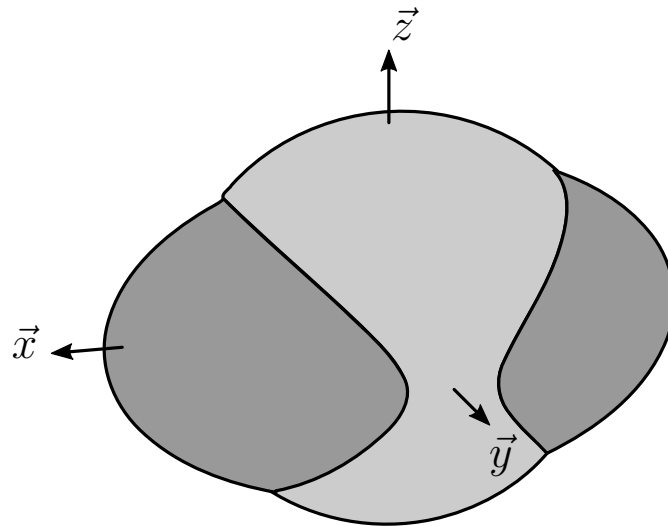


FIGURE 8.4 – Intersection dans le repère lié au corps rigide de la sphère et de l'ellipsoïde décrivant la trajectoire du moment angulaire.

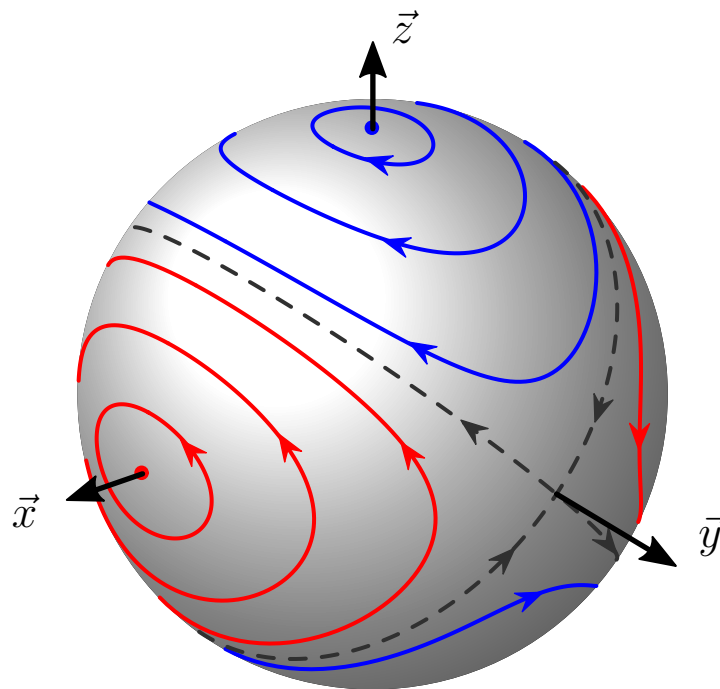


FIGURE 8.5 – Portrait de phase du moment angulaire : Les lignes rouge et bleue représentent respectivement les trajectoires tournantes et oscillantes alors que la ligne pointillée correspond à la séparatrice.

différentes. Les points appartenant aux axes \vec{x} et \vec{z} sont dit stables, alors que le troisième est dit instable. Stable signifie ici qu'une petite perturbation du système ne modifiera que peu sa dynamique et que la trajectoire restera qualitativement la même. Cette propriété peut être vérifiée expérimentalement en considérant des rotations de la raquette autour de son manche ou autour de son axe orthogonal à son tamis. Dans ces deux cas, aucun phénomène inattendu

n'est observé. Des changements profonds peuvent apparaître dans le cas d'une dynamique instable. En particulier, l'effet de la raquette de tennis peut être vu comme une résultante du caractère instable de l'axe intermédiaire.

Un pas supplémentaire dans la description de la rotation d'un corps rigide peut être fait en exprimant les coordonnées du moment angulaire dans le repère en mouvement en fonction des angles d'Euler :

$$\begin{cases} M_x = -M \sin \theta \cos \psi \\ M_y = M \sin \theta \sin \psi \\ M_z = M \cos \theta. \end{cases}$$

Le système d'équations d'Euler qui décrit le mouvement du système est alors donné par :

$$\begin{cases} \dot{\theta} = M \left(\frac{1}{I_y} - \frac{1}{I_x} \right) \sin \theta \sin \psi \cos \psi, \\ \dot{\psi} = M \left(\frac{1}{I_z} - \frac{\sin^2 \psi}{I_y} - \frac{\cos^2 \psi}{I_x} \right) \cos \theta, \\ \dot{\phi} = M \left(\frac{\sin^2 \psi}{I_y} + \frac{\cos^2 \psi}{I_x} \right). \end{cases}$$

On obtient les deux premières équations du système, en remplaçant dans l'équation (8.1) le moment angulaire par son expression en fonction des angles d'Euler. La dernière relation est obtenue en exprimant la vitesse angulaire $\vec{\Omega}$ en fonction des angles d'Euler.

8.3. Effet de la raquette de tennis

Nous introduisons trois paramètres qui sont suffisant pour décrire précisément l'effet de la raquette de tennis :

$$\begin{aligned} a &= \frac{I_y}{I_z} - 1, & 0 \leq a < \infty \\ b &= 1 - \frac{I_y}{I_x}, & 0 \leq b \leq 1 \\ \gamma &= \frac{2I_y E}{M^2} - 1. \end{aligned}$$

Les paramètres a et b correspondent à la géométrie propre du corps rigide. Ils mesurent son asymétrie, c'est-à-dire ici l'écart relatif entre les moments d'inertie. En particulier, $a = 0$ et $b = 0$ signifient respectivement que $I_y = I_z$ et $I_x = I_y$. Dans ces deux cas limites, le corps n'est plus asymétrique car il possède un axe de symétrie. Ainsi, un stylo bille avec un bouchon sans attache est symétrique par rapport à l'axe le long du stylo et on aura donc $I_x = I_y$, ce qui entraîne $b = 0$. Les limites $a \gg 1$ et $b \simeq 1$ sont associées à des corps tels que $I_y \ll I_x$ et $I_z \ll I_y$. Il s'agit alors de solides que l'on peut qualifier de très asymétriques. La

Figure 8.5 décrit les différentes trajectoires du moment angulaire. Le paramètre γ mesure la distance d'une trajectoire donnée par rapport à la séparatrice. La valeur $\gamma = 0$ du paramètre correspond à un point de la séparatrice.

Dans un article récent [150], l'évolution de la variation $\Delta(\psi)$ de l'angle ψ est décrite rigoureusement quand ϕ fait une rotation de 2π . Cette variation, comme nous l'évoquerons ci-dessous, n'est égale à π que dans le cas d'un corps très asymétrique. Introduisons pour cela l'angle $\delta = \frac{\Delta\psi}{2}$ et sa valeur δ_0 le long de la séparatrice pour laquelle $\gamma = 0$. Nous avons, tout d'abord, que δ_0 est solution de l'équation suivante [150] :

$$\frac{\sqrt{1 + \frac{b}{a} \cos^2 \delta_0} - \sin \delta_0}{\sqrt{1 + \frac{b}{a} \cos^2 \delta_0} + \sin \delta_0} = \exp \left[-2\sqrt{ab}(\pi + \arcsin(\sqrt{\frac{b}{a+b}} \sin \delta_0)) \right]. \quad (8.2)$$

Pour un corps rigide donné où les paramètres a et b sont connus, l'équation (8.2) permet de déterminer δ_0 . Nous avons également établi que :

$$\delta = \delta_0 + \frac{\gamma}{4b(\pi/2 - \delta_0)} + O(\gamma^2), \quad (8.3)$$

qui donne l'évolution de δ au voisinage de la séparatrice.

