



Rapport de stage de Master II Sciences de la matière
Spécialité Réactivité Moléculaire et Matériaux

Guillaume Rollin

Transfert d'un qubit vibrationnel dans
un réseau moléculaire confiné

Juin 2012

Stage encadré par V. Pouthier

Travail effectué au sein de l'Institut UTINAM-UMR CNRS 6213
UFR des Sciences et Techniques, Besançon

Remerciements

Je souhaiterais remercier Vincent Pouthier pour son encadrement au cours de ce stage, en particulier pour le temps qu'il m'a accordé pour répondre à mes questions et pour les nombreuses connaissances qu'il m'a transmises. Je lui suis également reconnaissant de la patience Stoïcienne dont il a fait preuve dans la relecture des moult versions de ce mémoire, et dans les nombreux éclaircissements qu'il a pu y apporter.

Enfin, je manquerais à tous mes devoirs si je ne remerciais pas trois de mes camarades de Nancy "La Fine Equipe". Merci à Rémi, pour qui le son n'a plus de secret, et avec qui j'ai découvert la fonctionnalité cachée de l'interféromètre de Fabry-Perot. Merci à mon ancien collègue de M1 Romain "Lorenzo". Et enfin merci au Grand Benoit où qu'il soit en Europe.

Résumé

Dans ce mémoire, nous étudions les propriétés de transfert d'un qubit couplé à un environnement dissipatif dans un réseau moléculaire confiné. Le qubit est représenté par une superposition quantique entre le vide et un état à un exciton vibrationnel. L'environnement est modélisé par les phonons optiques issus des vibrations externes du réseau. Pour diagonaliser l'Hamiltonien, nous utilisons la formulation opératoire de la théorie des perturbations. Cette méthode montre les processus physiques qui naissent de l'intrication exciton-phonon. L'exciton n'évolue plus librement mais est habillé d'un nuage virtuel de phonons, alors que les phonons sont habillés des transitions virtuelles de l'exciton. La dynamique montre une différence fondamentale entre l'évolution sur un réseau confiné et celle sur un réseau infini. Sur un réseau infini, le phénomène de dispersion nuit à la qualité du transfert. En revanche le confinement permet l'apparition de récurrences quantiques qui rendent possible un transfert quasi-parfait du qubit. Malheureusement, le couplage exciton-phonon entraîne un phénomène de décohérence qui altère la qualité du transfert. Nous montrons que cette décohérence a deux origines : la température, à travers les fluctuations thermiques du nombre de phonons, et la renormalisation des énergies des phonons habillés. Cependant, pour des réseaux de taille impaire, une superposition entre le vide et l'état propre excitonique occupant exactement le centre de bande est insensible à la décohérence, même à haute température. Une telle superposition forme un qubit idéal, qui pourrait être utilisé pour réaliser un transfert parfait.

In this work, the transfer properties of a vibrational qubit coupled with a dissipative environment in a confined molecular lattice is investigated. The qubit is represented by a quantum superimposition between the vacuum and a one-exciton state. The environment is modeled by the optical phonons associated to the external vibrations of the lattice. To diagonalize the Hamiltonian, the operational formulation of the perturbation theory is used. This method shows the physical properties that result from the exciton-phonon entanglement. The exciton does not evolve freely but it is dressed by a virtual phonon cloud whereas the phonons are clothed by virtual excitonic transitions. Then, it is shown that the system dynamics behaves differently depending on whether the lattice size is finite or infinite. In an infinite lattice, the exciton dispersion prevents the occurrence of a high-fidelity quantum state transfer. By contrast, an almost perfect state transfer takes place in a finite size lattice mainly due to the occurrence of quantum revivals. Unfortunately, the exciton-phonon coupling causes quantum decoherence that impoverishes the quality of the transfer. It is shown that the decoherence has two origins, i.e. the temperature, through the thermal fluctuations of the phonon numbers, and the energy correction of the dressed phonons. However, for odd lattice sizes, a superimposition involving the vacuum and the exciton eigenstate exactly located at the band center remains insensitive to the decoherence, even at room temperature. It is suggested that such a superimposition defines an ideal qubit that could be used to achieve a perfect quantum state transfer.

Table des matières

Introduction Générale	1
1 Le Système Exciton-Phonon	3
1.1 Hamiltonien excitonique	3
1.2 Hamiltonien des phonons	4
1.3 Couplage exciton-phonon	5
1.4 Hamiltonien total et paramètres du modèle	6
2 Théorie des perturbations	9
2.1 Formulation opératorielle	9
2.1.1 Transformation unitaire	9
2.1.2 Hamiltonien effectif	10
2.2 Etude des corrections énergétiques	11
2.2.1 Correction de l'énergie de l'exciton	11
2.2.2 Correction de l'énergie des phonons	12
2.2.3 Conclusion	14
3 Transfert d'état quantique	17
3.1 Formulation théorique	17
3.1.1 Élément de communication quantique	17
3.1.2 Transfert d'état en présence du couplage exciton-phonon	18
3.1.3 Cohérence excitonique et théorie des perturbations	19
3.2 Résultats numériques	20
3.2.1 Transfert d'état en l'absence de couplage exciton-phonon	20
3.2.2 Transfert d'état en présence du couplage exciton-phonon	22
3.2.3 Caractérisation du phénomène de décohérence	25
3.3 Interprétation	28
3.3.1 Décohérence quantique	28
3.3.2 Transfert d'information	30
Conclusion	33

Introduction Générale

L'avènement de la mécanique quantique a permis de construire des modèles décrivant les propriétés des objets de taille nanométrique. L'utilisation de la théorie quantique a alors révélé des propriétés inédites des objets à cette échelle. Parmi celles-ci, le concept d'états superposés occupe une place importante pour interpréter une multitude de phénomènes (dualité onde-corpuscule, interférence quantique ...). Mais dans les années 80, des chercheurs comme R. Feynman [1] et D. Deutsch [2] ont montré que ce concept pourrait aussi jouer un rôle clé dans la technologie du futur à travers la notion d'informatique quantique. En effet, en informatique quantique, l'unité d'information élémentaire, appelée qubit [3], correspond à l'état quantique d'un système à deux niveaux. Bien que le système puisse occuper l'un de ces deux niveaux, il pourra aussi se trouver dans toutes superpositions cohérentes de ces états. Dès lors, l'information contenue dans un qubit est infinie comparée à celle portée par un bit classique [4]. Ce phénomène est à l'origine du parallélisme quantique qui procure à un ordinateur quantique sa supériorité par rapport à un ordinateur classique. À titre d'exemple, on peut citer l'algorithme de Shor [5] pour la factorisation d'un grand nombre entier en produit de deux nombres premiers. Alors que l'on estime à de nombreux milliards d'années le temps nécessaire pour factoriser un nombre à mille chiffres à l'aide des ordinateurs actuels, cette opération ne demanderait qu'une vingtaine de minutes à un ordinateur quantique. Or, beaucoup de crypto-systèmes utilisent ce principe si bien qu'ils deviendraient vulnérables si l'algorithme de Shor était un jour implémenté.

Si l'on souhaite réaliser un ordinateur quantique, une question fondamentale se pose : quel support utiliser pour encoder l'information et pour adresser les qubits ? Dans ce contexte, différentes stratégies furent développées. Parmi les plus significatives, on citera l'utilisation de l'électrodynamique en cavité couplant photons et atomes [6], de l'intrication entre les vibrations et les transitions électroniques d'ions piégés [7], du spin nucléaire de petites molécules [8], du spin électronique dans les réseaux de boîtes quantiques [9] et des jonctions Josephson dans les supraconducteurs couplés [10]. Récemment, une nouvelle perspective a été suggérée par Vivie-Riedle et ses collaborateurs en physique moléculaire [11, 12, 13]. En s'appuyant sur la théorie du contrôle optimal, l'idée est de façonner un laser IR pour peupler certains modes afin d'encoder les qubits sur les vibrations intramoléculaires d'une molécule. L'intérêt de cette méthode réside dans le fait que le laser peut aussi servir à effectuer des opérations sur les qubits en induisant des transferts de population entre modes.

Dans ce contexte, une tâche fondamentale consiste à transférer un qubit d'une région donnée vers une autre région plus ou moins éloignée [14]. Un tel transfert doit se faire avec une grande fidélité et avec un minimum de manipulation. Cette tâche est essentielle pour assurer une excellente communication entre deux ordinateurs ou entre les organes d'une même machine. Sur de longues distances, le transfert de qubits est assuré par les fibres optiques [15]. Mais ce protocole nécessite une interface pour convertir les qubits sous forme optique. A l'échelle nanométrique, le réseau de communication idéal est clairement une structure solide telle une chaîne de spins [16, 17]. Dans ce cas, les qubits réalisant les calculs et ceux permettant le transfert sont de même nature (des spins) si bien qu'aucune interface ne sera requise. De plus, compte tenu de la nature collective de la matière condensée (couplage spin-spin), l'information sera véhiculée par les excitations de la structure (onde de spins) et aucun contrôle dynamique extérieur ne sera nécessaire après l'implémentation de l'état

initial.

Dans ce mémoire, nous allons étudier un nouveau protocole de communication basé sur l'utilisation de la délocalisation des vibrations internes le long d'un réseau moléculaire 1D. Puisqu'il semble possible d'encoder l'information sur les vibrations d'une molécule [11, 12, 13], un tel protocole représente une alternative sérieuse à l'utilisation des ondes de spins. Ainsi, un réseau moléculaire est formé par un ensemble de sites régulièrement distribués. Chaque site est occupé par une entité moléculaire qui possède un mode de vibration interne spécifique. De par l'interaction dipôle-dipôle entre sites voisins, l'énergie de cette vibration se propage le long du réseau sous la forme d'un exciton vibrationnel haute fréquence. Bien que la dynamique des excitons a été largement étudiée pour caractériser le transport vibrationnel et la réponse optique dans une multitude de systèmes (bio-polymères [18, 19], nanostructures adsorbées [20],...), leur intérêt pour le transfert d'un qubit a été suggéré très récemment [21].

Cependant, dans un réseau moléculaire, les excitons vibrationnels ne se propagent pas librement. Ils interagissent avec les vibrations collectives basse fréquence du réseau qui forment un bain de phonons à température finie. A priori, le couplage exciton-phonon est la source de processus de relaxation à l'origine de la décohérence quantique de tout qubit vibrationnel. Dès lors, pour juger de la pertinence d'un protocole de communication, il est primordial de comprendre la physique de la décohérence, l'ennemi public numéro un en informatique quantique.

Dans ces conditions, différents travaux furent réalisés sur la base du modèle de Fröhlich [22] afin de décrire l'influence d'un bain de phonons acoustiques. Il a été montré que le mécanisme de décohérence dépend de la taille du réseau. Dans un réseau infini, les phonons forment un réservoir si bien qu'un régime markovien prend place. La dynamique est très bien décrite par la méthode des équations maîtresses [23] qui permet de caractériser l'évolution de la matrice densité réduite de l'exciton. Les phonons induisent un processus de déphasage qui entraîne une localisation du qubit si bien qu'aucune information ne peut être transférée sur une distance significative [24]. En revanche, dans un réseau de taille finie, le spectre énergétique du système exciton-phonon devient discret. La dynamique est le siège de récurrences quantiques et un régime fortement non markovien émerge. Dans ce cas, la méthode des équations maîtresses s'effondre de par l'apparition d'instabilités [25]. Pour appréhender la dynamique, une méthode traitant l'exciton et les phonons sur un pied d'égalité fut introduite avec succès [21]. Basée sur le concept de l'Hamiltonien effectif issu de la formulation opératorielle de la théorie des perturbations, cette méthode a permis de prendre en compte l'intrication exciton-phonon dans la limite du couplage faible.

Dès lors, une question fondamentale apparaît : quelle est l'influence de la nature de l'environnement de phonons sur la décohérence excitonique? Le but de ce mémoire est d'apporter un élément de réponse en appliquant la méthode de l'Hamiltonien effectif à l'étude de la dynamique d'un exciton couplé à un bain de phonons optiques. Un tel modèle, connu sous le nom de modèle de Holstein [26], est couramment utilisé pour décrire le système exciton-phonon dans une multitude de situations (adsorbats moléculaires, réseaux moléculaires, bio-polymères ...). Ainsi, le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à la description du modèle et à l'introduction des différents Hamiltoniens mis en jeu. La formulation opératorielle de la théorie des perturbations et le concept d'Hamiltonien effectif seront présentés dans le second chapitre. Les différents résultats seront utilisés dans le troisième chapitre pour décrire la dynamique de l'exciton. Notre but sera alors de comprendre la physique de la décohérence et de caractériser la capacité du réseau à transférer une information quantique.

Chapitre 1

Le Système Exciton-Phonon

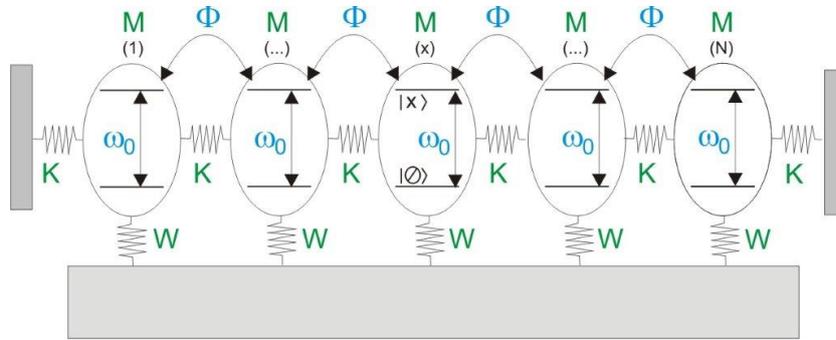


FIG. 1.1 – Modèle de réseau de taille finie montrant N groupements moléculaires. Chaque groupement possède une vibration interne haute fréquence dont la dynamique quantique est décrite par un système à deux niveaux. Les mouvements externes des groupements sont modélisés par un jeu de masses et de ressorts.

1.1 Hamiltonien excitonique

Comme illustré sur la figure 1.1, le système auquel on s'intéresse est un réseau 1D de taille finie qui contient N sites $x = 1, \dots, N$. Chaque site x est occupé par un groupement moléculaire auquel est associé une vibration interne haute fréquence de pulsation ω_0 . Limitant notre analyse à l'étude des premiers états excités du réseau, la dynamique quantique de chaque vibration interne sera décrite par un système à deux niveaux. On note $|0_x\rangle$ le niveau fondamental et $|1_x\rangle$ le premier niveau vibrationnel excité de la $x^{\text{ième}}$ vibration interne.

Dans le réseau, les vibrations internes interagissent sous l'effet des couplages dipolaires. Ceux-ci entraînent la délocalisation de l'énergie interne le long du réseau et donnent naissance à une quasi-particule appelée exciton vibrationnel. Pour rendre compte de la nature collective de la dynamique interne du réseau, on introduit deux types de vecteurs. Tout d'abord, le vide $|\emptyset_S\rangle = |0_1, \dots, 0_x, \dots, 0_N\rangle$ caractérise une situation dans laquelle aucun exciton n'est présent : les N systèmes à deux niveaux occupent leur fondamental. On notera à ce stade que l'énergie du vide sera prise comme référence des énergies. Ensuite, N vecteurs $|x\rangle = |0_1, \dots, 1_x, \dots, 0_N\rangle$, avec $x = 1, \dots, N$, décrivent les états vibrationnels excités. Le vecteur $|x\rangle$ rend compte du fait que le $x^{\text{ième}}$ système à deux niveaux occupe son état excité, les $N - 1$ systèmes restants étant dans leur fondamental. Il définit ainsi un exciton qui occupe le site x du réseau. L'ensemble $\{|\emptyset_S\rangle, \{|x\rangle\}\}$ forme une base qui sous-tend l'espace des états vibrationnels ϵ_S de dimension $N + 1$. Cet espace est découpé en la somme directe $\epsilon_S = \epsilon_S^0 \oplus \epsilon_S^1$ où ϵ_S^0 est le sous-espace à 0 exciton sous-tendu par le vide (dimension 1)

alors que ϵ_S^1 définit le sous-espace à un exciton construit à partir de la base locale $\{|x\rangle\}$ (dimension N).

Dans ces conditions, la dynamique excitonique est gouvernée par un Hamiltonien de liaisons fortes défini par (en unité $\hbar = 1$) :

$$H_S = \sum_{x=1}^N \omega_0 |x\rangle\langle x| + \sum_{x=1}^{N-1} \Phi (|x+1\rangle\langle x| + |x\rangle\langle x+1|) \quad (1.1)$$

où Φ est la constante de saut qui caractérise le déplacement de l'exciton le long du réseau.

Dans le sous-espace ϵ_S^0 , le vide est état propre de H_S associé à la valeur propre nulle (référence des énergies). Dans le sous-espace ϵ_S^1 , les choses sont radicalement différentes. En effet, dans un réseau infini, les états excités de H_S sont des ondes planes de Bloch dont le vecteur d'onde K appartient à la première zone de Brillouin. Dans un réseau de taille finie, la présence des bords entraîne un phénomène de réflexion si bien que les états excitoniques deviennent des superpositions d'ondes planes incidentes et réfléchies. Ils définissent N ondes stationnaires dont le vecteur d'onde K est quantifié selon la relation $K = k\pi/L$, avec $k = 1, \dots, N$ et $L = N + 1$. Dans la base locale $\{|x\rangle\}$, ces ondes stationnaires sont définies par :

$$|k\rangle = \sum_{x=1}^N \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{k\pi}{L}\right) |x\rangle \quad (1.2)$$

Les énergies propres associées ω_k vérifient la relation de dispersion du réseau infini :

$$\omega_k = \omega_0 + 2\Phi \cos\left(\frac{k\pi}{L}\right) \quad (1.3)$$

Elles définissent une bande permise centrée sur ω_0 et dont la largeur est de l'ordre de 4Φ . Cependant, le confinement entraîne une quantification du vecteur d'onde et donc une discrétisation du spectre excitonique. Finalement, dans la base propre $\{|k\rangle\}$, l'Hamiltonien H_S devient diagonal et s'écrit :

$$H_S = \sum_{k=1}^N \omega_k |k\rangle\langle k| \quad (1.4)$$

1.2 Hamiltonien des phonons

Dans un souci de réalisme, il est important de prendre conscience que l'exciton ne se propage pas librement le long du réseau. Il interagit avec son environnement formé par l'ensemble des autres degrés de liberté du système. Pour modéliser l'influence de cet environnement, nous allons supposer que l'exciton interagit préférentiellement avec les vibrations externes basse fréquence du réseau. Ces vibrations externes correspondent aux mouvements collectifs des groupements moléculaires qui se comportent comme des masses rigides M reliées les unes aux autres par un jeu de ressorts (voir Fig. 1.1). Dans l'approximation harmonique, l'Hamiltonien qui gouverne ces mouvements externes est défini par :

$$H_E = \sum_{x=1}^N \frac{p_x^2}{2M} + \frac{1}{2} W u_x^2 - \sum_{x=1}^{N-1} K u_x u_{x+1} \quad (1.5)$$

où u_x est le déplacement du $x^{\text{ième}}$ groupement moléculaire et p_x le moment associé. Dans l'Eq. (1.5), W est une constante de force locale alors que K caractérise une constante de force latérale. A ce stade, on notera qu'à l'origine le modèle de Holstein fait référence au cas $K = 0$. Il décrit donc un ensemble de vibrations locales indépendantes qui perturbent la dynamique excitonique. Or, physiquement, les interactions moléculaires entre groupements ne peuvent être négligées, c'est

pourquoi nous avons généralisé le modèle de Holstein et introduit une constante de force latérale $K \neq 0$.

