



Esbozos matemáticos sobre teoría de control cuántico

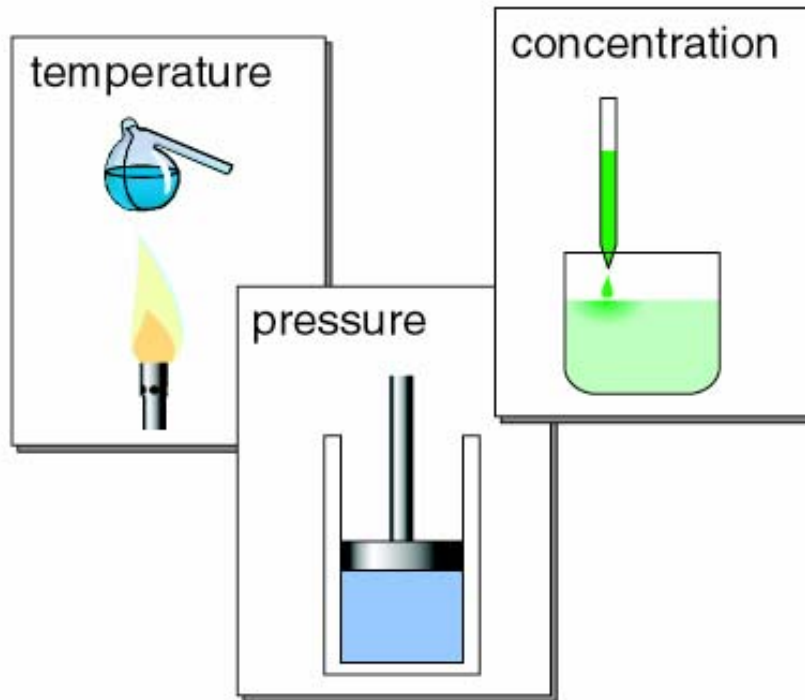
Ignacio Sola

Universidad Complutense Madrid

“Organización” del seminario

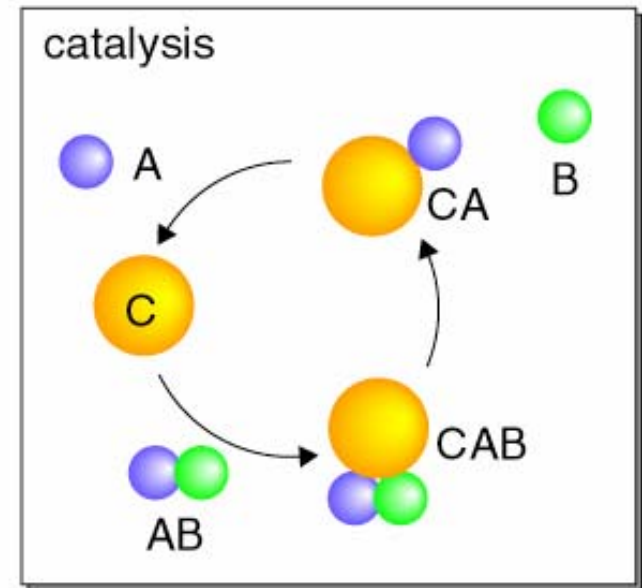
- Introducción: ¿Qué es eso del Control Cuántico?
- Presentación del grupo de control cuántico (CCMM)
- Esbozos matemáticos sobre la teoría de control cuántico

¿Qué es el control cuántico?



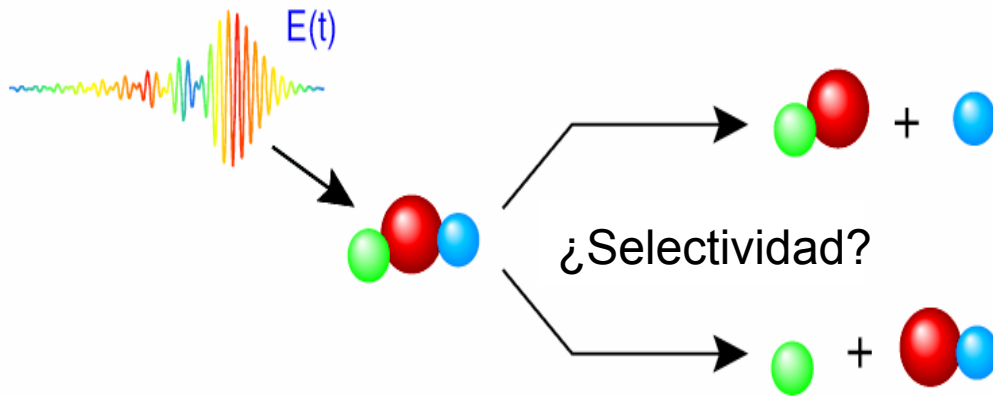
Control **macroscópico**

C = catalizador



Control **microscópico**
basado en la **estructura** de C

¿Qué es el control cuántico?

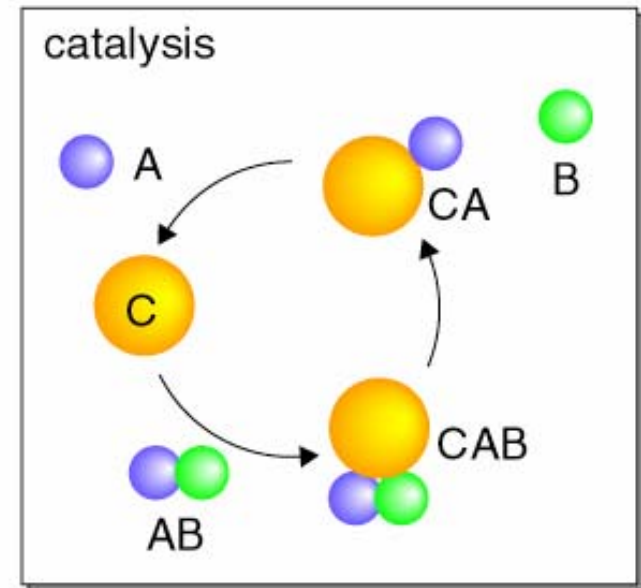


Control **microscópico**
basado en la **dinámica** de AB y
 $\epsilon(t)$

¿Se puede controlar la dirección
de la reacción? ¿Y en general de
cualquier proceso fisicoquímico?

¿Cómo debe ser $\epsilon(t)$?

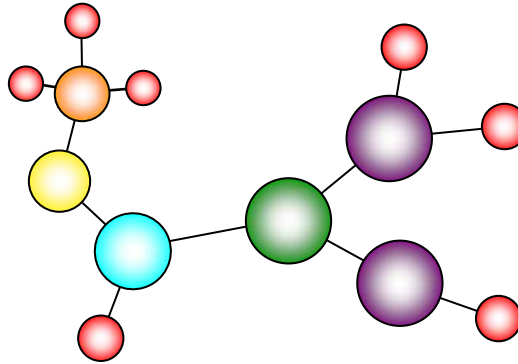
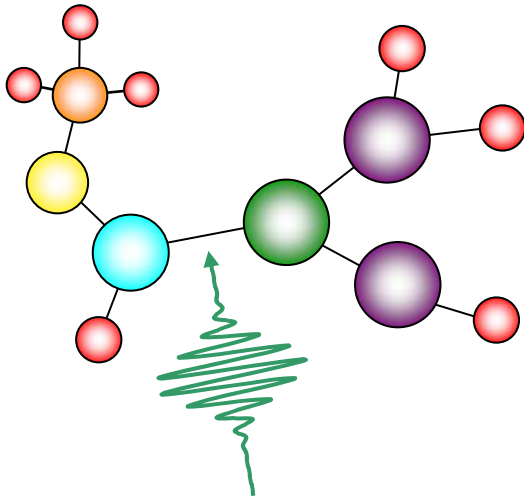
C = catalizador



Control microscópico
basado en la estructura de C

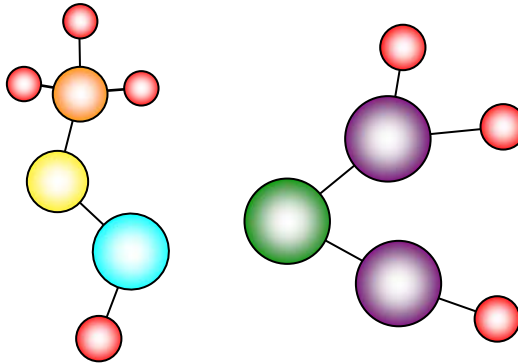
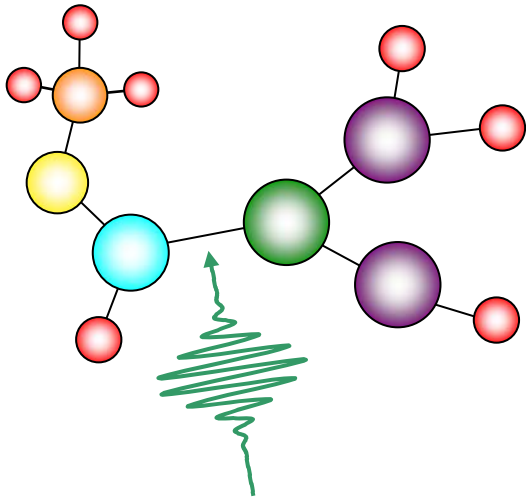
¿Qué es el control cuántico?

Excitación selectiva
con pulsos largos ($h\nu$)



¿Qué es el control cuántico?

