

RÉPUBLIQUE DU CAMEROUN
PAIX-TRAVAIL-PATRIE

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ 1

CENTRE DE RECHERCHE ET
FORMATION DOCTORALE EN
SCIENCES, TECHNOLOGIES
GÉOSCIENCES

UNITE DE RECHERCHE ET
FORMATION DOCTORALE SCIENCE
PHYSIQUES ET APPLICATIONS

B.P Box 812 Yaoundé

Email : crfd_stg@uy1.uninet.cm



REPUBLIC OF CAMEROON
PEACE-WORK-FATHERLAND

UNIVERSITY OF YAOUNDÉ 1

POSTGRADUATE SCHOOL OF
SCIENCE, TECHNOLOGY AND
GEOSCIENCE

RESEARCH AND POSTGRADUATE
TRAINING UNIT IN PHYSICS AND
APPLICATION

B.P BOX 812 Yaoundé

Email : crfd_stg@uy1.uninet.cm

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE PHYSIQUE NUCLÉAIRE, ATOMIQUE, MOLÉCULAIRE
ET BIOPHYSIQUE

THÈME

Prédiction of Excitation Energy Transfer in Photosynthetic Light Harvesting Complexes

Mémoire rédigé en vue de l'obtention du diplôme de Master of Science in Physics

Spécialité : Physique Atomique, Moléculaire et Biophysique
Option : Physique Nucléaire, Atomique, Moléculaire et Biophysique

Par

GOUMAI VEDEKOI Théodore

Matricule 19E2617

Licencié en Physique

Sous la direction de

NANA ENGO Serge Guy

Professeur, Université de Yaoundé I

TCHAPET NJAFA Jean Pierre

Chargé de cours, Université de Maroua



Année académique 2023-2024

Table des matières

Liste des figures	iii
Liste des tableaux	iv
Remerciements	vi
Abbréviations	vii
Résumé	ix
Abstract	x
Introduction générale	1
1 Revue de la littérature	3
1.1 Énergies renouvelables	3
1.1.1 Population mondiale et demandes en énergie	3
1.1.2 Énergie solaire photovoltaïque	4
1.2 Complexe Fenna-Matthews-Olson, (FMO)	7
1.3 Dynamique quantique du FMO	9
1.3.1 Équations hiérarchiques du mouvement	9
1.3.2 Équation de Liouville	10
1.3.3 Équation maîtresse de Lindblad	10
1.4 Apprentissage automatique (ML)	13
1.4.1 Généralités	13
1.4.2 Introduction aux réseaux de neurones artificiels	14
2 Modèle et Méthodes	16
2.1 Modèle Spin-Boson	16
2.1.1 Présentation	16
2.1.2 Modélisation quantique	18
2.1.3 Figure de représentation	19
2.1.4 Équation de la dynamique	20
2.1.5 Implémentation avec <i>Quantum Toolbox in Python, (QuTip)</i>	21
2.2 Généralisation pour les sept sites du FMO	22
2.2.1 Rapport de participation inverse, IPR	22
2.2.2 Implémentation avec <i>Quantum_HEOM</i>	23
2.3 Simulations de ML	25
2.3.1 Réseau de neurones convolutif	25
2.3.2 Entraînement du modèle ML pour le SB	27
2.3.3 Entraînement du modèle ML pour le FMO	28

3 Résultats et discussion	32
3.1 Simulation des populations pour le modèle spin-boson	32
3.1.1 Prédiction des populations	33
3.1.2 prédiction des cohérences du modèle spin-boson	34
3.2 Simulation des populations pour le cas du FMO	36
3.2.1 Prédiction des populations du FMO	37
3.2.2 Prédiction des cohérences du FMO	37
Conclusion générale et perspectives	41
A Annexes	43
A.1 Script du modèle d'entraînement du SB	43
A.2 Script du modèle d'entraînement du FMO	44
Bibliographie	45