Examinons à présent les cas de la raquette de tennis et du stylo bille. Pour une raquette de tennis standard [151], les moments d'inertie sont :

$$\begin{cases} I_x = 1.748 \times 10^{-2} \text{ kg.m}^2 \\ I_y = 1.638 \times 10^{-2} \text{ kg.m}^2 \\ I_z = 0.121 \times 10^{-2} \text{ kg.m}^2 \end{cases} \quad (8.4)$$

On en déduit que $a = 12,54$ et $b = 0,06$ et donc que le terme $\sqrt{b/(a+b)}$ est petit, alors que \sqrt{ab} est relativement grand. Comme la fonction $x \mapsto e^{-x}$ décroît très rapidement lorsque $x \rightarrow +\infty$, le membre de droite de l'équation (8.2) est proche de zéro. Comme dans le membre de gauche $b/a \simeq 0$, on obtient que $\sin \delta_0 \simeq 1$ et donc que $\delta_0 \simeq \pi/2$, c'est-à-dire $\Delta\psi \simeq \pi$.

Considérons maintenant un stylo bille avec un bouchon et une attache. Nous avons $I_z \ll I_y$ mais I_x et I_y sont très proches, car l'effet de l'attache est pratiquement négligeable. On en déduit que a est grand, mais b étant très petit, la valeur du produit ab est proche de zéro. Dans le cas limite où $ab \rightarrow 0$, le membre de droite de l'équation (8.2) tend vers 1, ce qui donne $\sin \delta_0 \rightarrow 0$ et $\delta_0 \rightarrow 0$. L'effet de la raquette de tennis n'est donc pas observé en lançant un stylo bille.

L'équation (8.2) peut être résolue numériquement. La Figure 8.6 montre l'évolution de l'angle δ_0 en fonction du paramètre b , on suppose pour simplifier l'analyse que $a = 12,54$.

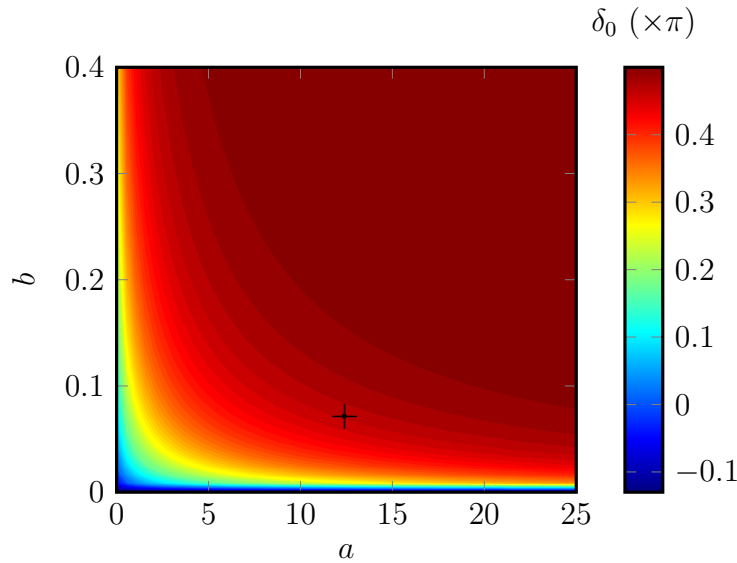


FIGURE 8.6 – Évolution du paramètre δ_0 en fonction de a et b . La croix indique la position d’une raquette de tennis standard.

8.4. Skateboard : le Monster Flip ou la figure impossible

Les résultats de l’article [150] peuvent aussi être repris pour expliquer l’importance de l’effet de la raquette de tennis pour réaliser des figures en skateboard. On s’intéresse à la figure qui consiste à faire tourner le skateboard autour de son axe intermédiaire, c’est-à-dire l’axe dans le plan du skate et parallèle aux roues. Les axes d’inertie d’un skateboard sont représentés sur la Figure 8.7. A cause de l’effet de la raquette de tennis, on doit observer le retournement. La figure que l’on veut réaliser sur un skateboard consiste à faire tourner le skateboard autour de son axe intermédiaire. Or cet axe est précisément l’axe où l’on observe l’effet de la raquette de tennis. A cause de l’effet de la raquette de tennis, on doit observer le retournement du skateboard, celui-ci devant avoir les roues en l’air après une rotation complète autour de l’axe intermédiaire. Cette figure de skate qui est physiquement très improbable a été surnommée le *Monster Flip*. Cette figure réputée difficile ne peut être effectuée que si on guide le skate avec le pied. Il ne s’agit donc pas d’un mouvement libre. Le plus souvent il faut plusieurs tentatives infructueuses avant de réaliser la figure en question.

Comment cela est-il possible? Une hypothèse est que cet effet soit dû au deuxième du membre de droite de l’équation (8.3). En effet, les paramètres a et b sont déterminés par la géométrie du corps rigide (ici du skateboard). Par contre, la dextérité du skateur permet de déterminer la valeur du paramètre γ , qui dépend de la position et de la vitesse initiale du

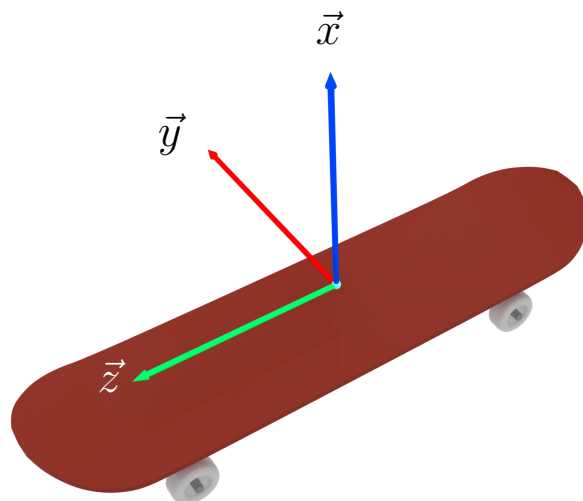


FIGURE 8.7 – Définition des axes d’inertie principaux pour un skateboard.

skate. Le second terme dans l’équation (8.3) peut compenser un angle δ_0 proche de $\pi/2$ et permettre d’obtenir un angle δ quasi nul. Notons que le dénominateur de ce second terme étant proche de zéro, on s’attend à une très grande sensibilité de l’angle δ par rapport au paramètre γ , *i.e.* aux conditions initiales. Nous pensons enfin que l’effet gyroscopique des roues pourrait aider à la stabilisation du skate et permettre une réalisation plus aisée du Monster Flip.

8.5. Effet de la raquette de tennis quantique

Une autre question ouverte consiste à transposer cet effet au monde microscopique, dont la dynamique n’est plus gouvernée par la mécanique classique mais par la mécanique quantique et la célèbre équation de Schrödinger. Différents systèmes moléculaires pourraient présenter des traces de cet effet à l’échelle quantique. Un premier exemple est donné par les molécules dites toupie asymétrique, comme la molécule d’eau, qui sont l’équivalent microscopique des corps rigides asymétriques.