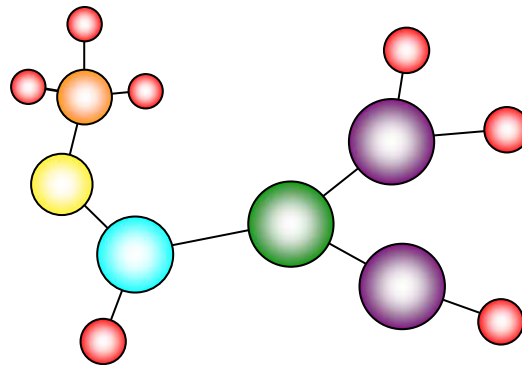
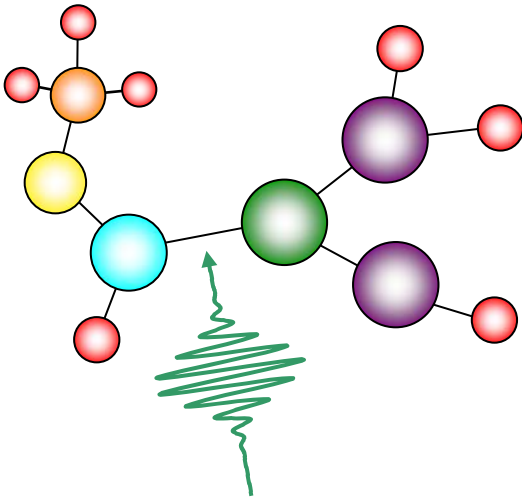
Excitación selectiva
con pulsos largos ($h\nu$)



ruptura selectiva

¿Qué es el control cuántico?

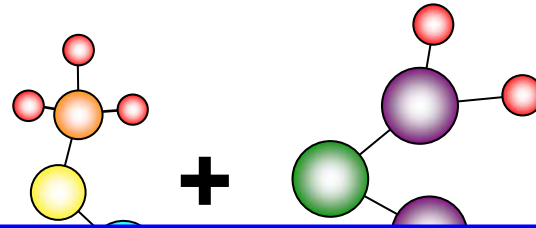
Excitación selectiva
con pulsos largos ($h\nu$)



Relajación intra-
molecular de energía
vibracional, IVR

¿Qué es el control cuántico?

Excitación selectiva
con pulsos largos ($h\nu$)



Hay que buscar el pulso láser $\epsilon(t)$ que ayude a obtener un mayor rendimiento en la reacción. El Control cuántico es el conjunto de técnicas (matemáticas, numéricas, experimentales) que guían la búsqueda.

El IVR ocurre en fs, por lo que un pulso láser largo excita toda la molécula, calentándola hasta que eventualmente el enlace más débil puede romper, independientemente de la excitación inicial

Procedimiento teórico general

- Aproximación de Born-Oppenheimer

$$\Psi(q, x) = \psi_{nuc}(x) \cdot \Xi_{elec}(q; x)$$

- Obtención de los potenciales (**estructura electrónica**)

$$\hat{H}_{elec} \Xi(q; x) = \hat{V}(x) \Xi(q; x)$$

- Resolución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo ESDT (**dinámica cuántica**)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = \hat{H}(t) \psi(t) \quad \left\{ \begin{array}{l} \hat{H}_{mol} = \hat{T} + \hat{V}(r) \\ \hat{H} = \hat{H}_{mol} + \hat{H}_{int}(t) \\ \hat{H}_{int} = -\vec{\varepsilon}(t) \cdot \vec{\mu}(r) \end{array} \right.$$

- Búsqueda del pulso láser adecuado (**control cuántico**)

$$\vec{\varepsilon}(t) = \sum_j \vec{\varepsilon}_{0,j} \cdot \cos(\omega_j t + \eta_j) \cdot S_j(t)$$

Procedimiento teórico general

- Aproximación de Born-Oppenheimer

$$\Psi(q, x) = \psi_{nuc}(x) \cdot \Xi_{elec}(q; x)$$

- Obtención de los potenciales (**estructura electrónica**)

$$\hat{H}_{elec} \Xi(q; x) = \hat{V}(x) \Xi(q; x)$$

- Resolución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo **ESDT** (**dinámica cuántica**)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = \hat{H}(t) \psi(t) \quad \left\{ \begin{array}{l} \hat{H}_{mol} = \hat{T} + \hat{V}(r) \\ \hat{H} = \hat{H}_{mol} + \hat{H}_{int}(t) \\ \hat{H}_{int} = -\vec{\varepsilon}(t) \cdot \vec{\mu}(r) \end{array} \right.$$

- Búsqueda del pulso láser adecuado (**control cuántico**)

$$\vec{\varepsilon}(t) = \sum_j \vec{\varepsilon}_{0,j} \cdot \cos(\omega_j t + \eta_j) \cdot S_j(t)$$

Formulación matemática del problema

- Problema prototipo:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = \hat{H}(t) \psi(t)$$

Dinámica (ESDT):

$$\Psi(\mathcal{T}) = U(\mathcal{T}, 0; \{H_0 - \mu \varepsilon(t)\}) \Psi_i$$

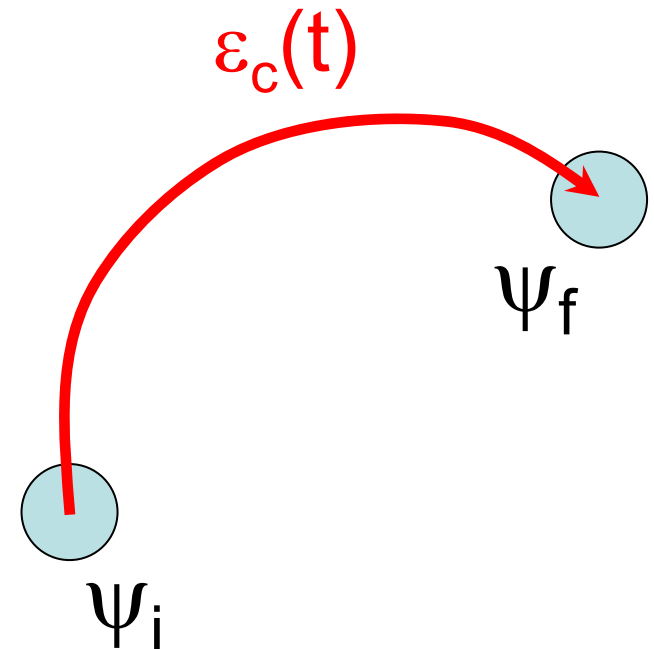
vs Control:

$$U(\mathcal{T}, 0; \{H_0 - \mu \varepsilon_c(t)\}) \Psi_i = \Psi_f$$

en otras palabras, queremos encontrar $\varepsilon_c(t)$ tal que

$$|U_{fi}(\mathcal{T}, 0; \{H_0 - \mu \varepsilon_c(t)\})|^2 = 1$$

Pero para descubrir $\varepsilon_c(t)$
primero necesitamos conocer
 H_0 y saber resolver la ESDT



Formulación matemática del problema

- Otros problemas de control

- Control de la función de ondas

$$U(T, 0; \{H_0 - \mu \varepsilon_c(t)\}) |\Psi_i\rangle = |\Psi_f\rangle$$

- Control de observables (valores medios de propiedades)

$$\langle \Psi(T) | \hat{A} | \Psi(T) \rangle = A_f$$

(de hecho el primer problema es un caso particular de este problema donde el operador “observable” es el operador de proyección P_f)

$$\langle \Psi_i | U(0, T; \{H_0 - \mu \varepsilon_c(t)\}) \underbrace{\hat{P}_f}_{|\Psi_f\rangle\langle\Psi_f|} U(T, 0; \{H_0 - \mu \varepsilon_c(t)\}) |\Psi_i\rangle = 1$$

- Control del operador de evolución temporal (importante para computación cuántica)

$$U(T, 0; \{H_0 - \mu \varepsilon_c(t)\}) = R$$

Formulación matemática del problema

Tres cuestiones fundamentales:

$$U(\mathcal{T}, 0; \{H_0 - \mu \varepsilon_c(t)\}) \Psi_i = \Psi_f$$

- ¿Existe solución a la ecuación? **Teoría de la controlabilidad**
- ¿Cómo podemos encontrar las soluciones? **Algoritmos de control óptimo**
- ¿Qué propiedades generales tienen las soluciones? (¿qué mecanismo físico implica $\varepsilon_c(t)$ en la dinámica del sistema?) **Análisis de la dinámica: topología del paisaje de $U_{\text{fl}}[\varepsilon]$**

Formulación matemática del problema

- Dos rutas:
 - Diseño a priori (motivado físicamente)

$$U(\mathcal{T}, 0; \{H_0 - \mu \varepsilon_c(t)\}) \Psi_i = \Psi_f$$

Conocemos como actúa $\varepsilon_c(t)$ en sistemas sencillos (ec. integradas). Generalizamos el método a sistemas más complejos que pueden describirse aproximadamente mediante el modelo sencillo, ajustando los parámetros del láser numéricamente.

