



Contrôle et simulations numériques en chimie quantique

Gabriel Turinici

► **To cite this version:**

Gabriel Turinici. Contrôle et simulations numériques en chimie quantique. Mathématiques [math]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2004. tel-00377193

HAL Id: tel-00377193

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00377193>

Submitted on 21 Apr 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE PARIS VI

HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

Spécialité : mathématiques appliquées

Gabriel TURINICI

sujet : *Contrôle et simulations numériques en chimie
quantique*

Soutenue le 6 décembre 2004 devant un jury composé de :

Président du jury :	Michel	Sorine
Rapporteur :	Jean-Michel	Coron
Examineurs :	Pierre	Degond
	Claude	Le Bris
	Yvon	Maday

Rapporteurs :	Jean-Michel	Coron
	André	Bandrauk
	Enrique	Zuazua

A Monica,
A ma famille,

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Messieurs André Bandrauk, Jean-Michel Coron et Enrique Zuazua de m'avoir fait l'honneur de rapporter sur ce manuscrit et aussi Messieurs Claude Le Bris, Pierre Degond, Yvon Maday et Michel Sorine d'avoir accepté de faire partie du jury. J'ai beaucoup apprécié l'intérêt que tous ont porté à ce travail ainsi que leur commentaires très constructifs et les ouvertures nouvelles apportées par ces commentaires.

Je me fais aussi un plaisir de remercier mes collègues des projets de calcul scientifique à l'INRIA dont la qualité scientifique a été très motivante pour la poursuite de mon programme de recherche.

Bien sûr, il m'est également très agréable d'évoquer l'accueil très amical que l'on m'a fait au CERMICS. J'ai beaucoup appris des divers chercheurs de ce laboratoire et j'ai eu l'occasion à être exposé à des travaux scientifiques d'une variété très enrichissante.

Une pensée particulière s'adresse aux étudiants donc j'ai co-encadré une partie des travaux : Mazyar Mirrahimi et Julien Salomon. J'ai beaucoup appris de ces interactions et je suis très reconnaissant à leur directeurs de thèses respectifs, Pierre Rouchon et Yvon Maday pour leur confiance.

Une partie des études présentées ici est le fruit des collaborations avec d'autres chercheurs. Je remercie ainsi mes co-auteurs dont Yvon Maday, qui reste avant tout mon directeur de thèse, Claude Le Bris, qui a toujours su transmettre de sa passion pour la science, Herschel Rabitz, qui m'a aidé à decoder le langage des chimistes, Antony Patera, dont j'ai beaucoup appris lors de nos entrevues, Eric Cancès dont l'enthousiasme et le sérieux apportent beaucoup d'efficacité à nos travaux communs, ... et beaucoup d'autres dont le nom j'ai du omettre ici mais sans qui ces travaux n'auraient pas pu voir le jour.

Résumé.

Une partie importante des simulations en chimie quantique computationnelle utilisent aujourd'hui des techniques très avancées de mathématiques appliquées et de calcul scientifique. Ainsi ce champ d'application suscite un intérêt croissant de la part des numériciens et fournit des sujets de réflexion d'une grande complexité aussi bien théorique que pratique.

Ayant abordé ce domaine de recherche lors de mon stage de DEA et ensuite lors de ma thèse, mes recherches en chimie quantique computationnelle ont continué par la suite et seront l'objet central de ce mémoire.

La présentation de mes travaux a été divisée en chapitres thématiques. Après un chapitre introductif sur l'équation de Schrödinger et ses approximations, le second chapitre, dédié aux méthodes de discrétisation, présente mes contributions théoriques sur la méthode des bases réduites.

Le troisième chapitre traite de l'analyse d'erreur *a posteriori* qui, de la même façon que les barres d'erreur sont utilisées lors des expériences réelles, permet de donner des informations quantitatives sur la confiance à mettre dans le résultat d'une simulation numérique. Cette méthode est appliquée à deux situations : le calcul du mouvement nucléaire et les calculs de structure électronique. Une autre contribution qui utilise les mêmes techniques et qui aboutit sur la construction d'algorithmes de type Newton pour les équations de Kohn-Sham est présenté en Section 3.4.

Passant aux équations dépendantes de temps, le Chapitre 4 introduit un schéma parallèle en temps pour la résolution des équations d'évolution. L'extension de cette approche à des situations de contrôle est aussi détaillée.

Situé au coeur de mes recherches en chimie quantique, l'étude du contrôle des phénomènes au niveau atomique est décrit Chapitre 5. Après une courte introduction je présente en Sections 5.2 et 5.3 mes travaux sur la contrôlabilité des équations bilinéaires intervenant dans la description mathématique de l'interaction laser-matière. Ces résultats continuent à la Section 5.4 avec une application à la discrimination optimale des systèmes quantiques. Ensuite, dans la Section 5.5, je traite des algorithmes d'optimisation utilisés pour de la recherche par des simulations numériques de champs laser réalisant les objectifs du contrôle.

Enfin, au Chapitre 6, on trouve un travail sur un modèle en épidémiologie.

Le Chapitre 7 réunit quelques projets de recherche en cours ou bien à plus long terme qui font suite aux travaux des chapitres précédents.

Abstract

An important part of simulations in computational quantum chemistry use nowadays very advanced scientific computing techniques. In reaction, this application field witnesses an increasing interest from the applied mathematicians community and provides research topics of high theoretical as well as practical complexity.

Having entered this research field during my graduates studies, my researches in computational quantum chemistry have been confirmed in the sequel and are the central topic of this document.

The presentation of my works has been divided in thematic chapters. After an introductory chapter on the Schrödinger equation and its approximations, the second chapter, dedicated to discretization methods, presents my theoretical contributions on the reduced basis method.

The third chapter deals with *a posteriori* error analysis which, as is the case in real experiments where error bars are provided, allows to give quantitative information on the trust to put in the result of a numerical simulation. This method has been applied to two situations : the computation of the nuclear motion and the electronic structure. Another contribution that uses the same techniques and results in the design of Newton type algorithms for the Kohn-Sham equations is presented in Section 3.4.

Switching to the time dependent equations, Chapter 4 introduces a parallel in time numerical scheme for the resolution of the evolution equations. The extension of this approach for the control setting is also given.

At the heart of my research in quantum chemistry, the study of the control of quantum phenomena is described in Chapter 5. After a brief introduction I present in Sections 5.2 and 5.3 my studies on the controllability of the bilinear equations that appear in the mathematical description of the laser-matter interaction. These results continue in Section 5.4 with an application to the optimal discrimination of quantum systems. Then in Section 5.5 I give an overview of my contributions on the optimization algorithms used to find suitable laser fields in numerical control simulations.

Finally, in Chapter 6 can be found a work on an epidemiological model.

Chapter 7 assembles some ongoing or longer term research projects in the continuation of the contributions in the previous Chapters.

Table des matières

Résumé	7
Abstract	9
1 Introduction	13
1.1 Équation de Schrödinger	13
1.2 Équation de Hartree-Fock	16
1.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer	16
1.2.2 Dérivation de l'équation de Hartree-Fock	18
1.3 Résolution numérique	20
1.3.1 Equation de Schrödinger dépendant du temps	20
1.3.2 Hartree-Fock	21
1.4 Dynamique moléculaire	22
2 Méthodes de discrétisation : les bases réduites	24
2.1 Introduction	24
2.2 Cadre mathématique et contributions	25
3 Analyse d'erreur <i>a posteriori</i>	27
3.1 L'analyse <i>a posteriori</i>	27
3.2 Analyse <i>a posteriori</i> du procédé de réduction adiabatique	28
3.3 Analyse <i>a posteriori</i> du problème de Hartree-Fock	29
3.4 Algorithmes de convergence quadratiques	30
4 Méthodes parallèles pour les équations dépendantes du temps : le schéma pararéel	32
4.1 Motivation et notations	32
4.2 Le schéma pararéel pour la résolution des problèmes d'évolution	33
4.3 Formulation matricielle du schéma pararéel et résolution de problèmes de contrôle	34

5	Le contrôle des phénomènes quantiques	38
5.1	Perspective historique et modèle	38
5.2	Contrôlabilité en dimension infinie	40
5.3	Contrôlabilité en dimension finie	41
5.3.1	Notations	41
5.3.2	Littérature existante : les méthodes de groupes de Lie .	42
5.3.3	Résultats obtenus : méthodes d'analyse via le graphe de connectivité	43
5.4	Discrimination optimale	46
5.4.1	Motivations et notations	46
5.4.2	Résultats	48
5.5	Algorithmes de résolution numérique	49
6	Autres domaines de recherche : modèles mathématiques en épidémiologie	52
7	Perspectives	53
7.1	Dynamique moléculaire	53
7.2	Contrôle quantique	54
7.2.1	Algorithmes déterministes	54
7.2.2	Inversion par le contrôle quantique	55
7.2.3	Exploitation des données expérimentales	56
8	Liste de publications	58
	Bibliographie	63

Chapitre 1

Introduction

Conçu comme préalable à la lecture du reste du document, ce chapitre introductif a pour mission de présenter les bases de la physique quantique nécessaires à la compréhension de mes travaux de recherche. Il est bien sûr impossible de donner en quelques pages une introduction exhaustive à la mécanique quantique ; j'encourage le lecteur en quête d'informations plus étendues à consulter l'excellente introduction dans [16] et les références qui s'y trouvent ; pour ce qui est du contrôle, plus d'informations se trouvent aussi dans [57]. A l'opposé, le lecteur familier avec ces concepts peut se reporter directement au chapitre suivant.

1.1 Équation de Schrödinger

La mécanique quantique est aujourd'hui une discipline établie dont les applications se retrouvent non seulement dans les études en chimie mais aussi dans la physique des phénomènes atomiques et moléculaires, dans l'interaction lumière-matière, la physique de l'état solide et liquide, la science des matériaux, ... Parmi toutes ces applications, deux directions particulières sont d'intérêt pour nous : le calcul de la structure électronique et le mouvement nucléaire (résultant d'une interaction externe) ; dans les deux cas on supposera les effets relativistes négligeables. Les objets élémentaires sont donc les noyaux et les électrons.

L'équation fondamentale de la mécanique quantique est l'équation de Schrödinger. Cette équation prescrit les états stationnaires et, dans sa forme dépendante du temps, l'évolution temporelle de l'état du système.

Afin de pouvoir donner la forme de cette équation, il faut préciser ce que l'on entend par état du système. Notons par M le nombre de noyaux du système, de charges $Z_k > 0$ et masses m_k , $k = 1, \dots, M$ et par N le

nombre d'électrons (chacun de masse m_e et charge Z_e). A chaque particule on peut associer des variables de "position" $\bar{r}_k \in \mathbb{R}^3$, $k = 1, \dots, M$ pour les noyaux et $r_k \in \mathbb{R}^3$, $k = 1, \dots, N$ pour les électrons et de spin $\bar{\sigma}_k$, $k = 1, \dots, M$ et σ_k , $k = 1, \dots, N$ respectivement. Ces variables n'ont pas la même interprétation que dans la mécanique classique : ici, l'état du système est décrit par une fonction Ψ à valeurs complexes dépendant du temps et de toutes les variables à la fois $\Psi(\bar{r}_1, \bar{\sigma}_1, \dots, \bar{r}_M, \bar{\sigma}_M, r_1, \sigma_1, \dots, r_N, \sigma_N, t)$. Une interprétation intuitive de cette fonction d'état (aussi appelée fonction d'onde) est que $|\Psi(\bar{r}_1, \bar{\sigma}_1, \dots, \bar{r}_M, \bar{\sigma}_M, r_1, \sigma_1, \dots, r_N, \sigma_N, t)|^2$ est la densité de probabilité que le système se trouve à l'instant t dans la configuration $(\bar{r}_1, \bar{\sigma}_1, \dots, \bar{r}_M, \bar{\sigma}_M, r_1, \sigma_1, \dots, r_N, \sigma_N)$ i.e. la densité de probabilité que à l'instant t la position du k -ème noyau soit \bar{r}_k , sa variable de spin $\bar{\sigma}_k$ ($k = 1, \dots, M$) et la position du l -ème électron soit r_l et sa variable de spin σ_l , ($l = 1, \dots, N$).

De cette interprétation il suit une propriété importante de la fonction d'onde : sa norme L^2 est toujours égale à 1. Une autre propriété de la fonction d'onde, qui découle cette fois des axiomes de la mécanique quantique, demande que cette fonction soit

- antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées et variables de spin des fermions (dans notre cas, les électrons ou noyaux composés d'un nombre impair de nucléons)

- symétrique par rapport à l'échange des coordonnées et variables de spin des bosons (dans notre cas, les noyaux composés d'un nombre pair de nucléons)

Agissant sur cette fonction d'onde, l'Hamiltonien H du système décrit l'évolution de celui-ci. Dans le cas où le système est supposé isolé, il s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{n=1}^M \frac{1}{m_n} \Delta_{\bar{r}_n} + \sum_{1 \leq n < n' \leq M} \frac{Z_n Z_{n'}}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\bar{r}_n - \bar{r}_{n'}|} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{l=1}^N \frac{1}{m_e} \Delta_{r_l} - \sum_{n=1}^M \sum_{l=1}^N \frac{Z_n Z_e}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\bar{r}_n - r_l|} + \sum_{1 \leq l < l' \leq N} \frac{Z_e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_l - r_{l'}|}. \quad (1.1)$$

On a noté ici par \hbar la constante de Planck, par Δ_r l'opérateur Laplacien qui agit seulement sur les (trois) composantes de r et par ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide. Afin d'alléger les notations on peut ré-écrire ce Hamiltonien dans des unités atomiques où $m_e = 1$, $Z_e = 1$, $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$, $\hbar = 1$.

Afin de mieux comprendre les différents termes de cette expression il faut rappeler que les concepts de mécanique classique subissent une transcription en termes d'observables en mécanique quantique. A chaque quantité classique mesurable on associe un opérateur linéaire Hermitien qui agit sur la fonction

d'onde; cet opérateur peut servir à “extraire” l’information, équivalente à celle classique, du système quantique. Quelques exemples d’opérateurs :

- la position de la particule k par rapport à un axe (par exemple l’axe Ox), notée par x_k et qui agit comme une multiplication par x_k ;
- l’impulsion de la particule k par rapport à un axe (par exemple l’axe Ox), notée par p_{x_k} et qui agit comme une dérivation par rapport à la variable x_k (la première composante de r_k) $p_{x_k} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k}$
- l’énergie cinétique T de la particule k , notée par T_k et donnée par $T_k = -\frac{\hbar^2}{m_k} \Delta_{r_k}$, où m_k est la masse de la particule ;
- l’énergie potentielle $V(r)$ qui agit comme une multiplication par la fonction $V(r)$;
- l’opérateur Hamiltonien qui correspond a l’observable “énergie” du système : $H = T + V$.

Les postulats de la mécanique quantique affirment que pour chaque mesure d’une observable (associée à un opérateur) A , les seuls résultats possibles sont des valeurs propres de A (quantisation des valeurs des variables dynamiques). L’état lui même n’étant pas nécessairement une fonction propre de A , la valeur mesurée pour une fonction d’onde donnée sera une variable aléatoire qui admet une valeur moyenne $\langle \Psi(t), A\Psi(t) \rangle$. On a noté ici par $\langle \cdot, \cdot \rangle$ le produit scalaire L^2 complexe canonique (linéaire par rapport à la **deuxième** variable). Cette quantité sera ensuite notée $\langle \Psi(t)|A|\Psi(t) \rangle$ (notation dite *braket*).

Ainsi, lorsqu’il s’agit de retrouver le résultat d’une mesure classique sur un système quantique on emploie l’opérateur A associé et on calcule $\langle \Psi(t)|A|\Psi(t) \rangle$ pour la fonction d’onde du système. Mais il faut insister ici sur l’intégration faite et sur les conclusions à tirer de ces mesures; par exemple dire que la position du “ k ”-ème électron est α ne veut pas dire que l’électron est en α mais que sa valeur moyenne l’est : si par exemple cet électron décrit une orbite (parfaitement) sphérique autour d’un noyau sa position (en tant qu’observable) sera précisément le centre du noyau, bien qu’il ne puisse jamais y passer (à cause de la répulsion coulombienne).

Revenant à l’équation (1.1) on peut donc interpréter le premier terme comme la somme des énergies cinétiques de chaque noyau, le deuxième terme est composé des répulsions inter-nucléaires, le troisième est la somme des énergies cinétiques des électrons; enfin les deux derniers termes représentent les attractions électron-noyau et les répulsions électron-électron respectivement. Les termes 2,4 et 5 sont donc des contributions à l’énergie potentielle du système.

On peut finalement écrire *l’équation de Schrödinger dépendant du temps* :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = H\Psi(t). \quad (1.2)$$

Quand l'Hamiltonien du système ne dépend pas du temps une solution remarquable de (1.2) est l'évolution stationnaire $\Psi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\Psi(0)$ où $\Psi = \Psi(0)$ est une fonction propre de H de valeur propre correspondante E , i.e. une solution de *l'équation de Schrödinger indépendante du temps* :

$$H\Psi = E\Psi, \quad \|\Psi\|_{L^2} = 1. \quad (1.3)$$

Lorsque E est la plus petite valeur propre de H la fonction d'onde ainsi retrouvée est l'état fondamental du système. Dans ce cas (1.3) est l'équation d'Euler-Lagrange du problème de minimisation de l'énergie

$$\inf\{E(\Psi) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle; \Psi \in \mathcal{A}, \|\Psi\|_{L^2} = 1\} \quad (1.4)$$

où \mathcal{A} est l'espace des fonctions physiquement admissibles. L'espace linéaire \mathcal{A} dépend du nombre de bosons et fermions du système.

Il faut noter ici que, conséquence du fait que l'Hamiltonien H est hermitien (auto-adjoint), les solutions du problème précédent sont des fonctions réelles.

1.2 Équation de Hartree-Fock

Même en ignorant les variables de spin, l'équation de Schrödinger (1.3) ne peut être résolue exactement que pour un nombre très réduit de particules en raison de la dimension trop grande de l'espace où cette équation est écrite. Ainsi, en pratique, on doit utiliser des approximations. On présentera ici d'une manière très brève la dérivation, à partir de l'équation de Schrödinger, d'un des modèles approchés de (1.3) très utilisé en pratique et qui conduit à l'équation de Hartree-Fock.