Comme détaillé dans l'annexe A, le traitement de H_E passe par la diagonalisation de la matrice des constantes de force dont les vecteurs propres définissent les N modes normaux de vibration du réseau [27]. De par le confinement, chaque mode normal décrit une onde stationnaire dont le vecteur d'onde est quantifié selon la relation $q_p = p\pi/L$, avec $p = 1, \dots, N$. Le déplacement ξ_{px} et la fréquence Ω_p du $p^{\text{ième}}$ mode normal sont définis par :

$$\xi_{px} = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{p\pi x}{L}\right) \quad \text{et} \quad \Omega_p = \Omega_0 \sqrt{1 - \frac{2K}{W} \cos\left(\frac{p\pi}{L}\right)} \quad (1.6)$$

où $\Omega_0 = \sqrt{W/M}$. Dans ce contexte, les déplacements u_x peuvent être développés sur la base des modes normaux selon la relation :

$$u_x = \sum_{p=1}^N \xi_{px} Q_p \quad (1.7)$$

Ce changement de variables permet d'exprimer H_E sous la forme de la somme des Hamiltoniens de N oscillateurs harmoniques indépendants, chaque oscillateur faisant référence à une coordonnée normale Q_p . Après quantification, H_E s'écrit finalement sous la forme standard (en unité $\hbar = 1$) :

$$H_E = \sum_{p=1}^N \Omega_p a_p^\dagger a_p \quad (1.8)$$

où a_p^\dagger et a_p sont les opérateurs création et annihilation associés à la $p^{\text{ième}}$ coordonnée normale Q_p .

Sous cette forme, H_E décrit la dynamique d'un gaz parfait de phonons, les quasi-particules qui émergent du traitement quantique des vibrations collectives basse fréquence du réseau. Les opérateurs a_p^\dagger et a_p respectivement créent et détruisent un phonon du mode p . L'Hamiltonien H_E agit dans l'espace des états ϵ_E . Muni de l'état vide à zéro phonon $|\otimes_E\rangle$, ϵ_E est généré entièrement en appliquant les opérateurs de création. Il est alors sous-tendu par la base des états nombre de phonons dont les éléments sont définis par : $|n_1, n_2, \dots, n_p, \dots, n_N\rangle$. Un tel ket décrit la présence de n_1 phonons du mode 1, n_2 phonons du mode 2, ... etc. Le nombre de phonons n'étant ni fixé, ni limité, la dimension de l'espace des états est infinie : $\dim(\epsilon_E) = \infty$.

1.3 Couplage exciton-phonon

Le couplage exciton-phonon est décrit par le modèle du potentiel de déformation [18, 19]. Selon ce modèle, les vibrations externes basse fréquence du réseau, de par l'agitation thermique, entraînent une modulation stochastique de la fréquence de vibration de chaque mode interne. Tout se passe comme si la fréquence de Bohr du $x^{\text{ième}}$ système à deux niveaux devenait une fonction linéaire du déplacement externe u_x du $x^{\text{ième}}$ groupement moléculaire :

$$\omega_0 \rightarrow \omega_0 + \chi u_x \quad (1.9)$$

où χ est une constante qui mesure la force du couplage.

En insérant l'Eq.(1.9) dans l'expression de l'Hamiltonien excitonique Eq.(1.1) et en utilisant le développement de u_x sur les coordonnées normales Eq.(1.7), l'interaction exciton-phonon s'écrit finalement :

$$\Delta H = \sum_{p=1}^N M_p (a_p^\dagger + a_p) \quad (1.10)$$

où M_p définit la matrice de couplage avec les phonons du mode p . Dans la base locale $\{|x\rangle\}$, la matrice de couplage M_p est diagonale :

$$M_{pxx'} = \Delta_0 \sqrt{\frac{\Omega_0}{\Omega_p}} \xi_{px} \delta_{xx'} \quad (1.11)$$

où $\Delta_0 = \chi/\sqrt{2M\Omega_0}$ (en unité $\hbar = 1$). En accord avec le modèle de départ, cette expression permet effectivement d'interpréter le couplage comme la source de fluctuations stochastiques de la fréquence de Bohr des systèmes à deux niveaux. Dans la base des ondes stationnaires $\{|k\rangle\}$, la matrice de couplage M_p est définie par :

$$M_{pkk'} = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \sum_{x=1}^N \Delta_0 \sqrt{\frac{\Omega_0}{\Omega_p}} \sin\left(\frac{p\pi}{L}\right) \sin\left(\frac{k\pi}{L}\right) \sin\left(\frac{k'\pi}{L}\right) \quad (1.12)$$

La matrice M_p n'est plus diagonale ce qui traduit le fait que le couplage exciton-phonon induit des transitions entre deux états propres excitoniques k et k' via l'émission ou l'absorption d'un phonon du mode p .

Finalement, on introduira le paramètre $E_B = \Delta_0^2/\Omega_0$ appelé énergie de liaison du petit polaron. Comme illustré dans l'annexe B, le paramètre E_B est couramment utilisé dans la littérature pour mesurer l'intensité du couplage exciton-phonon [28].

1.4 Hamiltonien total et paramètres du modèle

À la lumière de ce qui a été décrit précédemment, l'Hamiltonien total du système exciton-phonon s'écrit :

$$H = \underbrace{\sum_{k=1}^N \omega_k |k\rangle \langle k| + \sum_{p=1}^N \Omega_p a_p^\dagger a_p}_{H_0 = H_S + H_E} + \underbrace{\sum_{p=1}^N M_p (a_p^\dagger + a_p)}_{\Delta H} \quad (1.13)$$

où $H_0 = H_S + H_E$ définit l'Hamiltonien non perturbé et où ΔH caractérise le couplage exciton-phonon. Cet Hamiltonien agit dans l'espace des états $\epsilon = \epsilon_S \otimes \epsilon_E$ dont une base est formée par le produit tensoriel entre une base excitonique et la base des états nombre de phonons. Cependant, puisque H conserve le nombre total d'excitons, l'espace des états se décompose en la somme directe $\epsilon = \epsilon^0 \oplus \epsilon^1$. Dans le sous-espace à zéro exciton ϵ^0 , $\Delta H = 0$ si bien que $H = H_E$. Les états propres de H , notés $|\otimes_S\rangle \otimes |n_1, \dots, n_p, \dots, n_N\rangle$, décrivent un ensemble de phonons libres dont les énergies propres sont $\sum_p n_p \Omega_p$.

Dans le sous-espace à un exciton ϵ^1 , les états non perturbés $|k\rangle \otimes |n_1, \dots, n_p, \dots, n_N\rangle$ caractérisent des phonons libres accompagnés d'un exciton dans l'état k , phonons et exciton étant indépendants. Les énergies associées sont donc $\omega_k + \sum_p n_p \Omega_p$. Puisque ΔH s'allume, de tels états ne sont plus états propres de H . Les vrais états propres traduisent une intrication exciton-phonon qui résulte du fait que le couplage favorise des transitions excitoniques induites par l'échange de phonons.

Dans ce contexte, le but du prochain chapitre est d'utiliser une théorie des perturbations pour surmonter cette difficulté. L'idée principale est de déterminer de manière approchée la nature des états du système exciton-phonon afin de simuler la dynamique et de caractériser la capacité de l'exciton à transférer une information quantique. Pour cela, nous supposons tout d'abord que le couplage exciton-phonon est relativement faible : $E_B \ll \Phi$. Ensuite, nous considérerons que la limite non adiabatique est atteinte : $4\Phi \ll \Omega_0$. Cela revient à supposer que le mouvement de l'exciton sur le réseau est beaucoup plus lent que la vitesse de vibration des mouvements externes, hypothèse toujours vérifiée pour un exciton vibrationnel dans un réseau moléculaire. Le point clé est que dans la limite non adiabatique du couplage faible, il n'y a pas de résonance entre les états

non perturbés qui interagissent via ΔH si bien qu'aucune divergence ne devrait apparaître dans la théorie des perturbations.

Pour mener à bien une telle étude, nous utiliserons des paramètres physiques typiques des réseaux moléculaires existants (bio-polymères, hélice- α , nanostructures moléculaires adsorbées...). Ainsi, la pulsation de chaque mode interne (fréquence de Bohr des systèmes à deux niveaux) et la constante de saut seront fixées à $\omega_0 = 1660 \text{ cm}^{-1}$ et $\Phi = 4 \text{ cm}^{-1}$, respectivement. La fréquence optique des phonons sera égale à $\Omega_0 = 68.5 \text{ cm}^{-1}$, avec $W = 25 \text{ N.m}^{-1}$ et $M = 1.5 \times 10^{-25} \text{ kg}$. Il s'agit là typiquement des paramètres qui caractérisent la dynamique du mode interne amide-I (stretching C=O) dans les réseaux de liaisons hydrogène 1D qui constituent le cristal moléculaire d'acétanilide (ACN)[19]. Finalement, la valeur de la constante de force latérale sera fixée à $K = 5 \text{ N.m}^{-1}$ [28]. Afin de jouer sur l'intensité du couplage exciton-phonon, la valeur du paramètre χ (et donc de E_B) sera variable sur l'intervalle 0-60 pN [18, 19].

Chapitre 2

Théorie des perturbations

2.1 Formulation opératorielle

2.1.1 Transformation unitaire

Dans la limite non adiabatique du couplage faible, l'Hamiltonien du système exciton-phonon est de la forme $H = H_0 + \Delta H$. Dans le sous-espace à un exciton, $H_0 = H_S + H_E$ définit l'Hamiltonien non perturbé dont les états propres $|\Psi_i^0\rangle = |k\rangle \otimes |n_1, \dots, n_p, \dots, n_N\rangle$ sont associés aux valeurs propres $E_i^0 = \omega_k + \sum_p n_p \Omega_p$. A l'inverse, ΔH caractérise l'interaction exciton-phonon à l'origine de couplages entre les états non perturbés si bien que les vrais états propres $|\Psi_i\rangle$ de H , associés aux valeurs propres E_i , nous sont inconnus.

Pour calculer $|\Psi_i\rangle$ et E_i , la formulation opératorielle de la théorie des perturbations est basée sur l'introduction d'une transformation unitaire $U = \exp(S)$, où $S = -S^\dagger$ définit le générateur anti-hermitien de la transformation [29, 30]. Celle-ci génère un nouveau point de vue dans lequel la dynamique du système exciton-phonon est décrite par un Hamiltonien effectif $\hat{H} = U H U^\dagger$. Le point fondamental est que U est choisie de façon à ce que \hat{H} soit diagonal dans la base non perturbée $|\Psi_i^0\rangle$. Dès lors, les valeurs propres de H coïncident avec celles de \hat{H} et les vecteurs propres correspondants s'obtiennent en appliquant la transformation inverse sur les états non perturbés : $|\Psi_i\rangle = U^\dagger |\Psi_i^0\rangle$.

Malheureusement, sauf dans des cas particuliers relativement simples, il est impossible de calculer exactement la transformation unitaire U . Pour surmonter cette difficulté, on réalise un développement perturbatif du générateur en posant $S = S_1 + S_2 + \dots$ où S_q est d'ordre q par rapport au couplage ΔH . On détermine alors les différents ordres S_q en imposant i) que \hat{H} soit diagonal dans la base non perturbée à l'ordre des perturbations désiré et que ii) S_q soit purement non diagonal dans la base non perturbée (choix de jauge qui fixe la phase de la transformation U).

Pour mener à bien cette procédure, le point de départ est basé sur l'identité de Baker-Hausdorff [30] qui permet d'écrire l'Hamiltonien transformé sous la forme :

$$\begin{aligned} \hat{H} = e^{+S} H e^{-S} &= H_0 \\ &+ \Delta H + [S_1, H_0] \\ &+ [S_1, \Delta H] + [S_2, H_0] + \frac{1}{2} [S_1, [S_1, H_0]] \\ &+ \dots \end{aligned} \tag{2.1}$$

Dès lors, à l'ordre deux des perturbations, la diagonalisation de \hat{H} et les contraintes sur le générateur imposent les relations suivantes :

$$\begin{aligned} [H_0, S_1] &= \Delta H \\ [H_0, S_2] &= \frac{1}{2} [S_1, \Delta H]_{ND} \\ \hat{H} &= H_0 + \frac{1}{2} [S_1, \Delta H]_D \end{aligned} \tag{2.2}$$

où les indices D et ND signifient partie diagonale et partie non diagonale dans la base non perturbée.

Dans l'Eq. (2.2), les deux premières équations permettent de déterminer le générateur à l'ordre 2 des perturbations. La dernière équation quant à elle spécifie l'Hamiltonien effectif du système qui est diagonal dans la base non perturbée. Cependant, la résolution de l'Eq. (2.2) est relativement longue et fastidieuse. Elle est détaillée dans l'annexe C si bien que par la suite, seuls les résultats fondamentaux seront discutés.

2.1.2 Hamiltonien effectif

A partir de la solution de l'Eq.(2.2), l'Hamiltonien effectif à l'ordre deux des perturbations s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{H}_S + \sum_{k=1}^N \hat{H}_E^{(k)} \otimes |k\rangle\langle k| \quad (2.3)$$

avec :

$$\begin{aligned} \hat{H}_S &= \sum_{k=1}^N (\omega_k + \delta\omega_k) |k\rangle\langle k| \\ \hat{H}_E^{(k)} &= \sum_{p=1}^N (\Omega_p + \delta\Omega_{pk}) a_p^\dagger a_p \end{aligned} \quad (2.4)$$

où :

$$\begin{aligned} \delta\omega_k &= \sum_{p=1}^N \sum_{k'=1}^N \frac{|M_{pkk'}|^2}{\omega_k - \omega_{k'} - \Omega_p} \\ \delta\Omega_{pk} &= \sum_{k'=1}^N \frac{|M_{pkk'}|^2}{\omega_k - \omega_{k'} + \Omega_p} + \frac{|M_{pkk'}|^2}{\omega_k - \omega_{k'} - \Omega_p} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Après application de la théorie des perturbations, l'Hamiltonien effectif montre deux contributions caractéristiques. La première, $\delta\omega_k$, rend compte de la correction de l'énergie d'un exciton dans l'état k induite par le couplage avec les phonons. La seconde, $\delta\Omega_{pk}$, caractérise la correction de l'énergie d'un phonon p en présence d'un exciton k .

La correction de l'énergie d'un exciton $\delta\omega_k$ prend son origine dans l'émission spontanée d'un phonon au cours de laquelle l'exciton réalise une transition de l'état k vers l'état k' . Cependant, dans la limite non adiabatique, ce processus ne peut pas être réel puisqu'il viole le principe de conservation de l'énergie. Il s'agit donc d'un processus virtuel. Par conséquent le phonon p émis est immédiatement réabsorbé par l'exciton qui retourne dans l'état k . L'exciton n'évolue plus librement mais devient accompagné d'un nuage virtuel de phonons qui "alourdi" sa course. Il est possible d'interpréter de façon diagrammatique ce résultat comme illustré sur la figure 2.1.

La modification énergétique $\delta\Omega_{pk}$ traduit quant à elle ce qui se passe pour un phonon du mode p en présence d'un exciton dans l'état k . Dans ces conditions, deux types de processus apparaissent. Tout d'abord le phonon est absorbé par l'exciton qui réalise une transition vers l'état k' . Mais comme précédemment ce processus ne peut être réel si bien que le phonon est simultanément réémis. Pour le deuxième processus, la présence du phonon du mode p induit l'émission stimulée d'un autre phonon p par l'exciton qui transite dans l'état k' . Mais là encore le processus ne pouvant être réel, le deuxième phonon émis est immédiatement réabsorbé. L'énergie du phonon est donc modifiée par les transitions virtuelles de l'exciton qui habillent le phonon durant son évolution. Ces deux processus peuvent être représentés par les diagrammes des figures 2.2 et 2.3.

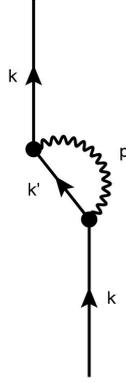


FIG. 2.1 – Processus virtuel d'émission spontanée d'un phonon

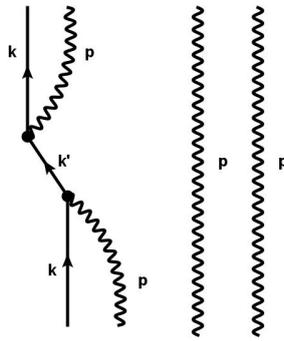


FIG. 2.2 – Diagramme d'absorption du phonon du mode p par l'exciton, et de sa réémission.

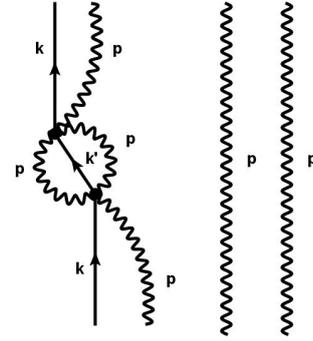


FIG. 2.3 – Diagramme de l'émission stimulée par un phonon du mode p d'un autre phonon du mode p immédiatement réabsorbé.

La transformation unitaire perturbative U génère donc un nouveau point de vue dans lequel l'Hamiltonien effectif ne décrit plus des excitations indépendantes. Il caractérise l'intrication exciton-phonon qui se matérialise à travers un double mécanisme d'habillage. Dans ce nouveau point de vue, un état k définit un exciton habillé par un nuage virtuel de phonons alors qu'un état nombre de phonons fait référence à des phonons habillés par des transitions excitoniques virtuelles. Ce double habillage entraîne des corrections énergétiques et l'intrication des états propres de H qui mélangent les degrés de liberté excitonique et phononiques.