- Quantum optimal control: (tª matemática)

Obtención de $\varepsilon_c(t)$ por un método variacional tal que $|U_{fi}(\mathcal{T}, 0; \{H_0 - \mu \varepsilon_c(t)\})|^2$ es máximo

- Control Local: $\varepsilon_c(t)$ debe hacer que

$$\frac{d}{dt} |U_{fi}(\mathcal{T}, 0; \{H_0 - \mu \varepsilon_c(t)\})|^2 \geq 0$$

Teoría de Control Óptimo

- Se trata de encontrar $\varepsilon_c(t)$ tal que

$$U(\mathcal{T}, 0; \{H_0 - \mu \varepsilon_c(t)\}) \Psi_i = \Psi_f$$

- Problema variacional: Obtener ecuaciones para $\varepsilon_c(t)$ tal que

$$\text{gradient} \equiv \frac{d}{d\varepsilon_c(t)} |U_{fi}(\mathcal{T}, 0; \{H_0 - \mu \varepsilon_c(t)\})|^2 = 0$$

- ¿Cómo calcular el gradiente? Si se “penaliza” la “fluencia” del pulso (energía) la ecuación del pulso óptimo es:

$$\text{pulse fluence} \equiv \int_0^{\mathcal{T}} dt [\varepsilon_c(t)]^2 / \varepsilon_0(t)$$

$$\varepsilon_c(t) = -2\varepsilon_0(t) \text{Im} \left\{ U_{if} \langle \Psi_f | U(\mathcal{T}, 0; \varepsilon_c(t)) \mu U(\mathcal{T}, 0; \varepsilon_c(t)) | \Psi_i \rangle \right\}$$

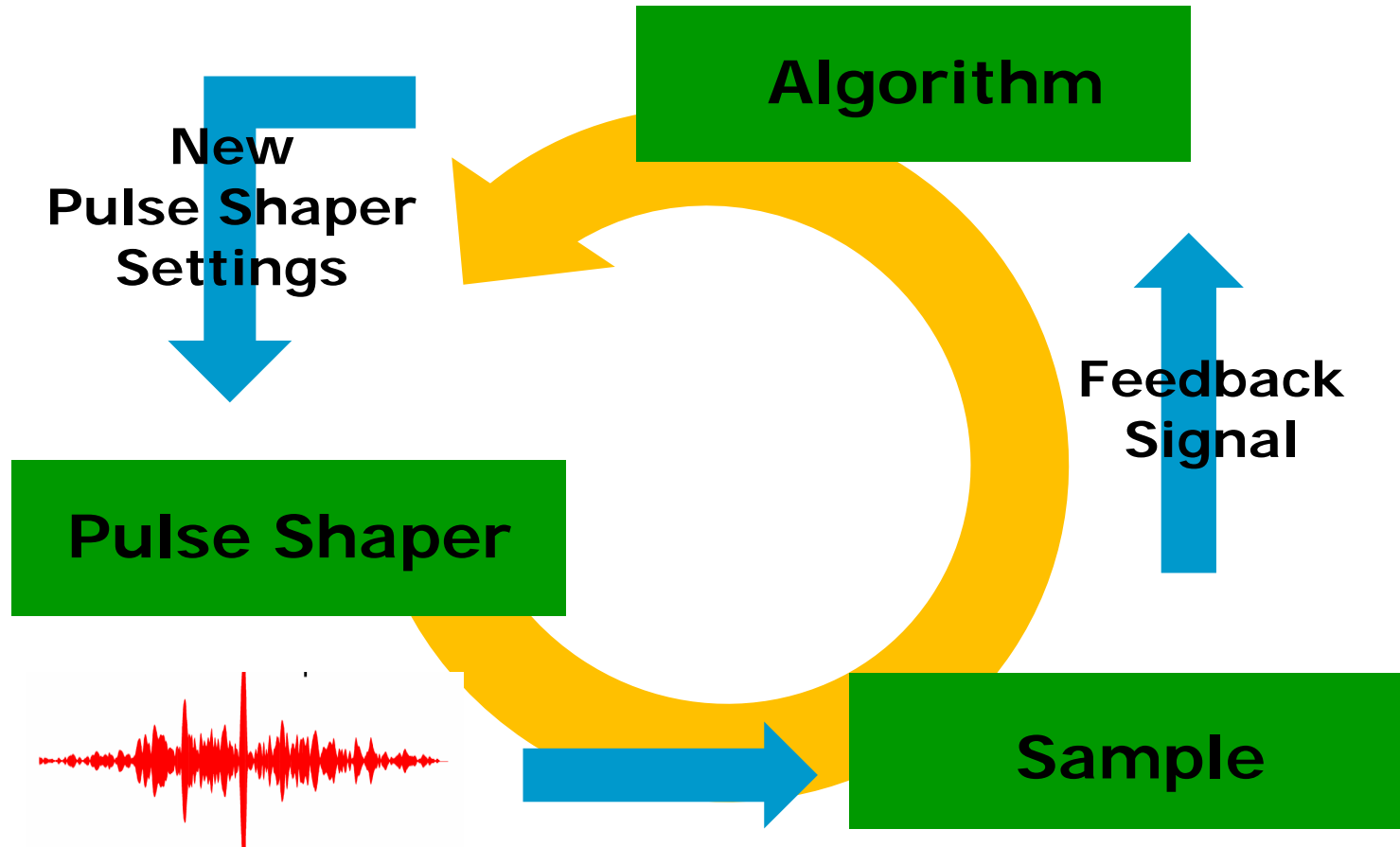
Experimentos de control óptimo

- Ecuación de control:

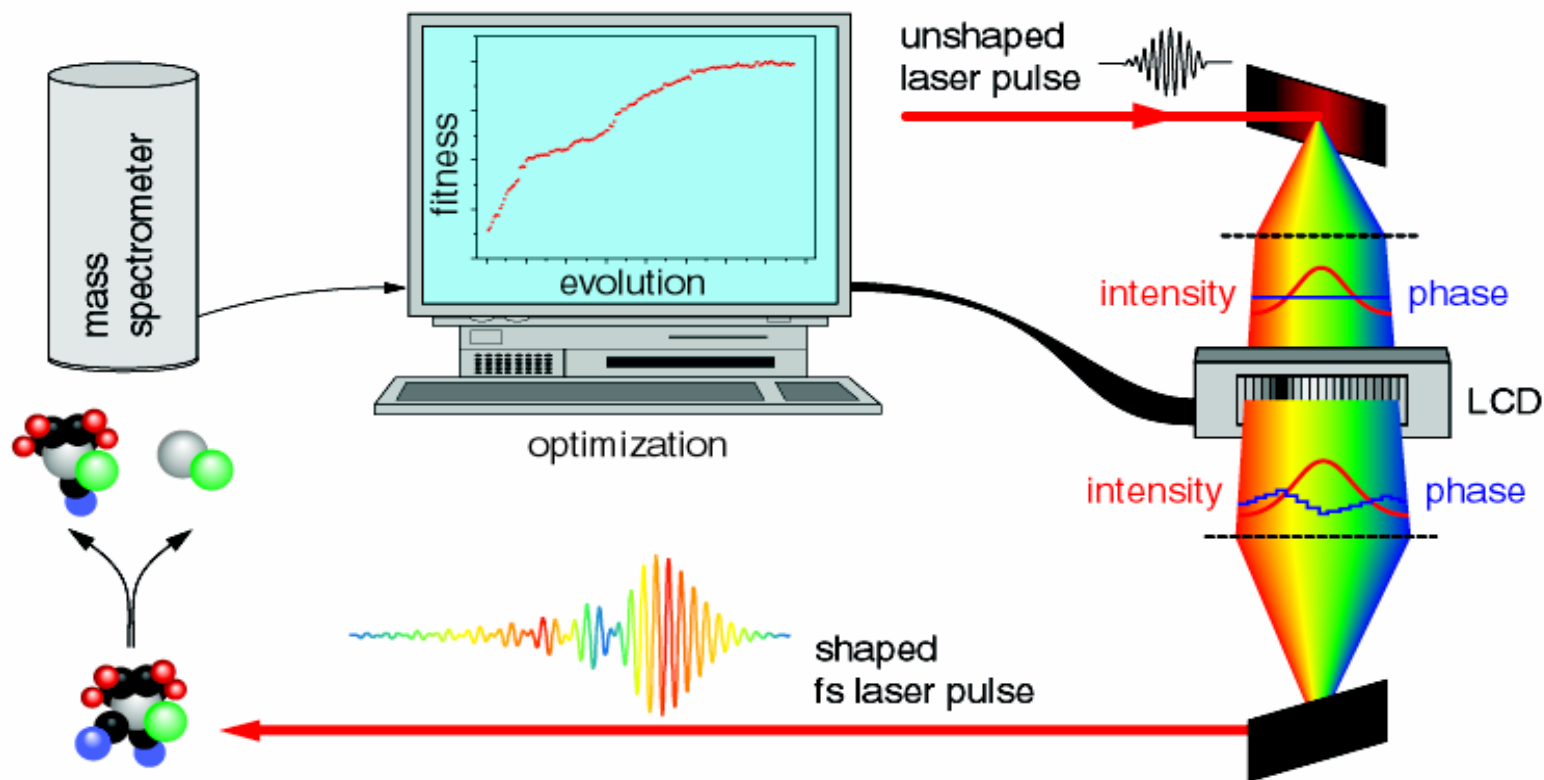
$$\varepsilon_c(t) = -2\varepsilon_0(t) \operatorname{Im} \left\{ U_{if} \langle \psi_f | U(T, 0; \varepsilon_c(t)) \mu U(T, 0; \varepsilon_c(t)) | \psi_i \rangle \right\}$$

- Ec. no lineal: Son necesarios métodos iterativos para resolverla (algoritmos de control óptimo). Hay que resolver la ESDT muchas veces → numéricamente difícil en sistemas de más de 1D
- Sensible a los valores de H_0 y $\varepsilon_c(t)$ (modelos teóricos y precisión experimental)
- **Idea:** Usar información experimental en vez de resolver la ESDT. Si no podemos calcular el gradiente, medimos $|U_{fi}[T; \varepsilon_c(t)]|^2$.
- Se generan muchos pulsos $\varepsilon_c(t)$ → muestreo del paisaje (fitness function) que se quiere optimizar → Usar algoritmos de aprendizaje (learning algorithms) para facilitar la búsqueda del pulso óptimo