Liste des figures

1.1.1 Quelques sources d'énergies renouvelables	4
1.1.2 Énergie en Afrique	4
1.1.3 Production d'électricité au Cameroun	5
1.1.4 Cellules photovoltaïques inorganiques de 1ère génération	5
1.1.5 Processus de la photosynthèse.	6
1.2.1 Complexe FMO.	8
1.2.2 Diagramme des voies du EET dans le complexe FMO	8
1.2.3 Représentation de l'ensemble (complexe FMO + bain protéique)	9
1.4.1 Apprentissage supervisé	13
1.4.2 Réseaux de neurones artificiels	14
2.1.1 Système à deux niveaux	17
2.1.2 Transition entre chromophores	18
2.3.1 Architecture simple d'un CNN	25
2.3.2 Division des données disponibles	29
2.3.3 Fonctions logistiques	30
3.1.1 Probabilité de présence de l'excitons et densité spectrale	33
3.1.2 Population du modèle SB	34
3.1.3 Prédiction des populations et de l'évolution de l'exciton du SB	35
3.1.4 Prédiction des cohérences du SB	35
3.2.1 Pureté quantique et IPR du FMO	36
3.2.2 Populations de chaque site du complexe FMO	37
3.2.3 Prédiction des populations et de l'exciton du FMO	38
3.2.4 Prédiction des cohérences du FMO	39

Liste des Tableaux

1.3.1 Modèles de l'équation maîtresse de Lindblad	13
2.2.1 Énergies d'excitons, Probabilités et IPR.	23
2.2.2 Hamiltonien d'Adolfs et Renger	24
2.3.1 Paramètres et hyperparamètres d'un CNN.	26
2.3.2 Forme du Dataset de notre modèle	29
3.1.1 Architecture du modèle CNN du SB	34
3.2.1 Architecture du modèle CNN du FMO	38

Dédicace

À
mes chers parents

ASSIGUI TCHUNGUI Marguérite
et
SALI VEDEKOI PAUL

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon Directeur de mémoire, le Professeur **Serge Guy NANA ENGO**, pour son encadrement bienveillant et ses conseils précieux tout au long de ce travail. Son expertise académique, ses encouragements et sa disponibilité ont grandement contribué à l'aboutissement de ce mémoire.

Je remercie également mon co-Directeur, le Docteur **Jean-Pierre TCHAPET NJAFA** pour son soutien constant et ses orientations méthodologiques qui ont enrichi mes recherches. Ses conseils en programmation ont été indispensables à la bonne réalisation de ce travail.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements aux Professeurs **Serge ZEKENG** et **Bertrand BODO**, respectivement Président et Examineur de mon jury de soutenance, pour avoir accepté de juger ce travail. Leurs commentaires et recommandations ont grandement contribué à l'amélioration de ce mémoire.

Je suis particulièrement reconnaissant au Professeur **Jean-Marie NDJAKA**, Chef du Département de Physique, ainsi qu'au Professeur **Henri Paul EKOBENA FOU DA**, responsable du Laboratoire de Physique Atomique, Moléculaire et Biophysique, pour l'environnement scientifique stimulant dans lequel j'ai évolué. Je remercie également les enseignants de Biophysique, notamment les Professeurs **SAIDOU** et **Alain MVOGO**, et les Docteurs **Martin OTTOU ABE** et **Boris BEKONO**, pour les nombreuses connaissances qu'ils m'ont transmises tout au long de ma formation.

Ma reconnaissance va également à **Orlane ZANG**, Doctorante à Orange Innovation, pour son soutien inestimable, tant sur le plan académique que personnel. Ses nombreuses heures de discussions enrichissantes et son investissement sans faille ont été d'une aide précieuse pour la compréhension de mon sujet. Grâce à elle, j'ai pu acquérir des compétences solides pour continuer ce travail qu'elle avait entamé il y a deux ans en Master, et je lui en suis profondément reconnaissant.

Je souhaite également remercier l'ensemble de mes aînés académiques, en particulier **Cabrel TEGUIA**, **NDANG AMASSA** et **Myke-Vital SAO**, pour leurs échanges constructifs et leur esprit d'équipe. Un grand merci à mes camarades de promotion, **Jeams NGUELONG NAME**, **Patrick MVOTO KONGO**, **Elvira KAMENI TCHEUFFA**, **Zita ATSA-FACK FOU ELEFACK**, et **Aissatou MAGHAME**, pour leur soutien constant et l'ambiance conviviale au sein de notre équipe de recherche.

Enfin, je remercie du fond du cœur ma famille, en particulier **Claire Rachel ASSIGUI TCHUNGUI**, pour leur soutien indéfectible tout au long de cette aventure académique.