Une autre signature possible a récemment été mise en évidence en collaboration avec des collègues allemands de l’Université Technique de Munich. L’idée est d’utiliser le fait que les objets quantiques possèdent également un moment angulaire, appelé le spin. Sa dynamique peut être influencée et pilotée par des champs électromagnétiques. Le contrôle de l’orientation du spin est un des éléments de base qui permet de construire un ordinateur quantique. En utilisant l’analogie mathématique existant entre la rotation classique de corps rigide et le contrôle d’un spin quantique, nous avons pu montrer théoriquement et expérimentalement

comment l'effet de la raquette de tennis permet de piloter l'orientation d'un spin de manière robuste vis-à-vis des imperfections expérimentales [156].

Un autre effet possible de l'effet de la raquette de tennis peut être observé dans le spectre de molécules toupies asymétriques comme l'eau [157]. En calculant le nombre de rotation quantique qui s'obtient directement à partir des niveaux d'énergie rotationnels de la molécule, on a pu montrer que ce nombre était de l'ordre de 2 au voisinage de la séparatrice. Cette valeur 2 est une signature de l'effet de la raquette de tennis. Nous avons pu vérifier ce point à partir d'une analyse semi-classique dans [157].

Chapitre 9

Conclusion et perspectives

9.1. Résumé des différents résultats

Ce paragraphe est un résumé des principaux résultats de ce mémoire de thèse.

Dans le Chapitre 2, nous avons rappelé rapidement les modèles physiques permettant de décrire le contrôle par champ laser de la rotation d'une molécule en phase gazeuse. Nous avons en particulier rappelé les termes décrivant l'interaction entre le champ électrique et les degrés de liberté rotationnels. Nous avons insisté sur deux propriétés de la dynamique rotationnelle, i.e. l'alignement et l'orientation qui ont été abondamment étudiées dans la littérature. Une brève introduction à la RMN et aux techniques de contrôle dans ce domaine a été donnée dans le Chapitre 3.

Dans le Chapitre 4, nous avons appliqué ces concepts au contrôle de l'orientation moléculaire d'une molécule toupie symétrique, CH_3I , par champ THz. Nous avons considéré une impulsion THz mono-cycle qui peut être produite expérimentalement. Nous avons étudié dans quelles conditions le degré d'orientation produit est le plus important. Nous avons montré théoriquement que le champ THz émis par la molécule orientée était directement proportionnel à la dérivée temporelle du degré d'orientation. Cette propriété permet de mesurer de manière non destructive l'orientation de la molécule. Malgré le faible signal mesuré expérimentalement, un très bon accord théorie-expérience a été obtenu pour les trois premiers transitoires.

Le Chapitre 5 est une généralisation de l'étude précédente où nous avons cette fois-ci considéré une longueur d'interaction grande entre le champ THz et l'échantillon. Dans ce cas, la molécule ne peut plus être considérée comme isolée et l'ensemble de l'échantillon gazeux doit être pris en compte dans la description du système. Dans ce cadre, nous avons montré que la propagation du champ THz dans la cellule était régie par l'équation de Maxwell-Bloch. Dans

la limite d'une courte interaction, nous avons vérifié que les résultats obtenus à partir de l'équation de Schrödinger (Chapitre 4) et de l'équation de Maxwell-Bloch étaient identiques. Nous avons également étudié le contenu spectral de l'impulsion émergente en fonction de la longueur d'interaction. Nous avons montré que la largeur du spectre diminuait en fonction de la longueur d'interaction. Nous avons finalement analysé les résultats expérimentaux correspondant à ce dispositif. Un accord quantitatif avec les expériences a été obtenu en prenant en compte des traces résiduelles de vapeur d'eau le long du parcours du champ THz.

Le Chapitre 6 est une analyse théorique sur la mise en forme de l'évolution temporelle du degré d'orientation libre d'une molécule linéaire. Nous montrons à température nulle et à température non nulle jusqu'à quel point cette mise en forme peut être réalisée. Après une étude générale, nous considérons les cas d'un signal crête et d'un signal triangulaire. Le champ permettant d'atteindre de telles dynamiques est optimisé à partir d'un algorithme du gradient à température nulle et à partir d'un algorithme de recuit simulé dans le cas général. La robustesse vis-à-vis de la température et de l'amplitude du champ est aussi discutée.

Le Chapitre 7 est consacré à un autre domaine d'étude du contrôle quantique, la RMN. L'objectif est ici d'utiliser des champs magnétiques radio-fréquences pour manipuler la dynamique des spins. Nous considérons un problème de contrôle particulier mais extrêmement important en pratique, la maximisation du rapport signal sur bruit. Ce problème d'optimisation est non trivial car les états initial et final de la dynamique doivent être déterminés en même temps que le champ de contrôle. Après une présentation détaillée de ce problème, nous avons développé un algorithme de contrôle optimal adapté à cette question. Cet algorithme est basé sur l'algorithme du gradient GRAPE qui est très utilisé en contrôle quantique. Nous avons vérifié son efficacité pour un ensemble homogène de spins. Nous avons en particulier montré que, pour une durée de contrôle très courte, nous retrouvons numériquement la solution de Ernst. Pour des durées de contrôle plus longues, nous avons montré que l'algorithme pouvait converger vers plusieurs solutions selon le champ d'essai utilisé. Nous avons caractérisé géométriquement ces différentes solutions. Enfin, une première étude numérique a été menée pour un ensemble inhomogène de spins avec différents offsets. Dans ce cas également, nous avons montré l'efficacité de l'algorithme proposé.

Le Chapitre 8 reprend un article de vulgarisation sur l'effet de la raquette de tennis. Cet effet géométrique peut être observé dans tout corps rigide asymétrique. Nous expliquons qualitativement l'origine de cet effet et nous montrons que cet effet ne peut pas être observé sur un stylo bille car celui-ci admet un axe de symétrie. La problématique des figures en skateboard est également abordée. L'application de cet effet à la mécanique quantique est aussi décrite brièvement.

9.2. Perspectives

Différents problèmes ont été abordés dans ce manuscrit. Ces problèmes ont nécessité le développement de nouvelles méthodes numériques de contrôle quantique qui ouvrent désormais de nombreuses perspectives. Nous en détaillons quelques unes dans le paragraphe ci-dessous. D'autres pistes ont été données à la fin de chaque Chapitre et ne seront pas rappelées ici.

Une perspective principale, notamment d'un point de vue expérimental, est l'étude de l'orientation moléculaire. Des résultats expérimentaux récents ont montré qu'il était désormais possible expérimentalement de produire de l'orientation dans une molécule toupie asymétrique. Les progrès technologiques dans les années futures devraient permettre d'améliorer la mise en forme des champs THz et donc le degré d'orientation produit. Dans ce cadre, les techniques de contrôle optimal sont désormais matures et permettront la mise en forme d'impulsions efficaces, robustes et adaptées aux contraintes expérimentales.