Piezas del experimento y retroalimentación



Piezas del experimento y retroalimentación

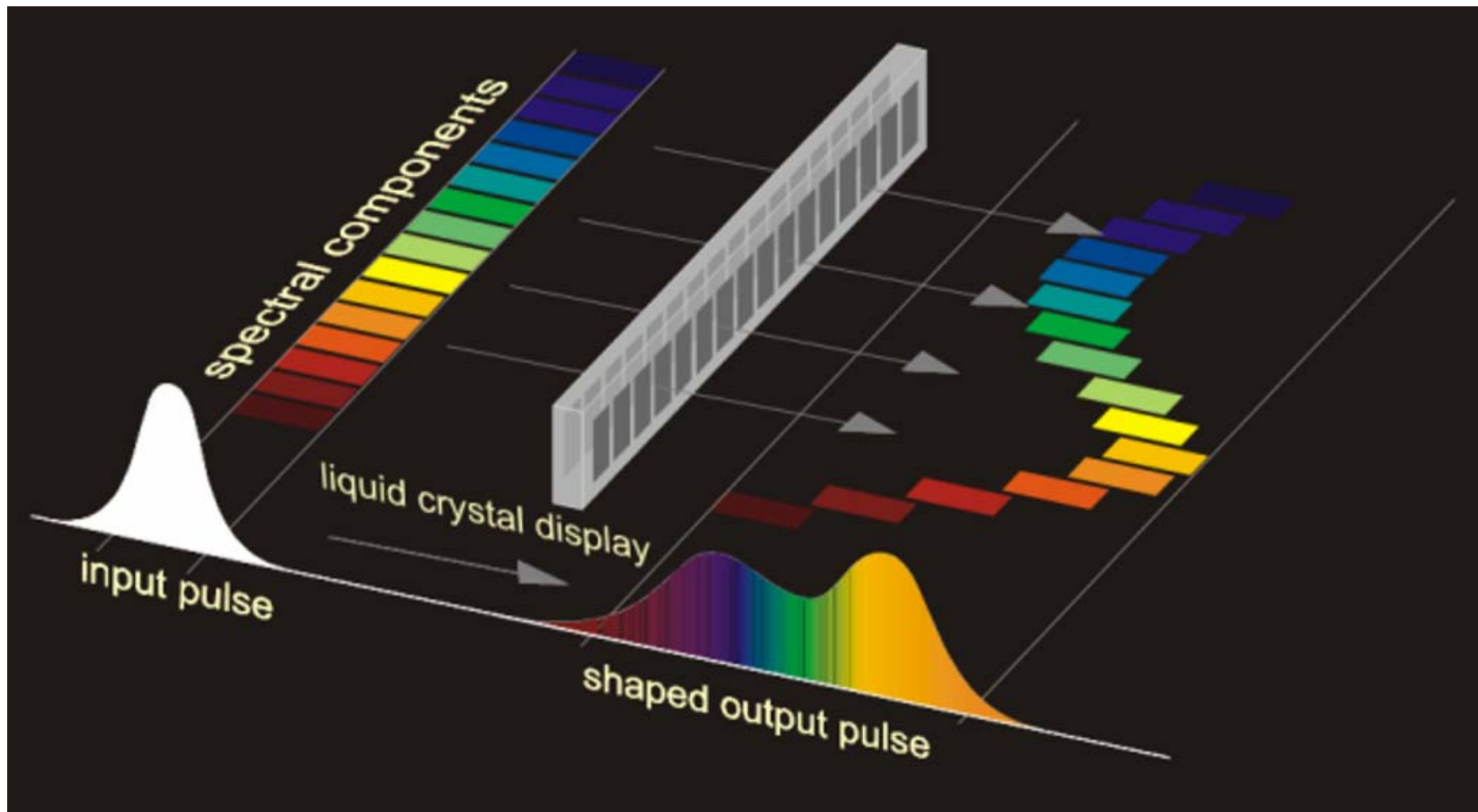


Science **282**, 919 (1998)
Adv. At. Mol. Opt. Phys. **46**, 1 (2001)

Moduladores (pulse shapers)

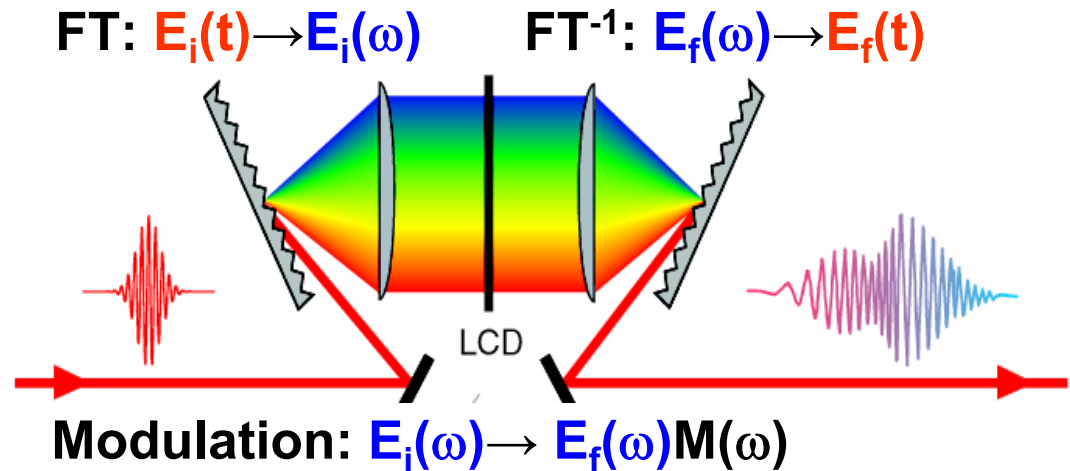
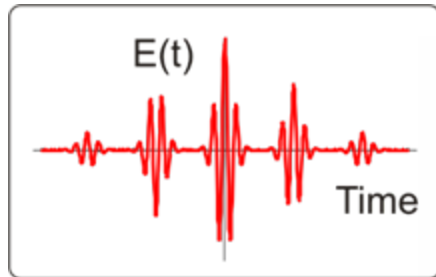
Ventajas de pulsos láser: interacción fuerte y coherente con la materia, gran rango de variación de magnitudes físicas (intensidad hasta 10^{21} W/cm²; duración desde 1 fs.; anchura de banda ~ 30000 cm⁻¹).

Flexibilidad correlacionando el espectro y la secuencia temporal

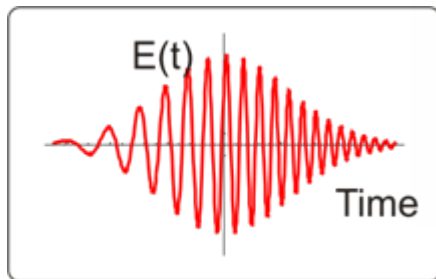


Piezas del experimento y retroalimentación

Phase jumps: sinusoidal phase modulation



Continuous $\chi(t)$: linear chirp

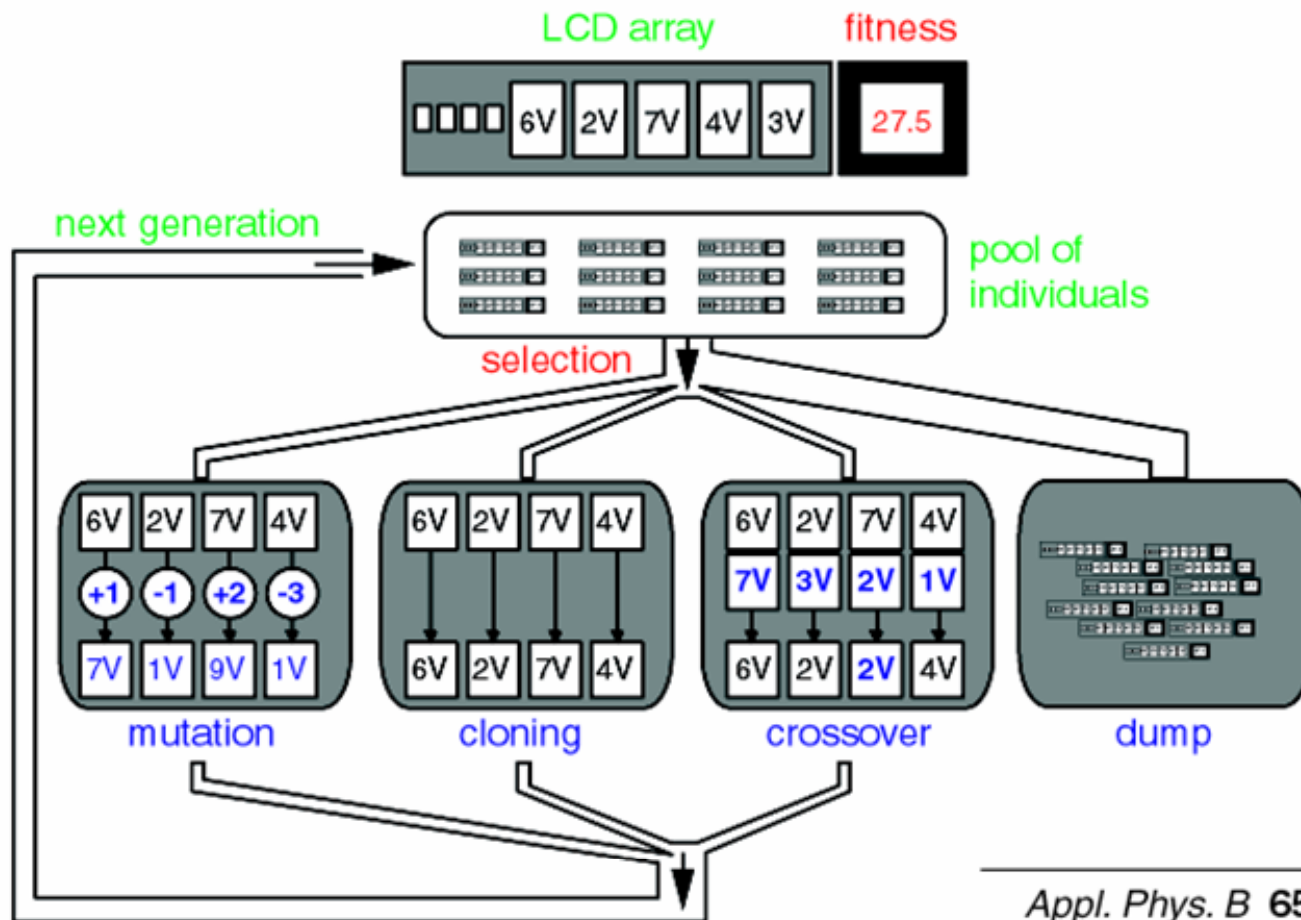


Different ways of organizing how the spectra (resonances) will act on the system \rightarrow related to the mechanism that will guide the dynamics