Abbreviations

OPV	Organic Photovoltaic
QE	Quantum Efficiency
LHC	Light Harvesting Complex
CT	Charge Transfert
RC	Reaction Center
EET	Excitation Energy Transfer
LE	Liouvilian Equation
FMO	Fenna-Matthews-Olson
IPR	Inverse Participation Ratio
SB	Spin-Boson
LME	Lindblad Master Equation
LTLME	Local Thermalization Lindblad Master Equation
HEOM	Hierarchical Equations Of Motion
ASM	Auxiliary Statistic Matrix
ML	Machine Learning
ANN	Artificial Neural Network
CNN	Convolutional Neural Network
QDD	Quantum Dissipative Dynamics
AI	Artificial Intelligence
QD	Quantum Dynamics
PCE	Power Conversion Efficiency
Bchl	Bacteriochlorophyll
ReLU	Rectified Linear Unit

Lettres Grecques

Alpha	α	A
Beta	β	B
Gamma	γ	Γ
Delta	δ	Δ
Eta	η	H
Lambda	λ	Λ
Nu	ν	N
Pi	π	Π
Sigma	σ	Σ
Psi	ψ	Ψ
Omega	ω	Ω

Résumé

Le transfert efficace d'énergie d'excitation (Excitation Energy Transfer, EET) dans les complexes collecteurs de lumière (Light Harvesting Complexes, LHCs) est essentiel pour comprendre les processus naturels de la photosynthèse et pour concevoir des dispositifs photovoltaïques avancés. Les LHCs, en tant que systèmes quantiques ouverts, subissent des interactions fortes entre les effets quantiques et leur environnement, influençant de manière significative l'efficacité du transfert d'énergie solaire. La simulation de ces processus de transfert d'énergie, tout en tenant compte de ces effets, est généralement réalisée à travers la dynamique quantique dissipative (Quantum Dissipative Dynamics, QDD). Cependant, les méthodes de simulation traditionnelles souffrent soit de coûts computationnels élevés en termes de temps et de stockage pour des résultats précis, soit d'une accumulation d'erreurs dans les méthodes moins précises. L'intelligence artificielle (Artificial Intelligence, AI), et particulièrement l'apprentissage automatique (Machine Learning, ML), s'impose comme une solution prometteuse pour effectuer des prédictions fiables du transfert d'énergie dans ces systèmes tout en réduisant les besoins en calcul et en stockage. Dans ce travail, nous proposons une approche ML-QDD qui utilise le ML pour prédire directement l'évolution de la QDD en fonction du temps et d'autres paramètres pertinents. Cette méthode élimine la nécessité de la propagation récursive par étapes, typiquement requise dans les méthodes QDD conventionnelles, et surpasse également les approches récursives basées sur le ML. Nous appliquons notre cadre ML-QDD à deux modèles clés : le modèle Spin-Boson (SB), simulé en utilisant la méthode des Équations Hiérarchiques de Mouvement (HEOM), et le complexe de Fenna-Matthews-Olson (FMO), simulé avec une approche d'Équation Maître de Lindblad (Lindblad Master Equation, LME). Nos résultats montrent que le ML-QDD peut prédire avec précision le comportement asymptotique à long terme de la dynamique quantique, démontrant son potentiel en tant qu'alternative efficace et fiable aux simulations QDD traditionnelles.

Mots-clés : Collecte de lumière, transfert d'énergie d'excitation, complexe FMO, équations hiérarchiques du mouvement (Hierarchical Equations Of Motion, HEOM), système quantique ouvert, modèle Spin-Boson, équation maître de Lindblad (Lindblad Master Equation, LME).

Abstract

The efficient transfer of excitation energy (Excitation Energy Transfer, EET) in light-harvesting complexes (Light Harvesting Complexes, LHCs) is essential for understanding natural photosynthetic processes and for designing advanced photovoltaic devices. LHCs, as open quantum systems, experience strong interactions between quantum effects and their environment, significantly influencing the efficiency of solar energy transfer. The simulation of these energy transfer processes, while accounting for these effects, is typically carried out through quantum dissipative dynamics (Quantum Dissipative Dynamics, QDD). However, traditional simulation methods suffer from either high computational costs in terms of time and storage for accurate results or from error accumulation in less precise methods. Artificial intelligence (AI), particularly machine learning (ML), emerges as a promising solution for making reliable predictions of energy transfer in these systems while reducing computational and storage requirements. In this work, we propose an ML-QDD approach that uses ML to directly predict the evolution of QDD over time and other relevant parameters. This method eliminates the need for recursive step propagation, typically required in conventional QDD methods, and also surpasses recursive ML-based approaches. We apply our ML-QDD framework to two key models: the Spin-Boson model (SB), simulated using the Hierarchical Equations of Motion (HEOM) method, and the Fenna-Matthews-Olson (FMO) complex, simulated with a Lindblad Master Equation (LME) approach. Our results show that ML-QDD can accurately predict the long-term asymptotic behavior of quantum dynamics, demonstrating its potential as an effective and reliable alternative to traditional QDD simulations.