Remarque : La notion d'exciton habillé de phonons virtuels est intéressante, car c'est ce point de vue qui est développé dans la théorie du petit polaron, le polaron étant l'exciton habillé de la déformation locale du réseau (voir Annexe B). Il est d'ailleurs intéressant de noter que lorsque l'exciton ne bouge pas ($\Phi = 0$), la transformation unitaire employée dans la théorie des perturbations est identique à la transformation de Lang-Firsov.

2.2 Etude des corrections énergétiques

2.2.1 Correction de l'énergie de l'exciton

Le comportement de la correction de l'énergie $\delta\omega_k$ d'un exciton dans l'état k est illustré Fig. 2.4 pour un réseau de $N = 11$ sites (Paramètres : $\Phi = 4 \text{ cm}^{-1}$, $K = 5 \text{ N.m}^{-1}$, $W = 25 \text{ N.m}^{-1}$). La figure 2.4 révèle que le couplage avec les phonons entraîne un déplacement vers le rouge (décalage

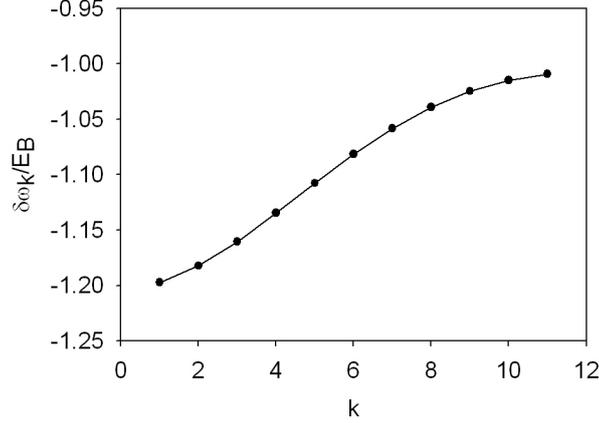


FIG. 2.4 – Modification de l'énergie de l'exciton.

vers les basses fréquences) de l'énergie de chaque état excitonique. Ce déplacement est typiquement de l'ordre de l'énergie de liaison du petit polaron E_B . Cependant, la correction dépend de la nature de l'état excitonique si bien que $\delta\omega_k$ montre une légère dispersion avec k . Par exemple, pour $k = 1$ on obtient $\delta\omega_1 \approx -1.20E_B$ alors que pour $k = N$ on a $\delta\omega_N \approx -E_B$.

Il est possible de confirmer ces observations de manière formelle en utilisant une équation issue de la théorie des perturbations appliquée au cas d'un réseau infini et invariant par translation. Pour cela, on suppose le couplage avec des phonons optiques purs ($K = 0$) et on réalise un développement limité de $\delta\omega_k$ (voir Eq.(2.5)) par rapport à l'adiabaticité $B = 2\Phi/\Omega_0$. L'effet de taille finie est finalement simulé en supposant que le vecteur d'onde des états excitoniques libres est quantifié selon la relation $k\pi/L$. En procédant de la sorte, nous obtenons :

$$\delta\omega_k = -E_B - \frac{1}{2}E_B B^2 - E_B B \cos\left(\frac{k\pi}{L}\right) - E_B B^2 \cos^2\left(\frac{k\pi}{L}\right) \quad (2.6)$$

Si nous comparons l'Eq.(2.6) avec les résultats numériques, les tendances sont bien confirmées (en particulier pour $K = 0$). L'Eq.(2.6) montre bien la translation globale de $-E_B$, et le terme en $\cos(k\pi/L)$ rend compte de la dispersion. En fait, on retrouve les résultats de la théorie du petit polaron (voir annexe B) puisque selon cette théorie, l'habillage de l'exciton par la déformation du réseau induit un déplacement $-E_B$ de la fréquence de Bohr de chaque système à deux niveaux. De plus, l'exciton habillé se déplace moins vite que l'exciton nu. À température nulle, il est caractérisé par une constante de saut effective $\hat{\Phi} = \Phi \exp(-s)$ où $s = E_B/\Omega_0$. Dans la limite $s \ll 1$ et $B \ll 1$, l'énergie du petit polaron est donc définie par $\hat{\omega}_k \approx \omega_k + \delta\omega_k$, en accord avec les résultats précédents.

2.2.2 Correction de l'énergie des phonons

Le comportement de la correction de l'énergie de phonons $\delta\Omega_{pk}$ est illustré sur les figures 2.5 et 2.6 pour deux valeurs $N = 10$ et $N = 11$ de la taille du réseau (Paramètres : $\Phi = 4 \text{ cm}^{-1}$, $K = 5 \text{ N.m}^{-1}$, $W = 25 \text{ N.m}^{-1}$).

Les figures montrent que l'énergie d'un phonon p est déplacée soit vers le rouge (décalage vers les basses fréquences) soit vers le bleu (décalage vers les hautes fréquences), selon la nature de l'exciton qui l'accompagne. De manière générale, un exciton qui occupe un état k situé au dessus du centre de la bande ($\omega_k > \omega_0$) induit un décalage vers le rouge de l'énergie des phonons. À l'inverse, un exciton qui occupe un état k situé en dessous du centre de la bande ($\omega_k < \omega_0$) entraîne un déplacement vers le bleu de l'énergie des phonons. Cependant, cette règle n'est pas générale et des situations inverses

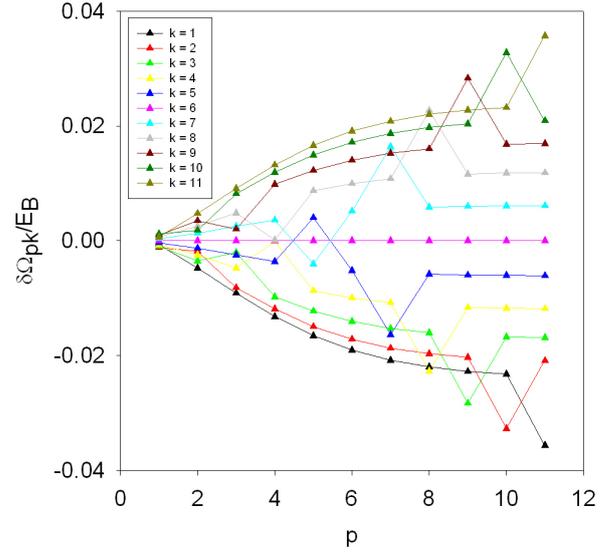
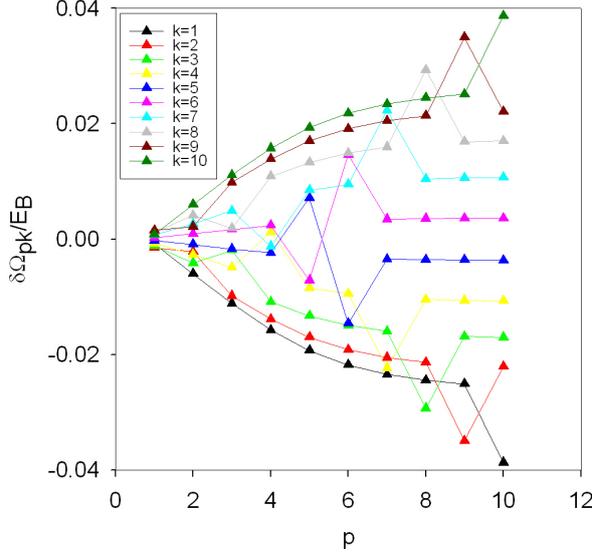


FIG. 2.5 – $\delta\Omega_{pk}$ pour un réseau pair ($N = 10$). FIG. 2.6 – $\delta\Omega_{pk}$ pour un réseau impair ($N = 11$).

peuvent apparaître. Par exemple, pour $N = 10$ lorsque $k = 5$, l'exciton induit un déplacement vers le rouge de l'énergie du phonon $p = 6$ et inversement un exciton $k = 6$ entraîne un déplacement vers le bleu de l'énergie du phonon $p = 6$. On notera également que l'intensité de la correction $\delta\Omega_{pk}$ dépend de la nature des phonons. Ainsi, les phonons du centre de la zone de Brillouin (faible valeur de p) subissent un déplacement relativement faible alors que les phonons du bord de la zone de Brillouin (valeur de p proche de N) sont beaucoup plus perturbés. Par exemple, en présence de l'exciton $k = 1$, on a $\delta\Omega_{11} \approx 10^{-4}E_B$ alors que $\delta\Omega_{N1} = -0.04E_B$ pour $N = 10$ et $N = 11$. Il est intéressant de remarquer que la situation inverse fut observée avec des phonons acoustiques [21]. Enfin, fait marquant, la correction de l'énergie des phonons dépend fondamentalement de la parité de la taille du réseau. En particulier, pour les réseaux de taille N impaire, l'énergie des phonons n'est pas modifiée en présence d'un exciton qui occupe l'état $k = L/2$ exactement situé au centre de la bande :

$$\delta\Omega_{pk=L/2} = 0 \quad \forall p. \quad (2.7)$$

L'influence de la taille du réseau sur la correction de l'énergie des phonons est illustrée Fig. 2.7 (Paramètres : $N = 10, 30, 50$, $\Phi = 4 \text{ cm}^{-1}$, $K = 5 \text{ N.m}^{-1}$, $W = 25 \text{ N.m}^{-1}$). La figure 2.7 montre clairement que la modification de l'énergie des phonons diminue lorsque la taille du réseau augmente. Cet effet est général et il apparaît quelle que soit la parité du réseau et quelle que soit la nature de l'exciton qui habille les phonons. En d'autres termes, la correction de l'énergie des phonons est clairement un processus lié au confinement du réseau. Plus précisément, comme illustré Fig. 2.8, le décalage en fréquence le plus important, c'est-à-dire la valeur maximale de $|\delta\Omega_{pk}|$ décroît typiquement comme $1/N$ (Paramètres : $\Phi = 4 \text{ cm}^{-1}$, $K = 5 \text{ N.m}^{-1}$, $W = 25 \text{ N.m}^{-1}$). Les résultats précédents nous amènent donc à penser que lorsque le réseau devient grand les phonons ne sont plus perturbés par la présence d'un exciton. Ceci est conforme à ce qui est observé dans les réseaux infinis où la présence de l'exciton n'affecte pas les phonons, ces derniers étant considérés comme un réservoir au sens de la physique statistique. L'exciton, durant sa propagation, ressent l'influence des phonons mais il ne modifie pas les énergies du bain. De par le confinement, on voit donc qu'un tel scénario s'effondre.

A ce stade, il est possible d'interpréter ces résultats numériques en appliquant la théorie des perturbations au cas de phonons optiques purs ($K = 0$) et d'un réseau infini. Les effets de taille

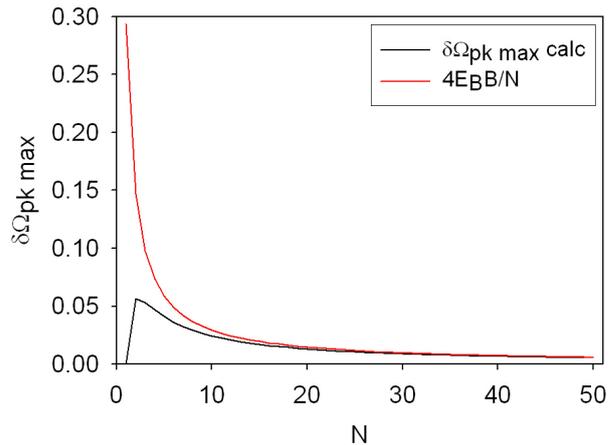
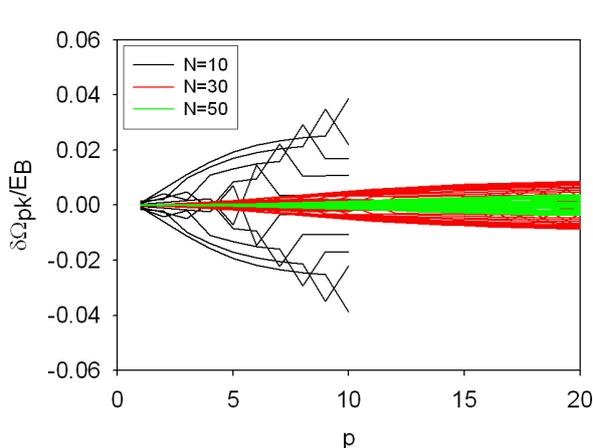


FIG. 2.7 – $\delta\Omega_{pk}$ en fonction du nombre de sites.

FIG. 2.8 – Maximum de $\delta\Omega_{pk}$ calculé numériquement et $4E_B B/N$.

finie sont alors pris en compte en quantifiant les vecteurs d'ondes de l'exciton et des phonons. Dès lors, à partir de l'Eq.(2.5), la correction de l'énergie d'un phonon p induite par la présence d'un exciton dans l'état k est donnée par :

$$\delta\Omega_{pk} \approx \frac{-4E_B B}{N} \sin^2\left(\frac{p\pi}{2L}\right) \cos\left(\frac{k\pi}{L}\right) \quad (2.8)$$

L'Eq.(2.8) nous donne les grandes tendances des figures 2.5 et 2.6. Elle permet d'expliquer que la décalage en énergie est négatif pour $k < L/2$ alors qu'il est positif pour $k > L/2$. De plus, lorsque N est impair, l'Eq.(2.8) montre que $\delta\Omega_{pk} = 0 \forall p$ si $k = L/2$. Finalement, cette équation met clairement en valeur le rôle de la taille du réseau. Elle révèle que les phonons du mode $p = N$ sont ceux dont l'énergie subit le décalage le plus important, en particulier en présence d'un exciton occupant l'état $k = 1$ ou $k = N$. Dans ce cas, la valeur maximale de la correction énergétique est $|\delta\Omega_{1N}| \approx 4E_B B/N$. Elle varie donc selon un loi en $1/N$ comme observé Fig. 2.8. Enfin, on notera que l'Eq.(2.8) montre que $\delta\Omega_{pk}$ est proportionnelle à la constante de saut excitonique à travers sa dépendance par rapport à l'adiabaticité $B = 2\Phi/\Omega_0$. Ceci soulève un autre point important, à savoir que la perturbation des phonons est générée par le déplacement de l'exciton, effet totalement négligé dans la théorie de champ moyen du petit polaron (voir annexe B).

2.2.3 Conclusion

En conclusion, la théorie des perturbations montre que l'influence du couplage exciton-phonon est encodée dans deux paramètres clés. Le premier paramètre, $\delta\omega_k$, caractérise la correction de l'énergie d'un exciton k habillé par un nuage virtuel de phonons. Le second paramètre, $\delta\Omega_{pk}$, rend compte de la correction de l'énergie d'un phonon du mode p habillé par les transitions virtuelles réalisées par l'exciton à partir de l'état k . Sous l'action du couplage, les énergies excitoniques subissent essentiellement un décalage vers le rouge dont l'amplitude est de l'ordre de l'énergie de liaison du petit polaron. A l'inverse, les énergies des phonons sont décalées vers le rouge ou vers le bleu selon que l'exciton occupe le haut ou le bas de la bande. Le point important est que pour un réseau de taille impaire, les phonons ne subissent aucune modification lorsqu'ils sont accompagnés d'un exciton qui occupe l'état $k = L/2$ exactement localisé au centre de la bande. Enfin, il apparaît que les phonons sont d'autant moins sensible à la présence de l'exciton que la taille du réseau est grande.

La théorie des perturbations offre donc un cadre général pour caractériser les états quantique du système exciton-phonon dans la limite non-adiabatique du couplage faible. Dans le prochain chapitre, nous allons voir comment cette théorie des perturbations peut être utilisée pour étudier la dynamique du système et plus particulièrement la problématique du transfert de l'information quantique. Notre but sera de montrer comment la propagation d'un exciton peut permettre de transférer un qubit d'une extrémité à l'autre du réseau. Ce travail nous amenera à aborder le phénomène de décohérence induite par les phonons, phénomène qui constitue un véritable obstacle au transfert d'information.

Chapitre 3

Transfert d'état quantique

3.1 Formulation théorique

3.1.1 Élément de communication quantique

Initialement, le réseau moléculaire se trouve à l'équilibre thermodynamique à la température T . La fréquence de vibration de chaque mode intramoléculaire étant grande devant l'énergie thermique ($\omega_0 \gg kT$), chaque système à deux niveaux occupe son fondamental. L'état interne du réseau est donc le vide excitonique $|\oslash_S\rangle$. À l'inverse, l'état des phonons n'est qu'imparfaitement défini si bien qu'une description statistique est requise. L'état des phonons sera donc décrit par un mélange statistique d'états encodé dans la matrice densité d'équilibre $\rho_E = \exp(-\beta H_E)/Z_E$, où $Z_E = Tr_E \exp(-\beta H_E)$ est la fonction de partition des phonons ($\beta = 1/kT$). À l'équilibre, le système exciton-phonon est donc décrit par la matrice densité stationnaire $\rho_{eq} = |\oslash_S\rangle\langle\oslash_S| \otimes \rho_E$.

Pour étudier la capacité de l'exciton à transférer une information quantique, nous ferons l'hypothèse que les vibrations internes du réseau sont portées dans une configuration hors équilibre. Un tel processus s'effectue via le couplage avec un champ source extérieur dont le rôle est d'implémenter un qubit sur l'extrémité $x = 1$ du réseau. Le mode intramoléculaire $x = 1$ est ainsi préparé dans un état qui est une superposition de son fondamental $|0_1\rangle$ et son état excité $|1_1\rangle$, tous les autres systèmes à deux niveaux occupant leur fondamental. L'état initial interne est donc défini par :

$$|\Psi_S(0)\rangle = (\alpha|0_1\rangle + \beta|1_1\rangle) \otimes |0_2, 0_3, \dots, 0_N\rangle = \alpha|\oslash_S\rangle + \beta|x = 1\rangle \quad (3.1)$$

Dans le même temps, nous supposons que le processus d'encodage de l'information est ultra-rapide devant le temps typique d'évolution des phonons. De ce fait, les phonons n'évoluent pas de manière significative et restent décrits par la matrice densité ρ_E . Le système exciton-phonon est alors caractérisé par la matrice densité initiale $\rho(0)$:

$$\rho(0) = |\Psi_S(0)\rangle\langle\Psi_S(0)| \otimes \rho_E \quad (3.2)$$

Dans ces conditions, transférer une information quantique sur l'extrémité $x = N$ du réseau c'est mesurer la capacité du système à évoluer librement de façon à ce que l'exciton engendre une copie parfaite du qubit initial, à une phase près, sur le mode interne localisé sur le site $x = N$. En d'autres termes, c'est savoir si il existe un temps $t > 0$ tel que le mode intramoléculaire $x = N$ se trouve dans un état qui est une superposition de son fondamental $|0_N\rangle$ et son état excité $|1_N\rangle$:

$$|\Psi_S(t)\rangle = (\alpha|0_N\rangle + \beta e^{i\eta}|1_N\rangle) \otimes |0_1, 0_2, \dots, 0_{N-1}\rangle = \alpha|\oslash_S\rangle + \beta e^{i\eta}|x = N\rangle \quad (3.3)$$

où η est une simple phase supposée connue (on retrouve explicitement $|\Psi_S(0)\rangle$ copié sur le site N en faisant agir une porte quantique appelée phase gate qui permet d'éliminer η).