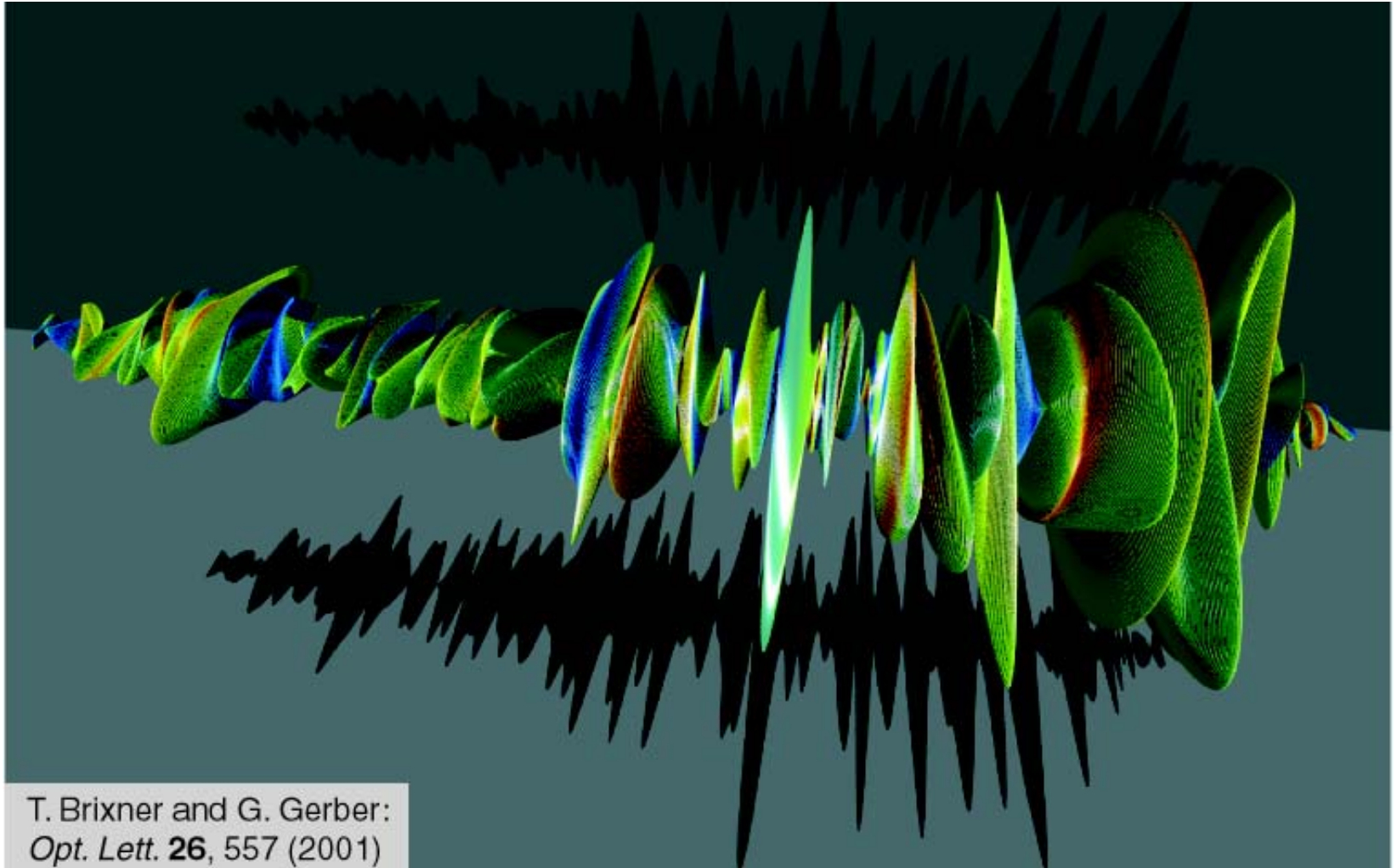
The algorithm finds the most suited for the problem considered

Algoritmos genéticos

Operaciones típicas (mimetizando la evolución): reproducción, mutación, cruce sexual y darwinismo (the survival of the fittest)