1.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Afin de simplifier les notations il sera supposé dans tout ce qui suit que N est pair et que tous les noyaux sont des bosons. Comme H ne dépend pas des variables de spin, cette hypothèse permet de s'affranchir des variables de spin et de ne considérer dans la fonction d'onde que la composante spatiale.

Une première approximation de (1.3), très utilisée en pratique, est celle dite de Born-Oppenheimer qui consiste, à supposer que les électrons trouvent leur position "d'équilibre" instantanément par rapport au mouvement nucléaire.

Cette hypothèse est justifiée par le fait que la masse d'un noyau est beaucoup plus importante que la masse d'un électron : le rapport entre la masse du plus léger noyau, celui d'hydrogène, et la masse d'un électron est de l'ordre de 10^3 ; ce rapport devient 10^4 pour la majorité des noyaux ; à impulsion constante un tel rapport donnerait un mouvement électronique très rapide autour des noyaux. Du point de vue de la physique ceci revient à séparer l'évolution du système en mouvement électronique et mouvement nucléaire et à remplacer le premier par un opérateur potentiel lors du traitement du second. Plus précisément, on note alors, pour toute configuration \bar{r} des noyaux, par $H_e(\bar{r})$ l'Hamiltonien (dit *électronique*) représenté par les trois derniers termes de (1.1) donné par la formule

$$H_e(\bar{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{l=1}^N \Delta_{r_l} - \sum_{n=1}^M \sum_{l=1}^N \frac{Z_n Z_e}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\bar{r}_n - r_l|} + \sum_{1 \leq l < l' \leq N} \frac{Z_e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_l - r_{l'}|}. \quad (1.5)$$

où n indice les noyaux et l les électrons. On diagonalise ensuite $H_e(\bar{r})$ obtenant une fonction propre $\Phi_{\bar{r}}(r)$ appelée *fonction d'onde électronique* (qui dépend paramétriquement des degrés de liberté nucléaires \bar{r} et a comme variables seulement les degrés de liberté électroniques r) et une valeur propre $E(\bar{r})$:

$$H_e(\bar{r})\Phi_{\bar{r}}(r) = E(\bar{r})\Phi_{\bar{r}}(r). \quad (1.6)$$

Pour calculer l'énergie totale du système on cherche ensuite les états propres de l'Hamiltonien nucléaire défini par :

$$H_n = -\frac{1}{2} \sum_{n=1}^M \frac{1}{m_n} \Delta_{\bar{r}_n} + \sum_{1 \leq n < n' \leq M} \frac{Z_n Z_{n'}}{|\bar{r}_n - \bar{r}_{n'}|} + E(\bar{r}). \quad (1.7)$$

agissant sur la fonction d'onde nucléaire qui dépend seulement de \bar{r} . La solution du problème aux valeurs propres

$$H_n \Psi(\bar{r}) = E \Psi(\bar{r}) \quad (1.8)$$

permet alors de proposer une valeur pour l'énergie du système, à savoir la valeur propre E , et un candidat pour la fonction d'onde du système, à savoir $\Psi(\bar{r})\Phi_{\bar{r}}(r)$. Cette équation a la forme d'une équation de Schrödinger pour le mouvement nucléaire, avec un potentiel effectif $V_{eff}^{\Phi_{\bar{r}}(r)}(\bar{r}) = \sum_{1 \leq n < n' \leq M} \frac{Z_n Z_{n'}}{|\bar{r}_n - \bar{r}_{n'}|} + E(\bar{r})$.

La fonction d'onde nucléaire décrit les vibrations et les rotations de la molécule dans un état électronique donné. En effet, pour chaque état propre

du Hamiltonien électronique le potentiel $V_{eff}^{\Phi_{\bar{r}}(r)}$ gouvernant ces mouvements dépend de la valeur propre associée et les mouvements nucléaires, donc les états vibrationnels et rotationnels, diffèrent d'un état électronique à un autre. On appelle les différentes fonctions $V_{eff}^{\Phi_{\bar{r}}(r)}$ courbes ou surfaces d'énergie potentielle.

Avant de clore cette section il faut mentionner que, en l'absence de l'hypothèse de Born-Oppenheimer, seulement des molécules très simples (telle que H_2^+) peuvent être traitées numériquement [59, 60]; néanmoins, dès ce niveau, des phénomènes non-perturbatifs intéressants peuvent être mis en évidence.

1.2.2 Dérivation de l'équation de Hartree-Fock

L'approximation de Born-Oppenheimer détaillée dans la section précédente permet de réduire le problème posé sur des variables spatiales de $\mathbb{R}^{3(M+N)}$ à une suite de problèmes sur \mathbb{R}^{3N} suivis par un problème sur \mathbb{R}^{3M} . Bien sûr, ceci n'est pas encore satisfaisant car pour des molécules d'intérêt pratique M et N sont très grands. Il faut donc continuer à simplifier le modèle. Une première idée à exploiter est celle de la paire d'électrons de Lewis qui stipule que lorsque le nombre d'électrons dans le système est pair on peut les grouper deux par deux et associer à chaque paire une variable spatiale dans \mathbb{R}^3 ; à cette variable il correspond un électron de type *spin up* et un autre de type *spin down*. Symboliquement, à la place de N variables de position et N variables de spin on aura seulement $N_{pe} = N/2$ variables de position pour caractériser le système; on désignera par $r_1, \dots, r_{N_{pe}}$ ces variables. Une fois cette *approximation* faite la fonction d'onde est cherchée dans $H^1(\mathbb{R}^{3N_{pe}}; \mathbb{C})$

On utilise ensuite l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport aux permutations des variables électroniques

$$\Phi(\dots, r_i, \dots, r_j, \dots) = -\Phi(\dots, r_j, \dots, r_i, \dots), \quad i, j = 1, \dots, N_{pe}$$

La minimisation de l'énergie (1.4) portera donc sur l'espace des fonctions antisymétriques de $H^1(\mathbb{R}^{3N_{pe}}; \mathbb{C})$ dont un sous-ensemble strict mais remarquable est celui des fonctions qui s'écrivent comme un déterminant dit de *Slater* :

$$\Phi(r_1, \dots, r_{N_{pe}}) = \frac{1}{\sqrt{N_{pe}!}} \det(\Phi_i(r_j)),$$

les Φ_i , $i = 1, \dots, N_{pe}$ étant des fonctions de $H^1(\mathbb{R}^3; \mathbb{C})$ qu'on va choisir sur la variété de contraintes \mathcal{K} définie par

$$\mathcal{K} = \{\Phi = (\Phi_1, \dots, \Phi_{N_{pe}}) \in (L^2(\mathbb{R}^2))^{N_{pe}}; \langle \Phi_i, \Phi_j \rangle_{L^2} = \delta_{ij}\}. \quad (1.9)$$

Introduisons la *matrice de densité* $\rho(x, y) = \sum_{i=1}^{N_{pe}} \Phi_i(x) \overline{\Phi_i(y)}$, le potentiel $V(r) = -\sum_{j=1}^m \frac{Z_j}{|r-\bar{r}_j|}$ et la fonction *densité électronique* $\rho(x) = \rho(x, x)$.

L'énergie associée à la fonction d'onde devient :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^{HF}(\Phi_1, \dots, \Phi_{N_{pe}}) &= \sum_{i=1}^{N_{pe}} \int_{\mathbb{R}^3} (|\nabla \Phi_i|^2 + V |\Phi_i|^2) + \frac{1}{2} \int \int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\rho(x)\rho(y)}{|x-y|} dx dy \\ &\quad - \frac{1}{2} \int \int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{|\rho(x, y)|^2}{|x-y|} dx dy \end{aligned} \quad (1.10)$$

et le nouveau problème s'écrit :

$$\inf \{ \mathcal{E}^{HF}(\Phi_1, \dots, \Phi_{N_{pe}}) \mid \Phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3), \langle \Phi_i, \Phi_j \rangle = \delta_{ij}, i, j = 1, \dots, N_{pe} \} \quad (1.11)$$

En écrivant l'équation d'Euler Lagrange associée à ce problème de minimisation sous contraintes on aboutit à

$$F_{\Phi} \Phi_i = \sum_{j=1}^{N_{pe}} \tilde{\epsilon}_{ij} \Phi_j, \quad i = 1, \dots, N_{pe} \quad (1.12)$$

où l'opérateur F_{Φ} , appelé opérateur de Fock, est défini par

$$F_{\Phi} \Phi_i = -\Delta \Phi_i + V \Phi_i + (\rho \star \frac{1}{|x|}) \Phi_i - \int \int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\rho(x, y) \Phi_i(y)}{|x-y|} dx dy \quad (1.13)$$

et \star est le produit de convolution

$$(f \star g)(x) = \int_{\mathbb{R}^3} f(x-y)g(y)dy. \quad (1.14)$$

Notons que dans (1.12) la matrice $\tilde{\epsilon} = (\tilde{\epsilon}_{ij})_{i,j=1, N_{pe}}$ est symétrique.

Il faut noter que Φ et $\mathcal{E}^{HF}(\Phi_1, \dots, \Phi_{N_{pe}})$ sont invariants par multiplication du vecteur $(\Phi_1, \dots, \Phi_{N_{pe}})$ par une matrice unitaire (de taille $N_{pe} \times N_{pe}$); on peut donc diagonaliser $\tilde{\epsilon}$ et écrire la célèbre équation de Hartree-Fock :

$$F_{\Phi} \Phi_i = \epsilon_i \Phi_i, \quad i = 1, \dots, N_{pe} \quad (1.15)$$

L'équation de Hartree-Fock (1.15) est un problème aux valeurs propres *non linéaire* car la matrice de densité $\rho(x, y)$ et la densité $\rho(x)$ dépendent de la solution $(\phi_1, \dots, \phi_{N_{pe}}) \in H^1(\mathbb{R}^3; \mathbb{C})^{N_{pe}}$; de plus ce problème est *non local* à cause du produit de convolution qui entre dans la définition de l'opérateur de Fock F_{Φ} . Ce problème, initialement prédominant dans les codes de calcul de

structure électronique, est graduellement remplacé par l'équation de Kohn-Sham, qui a une écriture similaire mais qui est basée sur la matrice densité.

Une fois le problème électronique résolu, il est possible de passer à la résolution du mouvement nucléaire, soit en traitant les noyaux quantiquement, soit en les considérant comme des points matériels qui bougent sous l'influence du potentiel électronique et en écrivant leur équation du mouvement de Newton (voir aussi la Section 1.4). Pour le sens mathématique à donner à cette équation d'évolution, on renvoie le lecteur intéressé à [17].

1.3 Résolution numérique

1.3.1 Equation de Schrödinger dépendant du temps

Tout d'abord, afin de résoudre (1.2) il faut remarquer que l'Hamiltonien H se met sous une forme $H = T + V$ où T est l'opérateur moment cinétique, qui est principalement un opérateur de dérivation d'ordre 2, indépendant du temps, alors que V désigne l'opérateur énergie potentielle qui est un opérateur de multiplication. Lorsque l'énergie potentielle est aussi un opérateur indépendant du temps la méthode la plus simple pour résoudre (1.2) est de trouver la décomposition spectrale de H car, si on a trouvé Φ_θ , θ variant dans un ensemble d'indices Θ , tels que

$$H\Phi_\theta = \lambda_\theta\Phi_\theta, \forall \theta \in \Theta$$

alors pour toute fonction

$$\Psi_0 = \sum_{\theta \in \Theta} c_\theta \Phi_\theta$$

avec $c_\theta \in \mathbb{C}$, la fonction

$$\Psi(t) = \sum_{\theta \in \Theta} c_\theta e^{-i\lambda_\theta t} \Phi_\theta$$

est solution de (1.2) avec la donnée initiale $\Psi(t=0) = \Psi_0$.

Si maintenant l'opérateur V dépend du temps, une technique différente peut être employée. Il est à noter que alors que V est diagonal dans une base spatiale, K l'est dans le domaine de Fourier : il est donc facile d'appliquer les opérateurs $e^{-iK\Delta t/2}$ et $e^{-iV\Delta t}$ pour tout pas de temps Δt . Il apparaît alors naturel d'utiliser un schéma de type *split-operator* (dont l'erreur est de l'ordre trois en Δt) qui peut être écrit

$$\Psi(t + \Delta t) = e^{-iK\Delta t/2} e^{-iV(t)\Delta t} e^{-iK\Delta t/2} \Psi(t). \quad (1.16)$$

La dernière opération à savoir la transformation d'une représentation spatiale à une représentation Fourier peut se faire efficacement par une transformée de Fourier rapide. Une importante propriété de ce schéma est qu'il conserve la norme L^2 de Ψ de la même façon que l'équation exacte (1.2). Ces techniques seront retrouvées dans le Chapitre 4 dans les études sur l'accélération de la résolution des équations d'évolution ou encore dans le Chapitre 5 qui traite du contrôle par laser des phénomènes quantiques.

1.3.2 Hartree-Fock

Pour ce qui est de l'équation de Hartree-Fock, les difficultés numériques sont multiples. En effet, une conséquence de la non-linéarité de l'opérateur de Fock F_Φ est que la construction de sa matrice dans une base discrète est très coûteuse. Notons par G un sous-espace discret de $L^2(\mathbb{R}^3)$ engendré par les fonctions h_1, \dots, h_n utilisé pour discrétiser (1.15) et soit Φ un élément de $G^{N_{pe}}$. Le calcul de la matrice de F_Φ fait intervenir des contributions de la forme $\langle F_\Phi h_\alpha, h_\beta \rangle_{L^2, L^2}$. Tenant compte de la définition (1.13) de F_Φ il sera nécessaire de calculer pour tous $i, j, k, l = 1, \dots, n$ l'intégrale

$$\int \int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{h_i(x) \overline{h_j(x)} \overline{h_k(y)} h_l(y)}{|x - y|} dx dy \quad (1.17)$$

appelée intégrale biélectronique. Indépendamment de savoir combien d'intégrales bi-électroniques sont à calculer, l'intégration numérique sur \mathbb{R}^6 est une tâche difficile en soi. Afin de contourner cette difficulté les h_i sont en pratique choisies comme (somme de) fonctions gaussiennes, ce qui permet de calculer les termes (1.17) par des formules semi-analytiques.

Si on retourne maintenant à la complexité algorithmique de ce calcul on remarque qu'il est donc d'ordre n^4 . Simplifier le calcul de la matrice de F_Φ peut se faire en ne calculant pas certaines interactions (1.17) dont on peut justifier qu'elles sont négligeables, et tirer ainsi partie du caractère creux (pour certains systèmes). Il est alors possible d'effectuer l'assemblage de F_Φ à un coût plus réduit que n^4 . Ces simplifications sont souvent faites en partant de raisonnements physiques qu'on ne détaillera pas ici. Il suffit d'ajouter que beaucoup d'empirisme existe encore sur ce type d'approches et que même lorsque la complexité algorithmique est améliorée, il est indispensable d'utiliser une base discrète G aussi réduite que possible. On verra dans le Chapitre 2 une nouvelle méthode venant de l'ingénierie qui pourra s'avérer efficace dans la construction de bases discrètes de petite taille.

Le choix de fonctions gaussiennes est aussi envisageable sur le plan de l'analyse numérique car elles engendrent tout l'espace $L^2(\mathbb{R}^3)$ et donc des

études de convergence peuvent être développées. Néanmoins, en pratique n est de l'ordre de N_{pe} ce qui ne permet pas d'utiliser les résultats de convergence asymptotique disponibles pour les fonctions gaussiennes. Ceci motive, comme on le verra dans la Section 3.3 l'emploi de techniques alternatives d'analyse, les méthodes *a posteriori*.

Une fois que la procédure de construction de la matrice de l'opérateur de Fock est mise au point, le calcul de l'énergie est possible. Il faut par la suite choisir un algorithme d'optimisation pour la minimiser. Traditionnellement cette minimisation a été traitée exclusivement par de méthodes de résolution itérative de l'équation d'Euler-Lagrange associée. Faute de résultats consistants, ces approches ont du être remplacées par la suite par des algorithmes d'optimisation d'une sophistication croissante. Voir aussi la Section 3.4 pour une contribution à cette thématique.

1.4 Dynamique moléculaire

Les propriétés d'un système physique à l'équilibre thermodynamique telles que la fonction de distribution radiale, l'énergie libre, les coefficients de transport, ... peuvent être calculées comme les moyennes des observables sur l'espace des phases d'un système microscopique représentatif. Dans les applications, ce système est composé d'un nombre important de particules (par exemple les systèmes d'intérêt biologique font intervenir plus de 100 000 atomes) de sorte que la dimension de l'espace des phases rend le calcul des moyennes impossible.

Une approche couramment utilisée, la "dynamique moléculaire", utilise l'évolution temporelle du système pour en déduire les moyennes thermodynamiques. Considérons M particules en 3D. Chaque particule i est décrite par sa position $\mathbf{q}_i \in \mathbf{R}^3$, son impulsion $\mathbf{p}_i \in \mathbf{R}^3$ et sa masse m_i . Soit $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ l'Hamiltonien du système, défini sur $\mathbf{R}^{3M} \times \mathbf{R}^{3M}$ par

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^M \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_M),$$

où V est le potentiel d'interaction et \mathbf{q} et \mathbf{p} sont des notations pour $(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_M)$ et pour $(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_M)$ respectivement. Le potentiel V peut soit être calculé au niveau quantique au fur et à mesure que le système décrit l'espace des phases ou être donné, et c'est le cas le plus courant, comme somme d'interactions élémentaires :

- à 2 corps : le potentiel dépend de la distance
- à 3 corps où l'angle entre les deux paires d'atomes intervient

- à 4 corps qui sont fonctions de l'angle dièdre ...

Le système dynamique Hamiltonien associé à H est donné par

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\mathbf{q}}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)), \\ \frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}}(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)). \end{array} \right. \quad (1.18)$$

Notons que dans ce formalisme le système évolue sur une ligne de niveau de H (car il est invariant).

Lorsqu'il s'agit de calculer une observable dont la moyenne converge dans un (sous-)ensemble d'états admissibles pour le système, il est plus efficace plutôt que d'énumérer tous les états possibles et de calculer l'observable associée de calculer seulement une trajectoire temporelle du système et prendre la moyenne de l'observable sur cette trajectoire. L'égalité des deux quantités est liée à une propriété d'ergodicité selon laquelle l'évolution (1.18) "remplit" l'ensemble des états où la moyenne doit être calculée. Ainsi, ce calcul se réduit à un système (de grande taille) d'équations différentielles ordinaires à résoudre. On reviendra sur cette question avec quelques commentaires dans la Section 7.1.