Lorsque l'exciton évolue librement (pas de couplage avec les phonons), sa dynamique est gouvernée par l'Hamiltonien H_S . Son évolution temporelle est décrite par le propagateur associé

$\mathcal{G}(t) = \exp(-iH_S t)$. Dès lors, réaliser une copie du qubit initial à $t > 0$ revient à étudier le propagateur excitonique de manière à montrer que :

$$\exists t > 0 \text{ tel que } |\mathcal{G}_{N1}(t)| = 1 \quad (3.4)$$

L'Eq.(3.4) définit la fidélité du transfert qu'il convient d'optimiser [16].

3.1.2 Transfert d'état en présence du couplage exciton-phonon

Lorsque l'on tient compte du couplage exciton-phonon, le protocole de communication quantique ne peut plus être formulé en termes d'états quantiques. La raison est toute simple. Même si initialement il n'y a pas de corrélation statistique entre l'exciton et les phonons (factorisation des matrices densités), un phénomène d'intrication apparaît au cours du temps. L'état de l'exciton n'a plus de signification physique et seul l'état du système total à un sens. Pour surmonter ce problème il convient d'utiliser le formalisme de la matrice densité à travers le concept de trace partielle qui permet de définir explicitement la matrice densité réduite de l'exciton.

Ainsi, à l'instant $t > 0$, la matrice densité du système exciton-phonon est définie par :

$$\rho(t) = e^{-iHt} \rho(0) e^{iHt} \quad (3.5)$$

Cette matrice contient toute l'information nécessaire pour caractériser le système global. Elle contient donc trop d'information puisque seul le transfert du qubit nous intéresse. Le point fort du formalisme de la matrice densité est qu'il permet de définir la matrice densité réduite excitonique en éliminant l'information superflue sur la dynamique des phonons et en ne gardant que l'information désirée sur la dynamique de l'exciton. Une telle opération est obtenue en réalisant une trace partielle sur les degrés de liberté des phonons. La matrice densité excitonique $\sigma(t)$ est alors définie par :

$$\sigma(t) = Tr_E[\rho(t)] \text{ avec } \sigma(0) = |\Psi_S(0)\rangle\langle\Psi_S(0)| \quad (3.6)$$

A ce stade, il convient de remarquer que différentes définitions de la fidélité du transfert furent introduites dans le formalisme de la matrice densité [31]. La plus courante est la fidélité de Schumacher [16] qui consiste à "réduire" la matrice densité réduite $\sigma(t)$ pour définir une matrice densité $\hat{\sigma}_x(t)$ attachée au système à deux niveaux occupant le site x du réseau. Une telle opération s'effectue en réalisant une trace partielle sur tous les sites, autres que le site x qui nous intéresse. Ce faisant, mesurer la capacité de l'exciton à transférer un qubit revient à montrer qu'il existe un temps $t > 0$ tel que $\hat{\sigma}_N(t)$ correspond à une copie quasiment parfaite de $\hat{\sigma}_1(0)$.

Pour simplifier la discussion, nous allons utiliser une autre définition de la fidélité et travailler sur les cohérences excitoniques. En effet, les cohérences excitoniques sont les éléments de la matrice densité réduite de la forme $\sigma_{x\emptyset}(t) = \langle x|\sigma(t)|\emptyset_S\rangle$. De tels éléments fournissent une information sur la capacité des vibrations internes à développer ou à maintenir un état quantique qui est une superposition entre le vide $|\emptyset_S\rangle$ et l'état excité $|x\rangle$ à l'instant t , compte tenu de leur couplage avec les phonons. Or, d'après l'Eq.(3.3), une telle superposition définit un qubit encodé sur le site x . Par conséquent, la capacité du système à occuper un état de type qubit localisé sur le site $x = N$ à l'instant t sachant qu'un tel état a été créé à $t = 0$ sur le site $x = 1$ sera mesurée par la cohérence excitonique $\sigma_{N\emptyset}(t)$. Après quelques calculs élémentaires, on montre alors facilement que cette cohérence est définie par :

$$\sigma_{N\emptyset}(t) = G_{N1}(t)\sigma_{1\emptyset}(0) \quad (3.7)$$

avec $\sigma_{1\emptyset}(0) = \alpha^*\beta$ et :

$$G_{N1}(t) = Tr_E [\rho_E e^{iH_E t} \langle N|e^{-iHt}|1\rangle] \quad (3.8)$$

Dans ce contexte, l'Eq.(3.8) définit un propagateur excitonique effectif. Il représente l'amplitude de probabilité d'observer l'exciton sur le site $x = N$ à l'instant t sachant qu'il se trouvait sur le site $x = 1$ à $t = 0$. Son caractère effectif provient du fait que durant sa propagation l'exciton interagit

en permanence avec les phonons. Plus précisément, le propagateur fournit des informations sur la capacité du réseau à transférer des états qui sont des superpositions cohérentes. L'Eq.(3.8) permet alors d'appréhender l'influence des phonons sur la cohérence des états excitoniques et donc de comprendre l'origine du processus de décohérence quantique.

Finalement, $G_{N1}(t)$ est l'objet central de notre étude dont la connaissance permet de caractériser le transfert de qubits le long du réseau. Dès lors, la condition $|G_{N1}(t)| = 1$ révèle que le mode interne du site N se trouve dans un état superposé équivalent à l'état initial, à une phase près. Par conséquent, selon la valeur des paramètres du modèle, étudier le maximum de $|G_{N1}(t)|$ au cours du temps fournit des informations précieuses sur la fidélité du transfert de qubits. On notera à ce stade que si l'interaction exciton-phonon disparaît, cette condition est équivalente à la fidélité définie Eq.(3.4) puisque dans ce cas $G_{N1}(t) = \mathcal{G}_{N1}(t)$.

3.1.3 Cohérence excitonique et théorie des perturbations

Jusqu'à présent, nous avons exposé un formalisme théorique très général. Il convient maintenant de voir comment calculer explicitement les cohérences excitoniques. Malheureusement, de par le couplage exciton-phonon, ces cohérences ne peuvent pas être évaluées exactement. Pour surmonter ce problème, l'idée principale consiste à utiliser la théorie des perturbations pour déterminer les cohérences de manière approchée. Ce faisant, il apparaît qu'il est plus judicieux de travailler dans la base excitonique étendue $|k\rangle$ plutôt que dans la base locale $|x\rangle$. En réalisant un simple changement de base, le propagateur excitonique effectif s'écrit finalement :

$$G_{N1}(t) = \sum_{k_1=1}^N \sum_{k_2=1}^N \frac{2}{L} \sin\left(\frac{k_1\pi N}{L}\right) \sin\left(\frac{k_2\pi}{L}\right) \tilde{G}_{k_1k_2}(t) \quad (3.9)$$

où

$$\tilde{G}_{k_1k_2}(t) = Tr_E [\rho_E e^{iH_E t} \langle k_1 | e^{-iH t} | k_2 \rangle] \quad (3.10)$$

$\tilde{G}_{k_1k_2}(t)$ est un propagateur effectif qui définit l'amplitude de probabilité de trouver l'exciton dans un état k_1 à l'instant t sachant qu'il était dans l'état k_2 à l'instant $t = 0$, l'exciton interagissant avec les phonons durant son évolution. Plus précisément, le système exciton-phonon étant préparé dans un état factorisé $|k_2\rangle \otimes |n_1, \dots, n_N\rangle$, $\tilde{G}_{k_1k_2}(t)$ mesure l'amplitude de probabilité d'observer le système dans l'état factorisé $\exp(-i \sum_p n_p \Omega_p t) |k_1\rangle \otimes |n_1, \dots, n_N\rangle$. Il décrit donc une transition excitonique durant laquelle les phonons évoluent librement, une statistique étant réalisée sur leur état initial. $\tilde{G}_{k_1k_2}(t)$ fournit donc des informations sur la capacité de l'exciton à maintenir ou à développer des états qui sont des superpositions cohérentes entre le vide et un état propre excitonique.

L'évaluation de $\tilde{G}_{k_1k_2}(t)$ en utilisant la théorie des perturbations est détaillée dans l'annexe D. Pour réaliser les calculs, on introduit la transformation unitaire U afin de diagonaliser H . Ensuite, on utilise le fait que \hat{H} est la somme de contributions indépendantes, chaque contribution décrivant le système exciton-phonon lorsque l'exciton occupe un état $|k\rangle$. Puis, on définit la représentation de Heisenberg $O_k(t) = e^{i\hat{H}_E^{(k)} t} O e^{-i\hat{H}_E^{(k)} t}$. Finalement, on introduit la matrice densité effective :

$$\rho_E^{(k)}(t) = \frac{1}{Z_E^{(k)}(t)} \prod_{p=1}^N \exp\left[-(\beta\Omega_p + i\delta\Omega_{pk}t) a_p^\dagger a_p\right] \quad (3.11)$$

où

$$Z_E^{(k)}(t) = \prod_{p=1}^N \frac{1}{1 - \exp[-(\beta\Omega_p + i\delta\Omega_{pk}t)]}. \quad (3.12)$$

Dans ce contexte, après quelques manipulations algébriques, le propagateur effectif est donné par (voir annexe D) :

$$\tilde{G}_{k_1k_2}(t) = \sum_{k=1}^N \frac{Z_E^{(k)}(t)}{Z_E} e^{-i\omega_k t} Tr_E \left[\rho_E^{(k)}(t) \langle k_1 | U_k^\dagger(t) | k \rangle \langle k | U_k(0) | k_2 \rangle \right] \quad (3.13)$$

où $\hat{\omega}_k = \omega_k + \delta\omega_k$. En développant U en série de Taylor par rapport à ΔH , on obtient finalement le propagateur effectif à l'ordre deux des perturbations (voir Eq. D8).

3.2 Résultats numériques

Avant de rentrer dans le vif du sujet, rappelons comment s'effectue la propagation d'un exciton dans un réseau infini. Dans ce type de configuration, le transfert d'une superposition quantique est inefficace à cause du phénomène de dispersion. En effet, dans cette situation le module du propagateur, entre le site initial $x = 0$ et le site $x = N$, s'écrit :

$$|\mathcal{G}_{N0}(t)| = |J_N(2\Phi t)| \quad (3.14)$$

où $J_N(2\Phi t)$ est la fonction de Bessel de première espèce d'ordre N .

Étant donné le comportement des fonctions de Bessel, plus le site N est éloigné du site 0 , plus l'amplitude de $|\mathcal{G}_{N0}(t)|$ sera petite. Cette caractéristique est une traduction du caractère dispersif du réseau. Pour mieux le comprendre, il convient de noter que l'état initial de l'exciton correspond à une somme d'ondes planes de mode k différent, l'ensemble formant un paquet d'ondes. Chacune de ces composantes en k évoluant à une vitesse différente, le paquet d'ondes s'étale de façon irréversible : c'est le phénomène de dispersion. Le maximum de ce paquet d'ondes se déplace le long du réseau à une vitesse $v \sim 2\Phi$ tout en subissant une diminution de son amplitude, en fonction de la distance parcourue, selon une loi en $1/N^{1/3}$. Par conséquent, la dispersion empêche tout transfert d'information efficace, le module du propagateur étant rapidement trop faible.

Nous allons à présent voir que ces résultats sont fondamentalement différents dans un réseau confiné, le confinement entraînant un accroissement de la fidélité du transfert, à travers le principe de récurrence quantique.

3.2.1 Transfert d'état en l'absence de couplage exciton-phonon

Lorsque l'exciton se propage librement, la fidélité du transfert est donnée par le module du propagateur excitonique entre le site 1 et le site N . Son évolution temporelle est représentée sur la figure 3.1 (Paramètres : $N = 11$, $\Phi = 4 \text{ cm}^{-1}$, $K = 5 \text{ N.m}^{-1}$, $W = 25 \text{ N.m}^{-1}$). La figure 3.1

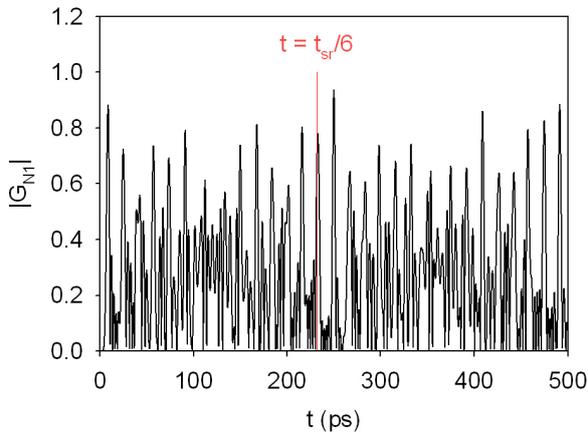


FIG. 3.1 – $|\mathcal{G}_{N1}(t)|$ vs t .

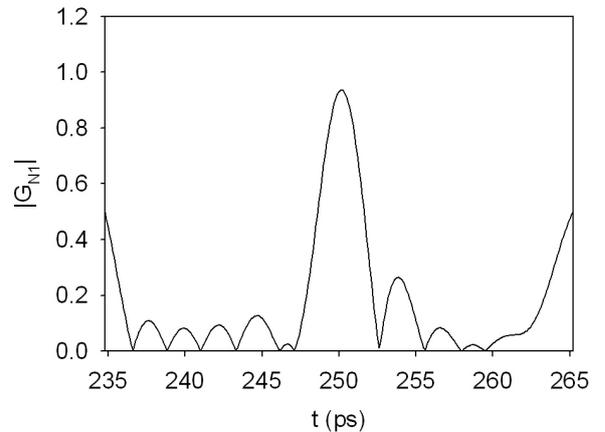


FIG. 3.2 – $|\mathcal{G}_{N1}(t)|$ pour un pic maximum.

montre une succession de pics dont certains possèdent une amplitude plus importante. Un premier

pic majeur de 0.88 apparaît à approximativement 8.8 ps, puis nous assistons à l'apparitions de nouveaux pics de 0.72 à 25 ps et 0.56 à 42.7 ps et ainsi de suite, toutes les 16 ps approximativement. La recherche du maximum d'amplitude pour une durée d'observation de 1000 ps indique un maximum de 0.94 pour $|\mathcal{G}_{N1}(t)|$ à $t = 250$ ps, comme illustré sur la figure 3.2.

L'influence de la taille du réseau sur le maximum de $|\mathcal{G}_{N1}(t)|$ est représentée sur la figure 3.3. Pour des réseaux de petite taille, typiquement de 1 à 7 sites, un module de 1 pour $|\mathcal{G}_{N1}(t)|_{max}$ est

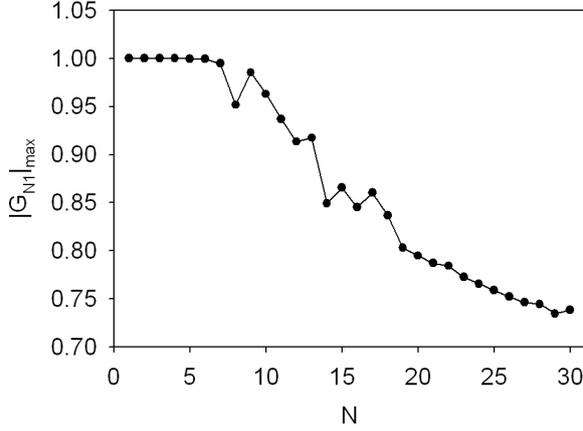


FIG. 3.3 – Maximum de $|\mathcal{G}_{N1}(t)|$ vs N.

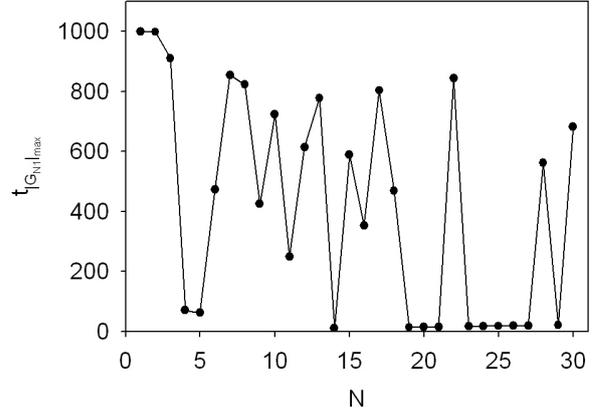


FIG. 3.4 – Temps d'apparition de $|\mathcal{G}_{N1}(t)|_{max}$.

obtenu. En incrémentant le nombre de sites, $|\mathcal{G}_{N1}(t)|_{max}$ diminue. Celui-ci passe de 1 à 0.73 pour un nombre de sites variant de 1 à 30. Il est cependant à noter que la recherche du maximum s'effectue sur un temps de 1000 ps. Il n'est donc pas exclu que des maxima plus importants apparaissent sur des temps beaucoup plus longs. La figure 3.4 montre les temps où apparaissent les maxima de $|\mathcal{G}_{N1}(t)|$. Des temps courts sont observés pour les réseaux $N = 14$ où $t_{|\mathcal{G}_{N1}(t)|_{max}} = 10.9$ ps, $N = 19$ à $N = 21$ où $t_{|\mathcal{G}_{N1}(t)|_{max}}$ varie de 14.4 à 15.8 et $N = 23$ à $N = 27$ où $t_{|\mathcal{G}_{N1}(t)|_{max}}$ varie de 17.2 à 19.9 ps.