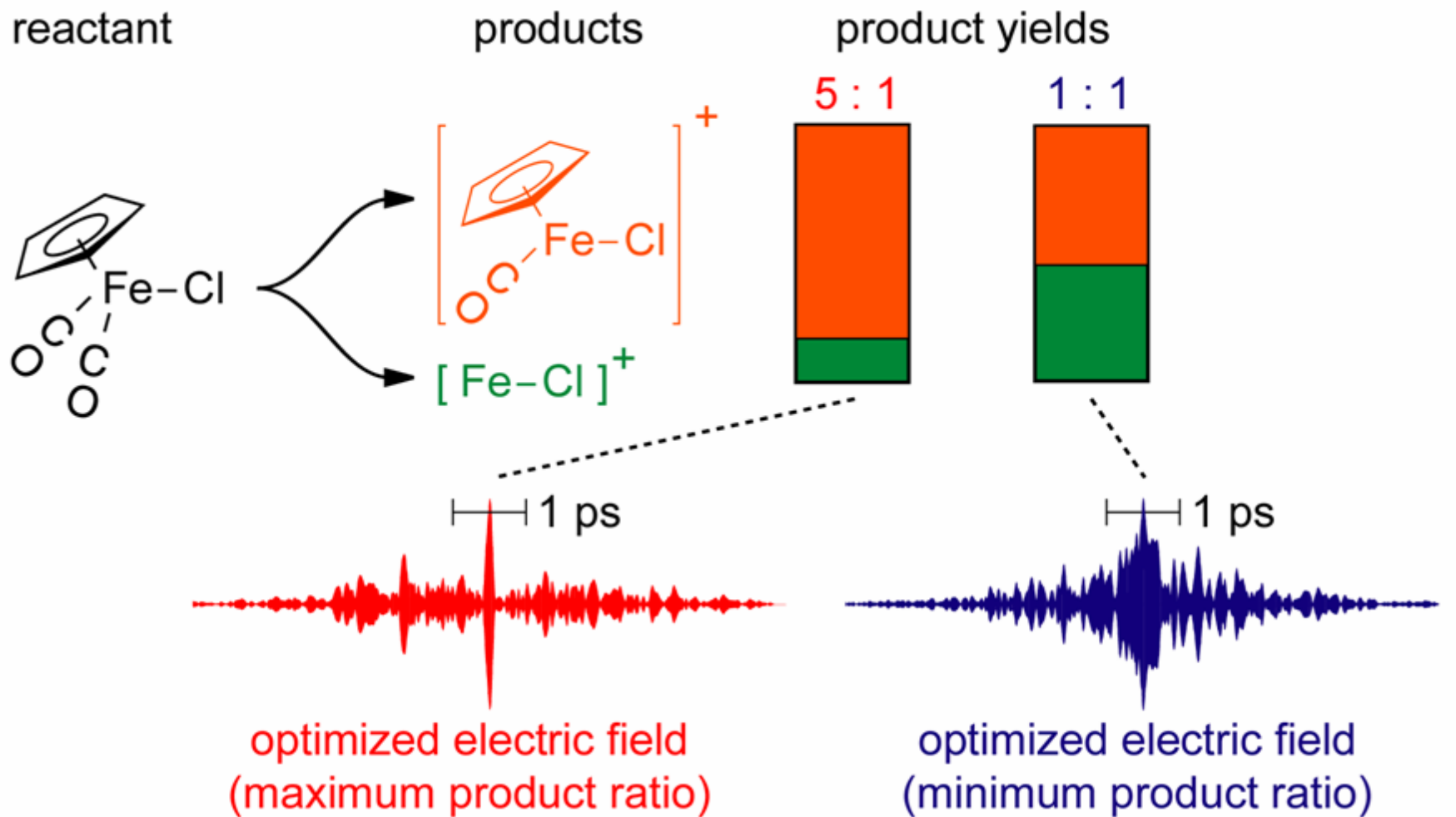


Pulsos óptimos



T. Brixner and G. Gerber:
Opt. Lett. **26**, 557 (2001)

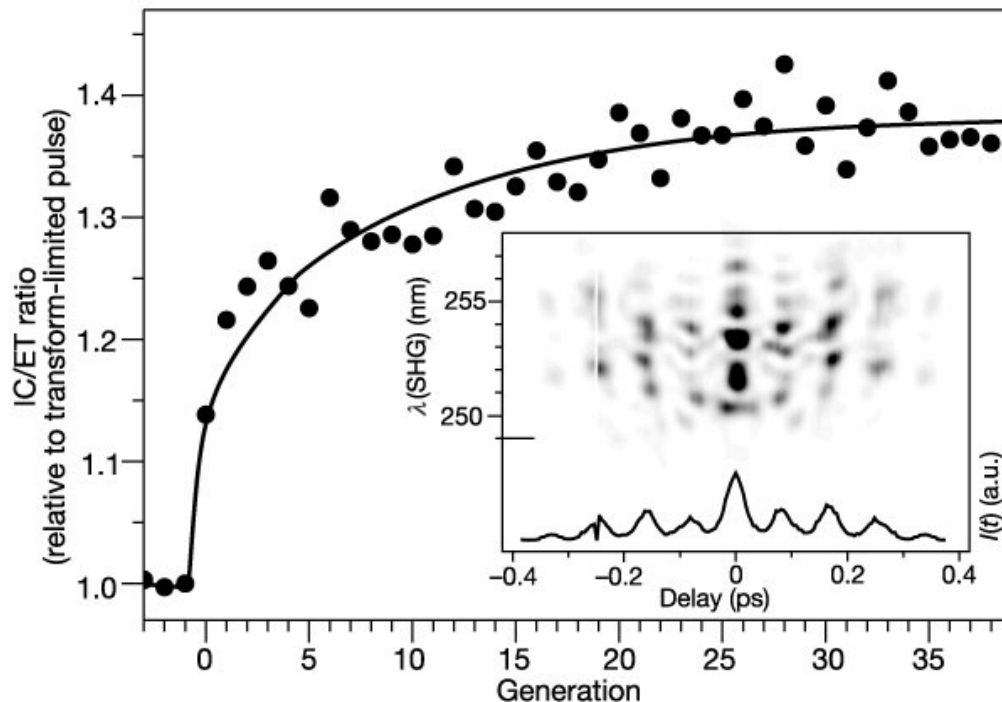
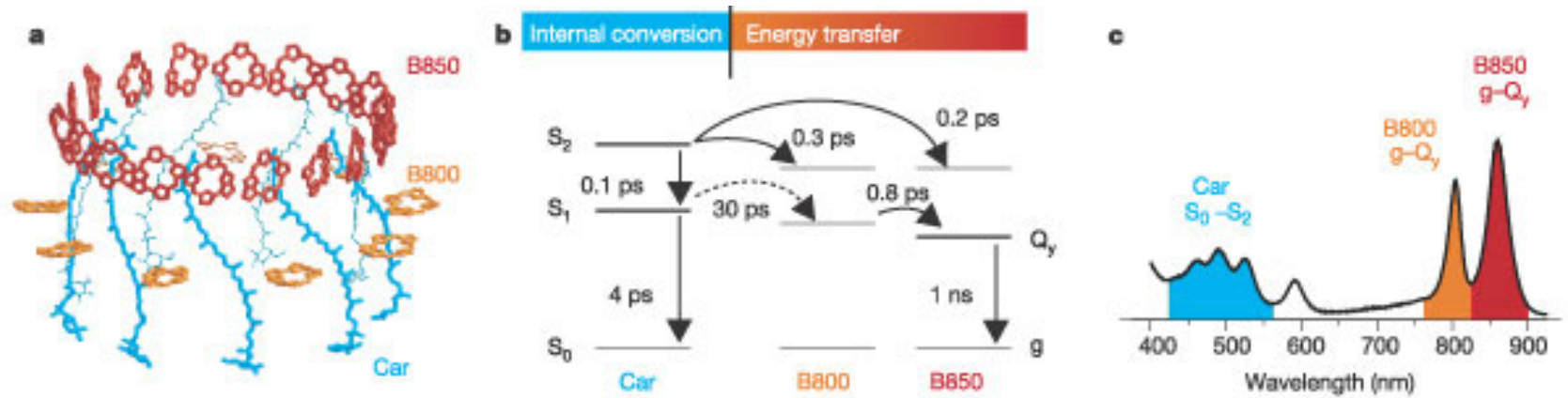
Control de reacciones químicas complejas



Fully **automated** control

Science **282**, 919 (1998)
cited >500

Control de reacciones químicas complejas



Complejo fotosintético (antena) de una bacteria.

Con luz natural el 50% de la energía absorbida por los carotenos pasa a aceptores B' (ET); el resto se disipa (IC)

Herek et al., Nature 417, 533, 02'

¿Quiénes

Jesús Solá **somos?**

Ignacio Solá

Jesús González Vázquez

Dep. Química Física, Ciencias Químicas, UCM

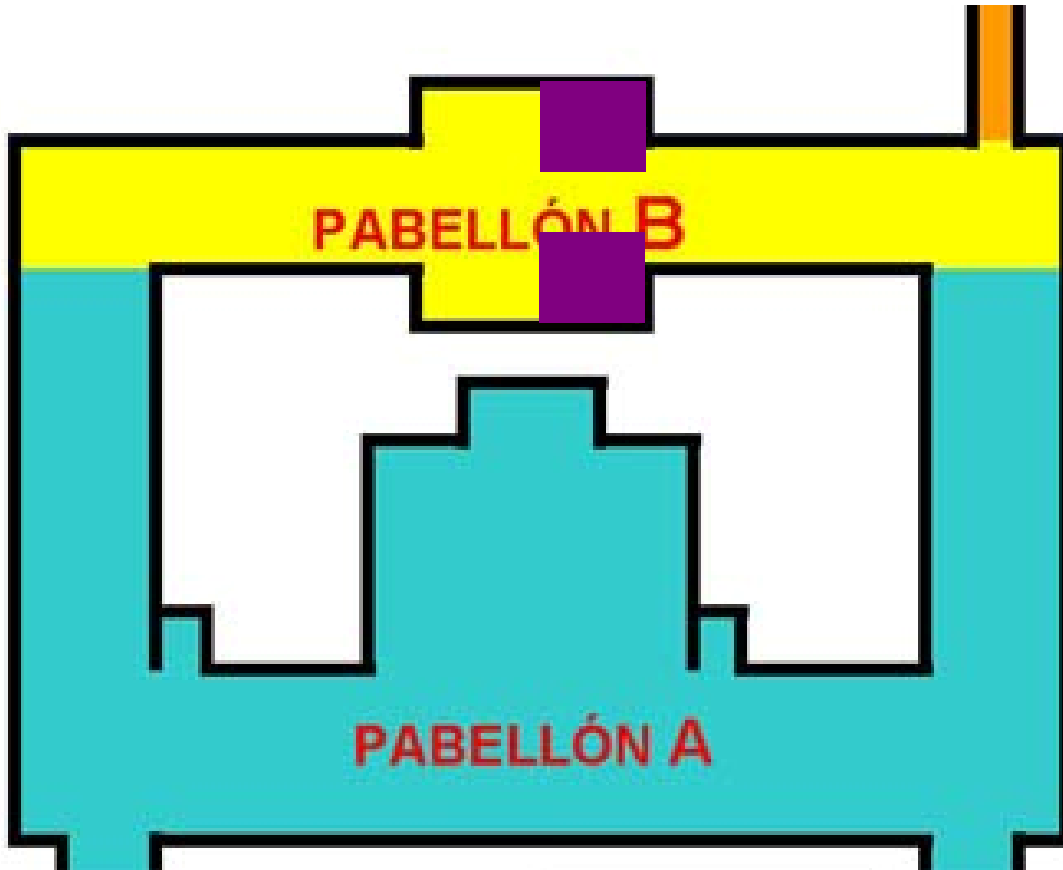
Grupo de Control Cuántico



Jesús Santamaría
Ignacio Solá
Jesús González Vázquez

Despachos:
QB201, 202, 225, 226

Grupo de Control Cuántico



Jesús Santamaría
Ignacio Solá
Jesús González Vázquez

Despachos:
QB201, 202, 225, 226

**Segunda planta
(encima de la cafetería)**

**Se buscan estudiantes de doctorado.
Financiación disponible**

¿Qué hacemos?

- Resolver la ESDT nuclear
- Proponer nuevas secuencias de pulsos para controlar la dinámica
- Resolver las ec. de control cuántico para obtener pulsos “óptimos”

Técnicas numéricas

- Códigos flexibles para Hamiltonianos de N -niveles o N potenciales
- Método Split-operator con FFT en malla (y otros)
- Dinámica en (1-3) dimensiones de muchos potenciales acoplados
- Algoritmos de control óptimo (locales y globales)
- Control local y “tracking”
- Desarrollo de métodos “adiabáticos”