La mise en forme de l'évolution temporelle du degré d'orientation a été étudiée pour une molécule linéaire à partir de champs THz. Il serait intéressant de généraliser cette stratégie au cas d'un champ laser à 2 couleurs [40], qui est généralement plus facile à mettre en forme expérimentalement qu'un champ THz. D'un point de vue expérimental, le principal objectif serait de produire ces signaux périodiques carrés ou triangulaires. Comme nous l'avons montré, cet objectif n'est pas hors d'atteinte car le champ optimal peut être simplifié tout en ne modifiant pas trop la dynamique moléculaire. Un autre aspect particulièrement intrigant serait d'étendre l'étude que nous avons réalisée à des molécules toupies symétrique ou asymétrique. Le cas asymétrique semble particulièrement intéressant car la dynamique libre n'est plus périodique. Étant donné la complexité de l'espace de Hilbert de telles molécules, il semble difficile de pouvoir définir un état cible. Une approche par recuit simulé semble donc mieux adaptée même à température nulle. Ce problème de mise en forme a été récemment étudié dans [158], mais cette fois-ci en présence de champ. Il serait intéressant d'étudier le lien éventuel entre les deux approches et les avantages et inconvénients des deux solutions.

Le travail réalisé sur l'optimisation du SNR en RMN est un travail numérique pionnier. Il s'agit à notre connaissance du premier algorithme de contrôle quantique permettant de considérer des dynamiques périodiques en temps. Nous avons montré l'efficacité de cette méthode pour le cas d'un système de spins homogènes. Des calculs préliminaires ont été réalisés pour le cas inhomogène en considérant le cas de spins avec différents offsets. Une première étape sera donc d'étendre cette étude à des systèmes plus complexes pour vérifier l'efficacité et la convergence de cet algorithme. Celui-ci devra sans doute être accéléré, en

utilisant par exemple une méthode de parallélisation [159]. L'objectif principal sera ensuite de tester l'impact de cet algorithme en Imagerie par Résonance Magnétique. Dans ce domaine, l'angle de Ernst est généralement utilisé pour maximiser le SNR alors que les échantillons sont inhomogènes. Il semblerait donc qu'un champ optimal pourrait améliorer nettement le SNR et la qualité des images dans ce domaine. Un important travail devra être entrepris pour appliquer de manière systématique le type d'algorithme développé dans ce manuscrit.

Un autre problème ouvert concerne la signature de l'effet de la raquette de tennis dans la dynamique quantique des toupies asymétriques. Nous avons pour le moment mis en avant un rôle de cette propriété géométrique dans le spectre de ces toupies moléculaires [157]. Il serait intéressant de généraliser cette étude à un point de vue dynamique. Par exemple, est-il possible de considérer un paquet d'onde dont la dynamique suivrait au moins en partie une trajectoire classique associée à l'effet de la raquette de tennis. Ce paquet d'onde pourrait-il être produit expérimentalement ? Ces questions sont particulièrement pertinentes pour étudier le lien entre dynamiques classique et quantique dans ce type de système.

Bibliographie

- [1] A. E. Bryson and Y. C. Ho, *Applied Optimal Control : Optimization, Estimation, And Control*. CRC Press, 1975.
- [2] B. Bonnard and M. Chyba, *Singular Trajectories and Their Role in Control Theory*. Springer, 2003.
- [3] E. Trélat, *Contrôle Optimal, Théorie et Applications*. Vuibert, 2005.
- [4] B. Bonnard and D. Sugny, *Optimal Control with Applications in Space and Quantum Dynamics*. Aims, 2012.
- [5] L. Pontriaguine, V. Boltianski, R. Gamkrélidzé, and E. Michtchenko, *Théorie Mathématique des Processus Optimaux*. MIR, 1974.
- [6] L. M. Hocking, *Optimal Control : An Introduction to the Theory with Applications*. Oxford University Press, 1991.
- [7] M. Athans and P. L. Falb, *Optimal Control : An Introduction to the Theory and its Applications*. Courier Corporation, 1966.
- [8] U. Boscain and B. Piccoli, *Optimal Syntheses for Control Systems on 2-D Manifolds*. Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [9] H. J. Sussmann and J. C. Willems, “300 Years of Optimal Control : From the Brachystochrone to the Maximum Principle,” vol. 17, p. 32, 1997.
- [10] J. Bernouilli, “Supplementum Defectus Geometriae Cartesianae circa Inventionem Locorum,” 1696.
- [11] B. Bonnard, L. Faubourg, and E. Trélat, *Mécanique Céleste et Contrôle des Véhicules Spatiaux*. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [12] R. V. Gamkrelidze, *Discovery of the Maximum Principle in Optimal Control*, p. 160. Birkhäuser Basel, 2003.

-
- [13] D. Dong and I. Petersen, “Quantum Control Theory and Applications : A Survey,” vol. 4, no. 12, pp. 2651–2671, 2010.
- [14] C. Sayrin, I. Dotsenko, X. Zhou, B. Peaudecerf, T. Rybarczyk, S. Gleyzes, P. Rouchon, M. Mirrahimi, H. Amini, M. Brune, J. M. Raimond, and S. Haroche, “Real-Time Quantum Feedback Prepares and Stabilizes Photon Number States,” vol. 477, p. 73, 2011.
- [15] C. Brif, R. Chakrabarti, and H. Rabitz, “Control of Quantum Phenomena : Past, Present and Future,” vol. 12, no. 7, p. 075008, 2010.
- [16] S. J. Glaser, U. Boscain, T. Calarco, C. P. Koch, W. Köckenberger, R. Kosloff, I. Kuprov, B. Luy, S. Schirmer, T. Schulte-Herbrüggen, D. Sugny, and F. K. Wilhelm, “Training Schrödinger’s Cat : Quantum Optimal Control,” vol. 69, no. 12, p. 279, 2015.
- [17] W. S. Warren, H. Rabitz, and M. Dahleh, “Coherent Control of Quantum Dynamics : The Dream is Alive,” vol. 259, no. 5101, pp. 1581–1589, 1993.
- [18] M. Shapiro and P. Brumer, *Quantum Control of Molecular Processes*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- [19] J. P. Dowling and G. J. Milburn, “Quantum Technology : The Second Quantum Revolution,” vol. 361, p. 1655, 2003.
- [20] C. P. Koch, M. Lemeshko, and D. Sugny, “Quantum Control of Molecular Rotation,” 2019.
- [21] R. N. Zare, *Angular Momentum : Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*. Wiley-Interscience Publication, 1988.
- [22] H. Stapelfeldt and T. Seideman, “*Colloquium* : Aligning Molecules with Strong Laser Pulses,” vol. 75, pp. 543–557, 2003.
- [23] T. Seideman and E. Hamilton, “Nonadiabatic Alignment by Intense Pulses. Concepts, Theory, and Directions,” in *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics* (P. Berman and C. Lin, eds.), vol. 52 of *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics*, pp. 289 – 329, Academic Press, 2005.
- [24] M. Lemeshko, R. Krems, J. Doyle, and S. Kais, “Manipulation of Molecules with Electromagnetic Fields,” vol. 111, p. 1648, 2013.
- [25] L. Cai and B. Friedrich, “Recurring Molecular Alignment Induced by Pulsed Nonresonant Laser Fields,” vol. 66, p. 991, 2001.