Chapitre 2

Méthodes de discrétisation : les bases réduites

2.1 Introduction

L'optimisation, le contrôle et la caractérisation d'un système exige la prédiction de certaines quantités, que nous appellerons "sorties" par exemple la température maximale, des taux maximaux de transfert de température, un débit, la portance ou la traînée ... ; ces sorties sont typiquement exprimées comme fonctionnelles des variables d'état liées à une équation aux dérivées partielles (EDP) qui décrit le comportement physique du système. Les paramètres, que nous appellerons des "entrées", servent pour identifier une configuration particulière du système : ces entrées peuvent représenter des variables de conception ou de décision, (telles que la géométrie) par exemple dans des études d'optimisation, des variables de contrôle (telles que la puissance de déclencheur) par exemple dans des applications en temps réel ; ou des variables de caractérisation (telles que les propriétés physiques) par exemple dans des problèmes inverses.

Nous arrivons ainsi à une dépendance implicite entre les "entrées" et les "sorties" dont l'évaluation exige la solution d'une EDP. Notre but est l'élaboration de méthodes qui permettent l'évaluation rapide et fiable de cette dépendance entrée-sortie induite par l'EDP dans la limite de beaucoup d'évaluations comme ceci est le cas dans la conception, l'optimisation, le contrôle et dans les contextes de caractérisation. Cette question a suscité une attention considérable. Notre approche est basée sur la méthode des bases réduites, d'abord présentée vers la fin des années 70 pour l'analyse structurale non-linéaire et plus tard développée dans les années 80 et 90. La méthode des bases réduites repose sur l'observation que la variable d'état n'est pas,

en fait, un membre arbitraire de l'espace de dimension infinie lié à l'EDP ; plutôt, elle reste, ou évolue, sur une variété différentielle de dimension bien inférieure à celle induite par la dépendance paramétrique.

L'approche de base réduite, telle qu'introduite initialement dans la littérature, était locale dans l'espace des paramètres, dans la pratique comme dans la théorie. Par conséquent, les espaces pour la variété de basse dimension sont typiquement construits autour d'un point particulier de l'espace des paramètres et la théorie de convergence *a priori* associée se fonde sur des arguments asymptotiques dans des voisinages suffisamment petits. En conséquence, les améliorations par rapport à l'approximation d'éléments finis conventionnels sont relativement modestes. Au contraire, une approche récente étudiée par Yvon Maday et Antony Patera diffère de ces efforts antérieurs de trois manières importantes : d'abord il s'agit de développer des espaces d'approximation globaux (et dans certains cas nous démontrons théoriquement leur globalité) ; en second lieu, des estimateurs *a posteriori* d'erreurs rigoureux sont utilisés ; et troisièmement, le travail est décomposé en parties "en ligne" (on-line) et "hors ligne" (offline). Ainsi agencée, cette approche permet de réaliser des économies de coût calcul de plusieurs ordres de grandeur.

2.2 Cadre mathématique et contributions

Considérons une famille de problèmes dépendant d'un paramètre μ :

$$\text{Trouver } u = u(\mu) \text{ solution de } \mathcal{F}(u, \mu) = 0.$$

En général, la solution u est suffisamment régulière par rapport à μ pour que la distance maximale entre $u(\mu)$ et l'espace $X_N = \text{span}\{u(\mu_1), \dots, u(\mu_N)\}$ soit petite si les solutions particulières $u(\mu_i)$, $i = 1, \dots, N$ sont choisies convenablement. Cette distance est d'habitude petite même pour des petites valeurs de N . Ceci donne l'idée d'utiliser une méthode de discrétisation basée sur les calculs précis (*a priori*) des $u(\mu_i)$, suivie par une approximation du problème dans X_N . Les éléments précalculés $u(\mu_i)$, $i = 1, \dots, N$ sont appelés les *éléments de la base réduite* et, en général, ne sont pas difficiles à choisir convenablement. A cause de la nature variationnelle du problème la solution numérique sera asymptotiquement aussi proche de la solution exacte que le meilleur élément de X_N . On obtient ainsi des problèmes algébriques en dimension très basse. Cette méthode s'est avérée efficace dans beaucoup de contextes, incluant le cas où l'espace des paramètres est grand. Le temps aussi peut être considéré comme paramètre (d'une manière similaire aux approches POD pour l'équation de Navier-Stokes non stationnaire).

Avec Antony Patera et Yvon Maday nous avons entamé une étude théorique [41, 43] afin d'expliquer la remarquable efficacité de cette méthode et de mieux étendre son champ d'application. On a ainsi montré que, dans le cas d'un problème symétrique dépendant d'un paramètre, pour une distribution logarithmique-(quasi)uniforme des points de discrétisation, la méthode de base réduite converge exponentiellement vite vers la solution exacte par rapport à la taille de la base réduite, uniformément en le paramètre. Ce choix des paramètres à considérer lors des constructions des bases réduites a été confirmé par la pratique et est utilisé dans les codes de calcul [56].

Dans le domaine de la chimie quantique *ab initio*, nous avons mis en évidence un cadre d'application de cette méthode au calcul de structure électronique en vérifiant que les solutions recherchées sont dans un espace de dimension petite [22]. Cet travail reste à compléter par une implémentation efficace, actuellement à l'étude. Il faut noter que dans le cas des applications en chimie des techniques nouvelles doivent être mises en oeuvre pour d'une part adapter la méthode de bases réduites au traitement efficace de la non-linéarité et d'autre part savoir comment l'utiliser lors du calcul d'un nombre important de vecteurs et valeurs propres.

Chapitre 3

Analyse d'erreur *a posteriori*

3.1 L'analyse *a posteriori*

Pour un nombre important de problèmes de simulation numérique des EDP, et surtout lorsqu'on se situe à la limite des possibilités actuelles, il est intéressant de disposer d'outils permettant de valider les calculs effectués. Dans cette optique, il n'est pas possible de se contenter des résultats de l'analyse numérique "classique" qui traitent de la convergence asymptotique des méthodes numériques utilisées, puisqu'on ne sait justement pas si on est dans le régime asymptotique. Il est alors possible d'utiliser des techniques d'estimation d'erreur (dites *a posteriori* par opposition aux méthodes asymptotiques dites *a priori*) où la qualité de l'approximation est exprimée en termes constructifs de la solution calculée.

Ces techniques ont fait leur entrée et ont démontré leur utilité en mécanique des fluides et en mécanique des structures (on renvoie en particulier à [81] pour une synthèse de ces techniques). On remarque néanmoins que pour les problèmes de calculs de modes propres d'une part [42, 81] et pour des applications dans les domaines de la chimie quantique computationnelle d'autre part, peu de travaux existent.

Supposons qu'on veuille résoudre des EDP ou trouver des valeurs propres et fonctions propres (diagonaliser) des opérateurs intervenant dans des EDP. On emploie alors des algorithmes de calcul dont la justification repose sur une analyse classique (*a priori*) qui étudie le comportement asymptotique de la solution discrète en fonction de la discrétisation spatio-temporelle choisie ; le résultat typique d'une telle analyse est un théorème de convergence qui montre qu'au fur et à mesure que la discrétisation s'affine l'algorithme choisi converge vers la bonne solution. Cette analyse donne aussi éventuellement diverses estimations asymptotiques sur la vitesse de convergence. Bien que très

utiles, ces estimations ne sont pas suffisantes lorsque la base de discrétisation est difficile à affiner davantage à cause d'un coût élevé (par exemple dans le cas des problèmes aux valeurs propres qui sont de complexité cubique) ou encore lorsqu'on ne sait justement pas où affiner d'une façon optimale. Il apparaît alors le besoin d'un outil pour apprécier la fiabilité du calcul fait. C'est dans ce contexte qu'on s'intéresse à des procédés qui puissent quantifier la confiance que l'on peut avoir dans le résultat d'un calcul numérique.

Une réponse possible est donnée par les méthodes *a posteriori*. Supposons qu'on ait résolu numériquement le problème et qu'on soit en possession d'une solution approchée. L'analyse *a posteriori* nous permet alors de construire certaines quantités qui dépendent seulement des données de sortie (notre solution approchée) et qui nous aident à valider quantitativement le résultat ; lorsque ces quantités sont des estimations d'erreur globales on aura obtenu un critère pratique d'arrêt (on vérifie que l'on a atteint la précision voulue), et lorsque ce sont des estimations d'erreur locales on aura des indications sur les parties de l'espace continu qu'il faut discrétiser davantage (dans une perspective adaptative).

Afin d'étudier l'applicabilité des techniques d'estimation d'erreur *a posteriori* au cadre spécifique de la chimie quantique, deux études ont été menées : tout d'abord pour des estimations de calculs de solution d'un problème nucléaire [45, 46] et ensuite sur la détermination explicite de bornes précises sur des valeurs propres pour des problèmes de type Hartree-Fock [48].

3.2 Analyse *a posteriori* du procédé de réduction adiabatique

Un des problèmes rencontrés dans le calcul scientifique en chimie quantique est la recherche des valeurs propres /fonctions propres de l'Hamiltonien nucléaire ayant une énergie plus petite qu'une valeur fixée à l'avance, ce qui dans le langage des chimistes revient à déterminer l'état fondamental et les premiers états excités (de vibration / rotation). Le nombre de variables intervenant dans ce problème est important et comme de plus on s'intéresse à un spectre assez large, la taille de la base de discrétisation est grande à un point tel qu'elle interdit souvent tout calcul. Comme il s'agit d'un algorithme de diagonalisation (donc de complexité générique cubique dans la dimension de l'espace de discrétisation) réduire la base de discrétisation se traduit par de gains importants en efficacité. La réduction adiabatique (pseudo-)spectrale est l'un de ces procédés, largement utilisé dans la pratique. Faute d'explication théorique, beaucoup d'empirisme existe sur ce type d'approche.

Le procédé de réduction adiabatique permet de construire des approximations $(\psi_\delta, \lambda_\delta)$ des éléments propres (ψ, λ) du Hamiltonien nucléaire H . Ici δ paramètre la finesse de l'approximation. Notre travail dans [45] et [46] présente une étude mathématique rigoureuse de cette approximation en donnant une majoration (optimale) de l'erreur $\|\psi - \psi_\delta\|_{L^2} + |\lambda - \lambda_\delta|$. Cette étude est poursuivie par une analyse *a posteriori* qui nous permet de proposer un estimateur *a posteriori* écrit sous la forme :

$$f(\psi_\delta, \lambda_\delta) - g(\psi_\delta, \lambda_\delta) \leq \|\psi - \psi_\delta\|_{L^2} + |\lambda - \lambda_\delta| \leq f(\psi_\delta, \lambda_\delta) + g(\psi_\delta, \lambda_\delta),$$

où f est une fonction à calculer explicitement à partir seulement des approximations connues $(\psi_\delta, \lambda_\delta)$ du problème initial et $g(\psi_\delta, \lambda_\delta)$ est une erreur indépendante du procédé de réduction adiabatique et qui est petite (par rapport à f) dans les cas qui nous intéressent. Cet indicateur d'erreur peut servir à vérifier l'hypothèse d'adiabaticité faite sur certaines variables et qui constitue la base du processus d'approximation. Le travail théorique a été confirmé lors des simulations numériques.

3.3 Analyse *a posteriori* du problème de Hartree-Fock

Lors des calculs de structure électronique, l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui modélise le comportement d'un système quantique est souvent remplacée (pour des raisons d'efficacité numérique) par des approximations comme la théorie de la fonctionnelle de la densité ou l'équation de Hartree-Fock.

Cette dernière formulation s'écrit comme le problème de minimisation de l'énergie de Hartree-Fock \mathcal{E}^{HF} (1.10) par rapport aux fonctions $\Phi \in \mathcal{K}$. Le problème peut alors s'écrire sous la forme d'une équation d'Euler-Lagrange et être résolu par des techniques spécifiques (voir [13, 14, 15] pour plus de détails sur les méthodes disponibles). Notons par Φ_0 la solution exacte de ce problème (qu'on suppose unique) et par Φ une approximation de cette solution obtenue par une technique numérique faisant intervenir une discrétisation de l'espace de recherche. Il convient de noter ici que les bases de discrétisation utilisées par les chimistes sont très spécifiques au cadre quantique et que peu de résultats existent sur les propriétés d'approximation de ces bases. Il est donc utile de pouvoir quantifier l'erreur d'approximation au moins par une technique *a posteriori*. Un résultat de ce type a donc été obtenu dans [48]. Il s'écrit :

Theorème 3.3.1 Soit Φ_0 un minimiseur de \mathcal{E}^{HF} et $\Phi \in (H^1(\mathbb{R}^3))^{N_{pe}} \cap \mathcal{K}$ une approximation (discrète) de Φ_0 obtenue par une calcul préalable ; notons par $\epsilon = \min\{\|U\Phi_0 - \Phi\|_{(L^2(\mathbb{R}^3))^{N_{pe}}}; U \in \mathcal{U}(N_{pe})\}$ la “distance” entre Φ et Φ_0 . Alors, sous les hypothèses détaillées en [48, équation (25)] il existe $\eta > 0$ tel que pour tout $\Phi \in (H^1(\mathbb{R}^3))^{N_{pe}} \cap \mathcal{K}$ tel que $\epsilon \leq \eta$ il existe $\hat{\Phi}$ déterminé seulement à partir de Φ tel que

$$2\mathcal{E}^{HF}(\hat{\Phi}) - \mathcal{E}^{HF}(\Phi) + O(\epsilon^4) \leq \mathcal{E}^{HF}(\Phi_0) \leq \mathcal{E}^{HF}(\Phi). \quad (3.1)$$

Par ailleurs, $\hat{\Phi}$ a les propriétés suivantes :

$$\|\hat{\Phi} - \Phi_0\|_{(H^1(\mathbb{R}^3))^{N_{pe}}} \leq c_1 \|\Phi - \Phi_0\|_{(H^1(\mathbb{R}^3))^{N_{pe}}}^2, \quad (3.2)$$

$$|\mathcal{E}^{HF}(\Phi_0) - \mathcal{E}^{HF}(\hat{\Phi})| \leq c_2 |\mathcal{E}^{HF}(\Phi_0) - \mathcal{E}^{HF}(\Phi)|^2. \quad (3.3)$$

où les constantes c_1, c_2 dépendent seulement de Φ_0 .

Il est intéressant de remarquer que dans ce contexte la construction des bornes *a posteriori* nous fournit aussi une procédure itérative d’accélération de la convergence $\Phi \rightarrow \hat{\Phi}$. En ceci, la méthode s’apparente à des schémas d’optimisation de type Newton qui, employés séquentiellement autour du minimum, donnent lieu à des convergences quadratiques.

3.4 Algorithmes de convergence quadratiques

Dans le cadre de la théorie de la matrice de densité, le formalisme de Kohn-Sham étendu conduit au problème de minimisation d’une énergie exprimée dans une base de discrétisation $\{h_i\}_{1 \leq i \leq N_b}$ par :

$$E^{KS}(D) = 2\text{Tr}(hD) + \text{Tr}(J(D)D) + E_{xc}(D) \quad (3.4)$$

où h est l’Hamiltonien de coeur, J l’opérateur de Coulomb et E_{xc} l’énergie d’échange-corrélation. L’optimisation se fait sur l’ensemble des matrices densités admissibles $\tilde{\mathcal{P}}$

$$\tilde{\mathcal{P}} = \{D \in \mathcal{M}_s(N_b), \quad DSD \leq D, \quad \text{Tr}(SD) = N_{pe}\} \quad (3.5)$$

où N_{pe} est le nombre de paires d’électrons et S la matrice de recouvrement de la base discrète $\{h_i\}_{1 \leq i \leq N_b}$. Ici $\mathcal{M}_s(N_b)$ désigne l’espace des matrices symétriques de dimension N_b .

Dans le cas du problème de Kohn-Sham original, non étendu, où la matrice D correspond à un projecteur i.e. lorsque les valeurs propres de $S^{1/2}DS^{1/2}$ sont soit 0 soit 1, des algorithmes efficaces de résolution du problème

d’optimisation existent qui traitent non seulement les étapes initiales de la minimisation [13, 14, 15], lorsque l’itéré est encore loin de la solution, mais aussi les étapes finales où l’itéré courant est dans un “voisinage” de la solution [4]. En collaboration avec Eric Cancès, Konstantin Kudin et Gustavo Scuseria, nous avons étendu dans [21] ces algorithmes au cas où la solution du problème de Kohn-Sham donne lieu à des “occupations partielles” (i.e. il existe des valeurs propres de $S^{1/2}DS^{1/2}$ strictement entre 0 et 1) et ce surtout dans le but d’améliorer la convergence des étapes finales de l’algorithme. Notre choix s’est porté naturellement vers un algorithme de type Newton qui permet d’obtenir une convergence très rapide lors des dernières étapes de l’algorithme. Chaque pas de Newton requiert la résolution d’un système linéaire, implémentée par un gradient conjugué. Chaque pas du gradient conjugué nécessite à son tour une opération linéaire sur l’espace des projecteurs D dont le coût est équivalent à un assemblage de la matrice de Fock. Il est à noter que ces opérations élémentaires sont déjà implémentées dans les codes de chimie quantique et ne demandent donc pas de développement spécifique. L’efficacité de la méthode est donc donnée par le total nombre d’itérations nécessaires pour la convergence du gradient conjugué qui est de l’ordre de 40 à 60 pour la totalité des pas de Newton. Ceci représente une amélioration de un à deux ordres de grandeur par rapport aux méthodes existantes. Ce résultat pourrait encore être amélioré en utilisant un préconditionneur mieux adapté.

Chapitre 4

Méthodes parallèles pour les équations dépendantes du temps : le schéma pararéel

4.1 Motivation et notations

Une implémentation du concept de décomposition de domaine **en temps** pour les équations d'évolution, a été proposé dans [40] où on a montré que la combinaison d'une résolution fine et d'une résolution grossière permet une approche plus efficace sur les architectures parallèles. Cette procédure, ayant pour but de permettre un temps "physique" de calcul moindre, est orienté vers les applications en temps réel, ce qui a donné le nom de "schéma pararéel" à la méthode. Depuis, ce schéma a fait l'objet d'études complémentaires et une présentation sous la forme d'un algorithme prédicteur-correcteur a été faite en [5, 7, 51]. C'est cette formulation qui sera présentée ci-dessous. Il faut aussi mentionner qu'une interprétation matricielle du schéma a été introduite dans [47], ce qui permet de voir la méthodologie pararéelle comme un préconditionneur.