L'élément le plus important à comprendre dans les résultats précédents est l'existence des différents pics successifs de la figure 3.1. Ce résultat tranche avec celui que l'on obtient avec un réseau infini, où un seul pic apparaît, quand le paquet d'ondes passe par le site de réception. La multitude de pics correspond à des apparitions sur le site N , du paquet d'ondes qui était présent sur le site 1 à $t = 0$. L'amplitude de $|\mathcal{G}_{N1}(t)|$ étant d'autant plus proche de 1 que l'état superposé correspond à une copie de l'état initial sur le site N , à une phase près. Cette reconstruction de l'état initial à divers instant provient du fait que le paquet d'ondes est confiné. Celui-ci subit de multiples réflexions sur les bords du réseau, entraînant des interférences avec lui-même. Ces interférences peuvent être destructives ou constructives, il apparaît donc sur le site N des reconstructions de l'état de départ. Ce phénomène est appelé récurrence quantique ou "revivals" et constitue un pan entier de l'étude des paquets d'ondes confinés. À partir de la théorie des revivals, il est possible de prédire les temps d'apparition de ces récurrences [32, 33]. En effet, le propagateur s'écrit :

$$\mathcal{G}_{N1}(t) = -\frac{2}{L} \sum_{k=1}^N (-1)^k \sin^2 \left(\frac{k\pi}{L} \right) e^{-i\omega_k t} \quad (3.15)$$

Les composantes en k du paquet d'ondes sont centrées sur la valeur $k = L/2$ (si l'on prend un réseau impair). Cela permet de développer ω_k autour de cette valeur. En effectuant un changement

de variable tel que $p = k - L/2$, l'Eq. (3.15) devient :

$$\mathcal{G}_{N1}(t) = \frac{2}{L} \sum_{p=-L/2+1}^{L/2-1} \cos^2\left(\frac{p\pi}{L}\right) \exp\left\{-2\pi i \left(\frac{pt}{T_{cl}} - \frac{p^3 t}{t_{srev}} \mp \frac{p}{2}\right)\right\} \quad (3.16)$$

avec $T_{cl} = \frac{L}{\Phi}$ et $t_{sr} = \frac{6L^3}{\Phi\pi^2}$, qui sont respectivement le temps classique et le temps de super-revival, tels que $T_{cl} \ll t_{sr}$ [33].

Aux temps courts c'est T_{cl} qui impose sa périodicité. La présence du terme de phase en $\frac{p}{2}$ fait apparaître un premier pic à $t = \frac{T_{cl}}{2}$, il s'agit du parcours direct de l'exciton du site 1 au site N (un aller). Par la suite on observe des pics à $t = 1.5T_{cl}, 2.5T_{cl}, 3.5T_{cl}...$ etc. Ces durées correspondent aux temps de parcours classiques, par aller-retour, du paquet d'ondes sur le réseau. Pour le réseau étudié, $T_{cl} = 16$ ps, en accord avec les observations de la figure 3.1. Dès que $t \gg T_{cl}$ le terme en p^3 devient important. Il module alors le comportement du paquet d'ondes et provoque l'étalement de celui-ci. À des temps tels que $t = (1/q)t_{sr}$ avec q un multiple de 3, des pics importants apparaissent. Le point fondamental est que pour le temps $\frac{1}{6}t_{sr}$, le paquet d'ondes se reforme sur le site N avec une fidélité proche l'unité. Le pic maximum obtenu sur la figure 3.2 correspond d'ailleurs approximativement au temps $\frac{1}{6}t_{sr} = 232$ ps, puisqu'il apparaît à 250 ps.

La figure 3.3 montre que plus le réseau est grand, moins le paquet d'ondes offre un module important lors de ses reconstructions maximales. La raison à invoquer est le phénomène de dispersion. La figure 3.3 montre des apparitions de maxima à des temps courts, il s'agit donc ici de transmission direct, cependant il est possible que pour des temps d'observation plus longs des revivals soit trouvés.

Pour conclure, ces résultats montrent l'intérêt majeur des réseaux confinés pour le transfert d'information par rapport aux réseaux infinis. En effet, dans ces derniers le paquet d'ondes ne passe qu'une seule fois sur le site de réception de l'information, avec une amplitude assez faible de par la dispersion. Dans les réseaux de taille finie le phénomène de récurrence quantique permet, à des temps donnés, d'obtenir une copie du paquet d'ondes initial sur le site de réception presque parfaite.

Remarque : Il est à noter que nous utilisons un paquet d'ondes parfaitement positionné sur le site $x = 1$ à l'instant $t = 0$, ce qui a pour effet de le délocaliser complètement en k . Les paquets d'ondes le plus souvent utilisés pour l'étude des revivals sont des paquets Gaussiens, centré autour d'une valeur particulière de l'énergie. Dans notre cas, pour coller à la même idée nous avons développé autour de $k = L/2$, ce qui signifie que la méthode ne peut être appliquée que pour des réseaux impairs. De plus, le paquet d'ondes étant totalement délocalisé en k , les résultats ne peuvent être qu'approximatifs.

3.2.2 Transfert d'état en présence du couplage exciton-phonon

Lorsque l'on tient compte du couplage exciton-phonon, le transfert d'information est décrit par le propagateur excitonique effectif $|G_{N1}(t)|$ (Eq. (3.9)) dont l'évolution temporelle est illustrée sur les figures 3.5 (N=10) et 3.6 (N=11). (Paramètres : $\Phi = 4 \text{ cm}^{-1}$, $K = 5 \text{ N.m}^{-1}$, $W = 25 \text{ N.m}^{-1}$, $\chi = 25 \text{ pN}$).

Les figures 3.5 et 3.6 montrent que le propagateur $|G_{N1}(t)|$ présente une succession de pics. Le premier pic apparaît à $t = 8.5$ ps pour $N = 10$ alors qu'il prend place à $t = 9.8$ ps pour $N = 11$. Pour $N = 10$, les pics suivants sont observés à $t = 24$ ps, $t = 40$ ps, ..., soit approximativement toutes les 16 ps. De façon similaire, pour $N = 11$, les pics secondaires apparaissent à $t = 26$ ps, $t = 44$ ps, ..., soit typiquement toutes les 18 ps. Le fait marquant est que l'amplitude des pics diminue irréversiblement au cours du temps, et ce quelle que soit la taille du réseau. Cependant,

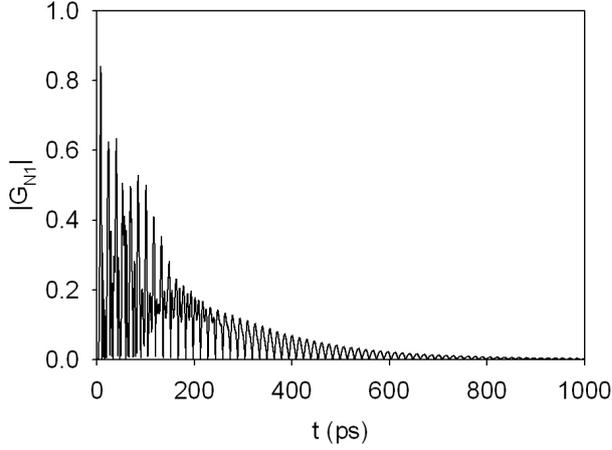


FIG. 3.5 – $|G_{N1}(t)|$ vs t pour $N = 10$.

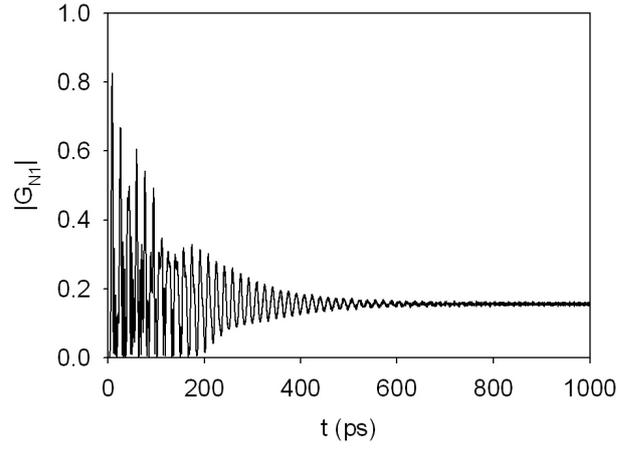


FIG. 3.6 – $|G_{N1}(t)|$ vs t pour $N = 11$.

le comportement du propagateur aux temps longs dépend de la parité du réseau. Pour $N = 10$, $|G_{N1}(t)|$ tend vers zéro lorsque t tend vers l'infini alors que pour $N = 11$, le propagateur converge vers une constante de l'ordre de 0.15.

L'influence du couplage exciton-phonon est illustrée sur les figures 3.7 et 3.8 (Paramètres : $N = 10$, $\Phi = 4 \text{ cm}^{-1}$, $K = 5 \text{ N.m}^{-1}$, $W = 25 \text{ N.m}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$, $\chi = 0 - 55 \text{ pN}$).

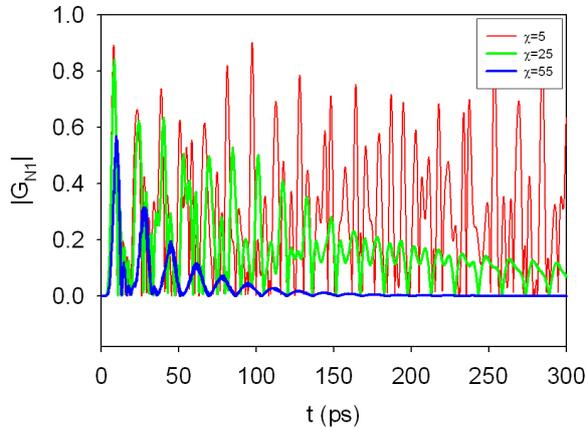


FIG. 3.7 – $|G_{N1}(t)|$ vs t .

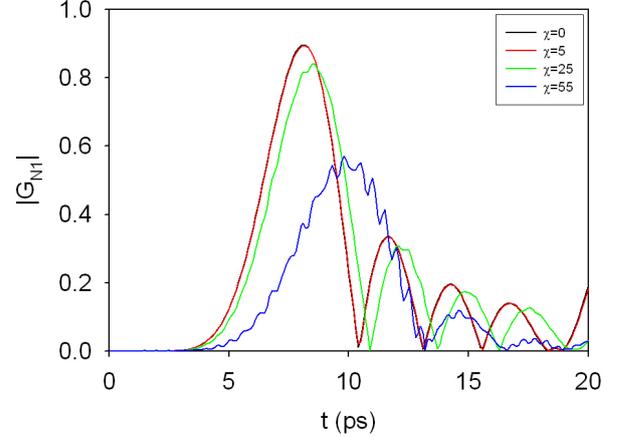


FIG. 3.8 – $|G_{N1}(t)|$ vs t aux temps courts.

Pour les couplages faibles ($\chi = 5 \text{ pN}$), le propagateur montre une succession de pics dont l'amplitude reste significative sur une échelle de temps relativement longue (voir figure 3.7). En d'autres termes, $|G_{N1}(t)|$ développe une évolution temporelle similaire à celle observée figure 3.1 en l'absence du couplage exciton-phonon. Par contre, pour des couplages intermédiaires ($\chi = 25 \text{ pN}$), un comportement différent prend place. Le propagateur $|G_{N1}(t)|$ décroît au cours du temps si bien que l'amplitude des pics devient de plus en plus faible. Ce processus de décroissance est accentué pour les couplages forts ($\chi = 55 \text{ pN}$) et $|G_{N1}(t)|$ tend vers zéro après typiquement 200 ps, entraînant la disparition des pics aux temps longs.

L'influence du couplage sur l'amplitude du premier pic de $|G_{N1}(t)|$ est illustrée sur la figure

3.8. Pour des couplages faibles et intermédiaires, la décroissance temporelle du propagateur n'est pas significative. Ainsi, l'amplitude du premier pic est voisine de 0.90 pour $\chi = 5$ pN alors qu'elle atteint 0.84 pour $\chi = 25$ pN. A l'inverse, pour un couplage fort, la diminution du propagateur est plus prononcée, l'amplitude du premier pic étant de l'ordre de 0.57 pour $\chi = 55$ pN. A ce stade, on notera l'existence d'un déphasage entre les différentes courbes, déphasage qui est d'autant plus important que le couplage est fort. Ainsi, le temps d'apparition du premier pic étant égal à $t = 8.1$ ps pour $\chi = 5$ pN, il devient successivement égal à $t = 8.5$ ps et $t = 9.8$ ps pour $\chi = 25$ pN et $\chi = 55$ pN, respectivement.

Pour un temps d'observation de 1000 ps, l'influence de la taille du réseau sur le maximum $|G_{N1}|_{max}$ de $|G_{N1}(t)|$ est illustrée sur les figures 3.9 ($T = 300$ K) et 3.10 ($T = 100$ K) (Paramètres : $N = 1 - 25$, $\Phi = 4$ cm⁻¹, $K = 5$ N.m⁻¹, $W = 25$ N.m⁻¹, $\chi = 0 - 55$ pN).

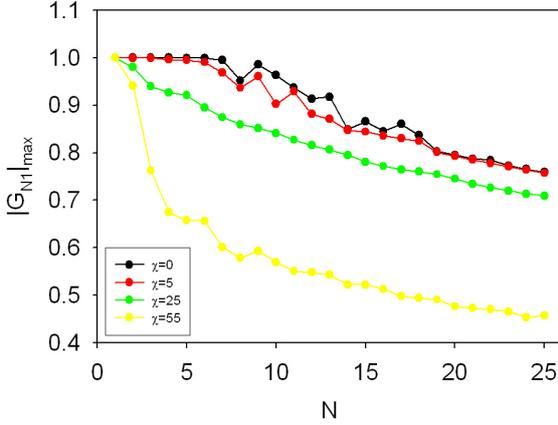


FIG. 3.9 – $|G_{N1}(t)|$ pour $T = 300$ K.

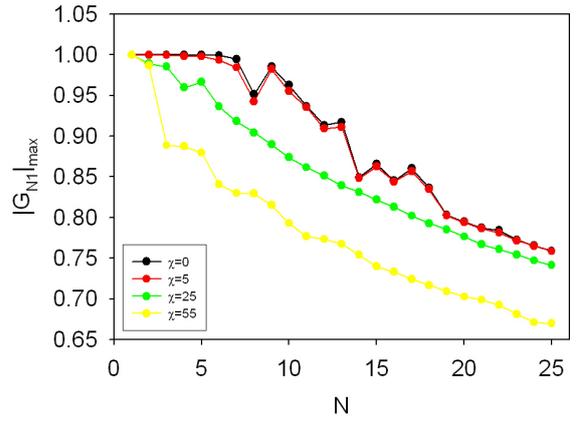


FIG. 3.10 – $|G_{N1}(t)|$ pour $T = 100$ K.

Quelle que soit la température, l'évolution de $|G_{N1}|_{max}$ en fonction de N montre différents régimes selon l'intensité du couplage. Pour les couplages faibles ($\chi = 5$ pN), les figures 3.9 et 3.10 révèlent l'existence d'une taille critique $N^* \approx 10$. Lorsque $N < N^*$, $|G_{N1}|_{max}$ est relativement proche de l'unité ce qui caractérise l'établissement d'un transfert d'information quasiment idéal. A ce stade, pour quantifier la qualité du transfert, nous pouvons introduire le pourcentage d'information perdue $P = (1 - |G_{N1}|_{max}) \times 100$. On a donc $P \approx 0$ pour $N < N^*$. A l'inverse, lorsque $N > N^*$, le maximum du propagateur décroît lentement avec la taille du réseau. Par exemple, pour $\chi = 5$ pN, $|G_{N1}|_{max}$ atteint 0.76 pour $N = 25$. En d'autres termes, sur l'intervalle $N \in [0, 25]$, l'information perdue reste inférieure à 25% pour les couplages faibles, même à haute température.

Pour les couplages intermédiaires ($\chi = 25$ pN) un comportement différent prend place. Il n'y a plus de taille critique si bien que $|G_{N1}|_{max}$ décroît avec la taille du réseau dès les faibles valeurs de N . De plus, le propagateur devient sensible à la température qui naturellement s'oppose au transfert d'information. Pour exemple, à $T = 100$ K, $|G_{N1}|_{max}$ décroît de 0.87 pour $N = 10$ à 0.74 pour $N = 25$. À $T = 300$ K, le maximum du propagateur passe de 0.84 pour $N = 10$ à 0.71 pour $N = 25$. Sur l'intervalle $N \in [0, 25]$, la perte d'information maximale est de l'ordre de 16% à basse température alors qu'elle atteint 30% à température ambiante. Elle reste cependant inférieure à la perte d'information classique égale à 34% [16].

Finalement, pour les forts couplages ($\chi = 55$ pN), une forte détérioration de la fidélité du transfert apparaît, à ce d'autant plus que la température est élevée et que la distance à parcourir est longue. Plus précisément, quelle que soit la température, la courbe $|G_{N1}|_{max}$ vs N montre un net décrochage dès que $N > 2$, l'amplitude de ce décrochage étant plus prononcée à haute température. Ainsi, bien que $|G_{N1}|_{max} \approx 1$ lorsque $N < 2$, le maximum du propagateur décroît rapidement pour $N = 3 - 4$ pour finalement montrer une décroissance presque linéaire en fonction de la taille du

réseau. Dès lors, à $T = 100$ K, $|G_{N1}|_{max}$ décroît de 0.79 pour $N = 10$ à 0.67 pour $N = 25$. À $T = 300$ K, le maximum du propagateur passe de 0.57 pour $N = 10$ à 0.46 pour $N = 25$. Sur l'intervalle $N \in [0, 25]$, la perte d'information maximale, typiquement de l'ordre de 30% à 100 K devient supérieure à 50% à haute température.

Intéressons nous maintenant au temps d'apparition du maximum du propagateur dont le comportement en fonction de la taille du réseau est illustré sur les figures 3.11 et 3.12 (Paramètres : $N = 1 - 25$, $\Phi = 4 \text{ cm}^{-1}$, $K = 5 \text{ N.m}^{-1}$, $W = 25 \text{ N.m}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$, $\chi = 0 - 55 \text{ pN}$).