- [26] R. D. Levine, *Molecular Reaction Dynamics*. Cambridge Univ. Press, 2005.
- [27] T. Seideman, “Molecular Optics in an Intense Laser Field : A Route to Nanoscale Material Design,” vol. 56, pp. R17–R20, 1997.
- [28] S. Hassler, J. Caillat, W. Boutu, C. Giovanetti-Teixeira, T. Ruchon, T. Auguste, Z. Diveki, P. Breger, A. Maquet, B. Carré, R. Taïeb, and P. Salières, “Attosecond Imaging of Molecular Electronic Wavepackets,” vol. 6, p. 200, 2010.
- [29] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Mechanics*, vol. 1 of *Course of Theoretical Physics*. Butterworth-Heinemann, 3 ed., 1976.
- [30] D. McQuarrie, H. Cox, J. Simon, and J. Choi, *Physical Chemistry : A Molecular Approach*. University Science Books, 1997.
- [31] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*. John Wiley and Sons, New York, 1990.
- [32] A. Yachmenev and S. N. Yurchenko, “Detecting Chirality in Molecules by Linearly Polarized Laser Fields,” vol. 117, p. 033001, 2016.
- [33] E. Gershnel and I. S. Averbukh, “Orienting Asymmetric Molecules by Laser Fields with Twisted Polarization,” vol. 120, p. 083204, 2018.
- [34] A. Keller, C. M. Dion, and O. Atabek, “Laser-Induced Molecular Rotational Dynamics : A High-Frequency Floquet Approach,” vol. 61, p. 023409, 2000.
- [35] T. Kanai and H. Sakai, “Numerical Simulations of Molecular Orientation Using Strong, Nonresonant, Two-Color Laser Fields,” vol. 115, no. 12, pp. 5492–5497, 2001.
- [36] S. Guérin, L. P. Yatsenko, H. R. Jauslin, O. Faucher, and B. Lavorel, “Orientation of Polar Molecules by Laser Induced Adiabatic Passage,” vol. 88, p. 233601, 2002.
- [37] K. Oda, M. Hita, S. Minemoto, and H. Sakai, “All-Optical Molecular Orientation,” vol. 104, p. 213901, 2010.
- [38] B. Friedrich and D. Herschbach, “Enhanced Orientation of Polar Molecules by Combined Electrostatic and Nonresonant Induced Dipole Forces,” vol. 111, no. 14, pp. 6157–6160, 1999.
- [39] A. Goban, S. Minemoto, and H. Sakai, “Laser-Field-Free Molecular Orientation,” vol. 101, p. 013001, 2008.
- [40] R. Tehini and D. Sugny, “Field-Free Molecular Orientation by Nonresonant and Quasi-resonant Two-Color Laser Pulses,” vol. 77, p. 023407, 2008.

-
- [41] M. J. J. Vrakking and S. Stolte, "Coherent Control of Molecular Orientation," vol. 271, no. 4, pp. 209–215, 1997.
- [42] S. De, I. Znakovskaya, D. Ray, F. Anis, N. G. Johnson, I. A. Bocharova, M. Magrakvelidze, B. D. Esry, C. L. Cocke, I. V. Litvinyuk, and M. F. Kling, "Field-Free Orientation of CO Molecules by Femtosecond Two-Color Laser Fields," vol. 103, p. 153002, 2009.
- [43] C. M. Dion and O. Keller, A. and Atabek, "Orienting Molecules Using Half-Cycle Pulses," vol. 14, no. 2, pp. 249–255, 2001.
- [44] M. Lapert and D. Sugny, "Field-Free Molecular Orientation by Terahertz Laser Pulses at High Temperature," vol. 85, p. 063418, 2012.
- [45] M. Machholm and N. E. Henriksen, "Two-Pulse Laser Control for Selective Photofragment Orientation," vol. 111, p. 3051, 1999.
- [46] J. Ortigoso, "Mechanism of Molecular Orientation by Single-Cycle Pulses," vol. 137, no. 4, p. 044303, 2012.
- [47] D. Daems, S. Guérin, D. Sugny, and H. R. Jauslin, "Efficient and Long-Lived Field-Free Orientation of Molecules by a Single Hybrid Short Pulse," vol. 94, no. 153003, 2005.
- [48] E. Gershnel, I. S. Averbukh, and R. J. Gordon, "Orientation of Molecules via Laser-Induced Antialignment," vol. 73, p. 061401, 2006.
- [49] E. Gershnel, I. S. Averbukh, and R. J. Gordon, "Enhanced Molecular Orientation Induced by Molecular Antialignment," vol. 74, p. 053414, 2006.
- [50] D. Sugny, A. Keller, O. Atabek, D. Daems, C. M. Dion, S. Guérin, and H. R. Jauslin, "Reaching Optimally Oriented Molecular States by Laser Kicks," vol. 69, p. 033402, 2004.
- [51] C. M. Dion, A. Keller, and O. Atabek, "Optimally Controlled Field-Free Orientation of the Kicked Molecule," vol. 72, p. 023402, 2005.
- [52] S. Fleischer, Y. Zhou, R. W. Field, and K. A. Nelson, "Molecular Orientation and Alignment by Intense Single-Cycle THz Pulses," vol. 107, p. 163603, 2011.
- [53] P. Babilotte, K. Hamraoui, F. Billard, E. Hertz, B. Lavorel, O. Faucher, and D. Sugny, "Observation of the Field-Free Orientation of a Symmetric-Top Molecule by Terahertz Laser Pulses at High Temperature," vol. 94, p. 043403, 2016.
- [54] R. Damari, S. Kallush, and S. Fleischer, "Rotational Control of Asymmetric Molecules : Dipole-Versus Polarizability-Driven Rotational Dynamics," vol. 117, p. 103001, 2016.

- [55] R. Judson, K. Lehmann, H. Rabitz, and W. Warren, "Optimal Design of External Fields for Controlling Molecular Motion : Application to Rotation," vol. 223, p. 425, 1990.
- [56] J. Salomon, C. M. Dion, and G. Turinici, "Optimal Molecular Alignment and Orientation Through Rotational Ladder Climbing," vol. 123, no. 14, p. 144310, 2005.
- [57] K. Nakajima, H. Abe, and Y. Ohtsuki, "Optimal Control Simulation of Field-Free Molecular Orientation : Alignment-Enhanced Molecular Orientation," vol. 116, p. 11219, 2012.
- [58] M. Ndong, C. P. Koch, and D. Sugny, "Time Optimization and State-Dependent Constraints in the Quantum Optimal Control of Molecular Orientation," vol. 61, no. 10, p. 857, 2014.
- [59] D. Sugny, S. Vranckx, M. Ndong, N. Vaeck, O. Atabek, and M. Desouter-Lecomte, "Control of Molecular Dynamics with Zero-Area Fields : Application to Molecular Orientation and Photofragmentation," vol. 90, p. 053404, 2014.
- [60] M. Lapert, R. Tehini, G. Turinici, and D. Sugny, "Monotonically Convergent Optimal Control Theory of Quantum Systems with Spectral Constraints on the Control Field," vol. 79, p. 063411, 2009.
- [61] L. H. Coudert, "Optimal Orientation of an Asymmetric Top Molecule with Terahertz Pulses," vol. 146, no. 2, p. 024303, 2017.
- [62] L. H. Coudert, "Optimal Control of the Orientation and Alignment of an Asymmetric-Top Molecule with Terahertz and Laser Pulses," vol. 148, no. 9, p. 094306, 2018.
- [63] M. H. Levitt, *Spin Dynamics : Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. Wiley, New York, 2008.
- [64] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Clarendon Press ; Oxford University Press, 1987.
- [65] M. L. Bellac, *A Short Introduction to Quantum Information and Quantum Computation*. Cambridge University Press, 2006.
- [66] M. A. Nielsen and I. L. Chuang, *Quantum Computation and Quantum Information*. Cambridge University Press, 2000.
- [67] M. Garwood and L. DelaBarre, "The Return of the Frequency Sweep : Designing Adiabatic Pulses for Contemporary NMR," vol. 153, p. 155, 2001.