Considérons comme exemple l'EDP

$$\frac{\partial u}{\partial t} + Au = 0, \quad \text{sur l'intervalle de temps } [0, T], \quad (4.1)$$

où A est un opérateur, linéaire ou non, d'un espace d'Hilbert V dans lui même. On prend pour cette équation la donnée initiale $u(t = 0) = u_0$ et des conditions aux limites qu'on suppose contenues implicitement dans la formulation du problème et la définition de l'espace V .

Il est connu que, quand elle existe, la solution de cette EDP peut être

écrite comme

$$u(t) = \mathcal{E}_{t;0}(u_0; 0), \quad (4.2)$$

et qu'on a la propriété de semigroupe suivante pour tout T^* , $0 \leq T^* \leq t$,

$$u(t) = \mathcal{E}_{t;T^*}(\mathcal{E}_{T^*;0}(u_0; 0); T^*) \quad (4.3)$$

qui formalise la nature séquentielle de ce problème de Cauchy.

Associé à cet opérateur formel, la résolution numérique du problème (4.1) conduit à l'opérateur (solveur) approché \mathcal{F} basé sur un schéma de discrétisation d'ordre m avec le pas de temps δt . En plus de la discrétisation en temps, il peut intervenir une discrétisation en espace (de paramètre δx et ordre ν) ce qui nous conduit à une erreur de l'ordre de $\delta t^m + \delta x^\nu$ pour tout temps final T .

4.2 Le schéma pararéel pour la résolution des problèmes d'évolution

Supposons qu'on se donne un intervalle de temps $\Delta T \gg \delta t$ et qu'on soit intéressé à l'ensemble "d'instantanés" $\{u(T_n)\}_{0 \leq n \leq N}$ où $T_n = n\Delta T$. L'approximation canonique de ces valeurs est donnée par $\{\lambda_n = \mathcal{F}_{n\Delta T}(u_0; 0)\}_{0 \leq n \leq N}$ (donc $\lambda_0 = u_0$). Comme dans (4.3) on note que

$$\lambda_n = \mathcal{F}_{\Delta T}(\lambda_{n-1}; T_{n-1}). \quad (4.4)$$

L'algorithme pararéel permet de définir itérativement une suite λ_n^k qui converge vers λ_n quand k tend vers l'infini. Il fait intervenir un solveur grossier \mathcal{G} , moins précis que \mathcal{F} , mais aussi moins coûteux. Il peut être construit par exemple à partir du pas de temps ΔT (ou de n'importe quel autre pas de temps plus grossier que δt) mais aussi en combinaison avec une discrétisation plus grossière en espace ΔX comme proposé dans [40] (voir aussi [29]) ou même encore à partir d'un modèle physique plus simple, comme implémenté dans [5, 50]. Les hypothèses qui sont faites sont que

- $\|D(\mathcal{F}_{\Delta T} - \mathcal{G}_{\Delta T})\| \leq c\varepsilon\Delta T$ où ε dépend de ΔT , δt , ΔX et δx et converge vers zéro lorsque ΔT , et ΔX convergent vers zéro. Le symbole D dénote la différentielle par rapport à la première variable.
- $\|D\mathcal{G}_{\Delta T}\| \leq c$.

Dans l'algorithme pararéel la suite λ_n^k , $k \geq 1$ est déterminée à partir de $\lambda_n^0 = \mathcal{G}_{n\Delta T}(u_0; 0)$ par

$$\lambda_n^k = \mathcal{G}_{\Delta T}(\lambda_{n-1}^k; T_{n-1}) + \mathcal{F}_{\Delta T}(\lambda_{n-1}^{k-1}; T_{n-1}) - \mathcal{G}_{\Delta T}(\lambda_{n-1}^{k-1}; T_{n-1}). \quad (4.5)$$

et on peut prouver l'estimation d'erreur suivante

$$\|\lambda_n - \lambda_n^k\| \leq C \sum_{m=k}^n \binom{n}{m} \|D(\mathcal{F}_{\Delta T} - \mathcal{G}_{\Delta T})\|^m \|D\mathcal{G}_{\Delta T}\|^{n-m}. \quad (4.6)$$

où encore

$$\max_{0 \leq n \leq N} \|\lambda_n - \lambda_n^k\| \leq C(T)\varepsilon^k. \quad (4.7)$$

On renvoie à [6, 28, 63] pour d'autres considérations sur la stabilité et les propriétés d'approximation du schéma pararéel.

Nous avons introduit et adapté ce schéma dans divers cas de problèmes d'évolution : dans [40] pour des problèmes paraboliques (linéaires et non-linéaires), dans [50, 77] pour des problèmes d'évolution intervenant dans les simulations de contrôle en chimie quantique (voir les équations (5.23)-(5.25) au Chapitre 5), dans [5] pour des problèmes de dynamique moléculaire et récemment dans [51] en couplage avec des techniques de décomposition de domaine en espace.

4.3 Formulation matricielle du schéma pararéel et résolution de problèmes de contrôle

Pour utiliser le schéma pararéel dans la résolution de problèmes de contrôle, il est possible, d'une part, de l'utiliser pour accélérer la résolution des équations d'évolution (directe et/ou adjointe) ou d'autre part de reformuler la stratégie pararéelle comme un préconditionneur et de la combiner avec les itérations de recherche du contrôle lui-même. On considère le problème de contrôle

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} + Au = Bv \\ u(0) = u^0 \end{cases} \quad (4.8)$$

où v est un contrôle d'un espace \mathcal{U} , et B est un opérateur de $\mathcal{L}(\mathcal{U}; V')$. Ce problème est complété par la donnée de la fonctionnelle de coût

$$\mathcal{J}(v) = \frac{1}{2} \int_0^T \|v(t)\|_{\mathcal{U}}^2 dt + \frac{\alpha}{2} \|u(T) - u^T\|^2, \quad (4.9)$$

où $\alpha > 0$ et u^T est une cible. On introduit les fonctions $\{u_0, u_1, \dots, u_n, \dots, u_{N-1}\}$ telles que u_n soit la solution de

$$\begin{cases} \frac{\partial u_n}{\partial t} + Au_n = Bv_n, & \text{sur } (T_n, T_{n+1}) \\ u_n(T_n^+) = \lambda_n \end{cases} \quad (4.10)$$

pour tout $n = 0, \dots, N - 1$. Il est clair que l'ensemble $\{u_0, u_1, \dots, u_n, \dots, u_{N-1}\}$ est lié à la solution u du problème initial (4.8) si pour tout $n = 0, \dots, N - 1$ on a

$$v_n = v|_{(T_n, T_{n+1})} \quad \text{et} \quad \lambda_n = u_{n-1}(T_n^-) \quad \text{avec} \quad u_{-1}(0) = u^0. \quad (4.11)$$

On peut ainsi interpréter dans (4.10) λ_n comme un contrôle virtuel (à la *J.L.Lions* [39]) ce qui amène à introduire une nouvelle fonctionnelle de coût $\mathcal{J}_\varepsilon(v, \Lambda)$

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_\varepsilon(v, \Lambda) = & \frac{1}{2} \int_0^T \|v(t)\|_{\mathcal{U}}^2 dt + \frac{\alpha}{2} \|u_{N-1}(T) - u^T\|^2 + \\ & \frac{1}{2\varepsilon\Delta T} \sum_{n=1}^{N-1} \|u_{n-1}(T_n^-) - \lambda_n\|^2, \end{aligned} \quad (4.12)$$

où $\Lambda = \{\lambda_0 = u^0, \dots, \lambda_n, \dots, \lambda_{N-1}\}$ et $\varepsilon > 0$ est petit. La méthode du gradient pour minimiser \mathcal{J}_ε conduit à introduire les états adjoints p_n , $n = N - 1, \dots, 0$ solutions de

$$\begin{cases} \frac{\partial p_{N-1}}{\partial t} + A^* p_{N-1} = 0 & \text{sur } (T_{N-1}, T_N), \\ p_{N-1}(T) = \alpha(u_{N-1}(T) - u^T), \end{cases} \quad (4.13)$$

et

$$\begin{cases} \frac{\partial p_n}{\partial t} + A^* p_n = 0 & \text{sur } (T_n, T_{n+1}), \\ p_n(T_{n+1}^-) = \frac{1}{\varepsilon\Delta T} (u_n(T_{n+1}^-) - \lambda_{n+1}). \end{cases} \quad (4.14)$$

On a alors

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{J}_\varepsilon(v, \Lambda)(\delta v, \delta \Lambda) = & \sum_{n=0}^{N-1} \int_{T_n}^{T_{n+1}} (v_n + B^* p_n, \delta v_n)_{\mathcal{U}} \\ & + \sum_{n=1}^{N-1} (p_n(T_n^+) - p_{n-1}(T_n^-), \delta \lambda_n). \end{aligned} \quad (4.15)$$

Si on suppose $u_n^k, p_n^k, v_n^k, \lambda_n^k$ connus, on obtient la procédure de gradient (pour $\rho > 0$ à choisir) :

$$\begin{cases} v_n^{k+1} = v_n^k - \rho(v_n^k + B^* p_n^k) & \text{in } (T_n, T_{n+1}), \quad n = 0, \dots, N - 1 \\ \lambda_n^{k+1} = \lambda_n^k - \rho(p_n^k(T_n^+) - p_{n-1}^k(T_n^-)), & n = 1, \dots, N - 1. \end{cases} \quad (4.16)$$

Il est à remarquer que la convergence de cette procédure dépend de N (souvent assez grand) — et ce, indépendamment du véritable contrôle v — et

donc qu'il convient de l'accélérer si l'on souhaite profiter de la décomposition en temps.

C'est là qu'intervient la procédure en temps pararéelle que l'on peut expliquer déjà sur le problème sans contrôle

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} + Au = 0 \\ u(0) = u^0 \end{cases} \quad (4.17)$$

pour lequel il ne reste que le contrôle virtuel dans la fonctionnelle de coût :

$$\widetilde{\mathcal{J}}(\Lambda) = \sum_{n=1}^{N-1} \|u_{n-1}(T_n^-) - \lambda_n\|^2.$$

On note alors que la succession de la résolution des problèmes (4.10) avec $B = 0$ est équivalente à la résolution du problème initial (4.17) si et seulement si $\lambda_n = \mathcal{F}_{\Delta T}(\lambda_{n-1}, T_{n-1})$ ou encore, sous forme matricielle,

$$M^* M \Lambda = M^* f \quad (4.18)$$

si on note $\mathcal{F}_k = \mathcal{F}_{\Delta T}(\cdot, T_k)$, $k = 0, \dots, N-1$ et :

$$M = \begin{pmatrix} Id & 0 & \dots & 0 \\ -\mathcal{F}_1 & Id & 0 & \dots \\ \dots & \ddots & \ddots & \dots \\ 0 & \dots & -\mathcal{F}_{N-2} & Id \end{pmatrix}, \quad \Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \dots \\ \lambda_{N-1} \end{pmatrix}, \quad f = \begin{pmatrix} \mathcal{F}_0 \psi_0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Pour le problème de contrôle virtuel, on remarque que la résolution de (4.18) s'écrit $\delta \widetilde{\mathcal{J}}(\Lambda) = 0$. On remarque également que le saut $p_n^k(T_n^+) - p_{n-1}^k(T_n^-)$ dans le problème adjoint est égal au résidu de (4.18). Ce système, sous forme d'une matrice triangulaire inférieure, peut être inversé en $\mathcal{O}(N)$ opérations. Notons $\mathcal{G}_k = \mathcal{G}_{\Delta T}(\cdot, T_k)$ et

$$\widetilde{M} = \begin{pmatrix} Id & 0 & \dots & 0 \\ -\mathcal{G}_1 & Id & 0 & \dots \\ \dots & \ddots & \ddots & \dots \\ 0 & \dots & -\mathcal{G}_{N-2} & Id \end{pmatrix}.$$

On remarque que l'équation d'évolution (4.17) peut s'écrire aussi comme $M\Lambda = f$ et que le schéma pararéel permet d'accélérer sa résolution en construisant une suite Λ^k (qui converge vers la solution de ce problème) par $\Lambda^{k+1} = \Lambda^k + \widetilde{M}^{-1}(f - M\Lambda^k)$. Les bonnes propriétés du schéma pararéel nous

suggèrent que \widetilde{M}^{-1} doit être un bon préconditionneur de M . On prétend alors que $\widetilde{M}^{-1}(\widetilde{M}^{-1})^*$ est un bon préconditionneur de $M^* M$ et on propose une méthode de gradient préconditionné pour résoudre (4.18) :

$$v_n^{k+1} = v_n^k - \rho_v \frac{\partial \mathcal{J}_\varepsilon}{\partial v}(v_n^k) \quad (4.19)$$

$$\begin{aligned} \Lambda^{k+1} &= \Lambda^k - \rho_\Lambda \widetilde{M}^{-1} \widetilde{M}^{*-1} (M^* M \Lambda - M^* f) \\ &= \Lambda^k - \rho_\Lambda \widetilde{M}^{-1} \widetilde{M}^{*-1} \left\{ \chi_n^k(T_n^+) - \chi_{n-1}^k(T_n^-) \right\}_{n=1}^{N-1}, \end{aligned} \quad (4.20)$$

pour $\rho_v > 0$, $\rho_\Lambda > 0$.

Cette approche a été testée dans [47] sur un problème de contrôle distribué d'une équation parabolique linéaire ; des implémentations dans des cas plus complexes (contrôle non linéaire d'une équation hyperbolique) sont actuellement à l'étude.

Chapitre 5

Le contrôle des phénomènes quantiques

Mes recherches sur le contrôle des phénomènes quantiques ont débuté pendant ma thèse et constituent toujours un de mes principaux domaines d'intérêt. Bien sûr, les thèmes abordés ont évolué avec le temps, ce qui m'amène à les présenter en sections individuelles pour une meilleure visibilité, même si parfois le choix d'une section de rattachement est difficile à faire.

5.1 Perspective historique et modèle

Avec le développement des lasers, un intérêt naturel est apparu pour employer cette technologie afin de contrôler la matière au niveau quantique (par opposition aux méthodes classiques telles que la température, la pression ...). La recherche en contrôle par laser, a connu une accélération dans les années 80 et surtout après les premiers résultats expérimentaux positifs [2, 37, 82, 11, 10, 32, 35] qui ont confirmé le besoin d'outils rigoureux venus de la science de l'ingénieur. Dans un tel contexte les échelles de temps sont de l'ordre de la femtoseconde (10^{-15}) - picoseconde (10^{-12}) et les échelles en espace varient de la taille d'un ou deux atomes jusqu'à la taille de molécules polyatomiques et structures métalliques.

Historiquement les premières applications envisagées ont été la dissociation des liaisons chimiques et la séparation isotopique. Même si initialement seulement des molécules très simples (bi-atomiques) ont été considérées, les avancées théoriques ont permis d'aborder des systèmes plus complexes. Par exemple dans [2] les auteurs considèrent la dissociation de liaisons chimiques dans un système organo-métallique $CpFe(CO)_2Cl$ (Cp étant l'ion cyclopent-

tadienyl) en maximisant ou minimisant le quotient d'ions de $CpFeCOCl^+$ obtenus par rapport aux ions $FeCl^+$.

Ultérieurement des applications pour des molécules poly-atomiques dans des champs laser forts ont été aussi proposées. Par exemple dans [37] les molécules considérées sont l'acétone $(CH_3)_2CO$, la trifluoroacétone CH_3COCF_3 et l'acétophène $C_6H_5COCH_3$. En utilisant des lasers adaptés, il est possible d'obtenir CH_3CO à partir de $(CH_3)_2CO$, CF_3 (ou CH_3) à partir de CH_3COCF_3 mais aussi $C_6H_5CH_3$ (toluène) à partir de $C_6H_5COCH_3$.

Mais les applications du contrôle par laser ne s'arrêtent pas là. La génération d'harmoniques hautes (High Harmonic Generation) [12] permet d'obtenir des lasers de fréquence élevée à l'aide d'impulsions de moindre fréquence utilisées en entrée. Par ailleurs, la manipulation des états quantiques des atomes et molécules permet d'envisager la construction d'ordinateurs quantiques [24, 62] dont les *portes logiques* seraient des transformations (réalisées par des lasers ou d'autres interactions) sur des systèmes quantiques. L'information serait alors stockée dans l'état de ces systèmes.

D'autres exemples d'applications vont de l'obtention de la fluorescence induite par laser jusqu'au contrôle du comportement des molécules d'intérêt pour la biologie. Une approche différente traite des interactions à plus courte échelle de temps et faisant intervenir des lasers de très forte intensité qui ne sont plus dans le régime perturbatif. Dans ce cas l'approximation de Born-Oppenheimer n'est plus valide et on peut obtenir des informations de nature quantique sur l'évolution des noyaux (et leurs composants e.g. les protons) lors des réactions chimiques. Ici la simulation numérique doit être complétée par une compréhension très fine de la physique. Au delà de la chimie, ces analyses sont importantes dans la physique des nouvelles générations de lasers. On invite le lecteur à se reporter à [9] pour plus de détails.

En pratique, le résultat d'une expérience de contrôle par laser est mesuré en termes des observables quantiques associées aux opérateurs Hamiltoniens agissant sur le système. Le processus de contrôle consiste à diriger, à partir d'un état initial donné, la fonction d'onde du système vers un état final convenable, le contrôle étant le champ laser (dépendent du temps) à choisir.