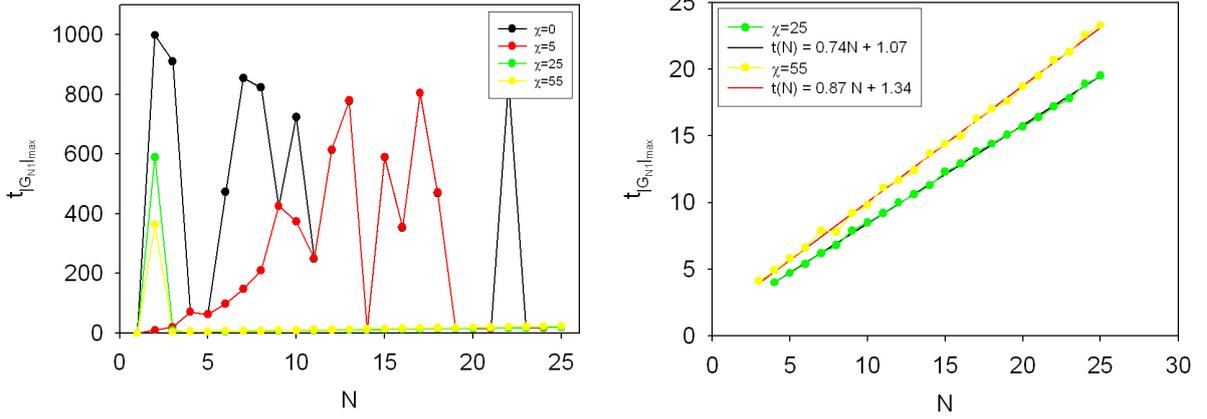


FIG. 3.11 – $t_{|G_{N1}(t)|_{max}}$ vs N pour $T = 300 \text{ K}$. FIG. 3.12 – $t_{|G_{N1}(t)|_{max}}$ vs N pour $T = 300 \text{ K}$.

Pour les faibles couplages ($\chi = 5 \text{ pN}$), le maximum du propagateur correspond le plus souvent à une récurrence quantique. A l'inverse, pour les couplages intermédiaires et forts, le transfert d'information résulte principalement d'une transmission directe entre les deux extrémités du réseau (pour $N > 4$). Par conséquent, le temps d'apparition du maximum du propagateur croît de façon linéaire avec la taille du réseau (voir figure 3.12). Le coefficient directeur correspondant est alors inversement proportionnel à la vitesse v de propagation de l'exciton. Si $v_0 = 2\Phi$ définit la vitesse d'un exciton nu, on constate que $v = 0.90v_0$ pour $\chi = 25 \text{ pN}$ et que $v = 0.76v_0$ pour $\chi = 55 \text{ pN}$. La vitesse de propagation de l'information décroît donc avec le couplage exciton-phonon.

En conclusion, la structure temporelle du propagateur effectif est la manifestation de récurrences quantiques qui résultent du confinement de l'exciton. $|G_{N1}(t)|$ montre alors une série de pics, le plus intense permettant d'optimiser le transfert d'information. Si à basse température et pour un faible couplage, l'atténuation de $|G_{N1}(t)|$ provient de la dispersion, un autre ingrédient intervient à haute température et pour les couplages intermédiaires et forts. Cet ingrédient correspond au phénomène de décohérence quantique induite par le bain de phonons qui entraîne la décroissance irréversible du propagateur excitonique. Mais comprendre la décohérence n'est pas simple en travaillant sur le propagateur dans la base locale. Pour surmonter cette difficulté, nous allons maintenant étudier la dynamique du propagateur mais dans la base des ondes stationnaires, qui, en vertu de l'Eq. (3.9), permettra in fine d'interpréter le comportement de $G_{N1}(t)$.

3.2.3 Caractérisation du phénomène de décohérence

Dans la limite non adiabatique du couplage faible, nous avons observé que le propagateur effectif $\tilde{G}_{k_1 k_2}(t)$ est clairement à diagonale dominante. Son comportement temporel est donc relativement bien décrit via la connaissance des éléments diagonaux $\tilde{G}_{kk}(t)$. De manière générale, l'élément $\tilde{G}_{kk}(t)$ définit l'amplitude de probabilité pour que l'exciton occupe l'état k à l'instant t sachant

qu'il était dans cet état à l'instant $t = 0$. Il mesure donc la capacité du réseau à maintenir une superposition cohérente entre le vide et l'état d'onde stationnaire k . De ce fait, pour simplifier les discussions, $\tilde{G}_{kk}(t)$ sera appelé la cohérence d'un état excitonique k .

L'évolution temporelle des cohérences $|\tilde{G}_{kk}(t)|$ est illustrée sur les figures 3.13 ($N=10$) et 3.14 ($N=11$) ainsi que sur la figure 3.15 aux temps courts. (Paramètres : $\Phi = 4 \text{ cm}^{-1}$, $K = 5 \text{ N.m}^{-1}$, $W = 25 \text{ N.m}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$, $\chi = 25 \text{ pN}$). Aux temps courts ($t < 20 \text{ ps}$), les cohérences

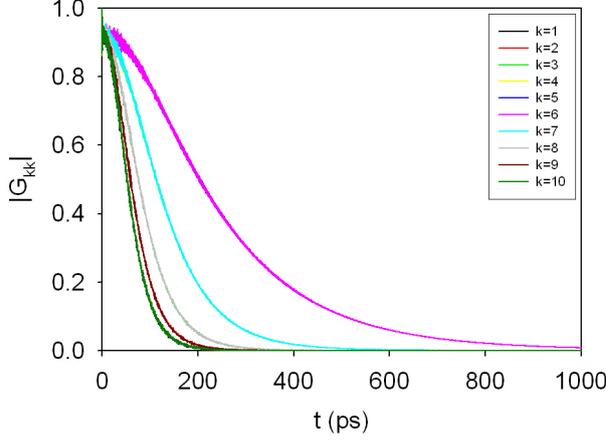


FIG. 3.13 – $|\tilde{G}_{kk}(t)|$ pour $N = 10$.

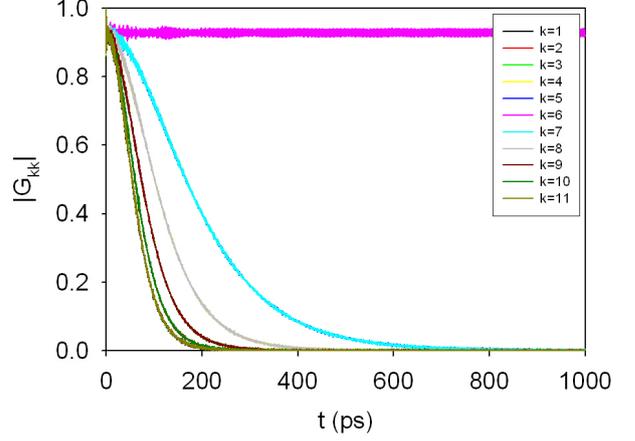


FIG. 3.14 – $|\tilde{G}_{kk}(t)|$ pour $N = 11$.

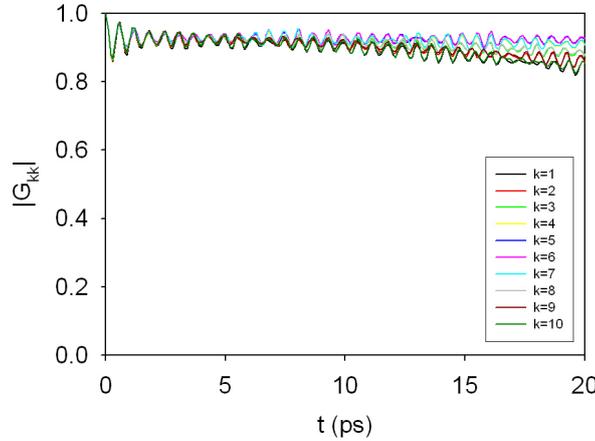


FIG. 3.15 – $|\tilde{G}_{kk}(t)|$ pour $N = 10$ aux temps courts.

$|\tilde{G}_{kk}(t)|$ montrent des oscillations haute fréquence autour d'une valeur localisée juste en dessous des cohérences initiales égales à l'unité (voir figure 3.15). En d'autres termes, les cohérences excitoniques se comportent comme si elles étaient insensibles à la présence des phonons. Mais ce comportement n'est qu'une apparence puisque sur une échelle de temps plus longue, les cohérences diminuent pour finalement tendre vers zéro. C'est le phénomène de décohérence quantique induit par les phonons. Cependant, cette décroissance temporelle dépend fondamentalement de la nature des cohérences et de la parité du réseau. Ainsi, plus l'état excitonique k est proche du centre de la bande, plus la décroissance temporelle est lente. En particulier, pour un réseau impair, la cohérence d'un exciton dans l'état $k = L/2$ exactement localisé au centre de la bande semble survivre sur une échelle de temps infiniment longue (voir figure 3.14). Ce fait remarquable est le résultat majeur de

ce calcul qui suggère que l'état excitonique du centre de la bande est insensible au processus de décohérence et ce quelle que soit la température.

Pour caractériser le comportement temporel des cohérences, nous pouvons définir le taux de décohérence Γ_k comme l'inverse du temps de décohérence T_k pour lequel $|\tilde{G}_{kk}(T_k)| = 1/2$ (mi-largeur à mi-hauteur des différentes courbes). Par exemple, pour $N = 10$, $\Gamma_1 = 0.1027 \text{ cm}^{-1}$ ($T_1 = 51.65 \text{ ps}$) caractérise une décohérence rapide de l'état $k = 1$, alors que $\Gamma_5 = 0.0263 \text{ cm}^{-1}$ ($T_5 = 201.75 \text{ ps}$) rend compte d'une décohérence plus lente de l'état $k = 5$. On notera que pour l'état excitonique du centre de la bande $k = L/2$, $\Gamma_{\frac{L}{2}} = 0$, le temps de décohérence étant repoussé à l'infini.

L'étude de Γ_k en fonction de k est illustrée sur la figure 3.16 (Paramètres : $\Phi = 4 \text{ cm}^{-1}$, $K = 5 \text{ N.m}^{-1}$, $W = 25 \text{ N.m}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$, $\chi = 25 \text{ pN}$). Par analogie avec les résultats précédents,

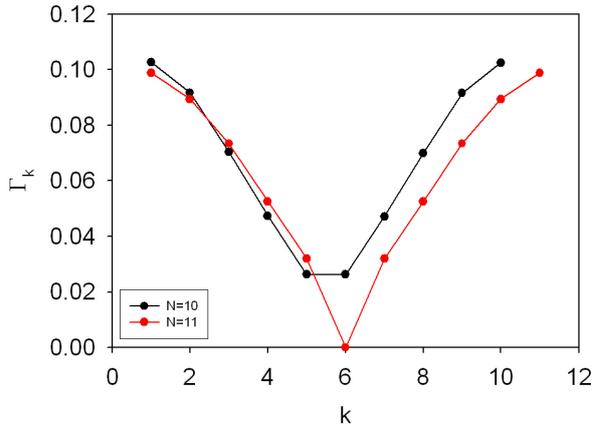


FIG. 3.16 – Γ_k vs k .

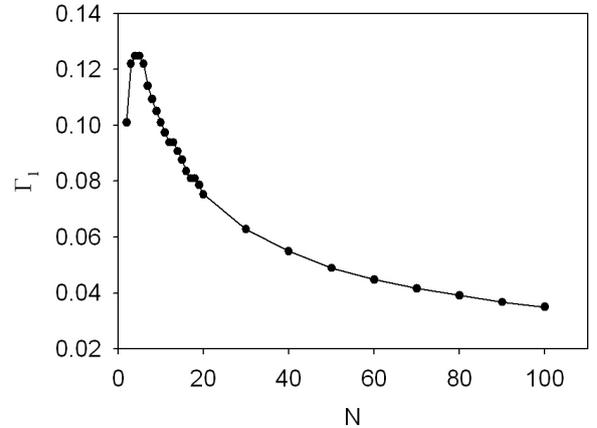


FIG. 3.17 – Γ_1 vs N .

la figure 3.16 montre que Γ_k est d'autant plus grand que k est éloigné du centre de bande. Elle confirme également que pour un réseau impair $\Gamma_{\frac{L}{2}} = 0$ et révèle la symétrie $\Gamma_k = \Gamma_{L-k}$.

La dépendance de Γ_k avec la taille du réseau est caractérisée sur la figure 3.17 pour l'exemple $k = 1$ (Paramètres : $N = 2 - 100$, $\Phi = 4 \text{ cm}^{-1}$, $K = 5 \text{ N.m}^{-1}$, $W = 25 \text{ N.m}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$, $\chi = 25 \text{ pN}$). La figure 3.17 montre une légère augmentation du taux de décohérence avec N tant que la taille du réseau reste inférieure à une valeur critique $N_c = 5$. Au-delà de cette valeur, le taux de décohérence diminue avec N , le temps de décohérence étant par conséquent de plus en plus long lorsque la taille du réseau augmente. En d'autres termes, l'augmentation de la taille du réseau tend à atténuer le phénomène de décohérence.

Enfin l'étude de l'influence de la température sur le taux de décohérence Γ_k est illustrée sur la figure 3.18 (Paramètres : $N = 10$, $\Phi = 4 \text{ cm}^{-1}$, $K = 5 \text{ N.m}^{-1}$, $W = 25 \text{ N.m}^{-1}$, $T = 1 - 300 \text{ K}$, $\chi = 25 \text{ pN}$). La figure 3.18 révèle que Γ_k croît linéairement avec la température lorsque celle-ci se situe typiquement au-delà $T = 34 \text{ K}$. Plus l'état excitonique k est proche du centre de la bande, plus la pente des droites est faible. En deçà de $T = 34 \text{ K}$, certaines valeurs de Γ_k (toutes pour T très petit) ne sont pas trouvées. Ceci semble indiquer l'existence d'une température critique en dessous de laquelle $|G_{kk}(t)|$ ne descend plus en dessous de 0.5.

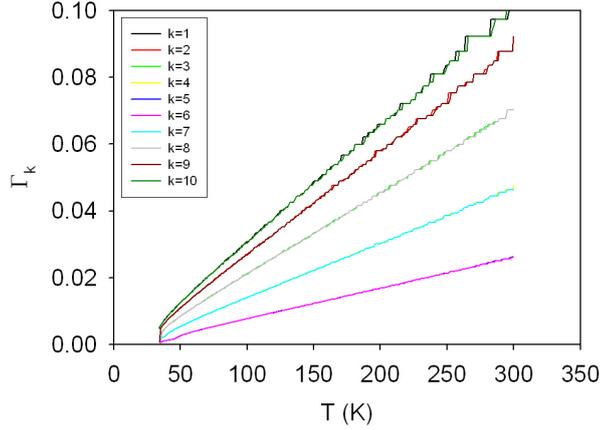


FIG. 3.18 – Γ_k en fonction de la température.

3.3 Interprétation

3.3.1 Décohérence quantique

Les figures 3.5 et 3.6 montrent que $|\tilde{G}_{kk}(t)|$ est composé d'une porteuse qui supporte une modulation haute fréquence de faible amplitude. Or, seule la porteuse rend compte de la décroissance temporelle des cohérences si bien que sa connaissance est suffisante pour interpréter l'ensemble de nos observations. D'après la théorie des perturbations, la porteuse correspond à une approximation du propagateur effectif selon laquelle la transformation unitaire U se réduit à l'opérateur identité. Ce faisant, il apparait que l'influence du couplage exciton-phonon est principalement encodée dans les renormalisations des énergies excitoniques et phononiques. Par contre, l'intrication exciton-phonon est négligeable si bien que les états propres du système se réduisent aux états non perturbés. Dans ce contexte, on montre que le propagateur effectif $\tilde{G}_{kk}(t)$ à l'ordre deux des perturbations est relativement bien décrit par l'équation suivante :

$$\tilde{G}_{kk}(t) \approx \frac{Z_E^{(k)}(t)}{Z_E} e^{-i\tilde{\omega}_k t} \quad (3.17)$$

Le module de la cohérence de l'état excitonique k est alors défini par :

$$|\tilde{G}_{kk}(t)| \approx \prod_{p=1}^N \frac{1}{\sqrt{1 + 4\Delta^2 \bar{n}_p \sin^2(\frac{\delta\Omega_{pk}t}{2})}} \quad (3.18)$$

où $\Delta^2 \bar{n}_p = \bar{n}_p(\bar{n}_p + 1)$ est la variance du nombre de phonons du mode p à l'équilibre thermodynamique. Bien que relativement simple, nous avons vérifié que l'Eq.(3.18) permet de rendre compte des observations numériques. Elle permet en outre de comprendre l'origine de la décohérence dans la base $|k\rangle$ qui peut s'expliquer simplement selon le petit scénario suivant.

A l'instant initial $t = 0$, le système exciton-phonon est préparé dans un état factorisé $|\Psi(0)\rangle = [\alpha|\odot_S\rangle + \beta|k\rangle] \otimes |\phi\rangle$. Cet état décrit un exciton dans une superposition d'états accompagné de phonons dans un état nombre $|\phi\rangle \equiv |\{n_p\}\rangle$, phonons et exciton étant indépendants. Lorsque le temps s'écoule, cet état évolue vers un état intriqué de la forme :

$$|\Psi(t)\rangle \approx \alpha|\odot_S\rangle \otimes |\phi_\odot(t)\rangle + \beta e^{-i\tilde{\omega}_k t} |k\rangle \otimes |\phi_k(t)\rangle, \quad (3.19)$$

où $|\phi_\odot(t)\rangle$ est l'état quantique des phonons libres alors que $|\phi_k(t)\rangle$ désigne l'état quantique des phonons habillés par l'exciton k . Lorsque l'on construit la matrice densité du système et lorsque

l'on réalise la trace partielle sur les degrés de liberté des phonons, il s'avère que la cohérence de l'état excitonique k devient $\tilde{G}_{kk}(t) \approx \exp(-i\hat{\omega}_k t) \langle \phi_{\odot}(t) | \phi_k(t) \rangle$. Le facteur de phase $\exp(-i\hat{\omega}_k t)$, qui n'affecte pas réellement la cohérence, tient compte de l'évolution quantique de l'exciton habillé. À l'inverse, le produit scalaire $\langle \phi_{\odot}(t) | \phi_k(t) \rangle$ mesure la capacité des phonons à évoluer librement malgré leur interaction avec l'exciton. Ce terme est relativement général dans la théorie des systèmes quantiques ouverts [23]. Sa présence suggère que la décohérence quantique provient du fait que les phonons évoluent différemment selon l'état quantique occupé par l'exciton. Cependant, il ne peut seul expliquer la décohérence. En effet, si les phonons sont initialement dans un état pur, le produit scalaire $\langle \phi_{\odot}(t) | \phi_k(t) \rangle$ se réduit à un facteur de phase $\prod_p \exp(-in_p \delta\Omega_{pk} t)$ qui implique la différence d'énergie entre un phonon libre et un phonon habillé. Bien que ce facteur de phase tienne compte de la modification de la dynamique des phonons, il n'affecte pas la cohérence excitonique. Par contre, à température finie, les phonons sont décrits par un mélange statistique d'états nombre et une moyenne doit être réalisée. Lorsque l'on effectue cette moyenne, on fait une somme de facteurs de phase qui interfèrent les uns avec les autres. Ce sont ces interférences qui globalement conduisent à l'Eq.(3.17) et qui font que la cohérence excitonique décroît au cours du temps.