-
- [68] D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*. Benjamin Cummings, 2004.
- [69] C. Cohen-Tannoudji, F. Laloë, and B. Diu, *Mécanique Quantique*, vol. 3. EDP Sciences, 2017.
- [70] A. Bhattacharya, “Breaking the Billion-Hertz Barrier,” vol. 463, p. 4, 2010.
- [71] G. Lindblad, “Completely Positive Maps and Entropy Inequalities,” vol. 40, p. 147, 1975.
- [72] V. Gorini, A. Kossakowski, and E. C. G. Sudarshan, “Completely Positive Dynamical Semigroups of N level Systems,” vol. 17, pp. 821–825, 1976.
- [73] M. Lapert, E. Assémat, S. J. Glaser, and D. Sugny, “Understanding the Global Structure of Two-Level Quantum Systems with Relaxation : Vector Fields Organized Through the Magic Plane and the Steady-State Ellipsoid,” vol. 88, p. 033407, 2013.
- [74] J. A. Jones, V. Vedral, A. Ekert, and G. Castagnoli, “Geometric Quantum Computation Using Nuclear Magnetic Resonance,” vol. 43, p. 869, 2000.
- [75] T. Nöbauer, A. Angerer, B. Bartels, M. Trupke, S. Rotter, J. Schmiedmayer, F. Mintert, and J. Majer, “Smooth Optimal Quantum Control for Robust Solid-State Spin Magnetometry,” vol. 115, p. 190801, 2015.
- [76] M. H. Levitt, *Composite Pulses*. John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [77] F. Mintert, M. Lapert, Y. Zhang, S. J. Glaser, and D. Sugny, “Saturation of a Spin- $\frac{1}{2}$ Particle by Generalized Local Control,” vol. 13, p. 073001, 2011.
- [78] M. Lapert, Y. Zhang, M. Braun, S. Glaser, and D. Sugny, “Singular Extremals for the Time-Optimal Control of Dissipative Spin $\frac{1}{2}$ Particles,” vol. 104, p. 083001, 2010.
- [79] B. Bonnard, O. Cots, S. J. Glaser, M. Lapert, D. Sugny, and Y. Zhang, “Geometric Optimal Control of the Contrast Imaging Problem in Nuclear Magnetic Resonance,” vol. 57, pp. 1957–1969, Apr. 2012.
- [80] D. Sugny, M. Lapert, and S. J. Glaser, “Geometric Optimal Control of the Contrast Imaging Problem in Nuclear Magnetic Resonance,” *IFAC Proceedings Volumes*, vol. 45, no. 19, pp. 231–235, 2012.
- [81] K. Kobzar, S. Ehni, T. E. Skinner, S. J. Glaser, and B. Luy, “Exploring the Limits of Broadband 90° and 180° Universal Rotation Pulses,” vol. 225, p. 142, 2012.

- [82] T. E. Skinner, N. I. Gershenson, M. Nimbalkar, W. Bermel, B. Luy, and S. J. Glaser, “New Strategies for Designing Robust Universal Rotation Pulses : Application to Broadband Refocusing at Low Power,” vol. 216, p. 7887, 2012.
- [83] S. Carocci, A. D. Lieto, A. D. Fanis, P. Minguzzi, S. Alanko, and J. Pietilä, “The Molecular Constants of $^{12}\text{CH}_3\text{I}$ in the Ground and $v_6 = 1$ Excited Vibrational State,” vol. 191, no. 2, pp. 368–373, 1998.
- [84] S. Ramakrishna and T. Seideman, “Intense Laser Alignment in Dissipative Media as a Route to Solvent Dynamics,” vol. 95, p. 113001, 2005.
- [85] T. Vieillard, F. Chaussard, D. Sugny, B. Lavorel, and O. Faucher, “Field-Free Molecular Alignment of CO_2 Mixtures in Presence of Collisional Relaxation,” vol. 39, no. 6, pp. 694–699, 2008.
- [86] T. Vieillard, F. Chaussard, F. Billard, D. Sugny, O. Faucher, S. Ivanov, J.-M. Hartmann, C. Boulet, and B. Lavorel, “Field-Free Molecular Alignment for Probing Collisional Relaxation Dynamics,” vol. 87, p. 023409, 2013.
- [87] H. Harde and D. Grischkowsky, “Coherent Transients Excited by Subpicosecond Pulses of Terahertz Radiation,” vol. 8, no. 8, pp. 1642–1651, 1991.
- [88] H. Harde, S. Keiding, and D. Grischkowsky, “THz Commensurate Echoes : Periodic Rephasing of Molecular Transitions in Free-Induction Decay,” vol. 66, no. 14, pp. 1834–1837, 1991.
- [89] H. Harde, N. Katzenellenbogen, and D. Grischkowsky, “Terahertz Coherent Transients from Methyl Chloride Vapor,” vol. 11, no. 6, pp. 1018–1030, 1994.
- [90] H. Harde, R. A. Cheville, and D. Grischkowsky, “Collision-Induced Tunneling in Methyl Halides,” vol. 14, no. 12, pp. 3282–3293, 1997.
- [91] H. Harde, J. Zhao, M. Wolff, R. A. Cheville, and D. Grischkowsky, “THz Time-Domain Spectroscopy on Ammonia,” vol. 105, no. 25, pp. 6038–6047, 2001.
- [92] D. Grischkowsky, S. Keiding, M. van Exter, and C. Fattinger, “Far-Infrared Time-Domain Spectroscopy with Terahertz Beams of Dielectrics and Semiconductors,” vol. 7, no. 10, pp. 2006–2015, 1990.
- [93] S. Vidal, *Étude Théorique et Expérimentale de la Génération et de la Mise en Forme d’Impulsions TéraHertz*. PhD thesis, 2009.