Chaque situation de contrôle nécessite un modèle théorique. Dans ce chapitre, on considère que le système à contrôler peut être caractérisé par sa fonction d'onde $\Psi(x, t)$. Considérons un système quantique qui évolue à partir d'un état initial $\Psi(x, t = 0) = \Psi_0(x)$. En l'absence de toute interaction extérieure, l'évolution de la fonction d'état $\Psi(x, t)$ est donnée par l'équation de Schrödinger qui fait intervenir un Hamiltonien interne H_0 . Par hypothèse H_0 ne produit pas l'état final souhaité; pour atteindre les objectifs proposés il faut alors introduire une interaction externe, i.e. le contrôle, qui sera

ici modélisé par un opérateur $C(x, t) = -\mu(x)\epsilon(t)$ où $\mu(x)$ est l’opérateur moment dipolaire et $\epsilon(t)$ est le champ électrique (d’autres modèles, d’ordre supérieur en ϵ peuvent être considérés, voir par exemple [3, 25, 26, 27]). L’équation d’évolution du système s’écrit donc :

$$\begin{cases} i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = (H_0 - \epsilon(t)\mu) \Psi(x, t) \\ \Psi(x, t = 0) = \Psi_0(x). \end{cases} \quad (5.1)$$

On peut supposer généralement que l’opérateur moment dipolaire $\mu(x)$ est connu (sauf pour les problèmes inverses d’identification du Hamiltonien, voir Section 7.2.2) et indépendant du temps. Le contrôle est donc la “loi de contrôle” $\epsilon(t)$ du champ électrique ; celle-ci peut être modifiée afin d’attendre la cible. Sans entrer dans les détails, on peut dire que les contraintes physiques (e.g. norme L^2 pas trop élevée) sur l’intensité $\epsilon(t)$ ne sont pas d’emblée trop restrictives et donc que la difficulté du problème se situe plutôt dans l’obtention d’un champ électrique qui amène le système vers un état final en adéquation avec le but recherché.

Une fois la cible fixée, peu d’intuition existe aujourd’hui sur comment concevoir le champ qui atteint cette cible. Ce manque d’intuition a conduit à l’introduction d’outils mathématiques de la théorie du contrôle optimal et de l’optimisation qui se sont avérés fructueux. Ces outils seront approfondis en détail dans la section 5.5. Le lecteur intéressé par une présentation plus détaillée du contexte du contrôle par laser peut consulter notre contribution [57].

5.2 Contrôlabilité en dimension infinie

Avant d’attaquer le calcul de la loi du contrôle $\epsilon(t)$, il est naturel de s’interroger sur le caractère bien posé du problème de contrôle quantique i.e. savoir s’il existe un contrôle qui assure que la cible et d’autres éventuelles conditions auxiliaires soient (précisément) atteintes. Même si la réponse à cette question est négative, on peut toujours décider d’être satisfait d’atteindre les objectifs seulement partiellement par les techniques du contrôle optimal.

L’étude de la contrôlabilité de l’équation (5.1) concerne l’identification de l’ensemble des états finaux $\psi(T)$ qui peuvent être obtenus à partir d’un état initial ψ_0 pour tous les contrôles (admissibles). A ce jour, les résultats disponibles en dimension finie et infinie sont très contrastés : alors que la contrôlabilité est raisonnablement comprise pour les systèmes de dimension finie, il n’y a pas de résultats positifs en dimension infinie.

Il faut noter que la norme L^2 de $\psi(t)$ est conservée pendant toute l'évolution du système :

$$\|\psi(x, t)\|_{L_x^2(\mathbb{R}^\gamma)} = \|\psi_0\|_{L^2(\mathbb{R}^\gamma)}, \quad \forall t > 0, \quad (5.2)$$

donc l'état $\psi(x, t)$ évolue sur la sphère complexe unité

$$S = \left\{ \psi \in L^2(\mathbb{R}^\gamma) : \|\psi\|_{L^2(\mathbb{R}^\gamma)} = 1 \right\}$$

selon l'équation de Schrödinger (5.1) à partir de l'état initial ψ_0 vers un certain état final $\psi(T)$ (ici γ est la dimension de la variable d'espace x).

Les seuls résultats de contrôlabilité en dimension infinie concernant l'équation (5.1) sont négatifs. On a ainsi pu montrer (voir par exemple Thm. 1 du [74] ou aussi [8, 66]) :

Theorème 5.2.1 *Soit μ un opérateur borné de l'espace de Sobolev $H_x^2(\mathbb{R}^\gamma)$ dans lui-même et supposons que H_0 génère un semigroup C^0 d'opérateurs linéaires sur $H_x^2(\mathbb{R}^\gamma)$. Notons par $\psi_\epsilon(x, t)$ la solution de (5.1). Alors l'ensemble des états atteignables à partir de ψ_0 défini par*

$$\mathcal{AS} = \cup_{T>0} \{ \psi_\epsilon(x, T); \epsilon(t) \in L^2([0, T]) \} \quad (5.3)$$

est contenu dans une union dénombrable de sous-ensembles compacts de $H_x^2(\mathbb{R}^\gamma)$. En particulier son complémentaire dans S : $\mathcal{N} = S \setminus \mathcal{AS}$ est dense partout dans S . La même conclusion peut être obtenue pour le complémentaire dans $S \cap H_x^2(\mathbb{R}^\gamma)$.

Ce théorème implique que pour tout $\psi_0 \in H_x^2(\mathbb{R}^\gamma) \cap S$, dans tout ensemble ouvert contenant l'état (arbitraire) $\psi \in H_x^2(\mathbb{R}^\gamma) \cap S$ il existe un état non-atteignable à partir de ψ_0 avec des contrôles L^2 .

Remarque 5.2.2 *Nous pensons que le manque de résultats positifs de contrôlabilité en complément du Thm. 5.2.1 doit être regardé comme une mauvaise adaptation des outils actuels de la théorie du contrôle et non comme le reflet d'une restriction physique. Des outils et concepts nouveaux pourront aboutir dans le futur, surtout tenant compte du fait que des résultats positifs sont disponibles en dimension finie (voir ci-dessous).*

5.3 Contrôlabilité en dimension finie

5.3.1 Notations

Soit $D = \{\psi_i(x); i = 1, \dots, N\}$ une base orthonormale pour un espace de dimension finie inclus dans $L^2(\mathbb{R}^\gamma)$ qui nous intéresse (par exemple l'espace

vectorel engendré par les premiers états propres de l'Hamiltonien interne H_0 de l'Eqn. (5.1)). Notons par M l'espace linéaire engendré par D , et soient A et B les matrices des opérateurs $-iH_0$ et $-i\mu$ respectivement, par rapport à cette base. Afin d'exclure des cas triviaux, on suppose que $[A, B] \neq 0$ (rappelons que le crochet de Lie $[\cdot, \cdot]$ est défini comme $[U, V] = UV - VU$). Remarquons que comme H_0 et μ sont des opérateurs auto-adjoints, les matrices A et B sont antihermitiennes.

Notons par $c_\epsilon(t) = (c_{\epsilon i}(t))_{i=1}^N$ les coefficients de $\psi_i(x)$ dans l'équation d'état $\psi(t, x) = \sum_{i=1}^N c_{\epsilon i}(t)\psi_i(x)$; alors l'équation (5.1) se lit

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}c_\epsilon(t) = Ac_\epsilon(t) - \epsilon(t)Bc_\epsilon(t) \\ c_\epsilon(t=0) = c_0 \end{cases} \quad (5.4)$$

$$c_0 = (c_{0i})_{i=1}^N, \quad c_{0i} = \langle \psi_0, \psi_i \rangle_{L^2(\mathbb{R}^\gamma)} \quad (5.5)$$

Il faut observer que, en raison de la loi de conservation (5.2), le système (5.4) évolue sur la sphère unité S_N de $L^2(\mathbb{R}^\gamma) \cap M$, ce qui s'écrit :

$$\sum_{i=1}^N |c_{\epsilon i}(t)|^2 = 1, \quad \forall t \geq 0. \quad (5.6)$$

Remarquons que la solution $c_\epsilon(t)$ de l'équation (5.4) peut être écrite

$$c_\epsilon(t) = U_\epsilon(t)c_0, \quad (5.7)$$

où le propagateur en temps $U_\epsilon(t)$ est la solution du problème suivant

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}U_\epsilon(t) = AU_\epsilon(t) - \epsilon(t)BU_\epsilon(t) \\ U_\epsilon(t=0) = I_{N \times N}. \end{cases} \quad (5.8)$$

La matrice $U(t)$ évolue dans le groupe de Lie des matrices unitaires $U(N)$, ou, si les deux matrices A et B sont de trace nulle, dans le groupe de Lie des matrices unitaires spéciales $SU(N)$ (i.e. dont le déterminant est égal à 1).

Définition Notons par \mathcal{U} l'ensemble de toutes les lois de contrôle admissibles $\epsilon(t)$. Le système décrit par l'état $c_\epsilon(t)$ est appelé contrôlable si, pour deux éléments quelconques c_i, c_f de S_N il existe $0 < \tau < \infty$ et $\epsilon \in \mathcal{U}$ tels que $c_\epsilon(t = \tau) = c_f$, où $c(t)$ satisfait (5.4) avec $c_\epsilon(t = 0) = c_i$.

5.3.2 Littérature existante : les méthodes de groupes de Lie

Soit \mathcal{U} l'ensemble des fonctions continues par morceaux. Le résultat suivant est bien connu :

Theorème 5.3.1 ([58]) *Une condition suffisante pour la contrôlabilité du système quantique dans l'équation (5.4) est que l'algèbre de Lie engendrée par A et B soit de dimension N^2 (comme espace vectoriel réel).*

De plus, si les deux matrices A et B sont de trace nulle, alors une condition suffisante pour la contrôlabilité du système est que l'algèbre de Lie engendrée par A et B soit de dimension $N^2 - 1$.

Un résultat encore plus précis peut être formulé à partir du Thm. 5.3.1

Theorème 5.3.2 ([1]) *Le système est contrôlable si et seulement si l'algèbre de Lie engendrée par A et B est isomorphe (conjugué) à l'algèbre symplectique¹ $sp(\frac{N}{2})$ ou à l'algèbre des matrices anti-hermitiennes de trace nulle $su(N)$, si la dimension N est paire, ou à $su(N)$, si la dimension N est impaire.*

Le théorème 5.3.1 se prête à une implémentation numérique : une fois que les matrices A et B qui caractérisent le système sont données, on peut calculer l'algèbre de Lie engendrée et donc connaître sa dimension. Afin de faciliter l'utilisation de ces outils pour décider de la contrôlabilité des systèmes rencontrés en pratique et calculer la dimension de l'algèbre de Lie générée par un ensemble de matrices (anti-hermitiennes), nous avons mis en place un service web en libre accès sur Internet [69].

Pourtant, à l'exception des petits systèmes, ce test peut devenir rapidement très cher en termes de temps de calcul ; des résultats complémentaires sont donc nécessaires afin d'explicitier encore plus la relation entre la contrôlabilité du système et la structure des matrices A et B . Une alternative serait, comme dans [61, 30] de chercher des conditions suffisantes pour assurer que l'algèbre de Lie engendrée par A et B soit $U(N)$ (ou $SU(N)$ selon le cas). Une autre approche, dite du "graphe de connectivité" [67, 78, 79, 66, 65] sera décrite dans ce qui suit. Les deux approches sont similaires en ce qu'elles utilisent seulement des propriétés génériques des matrices A et B qui ne nécessitent pas l'évaluation précise de chaque élément de ces matrices.

5.3.3 Résultats obtenus : méthodes d'analyse via le graphe de connectivité

Cette approche, qu'on a introduite dans [72, 74] et développée dans [73, 78, 79], vise à étudier la contrôlabilité via la structure du Hamiltonien. On

¹les éléments M de cette algèbre sont caractérisés par les relations suivantes : $M^* + M = 0$ et $M^T J + JM = 0$ où J est une matrice unitairement équivalente à $\begin{pmatrix} 0 & I_{N/2} \\ -I_{N/2} & 0 \end{pmatrix}$ où $I_{N/2}$ est la matrice identité de dimension $N/2$.

se donne une base $D = \{\psi_i(x); i = 1, \dots, N\}$ composée d'états propres de l'Hamiltonien interne H_0 , ce qui implique que la matrice A est diagonale avec des éléments purement imaginaires $-iE_k$, où E_k sont les valeurs propres de H_0 , $k = 1, \dots, N$. On suppose aussi que les éléments diagonaux de la matrice B sont tous zéro (ce qui est souvent le cas en pratique). ce qui nous conduit à la structure suivante :

$$A = -i \begin{pmatrix} E_1 & & & 0 \\ & E_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & E_n \end{pmatrix}; B = -i \begin{pmatrix} 0 & b_{12} & \dots & b_{1N} \\ b_{12}^* & 0 & b_{ij} & \vdots \\ \vdots & b_{ij}^* & \ddots & \\ b_{1N}^* & \dots & & 0 \end{pmatrix}.$$

Supposons de plus qu'il n'y a pas de *transitions dégénérées* i.e.

$$|E_i - E_j| \neq |E_k - E_l|, \quad i, j, k, l = 1, \dots, n, \quad i \neq j, \quad k \neq l, \quad \{i, j\} \neq \{k, l\}. \quad (5.9)$$

La connectivité entre les états $\{\psi_i; i = 1, \dots, n\}$ donnée par les éléments b_{ij} , $i, j = 1, \dots, n$ est centrale pour la contrôlabilité. La structure de B peut être exprimée avantageusement en introduisant le graphe $G = (V, E)$ (voir [23] pour une introduction à la théorie des graphes) : chaque état est sommet du graphe G et l'ensemble des arêtes, noté $V = \{\psi_1, \dots, \psi_N\}$, est défini de la manière suivante : on introduit une arête entre deux sommets ψ_i et ψ_j lorsque $b_{ij} \neq 0$, ce qui nous amène à l'écriture $E = \{(\psi_i, \psi_j); b_{ij} \neq 0\}$. Deux états ψ_i et ψ_j sont dits connectés par un chemin s'il existe un ensemble d'arêtes commençant en ψ_i et finissant en ψ_j tel que chaque paire d'arêtes successives ont un sommet en commun. Le graphe G est dit connexe si chaque paire de sommets sont connectés par un chemin du graphe.

Remarque 5.3.3 *Il faut noter que le fait que G est connexe n'implique pas que pour chaque paire de sommets les états sont nécessairement connectés directement (i.e. avec une arête directe). On illustre cette remarque par la Figure 5.1 associée au système*

$$A = -i \begin{pmatrix} 1.1 & & & 0 \\ & 2.3 & & \\ & & 3.05 & \\ 0 & & & 4.6 \end{pmatrix}; B = -i \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.10)$$

Ces définitions nous permettent de formuler le résultat suivant :

Theorème 5.3.4 [78, 79] *Supposons que le graphe G est connexe et que les transitions du Hamiltonien interne sont non dégénérées au sens de l'équation (5.9). Alors le système (5.4) est contrôlable.*

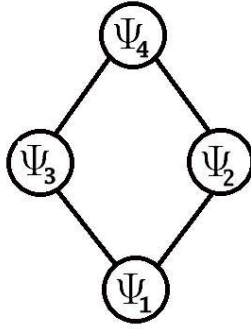


FIG. 5.1 – Le graphe connexe associé à la matrice B du système dans l'équation (5.10). A noter qu'il n'existe pas de chemin direct entre, par exemple, ψ_1 and ψ_4 .

L'originalité du Théorème 5.3.4 est de donner un résultat générique et facile à interpréter : pour vérifier les conditions de connectivité et de transitions non-dégénérées il est besoin uniquement de connaître les valeurs propres de H_0 et l'ensemble des éléments non-nuls de B (et non, par exemple, la valeur de ces éléments); ce résultat permet ainsi d'obtenir des conclusions sur la contrôlabilité du système dans l'équation (5.4) même en l'absence d'informations quantitatives sur celui-ci.

Remarque 5.3.5 *Savoir que le système est contrôlable ne fournit généralement pas la forme du contrôle à utiliser pour atteindre un état donné. Dans un cadre plus restreint [67], lorsque le but du contrôle est de faire une redistribution des populations des états propres, il est en plus possible de générer d'une manière constructive les lois de contrôle à partir des champ sinusoïdaux de fréquences fixées.*

Après avoir vu des résultats positifs pour la contrôlabilité, il est utile d'évoquer aussi les phénomènes qui empêchent la contrôlabilité. Même si on ne dispose pas aujourd'hui de réponses définitives, il semble que l'existence de lois de conservation soit responsable de la perte de contrôlabilité. Considérons, comme dans [78], l'exemple suivant d'un système à 3-niveaux :

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.11)$$

et l'équation d'évolution correspondante

$$\begin{cases} i \frac{d}{dt} c_{\epsilon 1}(t) = c_{\epsilon 1}(t) + \epsilon(t) c_{\epsilon 2}(t) \\ i \frac{d}{dt} c_{\epsilon 2}(t) = 2c_{\epsilon 2}(t) + \epsilon(t) c_{\epsilon 1}(t) + \epsilon(t) c_{\epsilon 3}(t) \\ i \frac{d}{dt} c_{\epsilon 3}(t) = 3c_{\epsilon 3}(t) + \epsilon(t) c_{\epsilon 2}(t). \end{cases}$$

Ce système est à transitions dégénérées car $E_2 - E_1 = E_3 - E_2$. Après examen on peut identifier une “symétrie cachée”, car pour $t > 0$ et $\epsilon(t) \in L^2([0, t])$:

$$|c_{\epsilon 1}(t) c_{\epsilon 3}(t) - \frac{c_{\epsilon 2}(t)^2}{2}| = |c_{\epsilon 1}(0) c_{\epsilon 3}(0) - \frac{c_{\epsilon 2}(0)^2}{2}|. \quad (5.12)$$

Donc tout $\psi(t) = \sum_{i=1}^3 c_{\epsilon i}(t) \psi_i(x)$ atteignable à partir de $\psi(0) = \sum_{i=1}^3 c_{\epsilon i}(0) \psi_i(x)$ doit satisfaire la contrainte (5.12). Par exemple, supposons qu'on parte de l'état fondamental ψ_1 et qu'on veuille aller vers le premier état excité ψ_2 . On obtient pour ψ_1 : $|c_{\epsilon 1}(0) c_{\epsilon 3}(0) - \frac{c_{\epsilon 2}(0)^2}{2}| = |1 \cdot 0 - \frac{0^2}{2}| = 0$ et pour ψ_2 : $|c_{\epsilon 1}(t) c_{\epsilon 3}(t) - \frac{c_{\epsilon 2}(t)^2}{2}| = |0 \cdot 0 - \frac{1^2}{2}| = \frac{1}{2}$. Comme les deux quantités sont différentes, ψ_2 n'est pas atteignable à partir de ψ_1 et donc en particulier le système n'est pas contrôlable.