Par développement limité aux temps courts, l'Eq.(3.18) est formellement équivalente à une Gaussienne du type :

$$|\tilde{G}_{kk}(t)| = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \Delta^2 \bar{n}_p \delta\Omega_{pk}^2 t^2 \right\} \quad (3.20)$$

On peut montrer que cette formule donne une bonne approximation des courbes $|\tilde{G}_{kk}(t)|$ vs t . L'Eq.(3.20) permet alors de définir le taux de décohérence qui s'écrit :

$$\Gamma_k = \frac{1}{\sqrt{2 \ln 2}} \sqrt{\sum_{p=1}^N \Delta^2 \bar{n}_p \delta\Omega_{pk}^2} \quad (3.21)$$

Outre le fait de nous donner une valeur approchée du taux de décohérence, l'Eq.(3.21) permet de montrer de façon explicite quelles sont les causes de la décohérence dans le système. Ainsi, un des facteurs importants est le décalage des niveaux d'énergie des phonons $\delta\Omega_{pk}$ lié à la présence de l'exciton. Or, comme nous l'avons observé dans le chapitre 2, plus l'état k occupé par l'exciton est loin du centre de la bande, plus la correction $\delta\Omega_{pk}$ est importante. Par conséquent, le taux de décohérence Γ_k sera d'autant plus important que k sera éloigné du centre de bande. On notera que l'anti-symétrie des corrections $\delta\Omega_{pk} = -\delta\Omega_{pL-k}$ entraîne la symétrie du taux de décohérence $\Gamma_k = \Gamma_{L-k}$. De plus, pour un réseau impair, nous avons mentionné au chapitre 2 que les phonons ne sont pas perturbés lorsque qu'ils sont habillés par un exciton qui occupe le centre de la bande : $\delta\Omega_{pk} = 0 \forall p$ si $k = L/2$. Il en résulte que $\Gamma_{L/2} = 0$, comme observé sur les figure 3.14 et 3.16. Dès lors, la cohérence excitonique d'une superposition entre le vide et l'état $k = L/2$ survit sur un temps infini, même à haute température.

Lors de notre étude sur la renormalisation des niveaux d'énergie, nous avons observé que lorsque nous augmentions la taille du réseau, alors $\delta\Omega_{pk}$ tendait vers zéro. Par conséquent, la décohérence quantique tend à disparaître lorsque l'on fait tendre la taille du réseau vers l'infini. Cela explique bien la chute de Γ_k pour les réseaux de grande taille (voir figure (3.17)). En d'autres termes, lorsque le réseau devient grand les phonons ne sont plus perturbés par la présence d'un exciton si bien que la décohérence quantique est clairement un phénomène lié au confinement du système.

L'Eq.(3.21) montre qu'un second facteur clé est la température dont l'influence est comprise dans la variance du nombre de phonons, c'est-à-dire dans les fluctuations thermiques du nombre de phonons autour de leur moyenne. Ces fluctuations sont liées à la méconnaissance du nombre total de phonons présents et par conséquent à la réalisation d'une statistique. Puisque $\Delta \bar{n}_p \approx kT/\Omega_p$, on comprend alors pourquoi le taux de décohérence croît linéairement avec la température. Cependant, lorsque la température décroît, la variance diminue si bien qu'une température critique apparaît

en dessous de laquelle la décohérence disparaît. En effet, pour un nombre de sites N donné et en utilisant des phonons optiques purs ($K = 0$), $|\tilde{G}_{kk}(t)|$ descend en dessous de $1/2$ si la condition suivante est respectée :

$$|\tilde{G}_{kk}(t)| \approx (1 + 4\Delta^2\bar{n})^{-\frac{N}{2}} \leq \frac{1}{2} \Rightarrow \Delta^2\bar{n} \geq \frac{1}{4N} \quad (3.22)$$

La condition $\Delta^2\bar{n} \geq 1/4N$ n'est plus respectée lorsque $T < T^*$ avec $T^* \sim \Omega_0/\ln(4N)$. Ceci explique que nous trouvons des taux de décohérence Γ_k égaux à 0 à très basse température. Avec les paramètres utilisés, on obtient $T^* \sim 27K$, en bon accord avec la figure 3.18.

3.3.2 Transfert d'information

A partir de la connaissance des cohérences dans la base étendue, il est possible de construire les cohérences dans la base locale. Dès lors, la capacité de l'exciton à transférer une information quantique depuis le site $x = 1$ jusqu'au site $x = N$ est approximativement donnée par :

$$G_{N1}(t) \approx \sum_{k=1}^N \frac{2}{L} \sin\left(\frac{k\pi}{L}\right) \sin\left(\frac{kN\pi}{L}\right) \tilde{G}_{kk}(t) \quad (3.23)$$

De manière générale, le propagateur effectif $G_{N1}(t)$ est la somme de N composantes spectrales, chacune s'amortissant avec un taux Γ_k qui lui est propre. Dès lors, aux temps courts, c'est-à-dire lorsque $\Gamma_k t \ll 1 \forall k$, la décohérence n'a encore pas affecté la dynamique. Tout se passe comme si l'exciton était insensible à la relaxation induite par le bain de phonons. Une dynamique cohérente prend place si bien que l'exciton se propage le long du réseau à l'instar d'une onde confinée qui subit une succession de réflexions sur les bords. Le module du propagateur $|G_{N1}(t)|$ montre alors une série de pics qui traduisent l'existence de récurrences quantiques (voir Fig. 3.8). Cependant les phonons, même s'ils ne modifient pas la nature cohérente du transfert, affectent le temps d'apparition des revivals en changeant la vitesse de propagation de l'exciton. Pour montrer ce phénomène, évaluons l'argument de $\tilde{G}_{kk}(t)$ qui s'écrit :

$$\arg\left\{\tilde{G}_{kk}(t)\right\} = -\hat{\omega}_k t - \sum_{p=1}^N \left(\frac{\bar{n}_p \sin(\delta\Omega_{pk}t)}{1 + (1 - \cos(\delta\Omega_{pk}t))\bar{n}_p} \right) \quad (3.24)$$

Aux temps courts, en considérant le cas des phonons optiques, l'Eq.(3.24) devient :

$$\arg\left\{\tilde{G}_{kk}(t)\right\} \approx -\tilde{\omega}_k t \text{ avec } \tilde{\omega}_k = \hat{\omega}_k - 2\Phi\left(\frac{2E_B\bar{n}_0}{\Omega_0}\right) \cos\left(\frac{k\pi}{L}\right) \quad (3.25)$$

avec $\bar{n}_0 = (\exp(\beta\Omega_0) - 1)^{-1}$. L'Eq.(3.25) montre que tout se passe comme si le spectre de l'exciton était décrit par des énergies effectifs qui dépendent de la température : $\tilde{\omega}_k = \hat{\omega}_k - 2E_B B \bar{n}_0 \cos\left(\frac{k\pi}{L}\right)$. La propagation de l'exciton est alors gouvernée par une constante de saut effective $\tilde{\Phi} = \Phi(1 - E_B/\Omega_0(2\bar{n}_0 + 1))$, plus faible que la constante de saut nue, en parfait accord avec la théorie de champ moyen du petit polaron à température finie [34, 35]. La dynamique est alors dominée par le temps classique effectif $t_{cl} \approx L/\tilde{\Phi}$. Avec les paramètres de la figure 3.8, pour $\chi = 55$ pN, on obtient $t_{cl} \approx 20$ ps, en relativement bonne accord avec les observations numériques.

Lorsque le temps s'écoule, le phénomène de décohérence quantique prend place. Chaque composante spectrale $\tilde{G}_{kk}(t)$ s'amortit irréversiblement ce qui entraîne une décroissance temporelle du propagateur $G_{N1}(t)$ et la disparition des revivals. Cependant, ce mécanisme dépend fondamentalement de la force du couplage et de la température. Ainsi, pour un couplage faible et/ou à basse température, les temps de décohérence peuvent être longs devant le temps d'observation du transfert de l'information quantique. Dans ce cas, la décroissance du maximum de $|G_{N1}(t)|$ n'est

pas explicitement accentuée par la décohérence car c'est la dispersion qui provoque la disparition des revivals. A l'inverse, pour des couplages forts et/ou à plus haute température, les temps de décohérence peuvent devenir plus courts que le temps d'observation du transfert de l'information. Dans ce cas, la décohérence quantique limite fortement la fidélité du transfert qui ne sera efficace que sur de courtes distances. On notera que pour augmenter la qualité du transfert, une stratégie serait de contrôler le nombre de phonons de manière à éteindre les fluctuations. Il serait théoriquement possible de supprimer la décohérence, la variance du nombre de phonons devenant égale à zéro.

Finalement, au bout d'un temps très long, deux comportements différents apparaissent selon la parité du réseau. Dans un réseau de taille paire, l'ensemble des composantes spectrales de $G_{N_1}(t)$ disparaissant si bien que le propagateur effectif tend vers zéro. A l'inverse, dans un réseau impair, la composante spectrale $k = L/2$ survit aux temps longs. Dès lors $|G_{N_1}(t)|$ converge vers une constante de l'ordre de $2/L$. On notera que pour $N = 11$, $|G_{N_1}(t)|$ tend vers 0.17, en parfait accord avec les observations numériques de la figure 3.6.

Conclusion

Dans ce mémoire, nous avons étudié les propriétés de transfert d'un qubit dans un réseau moléculaire confiné en tenant compte de son interaction avec un environnement dissipatif. Le qubit fut représenté par une superposition quantique impliquant le vide et un état à un exciton vibrationnel. La propagation de l'exciton sur un réseau de systèmes à deux niveaux constituait alors le support du transfert. L'environnement quant à lui a été modélisé par l'ensemble des phonons optiques associés aux vibrations externes du réseau. L'Hamiltonien du système exciton-phonon ne pouvant être diagonalisé exactement, une théorie des perturbations a été mise en oeuvre pour résoudre le problème dans la limite non adiabatique du couplage faible.

La théorie des perturbations révéla les mécanismes physiques qui se produisent de par l'intrication exciton-phonon. Cette intrication entraîne un double habillage qui provoque une renormalisation des énergies excitoniques et phononiques. L'exciton n'évolue plus librement mais devient habillé d'un nuage virtuel de phonons. De même, les phonons sont affectés car habillés par des transitions excitoniques virtuelles. Exciton et phonons habillés furent alors décrits par un Hamiltonien effectif dont la connaissance nous a permis d'étudier le transfert d'un qubit entre les deux extrémités du réseau. En l'absence de couplage exciton-phonon, nous avons d'abord montré la différence fondamentale entre la dynamique d'un réseau infini et celle d'un réseau confiné. Si dans un réseau infini la dispersion nuit gravement à la fidélité du transfert, le confinement permet l'apparition de revivals et donc l'établissement d'un transfert avec une grande fidélité. Malheureusement, le couplage exciton-phonon induit un phénomène de décohérence qui s'oppose au bénéfice obtenu par la présence des revivals et altère la fidélité du transfert. Cette décohérence, qui provient de la modification de l'évolution des phonons induite par l'exciton, possède deux origines principales : la température, à travers les fluctuations thermiques du nombre de phonons, et la renormalisation des énergies de phonons. Cependant, un fait marquant a été observé. Pour un réseau impair, un exciton occupant l'état localisé au centre de la bande n'affecte pas les phonons. En retour, toute superposition entre le vide et un tel état dit robuste devient insensible à la décohérence, même à haute température. La cohérence d'une telle superposition survit sur une échelle de temps infiniment longue.

Si les résultats obtenus offrent une bonne compréhension de la décohérence, ils permettent aussi d'entrevoir comment optimiser le transfert. Par exemple, on pourrait imaginer un système formé par deux groupements moléculaires greffés sur chaque extrémité du réseau. L'énergie interne des groupements étant résonante avec le centre de la bande du réseau, il serait possible de transférer un qubit via l'état robuste. Parallèlement, un champ extérieur pourrait servir à moduler les paramètres responsables de la décohérence, par exemple en contrôlant la dynamique externe du réseau et en fixant le nombre de phonons.

Finalement, il convient de noter que l'approche utilisée pour étudier la dynamique n'est valable que dans la limite non adiabatique du couplage faible. Pour analyser le système en dehors de cette hypothèse, une stratégie serait de réaliser une renormalisation préalable du couplage exciton-phonon via la transformation de Lang-Firsov. Générant le point de vue du petit polaron, cette transformation entraîne un couplage résiduel polaron-phonon moins intense que le couplage de départ. L'idée serait alors de traiter ce couplage résiduel par la théorie des perturbations ce qui permettrait, a priori, d'explorer une région plus vaste de l'espace des paramètres.

Bibliographie

- [1] R. Feynman, *Int. J. Theor. Phys.* **21**, 467 (1982).
- [2] D. Deutsch, *Proc. R. Soc. London A* **400**, 97 (1985).
- [3] B. Schumacher, *Phys. Rev. A* **51**, 2738 (1995).
- [4] A. Galindo and M. A. Martin-Delgado, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 347 (2002).
- [5] P.W. Shor, in *Proceedings of the 35th Annual Symposium on Foundations of Computer Sciences*, Edited by S. Goldwasser (IEEE Computer Society Press, Los Alamitos, 1994), p. 124.
- [6] P. Domokos, J. M. Raimond, M. Brune, and S. Haroche, *Phys. Rev. A* **52**, 3554 (1995).
- [7] J. I. Cirac and P. Zoller, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4091 (1995).
- [8] J. A. Jones and M. Mosca, *J. Chem. Phys.* **109**, 1648 (1998).
- [9] F.H.L. Koppens, J. A. Folk, J. M. Elzerman, R. Hanson, L. H. W. van Beveren, I. T. Vink, H. P. Tranitz, W. Wegscheider, L. P. Kouwenhoven, and L. M. K. Vandersypen, *Science* **309**, 1346 (2005).
- [10] J. Majer, J.M. Chow, J.M. Gambetta, J. Koch, B.R. Johnson, J.A. Schreier, L. Frunzio, D. Schuster, A. Houck, A. Wallraff, A. Blais, M. H. Devoret, S. M. Girvin, and R. J. Schoelkopf, *Nature*, **449**, 443 (2007).
- [11] C. M. Tesch, L. Kurtz, and R. de Vivie-Riedle, *Chem. Phys. Lett.* **343**, 633 (2001).
- [12] C. M. Tesch and R. de Vivie-Riedle, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 157901 (2002).
- [13] C. Gollub, U. Troppmann, and R. de Vivie-Riedle, *New J. Phys.* **8**, 48 (2006).
- [14] C.H. Bennett and D.P. DiVincenzo, *Nature (London)* **404**, 247 (2000).
- [15] W. Tittel, J. Brendel, H. Zbinden, and N. Gisin, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3563 (1998).
- [16] S. Bose, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 207901 (2001).
- [17] S. Bose, *Contemp. Phys.* **48**, 13 (2007).
- [18] A.C. Scott, *Phys. Rep.* **217**, 1 (1992).
- [19] A.C. Scott, *Nonlinear Science* (Oxford University Press, New York, 1999).
- [20] B.N.J. Persson, *Phys. Rev. B* **46**, 12701 (1992).
- [21] V. Pouthier, *J. Chem. Phys.* **134**, 114516 (2011).
- [22] H. Fröhlich, *Adv. Phys.* **3**, 325 (1954).
- [23] H.P. Breuer and F. Petruccione, *The theory of open quantum systems* (Oxford University Press, New York, 2007).
- [24] V. Pouthier, *J. Phys. : Condens. Matter* **22**, 255601 (2010).
- [25] V. Pouthier, *J. Phys. : Condens. Matter* **22**, 385401 (2010).
- [26] T. Holstein, *Ann. Phys. (N.Y.)* **8**, 325 (1959) ; **8**, 343 (1959).
- [27] G. P. Srivastava, *The Physics of Phonons* (Hilger, New York, 1990).
- [28] Z. Ivić, S. Zeković, D. Čevizović and D. Kostić, *Physica B*, **355**, (2005).

- [29] C. Cohen-Tannouji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, *Processus d'interaction entre photons et atomes* (InterEditions/Edition du CNRS, Paris, 1988).
- [30] M. Wagner, *Unitary Transformations in Solid State Physics* (North-Holland, Amsterdam, 1986).
- [31] P. E. M. F. Mendonca, R. J. Napolitano, M. A. Marchioli, C. J. Foster, and Y. -C. Liang, *Phys. Rev. A* **78**, 052330 (2008).
- [32] R. Bluhm and V. A. Kostelecký, *Phys. Rev. A* **51**, 6 (1995).
- [33] R. W. Robinett, *Phys. Rep.* **392**, 1-119 (2004).
- [34] D. W. Brown and Z. Ivić, *Phys. Rev. B* **40**, 9876 (1989).
- [35] A. S. Alexandrov and J. T. Devreese, *Advances in Polaron Physics* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2010).

Annexes

A. Hamiltonien des Phonons

Dans le cadre de l'approximation harmonique, l'hamiltonien des phonons s'écrit :

$$H_E = \sum_x \frac{p_x^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{x,x'} \Psi_{xx'} u_x u_{x'} \quad (\text{A1})$$

D'une manière générale, la matrice des constantes de force $\Psi_{xx'}$ est une matrice symétrique dont la diagonalisation permet de définir les modes normaux de vibration. Ainsi, posons ξ_{px} ses vecteurs propres et Ψ_p ses valeurs propres, où l'indice $p = 1, \dots, N$ repère les différents modes.