-
- [94] C. D’Amico, M. Tondusson, J. Degert, and E. Freysz, “Tuning and Focusing THz Pulses by Shaping the Pump Laser Beam Profile in a Nonlinear Crystal,” vol. 17, p. 592, 2009.
- [95] S. Vidal, J. Degert, M. Tondusson, E. Freysz, and J. Oberlé, “Optimized Terahertz Generation via Optical Rectification in ZnTe Crystals,” vol. 31, p. 149, 2014.
- [96] K. K. Kohli, A. Vaupel, S. Chatterjee, and W. W. Rühle, “Adaptive Shaping of THz Pulses Generated in 110 ZnTe Crystals,” vol. 26, p. 74, 2009.
- [97] A. G. Stepanov, J. Hebling, and J. Kuhl, “Scaling Up the Energy of THz Pulses Created by Optical Rectification,” vol. 12, p. 4650, 2004.
- [98] L. Gingras, W. Cui, A. W. Schiff-Kearn, J.-M. Ménard, and D. G. Cooke, “Active Phase Control of Terahertz Pulses Using a Dynamic Waveguide,” vol. 26, p. 13876, 2018.
- [99] D. J. Cook and R. M. Hochstrasser, “Intense Terahertz Pulses by Four-Wave Rectification in Air,” vol. 25, no. 16, pp. 1210–1212, 2000.
- [100] M. Kress, T. Löffler, S. Eden, M. Thomson, and H. G. Roskos, “Terahertz-Pulse Generation by Photoionization of Air with Laser Pulses Composed of Both Fundamental and Second-Harmonic Waves,” vol. 29, no. 10, pp. 1120–1122, 2004.
- [101] K. Y. Kim, J. H. Glowina, A. J. Taylor, and G. Rodriguez, “Terahertz Emission from Ultrafast Ionizing Air in Symmetry-Broken Laser Fields,” vol. 15, no. 8, pp. 4577–4584, 2007.
- [102] K. Y. Kim, A. J. Taylor, J. H. Glowina, and G. Rodriguez, “Coherent Control of Terahertz Supercontinuum Generation in Ultrafast Laser-Gas Interactions,” vol. 2, pp. 605–609, 2008.
- [103] N. V. Vvedenskii, A. I. Korytin, V. A. Kostin, A. A. Murzanev, A. A. Silaev, and A. N. Stepanov, “Two-Color Laser-Plasma Generation of Terahertz Radiation Using a Frequency-Tunable Half Harmonic of a Femtosecond Pulse,” vol. 112, p. 055004, 2014.
- [104] C. Winnewisser, P. U. Jepsen, M. Schall, V. Schyja, and H. Helm, “Electro-Optic Detection of THz Radiation in LiTaO₃, LiNbO₃ and ZnTe,” vol. 70, no. 23, pp. 3069–3071, 1997.
- [105] Y. Cai, I. Brener, J. Lopata, J. Wynn, L. Pfeiffer, J. B. Stark, Q. Wu, X. C. Zhang, and J. F. Federici, “Coherent Terahertz Radiation Detection : Direct Comparison Between Free-Space Electro-Optic Sampling and Antenna Detection,” vol. 73, no. 4, pp. 444–446, 1998.

- [106] G. Gallot and D. Grischkowsky, “Electro-Optic Detection of Terahertz Radiation,” vol. 16, no. 8, pp. 1204–1212, 1999.
- [107] P. C. M. Planken, H.-K. Nienhuys, H. J. Bakker, and T. Wenckebach, “Measurement and Calculation of the Orientation Dependence of Terahertz Pulse Detection in ZnTe,” vol. 18, no. 3, pp. 313–317, 2001.
- [108] D. Hennequin, P. Glorieux, E. Arimondo, and M. W. Evans, “Infrared Radiofrequency Double Resonance Spectra and Pressure Broadening in the Enantiomers and Racemic Mixture of Gaseous 1,2-dichloro-2-fluoroethanone,” vol. 83, p. 463, 1987.
- [109] J. A. Roberts, T. K. Tung, and C. C. Lin, “Linewidths of the Rotational Spectra of Symmetric-Top Molecules,” vol. 48, p. 4046, 1968.
- [110] P. Babilotte, L. H. Coudert, F. Billard, E. Hertz, O. Faucher, and B. Lavorel, “Experimental and Theoretical Study of Free Induction Decay of Water Molecules Induced by Terahertz Laser Pulses,” vol. 95, no. 4, p. 043408, 2017.
- [111] H. Harde, N. Katzenellenbogen, and D. Grischkowsky, “Line-Shape Transition of Collision Broadened Lines,” vol. 74, pp. 1307–1310, 1995.
- [112] L. Allen and J. H. Eberly, *Optical Resonance and Two-Level Atoms*. Dover Pub.,Inc., 1987.
- [113] P. N. Butcher and D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics*, vol. 9. Cambridge University Press, 1990.
- [114] J. H. Van Vleck and V. F. Weisskopf, “On the Shape of Collision-Broadened Lines,” vol. 17, pp. 227–236, 1945.
- [115] H. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*. A Wiley-Interscience publication, John Wiley and Sons, 1975.
- [116] C. H. Townes and A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*. Dover Pub.,Inc., 1975.
- [117] A. Ben Haj-Yedder, A. Auger, C. M. Dion, E. Cancès, A. Keller, C. Le Bris, and O. Atabek, “Numerical Optimization of Laser Fields to Control Molecular Orientation,” vol. 66, p. 063401, 2002.
- [118] H. Wilbraham, “On a Certain Periodic Function,” vol. 3, no. 198, p. 1848, 1848.
- [119] E. Hewitt and R. E. Hewitt, “The Gibbs-Wilbraham Phenomenon : An Episode in Fourier Analysis,” vol. 21, no. 2, pp. 129–160, 1979.

-
- [120] C. Lanczos, *Applied Analysis*. Courier Corporation, 1988.
- [121] R. W. Hamming, *Numerical Methods for Scientists and Engineers*. McGraw-Hill Book Company, Inc., USA, 1962.
- [122] N. Khaneja, T. Reiss, C. Kehlet, T. Schulte-Herbrüggen, and S. J. Glaser, “Optimal Control of Coupled Spin Dynamics : Design of NMR Pulse Sequences by Gradient Ascent Algorithms,” vol. 172, no. 2, pp. 296 – 305, 2005.
- [123] O. Ghafur, A. Rouzée, A. Gijsbertsen, W. K. Siu, S. Stolte, and M. J. J. Vrakking, “Impulsive Orientation and Alignment of Quantum-State-Selected NO Molecules,” vol. 5, no. 4, pp. 289–293, 2009.
- [124] O. Atabek, C. M. Dion, and A. B. H. Yedder, “Evolutionary Algorithms for the Optimal Laser Control of Molecular Orientation,” vol. 36, no. 23, pp. 4667–4682, 2003.
- [125] E. Hertz, A. Rouzée, S. Guérin, B. Lavorel, and O. Faucher, “Optimization of Field-Free Molecular Alignment by Phase-Shaped Laser Pulses,” vol. 75, p. 031403, 2007.
- [126] C. Horn, M. Wollenhaupt, M. Krug, T. Baumert, R. de Nalda, and L. B. nares, “Adaptive Control of Molecular Alignment,” vol. 73, p. 031401, 2006.
- [127] R. de Nalda, C. Horn, M. Wollenhaupt, M. Krug, L. Bañares, and T. Baumert, “Pulse Shaping Control of Alignment Dynamics in N₂,” vol. 38, no. 5, pp. 543–550, 2006.
- [128] A. Rouzée, E. Hertz, B. Lavorel, and O. Faucher, “Towards the Adaptive Optimization of Field-Free Molecular Alignment,” vol. 41, no. 7, p. 074002, 2008.
- [129] A. Rouzée, A. Gijsbertsen, O. Ghafur, O. M. Shir, T. Bäck, S. Stolte, and M. J. J. Vrakking, “Optimization of Laser Field-Free Orientation of a State-selected NO Molecular Sample,” vol. 11, no. 10, p. 105040, 2009.
- [130] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, and M. P. Vecchi, “Optimization by Simulated Annealing,” vol. 220, no. 4598, pp. 671–680, 1983.
- [131] S. Kirkpatrick, “Optimization by Simulated Annealing : Quantitative Studies,” vol. 34, no. 5-6, pp. 975–986, 1984.
- [132] M. Lapert, R. Tehini, G. Turinici, and D. Sugny, “Monotonically Convergent Optimal Control Theory of Quantum Systems Under a Nonlinear Interaction with the Control Field,” vol. 78, p. 023408, 2008.
- [133] T. Bayen, F. Mairet, P. Martinon, and M. Sebbah, “Analysis of a Periodic Optimal Control Problem Connected to Microalgae Anaerobic Digestion,” vol. 36, p. 750, 2015.