5.4 Discrimination optimale

5.4.1 Motivations et notations

Cette section présente les résultats de contrôlabilité pour des systèmes quantiques indépendants obtenus dans [38, 68] dans le cadre d'une collaboration avec H.Rabitz, B.Li et V.Ramakrishna. Il s'agit, à notre connaissance, des premiers résultats spécifiques de contrôlabilité appliqués à ce cadre.

Le fait de contrôler un système peut être exprimé comme une discrimination lorsque le champ de contrôle conduit la dynamique du système quantique vers le canal de réaction désiré tout en s'assurant, au même temps, que les autres canaux possibles -mais indésirables- sont évités. Une application potentielle des techniques de contrôle est la détection de certaines molécules parmi d'autres molécules ayant des caractéristiques physico-chimiques similaires. On appelle cette procédure “discrimination moléculaire cohérente”. Parmi les exemples intéressants de discrimination on peut inclure les grosses molécules polyatomiques de nature chimique similaire ayant des spectres très proches.

Dans le cadre le plus simple, on peut considérer les molécules comme indépendantes et n'interagissant pas entre elles ; ainsi l'état initial $\psi(0)$ est

un produit $\psi(0) = \prod_{\ell=1}^L \psi_{\ell}(0)$, ($L \geq 2$) d'états $\psi_{\ell}(0)$ pour chaque espèce moléculaire. La contrôlabilité complète correspond à la possibilité de diriger **simultanément** chaque état initial $\psi_{\ell}(0)$ vers une cible prédéfinie (arbitraire) $\psi_{\ell}(T) = \psi_{\ell}^{target}$ sous l'influence **d'un seul** champ laser $\epsilon(t)$, chaque molécule évoluant selon son propre équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{\ell}(t) = [H_0^{\ell} - \mu^{\ell} \cdot \epsilon(t)] \psi_{\ell}(t). \quad (5.13)$$

Ici H_0^{ℓ} et μ^{ℓ} sont respectivement le Hamiltonien libre et l'opérateur d'interaction dipolaire de la ℓ -ème molécule. Le but de notre étude est de donner des conditions théoriques suffisantes pour la contrôlabilité, avec un unique champ électrique $\epsilon(t)$, de cet ensemble de L systèmes quantiques indépendants. Les critères font référence à un cadre **de dimension finie** où, pour tout ℓ , $1 \leq \ell \leq L$, l'Hamiltonien H_0^{ℓ} et l'opérateur de moment dipolaire μ^{ℓ} sont exprimés par rapport à une base d'états propres des Hamiltoniens internes. Soit $D^{\ell} = \{\psi_i^{\ell}(x); i = 1, \dots, N_{\ell}\}$ l'ensemble des premiers N_{ℓ} , $N_{\ell} \geq 3$ états propres de l'Hamiltonien H_0^{ℓ} et soit A^{ℓ} et B^{ℓ} les matrices des opérateurs $-iH_0^{\ell}$ et $-i\mu^{\ell}$ respectivement, par rapport à cette base. Afin d'exclure les situations triviales on suppose que $[A^{\ell}, B^{\ell}] \neq 0$, $\ell = 1, \dots, L$. On déduit de la définition de la base D^{ℓ} et du fait que H_0^{ℓ} et μ^{ℓ} sont Hermitiens que chaque A^{ℓ} est diagonal d'éléments purement imaginaires, et que chaque B^{ℓ} est anti-Hermitien. On supposera de plus que

$$\text{Tr}(A^{\ell}) \neq 0, \quad \text{Tr}(B^{\ell}) = 0, \quad \forall \ell = 1, \dots, L. \quad (5.14)$$

Avec ces notations la fonction d'onde du ℓ -ème système peut être écrite comme $\psi_{\ell}(t) = \sum_{i=1}^{N_{\ell}} c_i^{\ell}(t) \psi_i^{\ell}$ et la fonction d'onde totale $\prod_{\ell=1}^L \psi_{\ell}(t)$ peut être représentée comme un vecteur colonne

$$c(t) = (c_1^1(t), \dots, c_{N_1}^1(t), \dots, c_1^L(t), \dots, c_{N_L}^L(t))^T.$$

Notons par $N = \sum_{\ell=1}^L N_{\ell}$, par A la matrice anti-Hermitienne diagonale par blocs de taille $N \times N$ obtenue à partir des A^{ℓ} , $\ell = 1, \dots, L$ et par B la matrice anti-hermitienne diagonale par blocs obtenue à partir des B^{ℓ} , $\ell = 1, \dots, L$:

$$A = \begin{pmatrix} A^1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & A^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & A^L \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} B^1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & B^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & B^L \end{pmatrix}. \quad (5.15)$$

Les équations d'évolution s'écrivent :

$$\frac{d}{dt} c(t) = A c(t) + \epsilon(t) B c(t), \quad c(0) = c_0. \quad (5.16)$$

Comme chaque fonction d'onde individuelle $\psi_\ell(t) = \sum_{i=1}^{N_\ell} c_i^\ell(t) \psi_i^\ell$ est de norme L^2 égale à 1, on obtient

$$\sum_{i=1}^{N_\ell} |c_i^\ell(t)|^2 = 1, \quad \forall t \geq 0, \quad \forall \ell = 1, \dots, L. \quad (5.17)$$

Soit $\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^{k-1}$ la sphère unité complexe de \mathbb{C}^k . L'équation (5.17) donne :

$$c(t) \in \mathcal{S} = \prod_{\ell=1}^L \mathcal{S}_{\mathbb{C}}^{N_\ell-1}, \quad \forall t \geq 0. \quad (5.18)$$

5.4.2 Résultats

On définit l'ensemble des contrôles admissibles \mathcal{U} comme l'ensemble des fonctions continues par morceaux $\epsilon(t)$. Pour chaque $\epsilon \in \mathcal{U}$ l'équation (5.16) a une solution unique pour tout $t \geq 0$. Le système $((A^\ell, B^\ell)_{\ell=1}^L, \mathcal{U})$ est dit *contrôlable* si pour tout $c_i, c_f \in \mathcal{S}$ il existe un $t_f \geq 0$ et $\epsilon(t) \in \mathcal{U}$ tels que la solution de (5.16) avec la donnée initiale $c(0) = c_i$ satisfait $c(t_f) = c_f$. Bien sûr, afin que le système $((A^\ell, B^\ell)_{\ell=1}^L, \mathcal{U})$ puisse être contrôlable il faut que chaque système qui le compose $(A^\ell, B^\ell, \mathcal{U})$, $\ell = 1, \dots, N$ le soit quand il est considéré indépendamment. Néanmoins, demander que tous les systèmes soient contrôlables **au même temps et avec le même champ laser** est une condition plus forte. Afin d'illustrer cette affirmation on considère le cas de deux ($L = 2$) systèmes à trois niveaux ($N_1 = 3, N_2 = 3$) comme dans [68] :

$$A^1 = A^2 = -i \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 5 \end{pmatrix}, \quad B^1 = -i \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 0 \end{pmatrix}, \quad B^2 = -B^1. \quad (5.19)$$

Chaque système (A^1, B^1) et (A^2, B^2) est contrôlable indépendamment, on peut le vérifier avec le critère de l'algèbre de Lie [58] (la dimension de l'algèbre de Lie est 9).

Pourtant, en notant par (c_1^1, c_2^1, c_3^1) et par (c_1^2, c_2^2, c_3^2) les coefficients de la fonction d'onde du premier système et respectivement du second système on obtient l'invariant suivant

$$L(t) = \overline{c_1^1(t)} c_1^2(t) + \overline{c_3^1(t)} c_3^2(t) - \overline{c_2^1(t)} c_2^2(t) = \text{constant}, \quad \forall \epsilon \in \mathcal{U}. \quad (5.20)$$

Comme vu précédemment, l'existence d'une loi de conservation implique que le système n'est pas contrôlable. Par exemple, si les deux systèmes partent dans leurs états fondamentaux

$$(c_1^1(0), c_2^1(0), c_3^1(0)) = (c_1^2(0), c_2^2(0), c_3^2(0)) = (1, 0, 0),$$

il est impossible de les diriger (simultanément) vers leur premier état excité

$$(c_1^1(T), c_2^1(T), c_3^1(T)) = (c_1^2(T), c_2^2(T), c_3^2(T)) = (0, 1, 0),$$

car dans l'état fondamental l'invariant dynamique prend la valeur $L(0) = 1 + 0 - 0 = 1$ alors que dans le premier état excité la valeur est $L(T) = 0 + 0 - 1 = -1$.

Si on définit l'ensemble des états atteignables

$$\mathcal{A}(c_0, T) = \{c(t); c(t) \text{ solution de (5.16)}, t \in [0, T], u \in \mathcal{U}\}, \quad (5.21)$$

on dira le système contrôlable si et seulement si pour tout $c_0 \in \mathcal{S}$ l'ensemble des points atteignables à partir de c_0 : $\bigcup_{t \geq 0} \mathcal{A}(c_0, t)$ est \mathcal{S} .

Avec cette définition, on peut donner le principal résultat de contrôlabilité :

Theorème 5.4.1 ([68]) *Si la dimension (sur \mathbb{R}) de l'algèbre de Lie $\mathcal{L}(A, B)$ engendrée par A et B est $1 + \sum_{\ell=1}^L (N_\ell^2 - 1)$ alors le système $((A^\ell, B^\ell)_{\ell=1}^L, \mathcal{U})$ est contrôlable. De plus, si le système est contrôlable, il existe un temps $T > 0$ tel que toutes les cibles peuvent être atteintes au plus tard au temps T (et ensuite pour tous $t > T$), i.e. pour tout $c_0 \in \mathcal{S}$ et $t \geq T$ $\mathcal{A}(c_0, t) = \mathcal{S}$.*

On renvoie à [38, 68] pour des résultats plus généraux lorsque les hypothèses (5.14) ne sont pas satisfaites, ou lorsqu'on utilise plusieurs champ de contrôle.

Il faut noter que, par opposition aux résultats classiques de contrôlabilité sur des systèmes quantiques bilinéaires, ici le groupe de Lie associé à l'algèbre de Lie engendrée par A et B **peut ne pas être compact**. Ce groupe est compact lorsque les fractions $\frac{Tr(A^{\ell_1})}{Tr(A^{\ell_2})}$ sont toutes des nombres rationnels pour tout $\ell_1, \ell_2 = 1, \dots, L$, ce qui est une condition artificielle sans directe relation avec la physique du problème. L'idée est alors de donner un critère pratique similaire à celui du Thm. 5.3.1 sans utiliser la compacité de ce groupe.

Le critère du théorème 5.4.1 a été utilisé dans [38] où des simulations numériques ont montré l'applicabilité pratique de cette méthode.

5.5 Algorithmes de résolution numérique

Même si on sait montrer la contrôlabilité pour un système quantique, on dispose dans très peu de cas de solutions analytiques ; des algorithmes (itératifs) de résolution numérique sont donc employés. Le premier pas consiste en l'introduction d'une fonctionnelle de coût à maximiser qui reflète d'un côté

la réalisation des objectifs à atteindre et de l'autre les pénalisations à prendre en compte. Un exemple typique de fonctionnelle de coût est :

$$J(\epsilon) = \langle \psi(x, T) | O | \psi(x, T) \rangle - \alpha \int_0^T \epsilon^2(t) dt \quad (5.22)$$

où $\alpha > 0$ est un paramètre réel positif et O est une observable qui traduit le but recherché. L'observable O est un opérateur auto-adjoint (qu'on considérera semi-défini positif) qui agit sur $\psi(x, T)$; dans le cas ci-dessus le but est d'atteindre une valeur maximale de $\langle \psi(x, T) | O | \psi(x, T) \rangle$ sans consommer trop d'énergie laser $\int_0^T \epsilon^2(t) dt$. L'optimum sera donc le meilleur compromis entre ces deux conditions contradictoires.

La maximisation de la fonctionnelle de coût $J(\epsilon)$ peut être réalisée par l'intermédiaire de l'équation d'Euler-Lagrange associée; une façon standard d'écrire ces équations est d'introduire un *état adjoint* $\chi(x, t)$ (utilisé comme multiplicateur de Lagrange). On obtient les équations de point critique suivantes [84] :

$$\begin{cases} i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = (H_0 - \epsilon(t)\mu)\Psi(x, t) \\ \Psi(x, t = 0) = \Psi_0(x) \end{cases} \quad (5.23)$$

$$\begin{cases} i \frac{\partial}{\partial t} \chi(x, t) = (H_0 - \epsilon(t)\mu)\chi(x, t) \\ \chi(x, t = T) = O\Psi(x, T) \end{cases} \quad (5.24)$$

$$\alpha\epsilon(t) = -\text{Im}\langle \chi | \mu | \Psi \rangle(t) \quad (5.25)$$

Pour résoudre les équations de point critique (5.23)-(5.25) on peut utiliser dans la pratique les algorithmes dits monotoniques ([64, 84, 49]) appelés ainsi car ils ont l'avantage d'assurer que la fonctionnelle de coût croît à chaque itération. Initialement, divers représentants de la classe de ces algorithmes sont apparus dans la littérature d'une manière indépendante; pourtant, comme on l'a remarqué dans une étude récente ([49]) il peuvent tous être mis sous la forme :

$$\begin{cases} i \frac{\partial}{\partial t} \Psi^k(x, t) = (H_0 - \epsilon^k(t)\mu)\Psi^k(x, t) \\ \Psi^k(x, t = 0) = \Psi_0(x) \end{cases} \quad (5.26)$$

$$\epsilon^k(t) = (1 - \delta)\tilde{\epsilon}^{k-1}(t) - \frac{\delta}{\alpha} \text{Im}\langle \chi^{k-1} | \mu | \Psi^k \rangle(t) \quad (5.27)$$

$$\begin{cases} i \frac{\partial}{\partial t} \chi^k(x, t) = (H_0 - \tilde{\epsilon}^k(t)\mu)\chi^k(x, t) \\ \chi^k(x, t = T) = O\Psi^k(x, T) \end{cases} \quad (5.28)$$

$$\tilde{\epsilon}^k(t) = (1 - \eta)\epsilon^k(t) - \frac{\eta}{\alpha} \text{Im}\langle \chi^k | \mu | \Psi^k \rangle(t) \quad (5.29)$$

On obtient l'algorithme dit de Zhu & Rabitz pour $\delta = 1$ et $\eta = 1$ et celui dit de Krotov (comme dans Tannor et al. [64]) pour $\delta = 1$ et $\eta = 0$. Bien sûr, il faut encore montrer sur cette formulation générale que la propriété de monotonie reste valable pour toute la classe ainsi définie. On a montré ainsi le résultat suivant [49] :

Theorème 5.5.1 *Soit O un opérateur auto-adjoint, semi-défini positif. Alors, pour tout $\eta, \delta \in [0, 2]$ l'algorithme défini dans les équations (5.26)-(5.29) converge monotoniquement, c'est-à-dire $J(\epsilon^{k+1}) \geq J(\epsilon^k)$.*

Suite à ces travaux, nous avons identifié d'autres classes d'algorithmes dont celles décrites dans [75].

Dans [44], on propose aussi des algorithmes dont la monotonie peut être démontrée en formulation discrète (ce qui n'est pas le cas des algorithmes précédents où on suppose résoudre les équations (5.26)-(5.29) exactement). Nous avons également donné dans [54] une adaptation de ces algorithmes au cas où l'état du système est décrit par une matrice densité. Enfin, nous travaillons actuellement [52] sur un algorithme dérivé d'une approche de type fonction de Lyapounov.

Chapitre 6

Autres domaines de recherche : modèles mathématiques en épidémiologie

Le Syndrome Respiratoire Aigu Sévère (SRAS en français, SARS en anglais) est une maladie qui s'est répandue très vite en 2003 à travers la planète, en raison entre autre de la grande mobilité des personnes due au transport aérien. Le manque d'identification exacte du ou des agents pathogènes responsables de la maladie a rendu les mesures d'endiguement très délicates et a soulevé le problème de la construction de nouveaux modèles pour expliquer la propagation de l'épidémie ainsi que la question des critères à utiliser pour la déclarer arrêtée.

En collaboration avec le Prof. A. Danchin de l'Institut Pasteur et avec le Dr. Tuen Wai Ng de l'Université de Hong-Kong, nous avons étudié un nouveau modèle pour expliquer la propagation du virus dans une population. Partant d'un modèle classique de propagation d'épidémie (le modèle SIR) ce modèle de *double épidémie* qu'on décrit dans [53] a été configuré aussi bien sur le plan qualitatif (caractéristiques des solutions) que quantitatif (par fittage des simulations numériques) pour reproduire les données réelles. On a ainsi montré qu'une adaptation sous la forme d'un modèle à deux propagations concurrentes explique mieux les phénomènes observés. Nous avons ensuite pu faire quelques prédictions sur ce modèle et en indiquer les conséquences sur la politique sanitaire à mettre en oeuvre : présence d'un vaccin, critères d'extinction de l'épidémie . . .

Même si ce thème est singulier par rapport aux autres sujets de recherche présentés dans ce mémoire, j'ai trouvé très instructif le fait d'attaquer un domaine scientifique différent avec ses propres règles.

Chapitre 7

Perspectives

Ce chapitre réunit quelques travaux en cours ou des directions de recherche futures qui restent à explorer dans la continuité des travaux présentes ci-dessus. Bien sûr, ceci est à ajouter aux autres sujets déjà mentionnés aux chapitres précédents.