D'après le modèle de l'Eq.(1.5), la matrice des constantes de force s'écrit :

$$\Psi = \begin{pmatrix} W & -K & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -K & W & -K & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -K & W & -K & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 0 & -K & W \end{pmatrix} \quad (\text{A2})$$

L'équation aux valeurs propres correspondante s'écrit donc :

$$\begin{aligned} W\xi_1 - K\xi_2 &= \Psi\xi_1 \\ -K\xi_1 + W\xi_2 - K\xi_3 &= \Psi\xi_2 \\ -K\xi_2 + W\xi_3 - K\xi_4 &= \Psi\xi_3 \\ &\dots = \dots \\ -K\xi_{N-1} + W\xi_N &= \Psi\xi_N \end{aligned} \quad (\text{A3})$$

L'analyse de cette équation dans le coeur du réseau, pour $x \in [2, N-1]$, révèle que les solutions sont des superpositions d'ondes planes de vecteur d'onde q :

$$\xi_x = Ae^{iqx} + Be^{-iqx} \quad (\text{A4})$$

Les valeurs propres associées sont définies par :

$$\Psi = W - 2K \cos(q) \quad (\text{A5})$$

Pour déterminer les valeurs possibles de q il suffit d'injecter l'Eq.(A4) dans l'équation aux valeurs propres pour $x = 1$ et $x = N$. On montre alors facilement que $A + B = 0$ et que $q = p\pi/L$, avec $p = 1, \dots, N$ et $L = N + 1$. Après normalisation à l'unité, on en déduit les vecteurs propres et les valeurs propres de la matrice des constantes de force :

$$\xi_{px} = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{p\pi x}{L}\right) \text{ et } \Psi_p = W - 2K \cos\left(\frac{p\pi}{L}\right) \quad (\text{A6})$$

L'ensemble des vecteurs propres forme une base sur laquelle il est possible de développer les déplacements et les impulsions externes selon :

$$u_x = \sum_p Q_p \xi_{px}^* = \sum_p Q_p^\dagger \xi_{px} \text{ et } p_x = \sum_p \Pi_p \xi_{px} = \sum_p \Pi_p^\dagger \xi_{xp}^* \quad (\text{A7})$$

où Q_p et Π_p vérifient les relations de commutation canoniques. Ces développements, reportés dans l'Hamiltonien général Eq. (A1), conduisent à l'Hamiltonien diagonalisé :

$$H_E = \sum_p \frac{\Pi_p^\dagger \Pi_p}{2M} + \frac{1}{2} M \Omega_p^2 Q_p^\dagger Q_p \quad (\text{A8})$$

où $\Omega_p = \sqrt{\Psi_p/M}$ est la fréquence de vibration du mode p . Finalement, introduisons les opérateurs création et annihilation de phonons définis par :

$$a_p = \sqrt{\frac{M\Omega_p}{2\hbar}} Q_p + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar M\Omega_p}} \Pi_p^\dagger \quad (\text{A9})$$

et

$$a_p^\dagger = \sqrt{\frac{M\Omega_p}{2\hbar}} Q_p^\dagger - i \sqrt{\frac{1}{2\hbar M\Omega_p}} \Pi_p \quad (\text{A10})$$

Ces opérateurs respectent les relations de commutation usuelles des bosons et permettent d'exprimer l'Hamiltonien des phonons sous la forme :

$$H_E = \sum_p \hbar \Omega_p (a_p^\dagger a_p + 1/2) \quad (\text{A11})$$

En utilisant l'unité $\hbar = 1$ et en prenant l'énergie du vide de phonons comme référence, on obtient la définition de l'Hamiltonien des phonons du chapitre 1.

B. Théorie du petit polaron

Dans le cas d'un couplage avec un ensemble de phonons purement optiques, la dynamique du système exciton-phonon est gouvernée par l'Hamiltonien suivant :

$$H = \sum_{x=1}^N \omega_0 |x\rangle\langle x| + \Phi \sum_{x=1}^{N-1} (|x+1\rangle\langle x| + c.c) + \sum_{x=1}^N \Omega_0 a_x^\dagger a_x + \sum_{x=1}^N \Delta_0 (a_x^\dagger + a_x) |x\rangle\langle x| \quad (\text{B1})$$

où c.c. désigne l'opérateur hermitien conjugué et où a_x et a_x^\dagger sont les opérateurs phonons associés à la vibration externe de fréquence Ω_0 localisée sur le site x du réseau.

La théorie du petit polaron s'introduit naturellement dans le cadre de la limite non adiabatique ($\Omega_0 \gg \Phi$) du couplage fort ($\Delta_0 \gg \Phi$) où l'interaction exciton-phonon l'emporte sur l'énergie cinétique excitonique. Dès lors, pour traiter H on introduit la transformation de Lang-Firsov U_{LF} qui conduit à une diagonalisation exacte dans la limite $\Phi = 0$. Cette transformation est définie par :

$$U_{LF} = \exp \left(- \sum_{x=1}^N \frac{\Delta_0}{\Omega_0} (a_x^\dagger - a_x) |x\rangle\langle x| \right) \quad (\text{B2})$$

La transformation de Lang-Firsov permet d'éliminer partiellement le couplage exciton-phonon. Elle génère un nouveau point de vue dans lequel la dynamique est décrite par l'Hamiltonien transformé $\tilde{H} = U_{LF} H U_{LF}^\dagger$ qui s'écrit :

$$\tilde{H} = \sum_{x=1}^N (\omega_0 - E_B) |x\rangle\langle x| + \Phi \sum_{x=1}^{N-1} (\theta_{x+1}^\dagger \theta_x |x+1\rangle\langle x| + c.c) + \sum_{x=1}^N \Omega_0 a_x^\dagger a_x \quad (\text{B3})$$

où $E_B = \Delta_0^2/\Omega_0$ est l'énergie de liaison du petit polaron et où θ_x est l'opérateur d'habillage :

$$\theta_x = \exp \left(- \frac{\Delta_0}{\Omega_0} (a_x^\dagger - a_x) \right) \quad (\text{B4})$$

Dans ce nouveau point de vue, un état local $|x\rangle \otimes |n_1, n_2, \dots, n_N\rangle$ décrit un polaron localisé sur le site x en présence de n_1 phonons sur le site 1, n_2 phonons sur le site 2 ... Le polaron définit une quasi-particule composite qui mélange les degrés de liberté excitoniques et phononiques. En effet, dans le point de vue de départ, l'état correspondant s'obtient en appliquant l'inverse de la transformation de Lang-Firsov. Il s'écrit alors $|x\rangle \otimes \theta_x |n_1, n_2, \dots, n_N\rangle$ et caractérise un exciton habillé par un nuage virtuel de phonons. Ce nuage rend compte du fait que de par la présence de l'opérateur θ_x , les phonons ne sont plus dans un état nombre bien défini mais plutôt dans un état cohérent quasi-classique, le nombre de phonons n'étant plus fixé.

Finalement, comme $\Phi \neq 0$, la transformation de Lang-Firsov n'est pas exacte et un couplage résiduel polaron-phonon apparait. Ce couplage, encodé dans les opérateurs d'habillage, présente une forte non linéarité par rapport aux variables phonons. Il est donc difficile à appréhender. Pour surmonter ce problème, en première approximation, on réalise souvent une théorie de champ moyen en supposant que les phonons forment un bain à l'équilibre thermodynamique à la température T . Cette procédure permet de définir l'Hamiltonien polaronique $H_{po} = \langle H - H_E \rangle$, où $\langle \dots \rangle$ désigne une moyenne sur les variables phonons. Après quelques calculs élémentaires, l'Hamiltonien polaronique s'écrit :

$$H_{po} = \sum_{x=1}^N (\omega_0 - E_B) |x\rangle\langle x| + \Phi e^{-s} \sum_{x=1}^{N-1} (|x+1\rangle\langle x| + |x\rangle\langle x+1|) \quad (\text{B5})$$

où s , le facteur de rétrécissement de bande, s'écrit en fonction du nombre moyen de phonons $\bar{n}_0 = (\exp(\Omega_0/kT) - 1)^{-1}$:

$$s = \frac{E_B}{\Omega_0} (2\bar{n}_0 + 1) \quad (\text{B6})$$

L'habillage de l'exciton entraîne donc un déplacement $-E_B$ de chaque énergie de site ainsi qu'une réduction de la constante de saut.

C. Théorie des perturbations au second ordre

La théorie des perturbations repose sur l'introduction d'une transformation unitaire $U = \exp(S)$, où S est un générateur anti-hermitien supposé non diagonal dans la base non perturbée. Cette transformation U est alors choisie de manière à ce que l'Hamiltonien transformé $\hat{H} = UHU^\dagger$ soit diagonal dans la base non perturbée. Pour déterminer S on réalise un développement en série de Taylor, tel que $S = S_1 + S_2 + S_3 + \dots$ où S_q est l'ordre q par rapport au couplage ΔH . L'utilisation de l'identité de Baker-Hausdorff permet d'écrire l'Hamiltonien transformé sous la forme :

$$\begin{aligned}\hat{H} &= H_0 \\ &+ \Delta H + [S_1, H_0] \\ &+ [S_1, \Delta H] + [S_2, H_0] + \frac{1}{2} [S_1, [S_1, H_0]] \\ &+ \dots\end{aligned}\tag{C1}$$

À l'ordre 2, sachant que \hat{H} doit être diagonal dans la base non perturbée, on obtient les contraintes suivantes :

$$\begin{aligned}[H_0, S_1] &= \Delta H \\ [H_0, S_2] &= \frac{1}{2} [S_1, \Delta H]_{ND} \\ \hat{H} &= H_0 + \frac{1}{2} [S_1, \Delta H]_D\end{aligned}\tag{C2}$$

Puisque d'après l'Eq. (1.10) ΔH est une combinaison linéaire de a_p^\dagger et a_p , on choisit S_1 sous la forme :

$$S_1 = \sum_{p=1}^N Z_p a_p^\dagger - Z_p^\dagger a_p\tag{C3}$$

où Z_p est un opérateur qui agit uniquement dans ϵ_S . En introduisant S_1 dans le commutateur $[H_0, S_1]$ on trouve Z_p tel que :

$$\langle k | Z_p | k' \rangle = \frac{\langle k | M_p | k' \rangle}{\omega_k - \omega_{k'} + \Omega_p}\tag{C4}$$

La connaissance de S_1 permet de calculer le commutateur $[S_1, \Delta H]$, on obtient :

$$\begin{aligned}\frac{1}{2} [S_1; \Delta H] &= \sum_{p=1}^N \sum_{p'=1}^N A_{pp'} a_p^\dagger a_{p'}^\dagger + A_{pp'}^\dagger a_p a_{p'} \\ &+ \sum_{p=1}^N \sum_{p'=1}^N A_{pp'} a_p^\dagger a_{p'} + A_{pp'}^\dagger a_p^\dagger a_{p'} \\ &+ \sum_{p=1}^N C_p\end{aligned}\tag{C5}$$

avec $A_{pp'} = \frac{1}{2} [Z_p, M_{p'}]$ et $C_p = -\frac{1}{2} (M_p Z_p + Z_p^\dagger M_p)$.

À partir de l'Eq. (C5) on peut calculer l'Hamiltonien effectif de l'Eq. (C2) qui s'écrit :

$$\hat{H} = H_S + \sum_{p=1}^N C_{pD} + \sum_{p=1}^N [\Omega_p + 2A_{ppD}] a_p^\dagger a_p\tag{C6}$$

Les équations Eq. (2.5) sont directement issues de cette formule.

Enfin en utilisant la partie non diagonale de $\frac{1}{2} [S_1, \Delta H]$, S_2 peut être déterminé :

$$\begin{aligned}
S_2 &= \sum_{p=1}^N \sum_{p'=1}^N E_{pp'} a_p^\dagger a_p^\dagger - E_{pp'}^\dagger a_p a_{p'} \\
&+ \sum_{p=1}^N \sum_{p'=1}^N D_{pp'} a_p^\dagger a_{p'} - D_{pp'}^\dagger a_p^\dagger a_p \\
&+ \sum_{p=1}^N F_p
\end{aligned} \tag{C7}$$

avec :

$$\begin{aligned}
\langle k | F_p | k' \rangle &= \frac{\langle k | C_p | k' \rangle}{\omega_k - \omega'_k} \\
\langle k | D_{pp'} | k' \rangle &= \frac{\langle k | \bar{A}_{pp'} | k' \rangle}{\omega_k - \omega_{k'} + \Omega_p - \Omega_{p'}} \\
\langle k | E_{pp'} | k' \rangle &= \frac{\langle k | A_{pp'} | k' \rangle}{\omega_k - \omega_{k'} + \Omega_p + \Omega_{p'}}
\end{aligned} \tag{C8}$$

avec $\bar{A}_{pp'} = A_{ppND} \delta_{pp'} + A_{pp'} (1 - \delta_{pp'})$.

D. Expression du propagateur effectif

En utilisant la transformation U obtenue avec la théorie des perturbations, on peut écrire $\tilde{G}_{k_1 k_2}(t)$ (Eq. (3.10)) sous la forme :

$$\tilde{G}_{k_1 k_2}(t) = \langle k_2 | \text{Tr}_E \left[\rho_E e^{iH_E t} U^\dagger e^{-i\hat{H}t} U \right] | k_1 \rangle \quad (\text{D1})$$

En remplaçant \hat{H} qui est diagonal on obtient :

$$\tilde{G}_{k_1 k_2}(t) = \sum_{k=1}^N \exp(-i\hat{\omega}_k t) \text{Tr}_E \left[\rho_E e^{iH_E t} \langle k_2 | U^\dagger | k \rangle e^{-i\hat{H}_E^{(k)} t} \langle k | U | k_1 \rangle \right] \quad (\text{D2})$$

avec $\hat{\omega}_k = \omega_k + \delta\omega_k$. Puisque $[H_B, \hat{H}_E^{(k)}] = 0$ on peut réécrire (D2) sous la forme :

$$\tilde{G}_{k_1 k_2}(t) = \sum_{k=1}^N \exp(-i\hat{\omega}_k t) \text{Tr}_E \left[\rho_E e^{i(H_E - \hat{H}_E^{(k)})t} \langle k_2 | e^{i\hat{H}_E^{(k)} t} U^\dagger e^{-i\hat{H}_E^{(k)} t} | k \rangle \langle k | U | k_1 \rangle \right] \quad (\text{D3})$$

Nous pouvons alors définir $U_k(t) = e^{i\hat{H}_E^{(k)} t} U e^{-i\hat{H}_E^{(k)} t}$ qui est la représentation de Heisenberg de l'opérateur U par rapport à $\hat{H}_E^{(k)}$. Or $\rho_E = \frac{e^{-\beta H_E}}{Z_E}$ où Z_E est la fonction de partition des phonons. Il est par conséquent possible d'écrire :

$$\rho_E e^{i(H_E - \hat{H}_E^{(k)})t} = \frac{Z_E^{(k)}(t)}{Z_E} \underbrace{\frac{e^{-\beta H_E + i(H_E - \hat{H}_E^{(k)})t}}{Z_E^{(k)}(t)}}_{\rho_E^{(k)}(t)} \quad (\text{D4})$$

où $\rho_E^{(k)}(t)$ est une matrice densité effective et $Z_E^{(k)}(t)$ une fonction de partition effective telles que :

$$\rho_E^{(k)}(t) = \frac{1}{Z_E^{(k)}(t)} \prod_{p=1}^N \exp \left[-(\beta\Omega_p + i\delta\Omega_{pk}t) a_p^\dagger a_p \right] \quad (\text{D5})$$

et

$$Z_E^{(k)}(t) = \prod_{p=1}^N \frac{1}{1 - \exp [-(\beta\Omega_p + i\delta\Omega_{pk}t)]} \quad (\text{D6})$$

$\tilde{G}_{k_1 k_2}(t)$ s'écrit alors sous la forme (voir Eq. (3.13)) :

$$\tilde{G}_{k_1 k_2}(t) = \sum_{k=1}^N \frac{Z_E^{(k)}(t)}{Z_E} e^{-i\hat{\omega}_k t} \text{Tr}_E \left[\rho_E^{(k)}(t) \langle k_1 | U_k^\dagger(t) | k \rangle \langle k | U_k(0) | k_2 \rangle \right] \quad (\text{D7})$$

Au final, en développant U sous la forme $U \sim 1 + S_1 + S_2 + \frac{1}{2}S_1^2$, le propagateur effectif, à l'ordre 2 des perturbations prend la forme suivante :

$$\begin{aligned}
\tilde{G}_{k_1 k_2}(t) &= \frac{Z_E^{(k_1)}(t)}{Z_E} e^{-i\hat{\omega}_{k_1} t} \delta_{k_1 k_2} \\
&- \frac{Z_E^{(k_1)}(t)}{2Z_E} e^{-i\hat{\omega}_{k_1} t} \sum_{p=1}^N \left(\langle k_1 | Z_p Z_p^\dagger | k_2 \rangle n_p^{(k_1)}(t) + \langle k_1 | Z_p^\dagger Z_p | k_2 \rangle (n_p^{(k_1)}(t) + 1) \right) \\
&- \frac{Z_E^{(k_2)}(t)}{2Z_E} e^{-i\hat{\omega}_{k_2} t} \sum_{p=1}^N \left(\langle k_1 | Z_p Z_p^\dagger | k_2 \rangle n_p^{(k_2)}(t) + \langle k_1 | Z_p^\dagger Z_p | k_2 \rangle (n_p^{(k_2)}(t) + 1) \right) \\
&- \frac{Z_E^{(k_1)}(t)}{Z_E} e^{-i\hat{\omega}_{k_1} t} \sum_{p=1}^N \left(\langle k_1 | F_p | k_2 \rangle + \langle k_1 | D_{pp} - D_{pp}^\dagger | k_2 \rangle n_p^{(k_1)}(t) \right) \\
&+ \frac{Z_E^{(k_2)}(t)}{Z_E} e^{-i\hat{\omega}_{k_2} t} \sum_{p=1}^N \left(\langle k_1 | F_p | k_2 \rangle + \langle k_1 | D_{pp} - D_{pp}^\dagger | k_2 \rangle n_p^{(k_2)}(t) \right) \\
&+ \sum_{k=1}^N \frac{Z_E^{(k)}(t)}{Z_E} e^{-i\hat{\omega}_k t} \sum_{p=1}^N e^{i(\Omega_p + \delta\Omega_{pk})t} \left(\langle k_1 | Z_p | k_2 \rangle n_p^{(k)}(t) + \langle k_1 | Z_p^\dagger | k_2 \rangle n_p^{(k)}(t) \right) \\
&+ \sum_{k=1}^N \frac{Z_E^{(k)}(t)}{Z_E} e^{-i\hat{\omega}_k t} \sum_{p=1}^N e^{-i(\Omega_p + \delta\Omega_{pk})t} \left(\langle k_1 | Z_p^\dagger | k_2 \rangle n_p^{(k)}(t) + \langle k_1 | Z_p | k_2 \rangle (n_p^{(k)}(t) + 1) \right) \quad (D8)
\end{aligned}$$

où $n_p^{(k)}(t) = [\exp(\beta\Omega_p + i\delta\Omega_{pk}t) - 1]^{-1}$.