- [134] M. A. Bernstein, K. F. King, and X. J. Zhou, *Handbook of MRI Pulse Sequences*. Elsevier, London, 2004.
- [135] R. R. Ernst and W. A. Anderson, “Application of Fourier Transform Spectroscopy to Magnetic Resonance,” vol. 37, no. 1, pp. 93–102, 1966.
- [136] C. Ganter, “Off-Resonance Effects in the Transient Response of SSFP Sequences,” vol. 52, p. 368, 2004.
- [137] C. Ganter, “Analytical Solution to the Transient Phase of Steady-State Free Precession Sequences,” vol. 62, p. 149, 2009.
- [138] P. W. Worters and B. A. Hargreaves, “Balanced SSFP Transient Imaging Using Variable Flip Angles for a Predefined Signal Profile,” vol. 64, p. 1404, 2010.
- [139] O. Bieri and K. Scheffler, “Fundamentals of Balanced Steady State Free Precession MRI,” vol. 38, p. 2, 2013.
- [140] K. Scheffler and S. Lehnhardt, “Principles and Applications of Balanced SSFP Techniques,” vol. 13, p. 2409, 2003.
- [141] K. Scheffler, “On the Transient Phase of Balanced SSFP Sequences,” vol. 49, p. 781, 2003.
- [142] V. S. Deshpande, Y.-C. Chung, Q. Zhang, S. M. Shea, and D. Li, “Reduction of Transient Signal Oscillations in True-FISP Using a Linear Flip Angle Series Magnetization Preparation,” vol. 49, p. 151, 2003.
- [143] B. A. Hargreaves, S. S. Vasanawala, J. M. Pauly, and D. G. Nishimura, “Characterization and Reduction of the Transient Response in Steady-State MR Imaging,” vol. 46, p. 149, 2001.
- [144] M. Lapert, E. Assémat, S. J. Glaser, and D. Sugny, “Optimal Control of the Signal-to-Noise Ratio Per Unit Time for a Spin- $\frac{1}{2}$ Particle,” vol. 90, p. 023411, 2014.
- [145] M. Lapert, E. Assémat, S. J. Glaser, and D. Sugny, “Optimal Control of the Signal-to-Noise Ratio Per Unit Time of a Spin- $\frac{1}{2}$ Particle : The Crusher Gradient and the Radiation Damping Cases,” vol. 142, no. 4, p. 044202, 2015.
- [146] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism; Reprint with Corrections*. International series of monographs on physics, Clarendon Press, 1989.
- [147] H. Y. Carr, “Steady-State Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance,” vol. 112, pp. 1693–1701, 1958.

-
- [148] G. L. Cain and M. Z. Nashed, “Fixed Points and Stability for a Sum of Two Operators in Locally Convex Spaces,” vol. 39, no. 3, pp. 581–592, 1971.
- [149] R. H. Cushman and L. M. Bates, *Global Aspects of Classical Integrable Systems*, vol. 94. Birkhäuser Basel, 1997.
- [150] L. V. Damme, P. Mardešić, and D. Sugny, “The Tennis Racket Effect in a Three-Dimensional Rigid Body,” vol. 338, pp. 17–25, 2017.
- [151] M. S. Ashbaugh, C. C. Chicone, and R. H. Cushman, “The Twisting Tennis Racket,” vol. 3, no. 1, pp. 67–85, 1991.
- [152] L. V. Damme, *Contrôle Optimal de la Dynamique des Spins : Applications en Résonance Magnétique Nucléaire et en Information Quantique*. PhD thesis, Université de Bourgogne-Franche Comté, 2016.
- [153] O. Rios, T. Ono, H. Murakami, and T. J. Impelluso, “An Analytical and Geometrical Study of the Dzhanibekov and Tennis Racket Phenomena,” in *Volume 4A : Dynamics, Vibration, and Control*, ASME, nov 2016.
- [154] H. Goldstein, *Classical Mechanics*. Addison-Wesley series in physics, Addison-Wesley, 2 ed., 1980.
- [155] V. I. Arnold, *Mathematical Methods of Classical Mechanics*. Springer New York, 1989.
- [156] L. V. Damme, D. Leiner, P. Mardešić, S. J. Glaser, and D. Sugny, “Linking the Rotation of a Rigid Body to the Schrödinger Equation : The Quantum Tennis Racket Effect and Beyond,” vol. 7, no. 1, p. 3998, 2017.
- [157] K. Hamraoui, L. V. Damme, P. Mardešić, and D. Sugny, “Classical and Quantum Rotation Numbers of Asymmetric-Top Molecules,” vol. 97, no. 3, 2018.
- [158] A. Magann, T.-S. Ho, and H. Rabitz, “Singularity-Free Quantum Tracking Control of Molecular Rotor Orientation,” vol. 98, p. 043429, 2018.
- [159] M. K. Riahi, J. Salomon, S. J. Glaser, and D. Sugny, “Fully Efficient Time-Parallelized Quantum Optimal Control Algorithm,” vol. 93, p. 043410, 2016.

Contrôle quantique de la rotation moléculaire et de processus en Résonance Magnétique Nucléaire

Résumé : L'objectif de cette thèse est d'appliquer des méthodes de contrôle quantique pour manipuler la dynamique rotationnelle de molécules et améliorer l'efficacité de processus en résonance magnétique nucléaire.

Ces techniques ont été utilisées théoriquement et expérimentalement pour contrôler l'orientation d'une molécule toupie symétrique à l'aide de champs THz. Cette étude a été généralisée à une grande distance d'interaction entre le champ et l'échantillon. Dans ce cas, la molécule ne peut plus être considérée comme isolée. Nous avons également montré jusqu'à quel point l'évolution temporelle du degré d'orientation pouvait être mise en forme. Des méthodes de contrôle optimal ont permis de déterminer le champ THz permettant d'atteindre cet état à la fois à températures nulle et non-nulle. Un autre chapitre présente un nouvel algorithme d'optimisation pour les dynamiques périodiques. Cet algorithme est appliqué à la maximisation du SNR en RMN. Un dernier chapitre est dédié à un article de vulgarisation sur l'effet de la raquette de tennis. Cet effet géométrique peut être observé dans tout corps rigide suffisamment asymétrique.

Mots clés : contrôle quantique, contrôle optimal, rotation moléculaire, résonance magnétique nucléaire, toupie d'Euler, effet de la raquette de tennis.

Quantum control of molecular rotation and of processes in Nuclear Magnetic Resonance

Abstract : The goal of this thesis is to apply quantum control techniques to manipulate molecular rotation and to enhance the efficiency of processes in Nuclear Magnetic Resonance.

These techniques have been used theoretically and experimentally to control the orientation of a symmetric top molecule by means of THz laser fields. This study has been extended to the case of a long interaction distance between the field and the sample. In this case, the molecule cannot be approximated as isolated. We have also shown the extent to which the time evolution of the degree of orientation can be shaped. Optimal control techniques were used to design the THz field which allows to reach the corresponding dynamics, both at zero and non zero temperatures. Another chapter proposes a new optimization algorithm in the case of periodic quantum dynamics. We apply this algorithm to the maximization of the SNR in NMR. A last chapter is dedicated to a popular paper about the tennis racket effect. This geometric effect can be observed in any asymmetric rigid body.

Key words : quantum control, optimal control, molecular rotation, nuclear magnetic resonance, free rotation of a rigid body, tennis racket effect.