7.1 Dynamique moléculaire

Considérons le système dynamique (1.18) et soit $\langle A \rangle$ une observable à calculer. Une approximation standard de la moyenne temporelle $\frac{1}{T} \int_0^T A(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)) dt$ est la somme discrète

$$\langle A \rangle_{num}^{Rie}(\delta t, T) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{j=0}^{\mathcal{N}-1} A(\mathbf{q}_j, \mathbf{p}_j), \quad (7.1)$$

où $(\mathbf{q}_j, \mathbf{p}_j)_{j=0}^{\mathcal{N}-1}$ est la trajectoire numérique donnée par un schéma d'intégration de pas de temps δt appliqué à Eqs. (1.18), et où $T = \mathcal{N}\delta t$. La vitesse de convergence de cette approximation est de $1/T$. Afin d'améliorer cette vitesse de convergence asymptotique on propose de remplacer la moyenne uniforme par une moyenne temporelle filtrée de la forme

$$\int_0^T A(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)) f_T(t) dt, \quad (7.2)$$

où f_T agit comme une fonction de filtrage du signal $t \mapsto A(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t))$. Plusieurs choix possibles de fonction de filtrage peuvent être considérées; sous certaines hypothèses techniques (intégrabilité du système dynamique, ergodicité ...) on a montré [19, 20] que si la résolution numérique est faite avec un

schéma symplectique, pour tout entier positif k il est possible de construire une fonction de filtrage qui converge vers la moyenne d'ensemble à la vitesse $1/T^k$. D'autres méthodes de filtrage (dont la convergence asymptotique est exponentielle) ont aussi été proposées. En continuation de ce travail il est utile de se pencher plus en détail sur les bonnes notions d'ergodicité à utiliser pour formaliser les propriétés des systèmes dynamiques. D'autre part, pour les cas où ce schéma ne donne pas de bons résultats, des comportements stochastiques ont été mis en évidence, qu'il sera peut-être possible d'exploiter.

7.2 Contrôle quantique

7.2.1 Algorithmes déterministes

Les vérifications expérimentales du contrôle quantique sur des systèmes complexes utilisent le paradigme du contrôle en boucle fermée introduit dans [34] où le champ laser est effectivement utilisé dans une expérience réelle et modifié d'une expérience à l'autre par l'intermédiaire d'un algorithme d'optimisation. Cet algorithme d'optimisation est construit pour maximiser une fonctionnelle de coût telle que celle introduite dans l'équation (5.22). Il est très important de remarquer que la valeur de la fonctionnelle de coût peut donc être **mesurée** ; c'est cette valeur qui est ensuite introduite dans l'algorithme d'optimisation, chaque fois que celui-ci en a besoin pour un choix donné de pulsion laser. Le système chimique est ensuite remplacé par un autre lors d'une nouvelle évaluation de la fonctionnelle de coût. Par opposition aux autres situations de contrôle, l'évaluation de la fonctionnelle de coût est très peu chère dans le cas du contrôle par laser et de plus peut se faire à une fréquence de répétition très élevée, actuellement une centaine par seconde, quoique la technologie puisse aller jusqu'à un million par seconde. Il faut aussi remarquer que les mesures sur le système quantique sont bruitées et c'est une moyenne sur un ensemble d'expériences identiques qui est ensuite utilisée comme valeur de la fonctionnelle de coût.

Lorsqu'il s'agit de mettre en évidence le contrôle quantique en laboratoire, il est naturel de se demander quel algorithme d'optimisation choisir. En suivant les recommandations de la proposition initiale [34], les expérimentateurs ont utilisé des algorithmes stochastiques tels que les algorithmes génétiques qui se sont avérés très performants dans ce domaine. Ce choix a été souvent motivé par la forte non-convexité de la fonctionnelle de coût, par la nécessité d'utiliser seulement des informations d'ordre zéro (pas de dérivées) et par la robustesse de tels algorithmes (par rapport au bruit).

Le but de notre travail [76] en collaboration avec Claude Le Bris et Herschel Rabitz est de montrer que d'autres choix sont possibles ; parmi ces choix on a identifié une variante stochastique de l'algorithme du simplexe qui est, sur certains cas, jusqu'à un ordre de grandeur plus efficace en termes de nombre d'expériences nécessaires. Parallèlement à ce constat, et seulement pour des raisons théoriques sans relation avec l'efficacité, on a testé un autre algorithme (cette fois il s'agit d'une combinaison entre un algorithme de gradient et un algorithme de type "pattern search"). Lorsque la fonctionnelle de coût contient du bruit, cette troisième approche présente, sans surprise, une convergence assez difficile ; néanmoins, lorsqu'il n'y a pas de bruit, chaque condition initiale donne un résultat de très bonne qualité, ce qui revient à dire que tous les minimas locaux sont globaux ! Cette remarque nous indique une possible explication de la meilleure convergence de l'algorithme de simplexe modifié par rapport aux algorithmes génétiques qui explorent "trop" la surface de potentiel alors qu'un minimiseur de bonne qualité est présent proche de tout point initial.

L'étape suivante est l'implémentation en laboratoire de ces algorithmes. Pour le plus long terme, une compréhension plus fine de la géométrie de la surface de coût pourra s'avérer bénéfique aussi bien d'un point de vue théorique (la multiplicité de solutions permet de demander que la solution ait plus de propriétés désirables !) mais aussi pour la pratique (l'accélération de la convergence ouvre la voie à d'autres types d'expérience).

7.2.2 Inversion par le contrôle quantique

Un projet à plus long terme consiste à s'interroger sur la manière d'utiliser le contrôle quantique pour obtenir plus d'informations sur un système quantique donné. Ce projet a déjà été abordé lors de quelques discussions exploratoires avec Herschel Rabitz et Claude Le Bris pendant nos visites à Princeton ; par ailleurs une étude numérique est en train de débiter avec Mazyar Mirrahimi dont je co-encadre la thèse avec Pierre Rouchon.

Une étude initiale [31], qui démontre l'intérêt pratique de l'approche et dont les résultats sont encourageants, a été menée dans l'équipe de H. Rabitz. Ce travail montre que cette méthode est très exigeante en ressources de calcul et que sa faisabilité pratique dépend pour une grande part des améliorations encore à apporter à l'implémentation numérique.

En les termes de l'étude [31], *l'identification optimale* est une procédure dont l'implémentation est mixte (laboratoire/boucle de simulation et calcul) qui vise à extraire de l'information sur le Hamiltonien du système à partir de données expérimentales. L'identification optimale combine le contrôle avec des techniques d'inversion en exploitant encore une fois la possibilité

expérimentale de faire un nombre important d'expériences.

A titre d'exemple, supposons que le Hamiltonien interne du système est H_0 et que le couplage de celui-ci avec un laser est modélisé par $-\epsilon(t)\bar{\mu}(x)$ où l'opérateur moment dipolaire inconnu $\bar{\mu}(x)$ sera déterminé à partir des observations sur l'évolution des populations des états propres de H_0 . L'algorithme employé est le suivant : pour tout champ laser $\epsilon(t)$ et toute proposition de moment dipolaire $\mu(x)$ on définit une fonctionnelle de coût $J(\epsilon, \mu)$ égale à la distance entre

- la mesure expérimentale de l'observable obtenue avec le champ $\epsilon(t)$ sur le (vrai) système quantique et

- la mesure obtenue à l'aide d'une simulation numérique avec le champ $\epsilon(t)$, le Hamiltonien H_0 (supposé connu) et le couplage donné par le moment dipolaire μ .

A partir de $J(\epsilon, \mu)$ et une tolérance prédéfinie τ pour tout ϵ on peut définir l'ensemble $S(\epsilon) = \{\mu; J(\epsilon, \mu) \leq \tau\}$. Soit $m(\epsilon)$ sa mesure (dont la définition dépend de l'espace de recherche pour μ). On considère alors un algorithme d'optimisation pour minimiser $m(\epsilon)$. La solution de cette procédure $\bar{\epsilon}$ sera appelé le meilleur *champ discriminant*; tout élément de $S(\bar{\epsilon})$ sera alors une possible solution du problème d'identification initial.

Une première suggestion numérique concernant le calcul efficace de $m(\epsilon)$ a été testée dans l'équipe de H. Rabitz pour un système biologique modélisé par un ensemble d'équations différentielles. A Paris nous développons actuellement cette idée sur un système quantique.

7.2.3 Exploitation des données expérimentales

Même si beaucoup d'expériences ont déjà démontré la possibilité d'influencer les phénomènes quantiques à l'aide des impulsions laser il existe peu d'intuition sur comment les algorithmes utilisées en pratique trouvent la solution et ou sur comment la solution agit sur le système quantique. Ceci est d'autant plus difficile que les champs obtenus ont des formes souvent compliquées (voir un exemple dans la Figure 7.1).

Une piste pour comprendre l'action du laser peut venir de l'étude des champs testés par l'algorithme d'optimisation lors de sa recherche de la solution. Le credo ici c'est que, afin d'obtenir des bons résultats l'algorithme a du identifier des propriétés "importantes" qu'un champ laser doit avoir pour une action convenable sur le système. Il s'agit donc de récupérer cette information. Des techniques stochastiques peuvent alors mises en place pour extraire cette information pendant l'expérience lorsque la recherche n'a pas encore abouti ou aussi *a posteriori* autour de la solution. Des tests numériques réalisés dans le cadre d'une collaboration avec C. Le Bris, H. Rabitz et F. Cohen ont donné

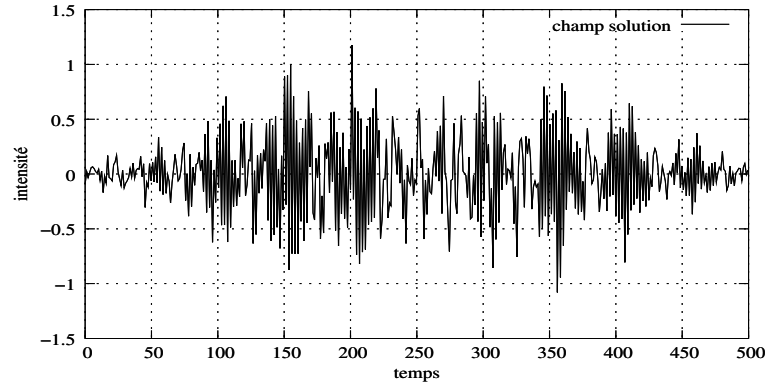


FIG. 7.1 – Champ laser solution d’un problème de contrôle obtenu par un algorithme génétique.

quelques résultats encourageants mais montrent aussi qu’il faut avancer avec beaucoup de précaution dans l’analyse des données. Il semble donc utile de continuer ce travail afin de dégager les concepts pertinents qu’il est possible de transférer dans les autres cas d’intérêt pratique.

Chapitre 8

Liste de publications

Articles dans des journaux à comité de lecture

1. Gabriel Turinici. Hyperstructures associated to a connected graph. *An. Stiint. Univ. "Ovidius" Constanta, Ser. Mat.*, 2 :179–187, 1994
2. Orest Iftime and Gabriel Turinici. An approximation method for the solution of a differential system. *An. Stiint. Univ. Al. I. Cuza Iasi, Ser. Noua, Mat.*, 41(1) :153–168, 1995
3. Yvon Maday and Gabriel Turinici. Numerical analysis of the adiabatic variable method for the approximation of the nuclear hamiltonian. *M2AN*, 35(4) :779–798, 2001
4. Gabriel Turinici and Herschel Rabitz. Quantum wave function controllability. *Chem. Phys.*, 267 :1–9, 2001
5. C. Prud'homme, D.V. Rovas, K. Veroy, L. Machiels, Y. Maday, A.T. Patera, and G. Turinici. Reliable real-time solution of parametrized partial differential equations : Reduced-basis output bound methods. *Journal of Fluids Engineering - Transactions of the ASME*, 124(1) :70–80, March 2002
6. Eric Cancès, Claude Le Bris, Yvon Maday, and Gabriel Turinici. Towards reduced basis approaches in ab initio electronic structure computations. *Journal of Scientific Computing*, 17(1-4) :461–469, 2002
7. B. Li, G. Turinici, V. Ramakrishna, and H. Rabitz. Optimal dynamic discrimination of similar molecules through quantum learning control. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(33) :8125–8131, 2002

8. Y. Maday, A.T. Patera, and G. Turinici. A priori convergence theory for reduced-basis approximations of single-parametric elliptic partial differential equations. *Journal of Scientific Computing*, 17(1-4) :437–446, 2002
9. L. Baffico, S. Benard, Y. Maday, G. Turinici, and G. Zérah. Parallel in time molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. E.*, 66 :057701, 2002
10. Gabriel Turinici and Herschel Rabitz. Wavefunction controllability in quantum systems. *J. Phys.A.*, 36 :2565–2576, 2003
11. Yvon Maday and Gabriel Turinici. Parallel in time algorithms for quantum control : the parareal time discretization scheme. *Int. J. Quant. Chem.*, 93(3) :223–228, 2003
12. Eric Cancès, Konstantin N. Kudin, Gustavo E. Scuseria, and Gabriel Turinici. Quadratically convergent algorithm for fractional occupation numbers. *J. Chem. Phys.*, 118 :5364, 2003
13. Yvon Maday and Gabriel Turinici. New formulations of monotonically convergent quantum control algorithms. *J. Chem. Phys.*, 118(18), 2003
14. Yvon Maday and Gabriel Turinici. Error bars and quadratically convergent methods for the numerical simulation of the Hartree-Fock equations. *Numer. Math.*, 94(4) :739–770, 2003
15. Tuen Wai Ng, Gabriel Turinici, and Antoine Danchin. A double epidemic model for the SARS propagation. *BMC Infectious Diseases*, 3 :19, 2003
16. G. Turinici, V. Ramakrishna, B. Li, and H. Rabitz. Optimal discrimination of multiple quantum systems : Controllability analysis. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 37 :273–282, 2003
17. Yukiyoishi Ohtsuki, Gabriel Turinici, and Herschel Rabitz. Generalized monotonically convergent algorithms for solving quantum optimal control problems. *J. Chem. Phys.*, 120(12) :5509–5517, 2004
18. Gabriel Turinici, Claude Le Bris, and Herschel Rabitz. Efficient algorithms for the laboratory discovery of optimal quantum controls. *Phys. Rev. E*, 70 :016704, 2004. Virtual Journal of Ultrafast Science, issue of August 2004
19. Eric Cancès, François Castella, Philippe Chartier, Erwan Faou, Claude Le Bris, Frédéric Legoll, and Gabriel Turinici. High-order averaging schemes with error bounds for thermodynamical properties calculations by molecular dynamics simulations. *J.Chem.Phys.*, 121(21) :10346, December 2004

20. Rong Wu, Herschel Rabitz, Gabriel Turinici, and Ignacio Sola. Connectivity analysis of controlled quantum systems. *PRA*, 70 :052507, 2004
21. Gabriel Turinici and Herschel Rabitz. Optimally controlling the internal dynamics of a randomly orientated ensemble of molecules. *PRA*, 70, 2004

Actes de conférences, chapitres de livres

1. Gabriel Turinici. On the controllability of bilinear quantum systems. In M. Defranceschi and C. Le Bris, editors, *Mathematical models and methods for ab initio Quantum Chemistry*, volume 74 of *Lecture Notes in Chemistry*. Springer, 2000
2. Gabriel Turinici. Controllable quantities for bilinear quantum systems. In *Proceedings of the 39th IEEE Conference on Decision and Control, Sydney, Australia*, volume 2, pages 1364–1369, december 2000
3. C. Prud’homme, D.V. Rovas, K. Veroy, L. Machiels, Y. Maday, A.T. Patera, and G. Turinici. Reduced–basis output bound methods for parametrized partial differential equations. In *Proceedings SMA Symposium*, January 2002
4. Gabriel Turinici and Yvon Maday. A parallel in time approach for quantum control : the parareal algorithm. In *Proceedings of the 41th IEEE Conference on Decision and Control, Las Vegas, Nevada, USA*, pages 1364–1369, december 2002
5. Gabriel Turinici. Monotonically convergent algorithms for bounded quantum controls. page 263, 2003. Proceedings of the LHMNLC03 IFAC conference, Sevilla 3-5 April
6. Yvon Maday, Julien Salomon, and Gabriel Turinici. Discretely monotonically convergent algorithms in quantum control. page 321, 2003. Proceedings of the LHMNLC03 IFAC conference, Sevilla 3-5 April
7. Claude Le Bris, Yvon Maday, and Gabriel Turinici. Towards efficient numerical approaches for quantum control. In A. Bandrauk, M.C. Delfour, and C. Le Bris, editors, *Quantum Control : mathematical and numerical challenges*, CRM Proc. Lect. Notes Ser., AMS Publications, Providence, R.I., pages 127–142, 2003
8. Herschel Rabitz, Gabriel Turinici, and Eric Brown. Control of quantum dynamics : Concepts, procedures and future prospects. In Ph. G. Ciarlet, editor, *Computational Chemistry, Special Volume (C. Le Bris*

Editor) of Handbook of Numerical Analysis, vol X, pages 833–887. Elsevier Science B.V., 2003

Thèse de doctorat

Gabriel Turinici. Analyse de méthodes numériques de simulation et contrôle en chimie quantique, dec. 2000. Thèse de doctorat, Université de Paris VI

Notes aux Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences

1. Yvon Maday and Gabriel Turinici. Analyse numérique de la méthode des variables adiabatiques pour l'approximation de l'hamiltonien nucléaire. (Numerical analysis of the adiabatic variable method for the approximation of the nuclear hamiltonian). *C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. I, Math.*, 3 :397–402, 1998
2. Gabriel Turinici. Contrôlabilité exacte de la population des états propres dans les systèmes quantiques bilinéaires. (exact controllability for the population of the eigenstates in bilinear quantum systems). *C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. I, Math.*, 330(4) :327–332, 2000
3. Jacques-Louis Lions, Yvon Maday, and Gabriel Turinici. A parareal in time discretization of PDEs. *C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. I, Math.*, 332(7) :661–668, 2001
4. Yvon Maday, T. Patera, Anthony, and Gabriel Turinici. Global a priori convergence theory for reduced-basis approximations of single-parameter symmetric coercive elliptic partial differential equations. *C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. I, Math.*, 335 :289–294, 2002
5. Yvon Maday and Gabriel Turinici. A parareal in time procedure for the control of partial differential equations. *C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. I, Math.*, 335(4) :387–392, 2002

Articles soumis, rapports de recherche

1. Eric Cancès, François Castella, Philippe Chartier, Erwan Faou, Claude Le Bris, Frédéric Legoll, and Gabriel Turinici. Long-time averaging for integrable hamiltonian dynamics. *Numerische Mathematik*, *submitted*, 2003
2. M. Mirrahimi, G. Turinici, and P. Rouchon. Reference trajectory tracking by Lyapunov function method for pure quantum control designs. *submitted*, 2004

Logiciels en ligne

1. G. Turinici and S. Schirmer. On-line controllability calculator, 2001.
<http://www-rocq.inria.fr/Gabriel.Turinici/control/calculator.html>

Bibliographie

- [1] F. Albertini and D. D'Alessandro. Notions of controllability for quantum mechanical systems. *Preprint arXiv :quant-ph/0106128*, 2001.
- [2] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, and G. Gerber. Control of chemical reactions by feedback-optimized phase-shaped femtosecond laser pulses. *Science*, 282 :919–922, 1998.
- [3] A. Auger, A. Ben Haj Yedder, E. Cancès, C. LeBris, C. M. Dion, A. Keller, and O. Atabek. Optimal laser control of molecular systems : methodology and results. *Mathematical Models and Methods in Applied Sciences*, 12(9) :1281–1315, 2002.
- [4] G. B. Bacskay. *Chem. Phys*, 61 :385, 1981.
- [5] L. Baffico, S. Benard, Y. Maday, G. Turinici, and G. Zérah. Parallel in time molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. E.*, 66 :057701, 2002.
- [6] Guillaume Bal. On the convergence and the stability of the parareal algorithm to solve partial differential equations. In *Fifteen International Conference on Domain Decomposition Methods*, Berlin, 2003. Springer, Lecture Notes in Computational Science and Engineering (LNCSE).
- [7] Guillaume Bal and Yvon Maday. A “parareal” time discretization for non-linear PDE’s with application to the pricing of an American put. In *Recent developments in domain decomposition methods (Zürich, 2001)*, volume 23 of *Lect. Notes Comput. Sci. Eng.*, pages 189–202. Springer, Berlin, 2002.
- [8] J.M. Ball, J.E. Marsden, and M. Slemrod. Controllability for distributed bilinear systems. *SIAM J. Control and Optimization*, 20(4), 1982.
- [9] André D. Bandrauk and H.-Z. Lu. Numerical methods for molecular time-dependent schrödinger equations - bridging the perturbative to nonperturbative regime. In Ph. G. Ciarlet, editor, *Computational Chemistry, Special Volume (C. Le Bris Editor) of Handbook of Numerical Analysis, vol X*, pages 803–832. Elsevier Science B.V., 2003.