Líneas de investigación

Grupo de Control Cuántico

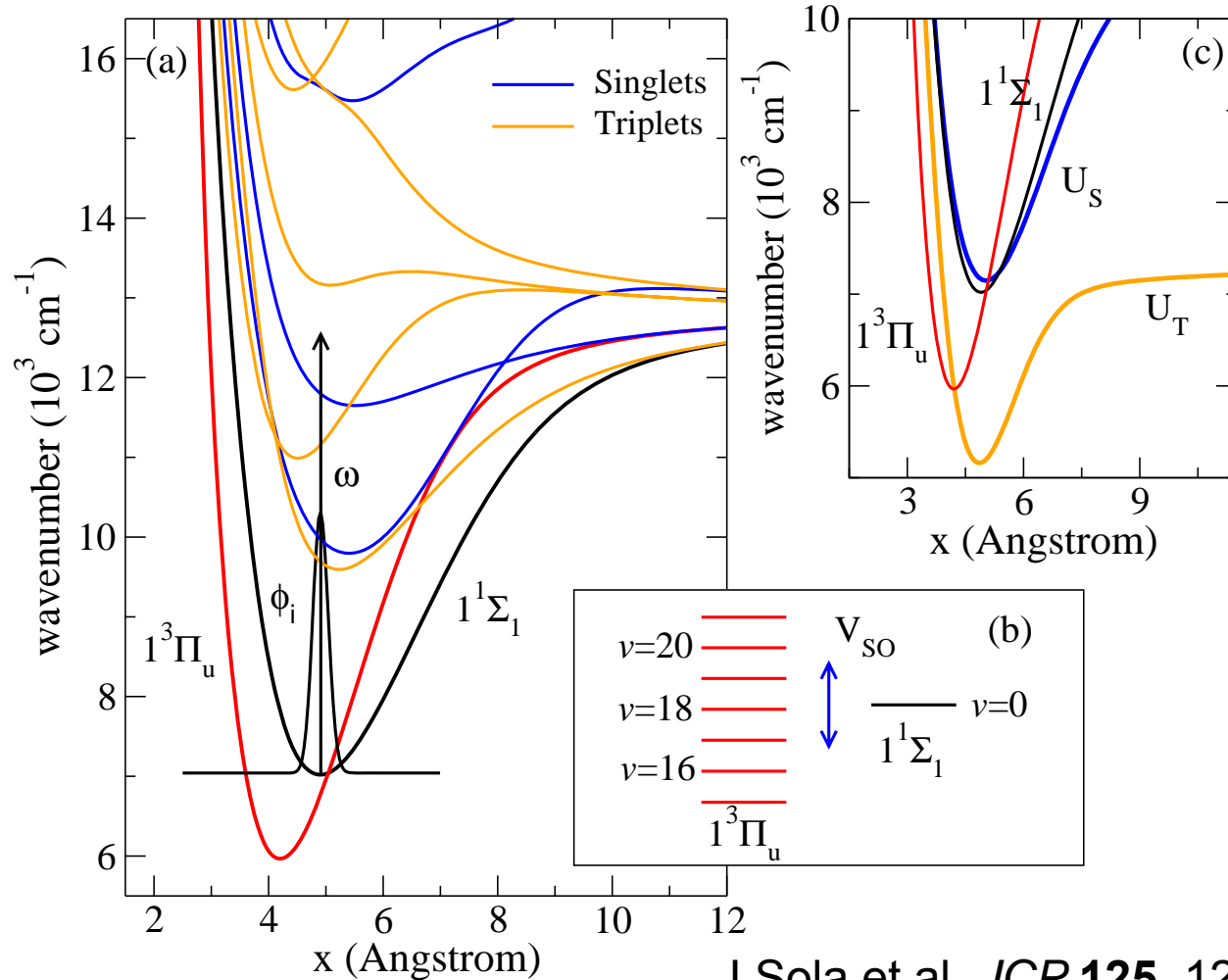
- Metodologías de control óptimo
 - Algoritmos para encontrar pulsos óptimos; métodos para analizar su funcionamiento
- Búsqueda de secuencias de pulsos láser (con control adiabático y por interferencia de fases) en problemas de excitación molecular selectiva, identificación y diagnóstico de la dinámica. Aplicaciones a información y computación cuántica
- Control de propiedades moleculares (estructura y reactividad, p.e. fotoquímica) mediante pulsos ultracortos (fs) y muy intensos (TW/cm^2)

Un ejemplo

J. Chem. Phys. 125, 124315, 07'

J. Phys. Chem. A 111, 2670, 07'

Control óptico de transición singlete-triplete



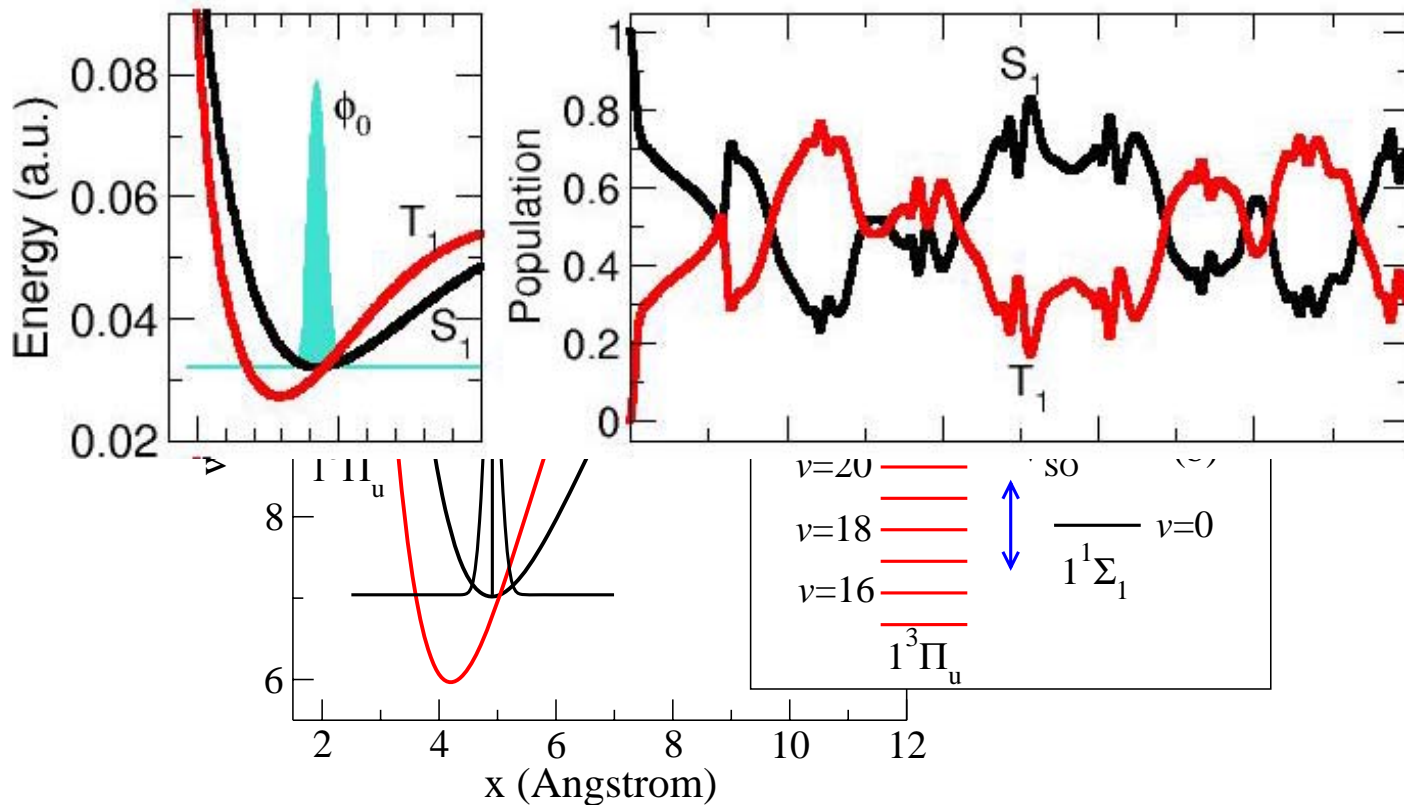
I.Sola et al, *JCP* **125**, 124315 (2006)

Íbid, *CPL* **431**, 231 (2006)

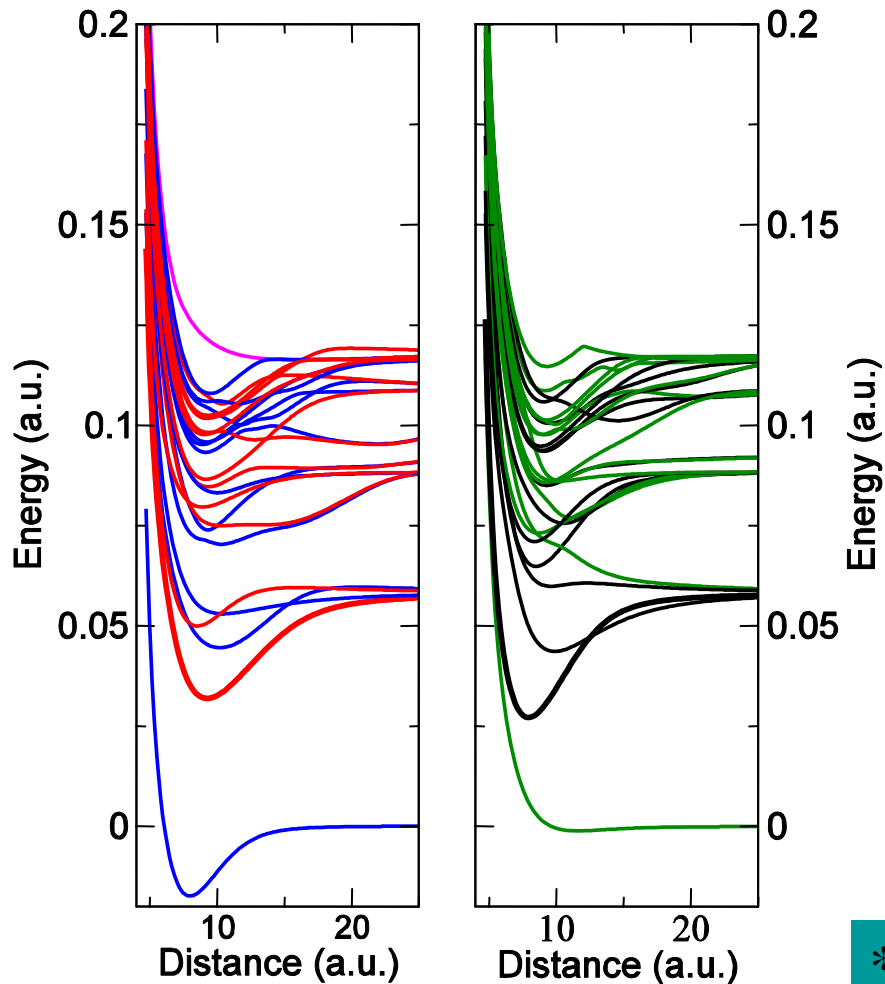
Control óptico de transición singlete-triplete

$\phi_0 \rightarrow v=0$ eigenstate of S_1

$V_{SO} = 75 \text{ cm}^{-1}$ (Zhang et al, PRL 91, 173006, 2003)



Control óptico de transición singlete-triplete

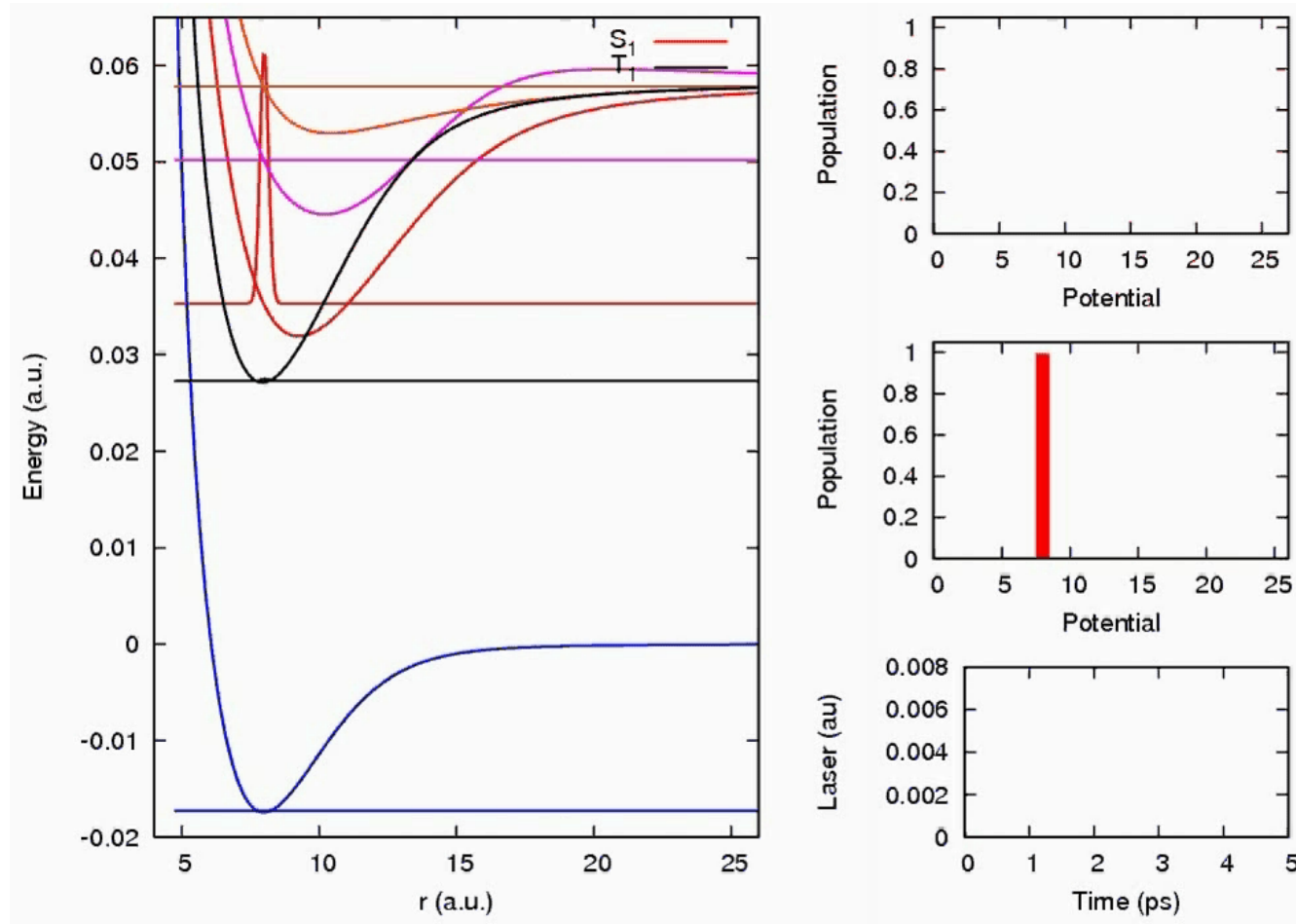


Computational model of Rb₂

- Almost all electronic states coupled below ionization (50 potentials!)
- Implying all possible dipole couplings and singlet-triplet couplings
- The numerical simulation requires special techniques

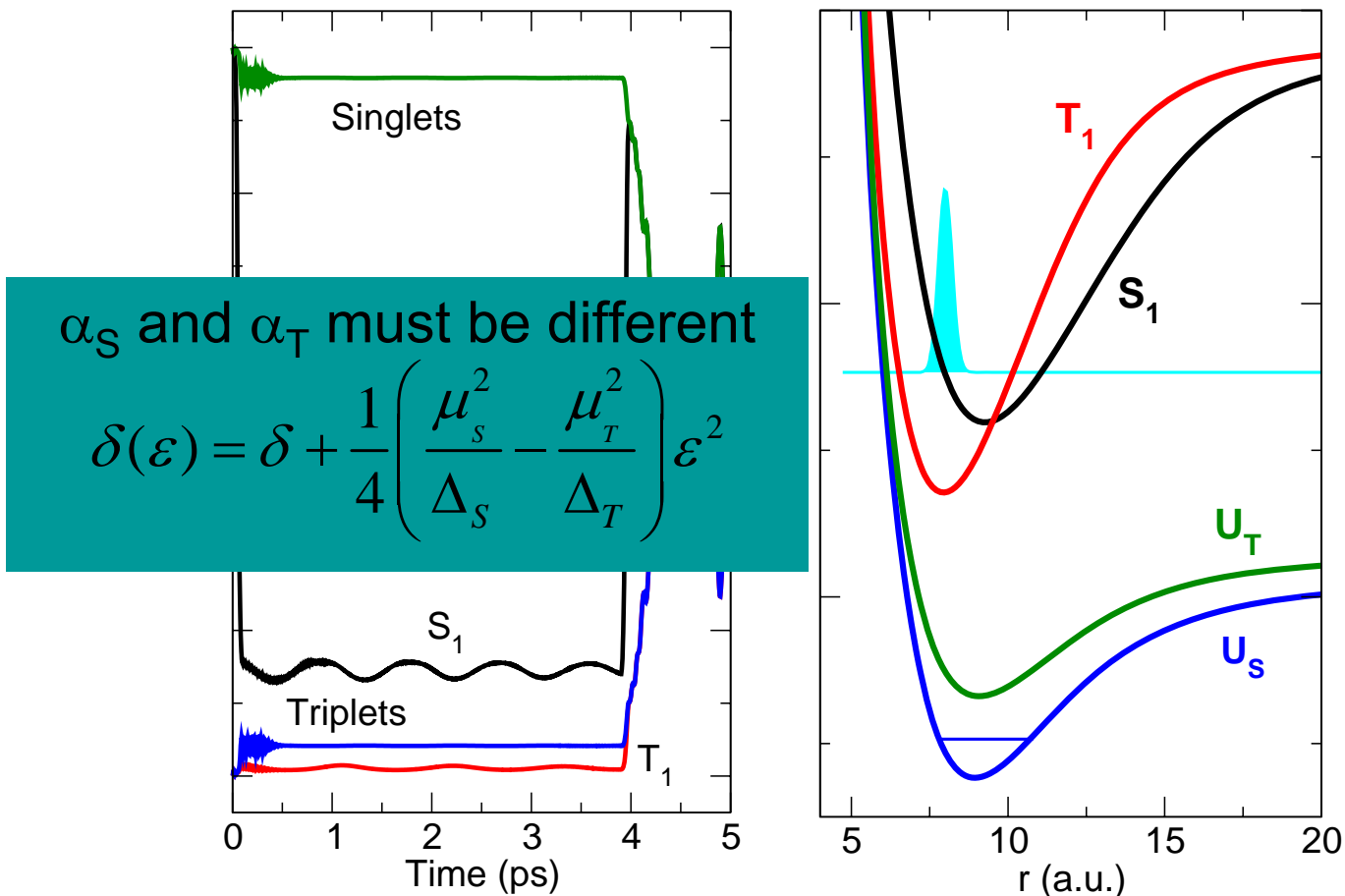
* Lee et al., *J. Molec. Spectr.*, 207, 129 (2003)

Control óptico de transición singlete-triplete



Electric pulse with intensity 1.72 TW/cm^2

Control óptico de transición singlete-triplete



Electric pulse with intensity 1.72 TW/cm²

Bosquejos matemáticos

Tres cuestiones fundamentales:

$$U(\mathcal{T}, 0; \{H_0 - \mu \varepsilon_c(t)\}) \Psi_i = \Psi_f$$

- ¿Existe solución a la ecuación? **Teoría de la controlabilidad**
- ¿Cómo podemos encontrar las soluciones? **Algoritmos de control óptimo**
- ¿Qué propiedades generales tienen las soluciones? (¿qué mecanismo físico implica $\varepsilon_c(t)$ en la dinámica del sistema?) **Análisis de la dinámica: topología del paisaje de $U_{\text{fl}}[\varepsilon]$**

Bosquejos matemáticos...

Es recomendable seguir el trabajo de:

- Herschel Rabitz (Princeton University)
- Navin Khaneja, Roger Brockett (Harvard University)
- Gabriel Turinici (Université Paris VI)
- Sonia Schirmer (Cambridge University)
- Domenico D'Alessandro (Iowa State University)
 “Introduction to Quantum Control and Dynamics” CRC 07’
- Vadim F. Krotov