- [10] C. J. Bardeen, V. V. Yakovlev, J. A. Squier, and K. R. Wilson. Quantum control of population transfer in green fluorescent protein by using chirped femtosecond pulses. *J. Am. Chem. Soc.*, 120 :13023–13027, 1998.
- [11] C.J. Bardeen, V. V. Yakovlev, K. R. Wilson, S. D. Carpenter, P. M. Weber, and W. S. Warren. Feedback quantum control of molecular electronic population transfer. *Chem. Phys. Lett.*, 280 :151–158, 1997.
- [12] R. Bartels, S. Backus, E. Zeek, L. Misoguti, G. Vdovin, I. P. Christov, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn. Shaped-pulse optimization of coherent emission of high-harmonic soft x-rays. *Nature*, 406 :164–166, 2000.
- [13] E. Cancès. Self-consistent field algorithms for kohn sham models with fractional occupation numbers. *J. Chem. Phys.*, 114 :10616, 2001.
- [14] E. Cancès and C. Le Bris. Can we outperform the DIIS approach for electronic structure calculations? *Int. J. Quantum Chem.*, 79 :82, 2000.
- [15] E. Cancès and C. Le Bris. On the convergence of SCF algorithms for the Hartree-Fock equations. *Math. Modell. Numer. Anal.*, 34 :749, 2000.
- [16] E. Cancès, M. Defranceschi, W. Kutzelnigg, C. Le Bris, and Y. Maday. Computational chemistry : A primer. In Ph. G. Ciarlet, editor, *Computational Chemistry, Special Volume (C. Le Bris Editor) of Handbook of Numerical Analysis, vol X*, pages 3–270. Elsevier Science B.V., 2003.
- [17] E. Cancès and C. Le Bris. On the time-dependent Hartree-Fock equations coupled with a classical nuclear dynamics. *Mathematical Models and Methods in Applied Sciences*, 9(7) :963–990, 1999.
- [18] Eric Cancès, François Castella, Philippe Chartier, Erwan Faou, Claude Le Bris, Frédéric Legoll, and Gabriel Turinici. High-order averaging schemes with error bounds for thermodynamical properties calculations by molecular dynamics simulations. *J.Chem.Phys.*, 121(21) :10346, December 2004.
- [19] Eric Cancès, François Castella, Philippe Chartier, Erwan Faou, Claude Le Bris, Frédéric Legoll, and Gabriel Turinici. High-order averaging schemes with error bounds for thermodynamical properties calculations by MD simulations. Technical Report RR-4875, INRIA-Rocquencourt, July 2003.
- [20] Eric Cancès, François Castella, Philippe Chartier, Erwan Faou, Claude Le Bris, Frédéric Legoll, and Gabriel Turinici. Long-time averaging for integrable hamiltonian dynamics. *Numerische Matematik*, submitted, 2003.

- [21] Eric Cancès, Konstantin N. Kudin, Gustavo E. Scuseria, and Gabriel Turinici. Quadratically convergent algorithm for fractional occupation numbers. *J. Chem. Phys.*, 118 :5364, 2003.
- [22] Eric Cancès, Claude Le Bris, Yvon Maday, and Gabriel Turinici. Towards reduced basis approaches in ab initio electronic structure computations. *Journal of Scientific Computing*, 17(1-4) :461–469, 2002.
- [23] N. Christofides. *Graph Theory : An Algorithmic Approach*. Academic Press, 1975.
- [24] D. Deutsch. Quantum theory, the Church-Turing principle and the universal quantum computer. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 400 :97–117, 1985.
- [25] C. M. Dion, A. Auger, A. Ben Haj Yedder, E. Cancès, A. Keller, C. Le Bris, and O. Atabek. Numerical optimization of laser fields to control molecular orientation. *Phys. Rev. A*, 66 :063401, 2002.
- [26] C. M. Dion, A. Ben Haj Yedder, E. Cancès, A. Keller, C. Le Bris, and O. Atabek. Optimal laser control of orientation : The kicked molecule. *Phys. Rev. A*, 65 :063408, 2002.
- [27] C.M. Dion, A. Keller, O. Atabek, and A.D. Bandrauk. Laser-induced alignment dynamics of HCN : Roles of the permanent dipole moment and the polarizability. *Phys. Rev. A*, 59(2) :1382, 1999.
- [28] Charbel Farhat and M. Chandesris. Time-decomposed parallel time-integrators : theory and feasibility studies for fluid, structure, and fluid-structure applications. *Int. J. Numer. Meth. Engng.*, 58(9) :1397–1434, 2003.
- [29] Paul Fischer, Frédéric Hecht, and Yvon Maday. A parareal in time semi implicit approximation of the Navier Stokes equations. In *Fifteen International Conference on Domain Decomposition Methods*, Berlin, 2003. Springer, Lecture Notes in Computational Science and Engineering (LNCSE).
- [30] H. Fu, S.G. Schirmer, and A.I. Solomon. Complete controllability of finite-level quantum systems. *J. Phys. A.*, 34, 2001.
- [31] J.M. Geremia and H. Rabitz. Optimal hamiltonian identification : The synthesis of quantum optimal control and quantum inversion. *J. Chem. Phys.*, 118(12) :5369, 2003.
- [32] T. Hornung, R. Meier, and M. Motzkus. Optimal control of molecular states in a learning loop with a parameterization in frequency and time domain. *Chem. Phys. Lett.*, 326 :445–453, 2000.
- [33] Orest Iftime and Gabriel Turinici. An approximation method for the solution of a differential system. *An. Stiint. Univ. Al. I. Cuza Iasi, Ser. Noua, Mat.*, 41(1) :153–168, 1995.

- [34] R.S. Judson and H. Rabitz. Teaching lasers to control molecules. *Phys. Rev. Lett*, 1992.
- [35] J. Kunde, B. Baumann, S. Arlt, F. Morier-Genoud, U. Siegner, and U. Keller. Adaptive feedback control of ultrafast semiconductor nonlinearities. *Appl. Phys. Lett.*, 77 :924, 2000.
- [36] Claude Le Bris, Yvon Maday, and Gabriel Turinici. Towards efficient numerical approaches for quantum control. In A. Bandrauk, M.C. Delfour, and C. Le Bris, editors, *Quantum Control : mathematical and numerical challenges*, CRM Proc. Lect. Notes Ser., AMS Publications, Providence, R.I., pages 127–142, 2003.
- [37] R. J. Levis, G.M. Menkir, and H. Rabitz. Selective bond dissociation and rearrangement with optimally tailored, strong-field laser pulses. *Science*, 292 :709–713, 2001.
- [38] B. Li, G. Turinici, V. Ramakrishna, and H. Rabitz. Optimal dynamic discrimination of similar molecules through quantum learning control. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(33) :8125–8131, 2002.
- [39] J.-L. Lions. Virtual and effective control for distributed systems and decomposition of everything. *J. Anal. Math.*, 80 :257–297, 2000.
- [40] Jacques-Louis Lions, Yvon Maday, and Gabriel Turinici. A parareal in time discretization of PDEs. *C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. I, Math.*, 332(7) :661–668, 2001.
- [41] Y. Maday, A.T. Patera, and G. Turinici. A priori convergence theory for reduced-basis approximations of single-parametric elliptic partial differential equations. *Journal of Scientific Computing*, 17(1-4) :437–446, 2002.
- [42] Yvon Maday, Anthony T. Patera, and Jaume Peraire. A general formulation for a posteriori bounds for output functionals of partial differential equations ; application to the eigenvalue problem. *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. I Math.*, 328(9) :823–828, 1999.
- [43] Yvon Maday, T. Patera, Anthony, and Gabriel Turinici. Global a priori convergence theory for reduced-basis approximations of single-parameter symmetric coercive elliptic partial differential equations. *C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. I, Math.*, 335 :289–294, 2002.
- [44] Yvon Maday, Julien Salomon, and Gabriel Turinici. Discretely monotonically convergent algorithms in quantum control. page 321, 2003. Proceedings of the LHMNLC03 IFAC conference, Sevilla 3-5 April.
- [45] Yvon Maday and Gabriel Turinici. Analyse numérique de la méthode des variables adiabatiques pour l’approximation de l’hamiltonien nucléaire. (Numerical analysis of the adiabatic variable method for the

- approximation of the nuclear hamiltonian). *C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. I, Math.*, 3 :397–402, 1998.
- [46] Yvon Maday and Gabriel Turinici. Numerical analysis of the adiabatic variable method for the approximation of the nuclear hamiltonian. *M2AN*, 35(4) :779–798, 2001.
- [47] Yvon Maday and Gabriel Turinici. A parareal in time procedure for the control of partial differential equations. *C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. I, Math.*, 335(4) :387–392, 2002.
- [48] Yvon Maday and Gabriel Turinici. Error bars and quadratically convergent methods for the numerical simulation of the Hartree-Fock equations. *Numer. Math.*, 94(4) :739–770, 2003.
- [49] Yvon Maday and Gabriel Turinici. New formulations of monotonically convergent quantum control algorithms. *J. Chem. Phys.*, 118(18), 2003.
- [50] Yvon Maday and Gabriel Turinici. Parallel in time algorithms for quantum control : the parareal time discretization scheme. *Int. J. Quant. Chem.*, 93(3) :223–228, 2003.
- [51] Yvon Maday and Gabriel Turinici. The parareal in time iterative solver : a further direction to parallel implementation. In *Proceedings of the 15th International Conference on Domain Decomposition Methods, Berlin, July 21-25, 2003*.
- [52] M. Mirrahimi, G. Turinici, and P. Rouchon. Reference trajectory tracking by Lyapunov function method for pure quantum control designs. *submitted*, 2004.
- [53] Tuen Wai Ng, Gabriel Turinici, and Antoine Danchin. A double epidemic model for the SARS propagation. *BMC Infectious Diseases*, 3 :19, 2003.
- [54] Yukiyoshi Ohtsuki, Gabriel Turinici, and Herschel Rabitz. Generalized monotonically convergent algorithms for solving quantum optimal control problems. *J. Chem. Phys.*, 120(12) :5509–5517, 2004.
- [55] C. Prud’homme, D.V. Rovas, K. Veroy, L. Machiels, Y. Maday, A.T. Patera, and G. Turinici. Reduced-basis output bound methods for parametrized partial differential equations. In *Proceedings SMA Symposium*, January 2002.
- [56] C. Prud’homme, D.V. Rovas, K. Veroy, L. Machiels, Y. Maday, A.T. Patera, and G. Turinici. Reliable real-time solution of parametrized partial differential equations : Reduced-basis output bound methods. *Journal of Fluids Engineering - Transactions of the ASME*, 124(1) :70–80, March 2002.

- [57] Herschel Rabitz, Gabriel Turinici, and Eric Brown. Control of quantum dynamics : Concepts, procedures and future prospects. In Ph. G. Ciarlet, editor, *Computational Chemistry, Special Volume (C. Le Bris Editor) of Handbook of Numerical Analysis, vol X*, pages 833–887. Elsevier Science B.V., 2003.
- [58] V. Ramakrishna, M. Salapaka, M. Dahleh, H. Rabitz, and A. Pierce. Controllability of molecular systems. *Phys. Rev. A*, 51 (2) :960–966, 1995.
- [59] A.D. Bandrauk. S. Chelkowski, A. Conjusteau. Dissociative ionization of H₂⁺ at 600 nm. *Phys. Rev. A*, 54 :3235, 1996.
- [60] A.D. Bandrauk. S. Chelkowski, C. Foisy. Electron-nuclear dynamics in dissociative ionization in intense laser fields. *Phys. Rev. A*, 57 :1176, 1997.
- [61] S. G. Schirmer, H. Fu, and A.I. Solomon. Complete controllability of quantum systems. *Phys. Rev. A*, 63 :063410, 2001.
- [62] P. W. Shor. Algorithms for quantum computation : Discrete logarithms and factoring. In S. Goldwasser, editor, *Proceedings of the 35th Annual Symposium on the Foundations of Computer Science*, pages 124–134, Los Alamitos, CA, 1994. IEEE Computer Society.
- [63] Gunnar Andreas Staff and Einar M. Rønquist. Stability of the parareal algorithm. In *Fifteen International Conference on Domain Decomposition Methods*, Berlin, 2003. Springer, Lecture Notes in Computational Science and Engineering (LNCSE).
- [64] D. Tannor, V. Kazakov, and V. Orlov. Control of photochemical branching : Novel procedures for finding optimal pulses and global upper bounds. In Broeckhove J. and Lathouwers L., editors, *Time Dependent Quantum Molecular Dynamics*, pages 347–360. Plenum, 1992.
- [65] G. Turinici. *Analysis of numerical methods of simulation and control in Quantum Chemistry*. PhD thesis, University of Paris VI, Paris, France, 2000.
- [66] G. Turinici. Controllable quantities for bilinear quantum systems. In *Proceedings of the 39th IEEE Conference on Decision and Control, Sydney, Australia*, volume 2, pages 1364–1369, December 2000.
- [67] G. Turinici. On the controllability of bilinear quantum systems. In M. Defranceschi and C. Le Bris, editors, *Mathematical models and methods for ab initio Quantum Chemistry*, volume 74 of *Lecture Notes in Chemistry*, pages 75–92. Springer, 2000.

- [68] G. Turinici, V. Ramakrishna, B. Li, and H. Rabitz. Optimal discrimination of multiple quantum systems : Controllability analysis. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 37 :273–282, 2003.
- [69] G. Turinici and S. Schirmer. On-line controllability calculator, 2001. <http://www-rocq.inria.fr/Gabriel.Turinici/control/calculator.html>.
- [70] Gabriel Turinici. Hyperstructures associated to a connected graph. *An. Stiint. Univ. "Ovidius" Constanta, Ser. Mat.*, 2 :179–187, 1994.
- [71] Gabriel Turinici. Analyse de méthodes numériques de simulation et contrôle en chimie quantique, dec. 2000. Thèse de doctorat, Université de Paris VI.
- [72] Gabriel Turinici. Contrôlabilité exacte de la population des états propres dans les systèmes quantiques bilinéaires. (exact controllability for the population of the eigenstates in bilinear quantum systems). *C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. I, Math.*, 330(4) :327–332, 2000.
- [73] Gabriel Turinici. Controllable quantities for bilinear quantum systems. In *Proceedings of the 39th IEEE Conference on Decision and Control, Sydney, Australia*, volume 2, pages 1364–1369, december 2000.
- [74] Gabriel Turinici. On the controllability of bilinear quantum systems. In M. Defranceschi and C. Le Bris, editors, *Mathematical models and methods for ab initio Quantum Chemistry*, volume 74 of *Lecture Notes in Chemistry*. Springer, 2000.
- [75] Gabriel Turinici. Monotonically convergent algorithms for bounded quantum controls. page 263, 2003. Proceedings of the LHMNLC03 IFAC conference, Sevilla 3-5 April.
- [76] Gabriel Turinici, Claude Le Bris, and Herschel Rabitz. Efficient algorithms for the laboratory discovery of optimal quantum controls. *Phys. Rev. E*, 70 :016704, 2004. Virtual Journal of Ultrafast Science, issue of August 2004.
- [77] Gabriel Turinici and Yvon Maday. A parallel in time approach for quantum control : the parareal algorithm. In *Proceedings of the 41th IEEE Conference on Decision and Control, Las Vegas, Nevada, USA*, pages 1364–1369, december 2002.
- [78] Gabriel Turinici and Herschel Rabitz. Quantum wave function controllability. *Chem. Phys.*, 267 :1–9, 2001.
- [79] Gabriel Turinici and Herschel Rabitz. Wavefunction controllability in quantum systems. *J. Phys.A.*, 36 :2565–2576, 2003.
- [80] Gabriel Turinici and Herschel Rabitz. Optimally controlling the internal dynamics of a randomly orientated ensemble of molecules. *PRA*, 70, 2004.

- [81] R. Verfurth. *A Review of A posteriori error estimates and adaptative mesh refinement techniques*. Wiley-Teubner, 1997.
- [82] T.C. Weinacht, J. Ahn, and P.H. Bucksbaum. Controlling the shape of a quantum wavefunction. *Nature*, 397 :233–235, 1999.
- [83] Rong Wu, Herschel Rabitz, Gabriel Turinici, and Ignacio Sola. Connectivity analysis of controlled quantum systems. *PRA*, 70 :052507, 2004.
- [84] W. Zhu and H. Rabitz. A rapid monotonically convergent iteration algorithm for quantum optimal control over the expectation value of a positive definite operator. *J. Chem. Phys.*, 109 :385–391, 1998.