Introduction générale

La population mondiale ne cesse de croître et on estime qu'elle sera de 9 milliards d'habitants en 2050. Ce qui impliquera une augmentation plus significative des demandes en énergie. De nos jours, les énergies les plus accessibles proviennent des combustibles fossiles, qui non seulement sont disponibles en quantités limitées, mais contribuent également à la pollution environnementale en raison des émissions de gaz à effet de serre, exacerbant ainsi le changement climatique et le réchauffement global. Pour faire face à ces défis, le recours aux énergies renouvelables s'impose comme une solution viable, car elles proviennent de sources inépuisables telles que l'énergie solaire, éolienne, hydraulique, géothermique, la biomasse et l'énergie issue des déchets.

Parmi les sources d'énergies renouvelables, l'énergie solaire photovoltaïque, qui convertit la lumière du soleil en électricité via des cellules photovoltaïques, joue un rôle clé. Les cellules photovoltaïques de première génération, dominantes sur le marché, sont fabriquées à partir de silicium (Si) cristallin, un semi-conducteur puissant qui exploite l'effet photovoltaïque. Les cellules photovoltaïques de deuxième génération, utilisent des technologies sur couches minces à base de matériaux inorganiques tels que le Cuivre Indium Gallium Sélénium (CIGS), le Tellure de Cadmium (CdTe) ou le Si amorphe. Mais leur coût élevé reste un obstacle majeur. C'est pourquoi la troisième génération de cellules photovoltaïques, en cours de développement, se concentre sur des technologies émergentes à faible coût, telles que les cellules à base de cuivre, de zinc et d'étain (Copper Zinc Tin Sulfide, CZTS), les cellules pérovskites, les cellules à pigment photosensibles ou cellules de Grätzel (Dye Sensitized Solar Cells, DSSC), ou encore à point quantique (Quantum Dot Solar Cells, QDSC).

Parmi ces technologies de troisième génération, les cellules photovoltaïques organiques (Organic Photovoltaic Cells, OPV Cells) suscitent un intérêt croissant. Inspirées de la photosynthèse, ces cellules sont composées de molécules organiques, exemptées de matériaux rares, et bénéficient de faibles coûts énergétiques de production. Flexibles, semi-transparentes et disponibles en différentes formes et couleurs, les OPV peuvent être intégrées dans des structures urbaines ou des objets du quotidien, tels que les tuiles, les carrosseries de voitures ou des vitrages. Leur capacité à fonctionner même sous faible éclairage les rend particulièrement attractives pour des applications intérieures. Cependant, le rendement de conversion énergétique (Power Conversion Efficiency, PCE) des OPV reste faible comparé aux technologies traditionnelles, bien que des progrès récents aient permis d'atteindre un rendement de 18%, seuil minimal de commercialisation.

Pour améliorer ce rendement, des recherches sont menées pour comprendre les mécanismes sous-jacents à l'efficacité énergétique proche de l'unité observée dans la photosynthèse naturelle.

Les prédictions précises du PCE nécessitent des calculs avancés de structures chimiques pour tenir compte des interactions électron-électron et du couplage électron-phonon. Dans la photosynthèse, l'énergie solaire est principalement capturée par des antennes situées sur la membrane des thylakoïdes, et transférée sous forme d'excitons au centre réactionnel via des complexes de collecte de lumière (Light-Harvesting Complexes, LHCs). Ce processus, appelé transfert d'énergie d'excitation (Excitation Energy Transfert, EET), est essentiel à la conversion de l'énergie solaire en énergie chimique.

Des expériences de spectroscopie ultrarapide ont permis de mieux comprendre la dynamique des LHCs en mettant en évidence la cohérence quantique du processus de l'EET dans certains LHCs, à l'instar du complexe Fenna-Matthews-Olson (FMO). Ces observations montrent que les LHCs sont des systèmes quantiques ouverts, interagissant avec leur environnement, nécessitant ainsi des approches théoriques complexes pour modéliser ces interactions dynamiques.

Pour réduire les coûts de calculs associés aux méthodes dissipatives traditionnelles, telles que les équations hiérarchiques du mouvement (Hierarchical Equations Of Motion, HEOM), l'apprentissage automatique (Machine Learning, ML) est de plus en plus utilisé pour simuler la dynamique de l'EET. Cependant, de nombreuses approches ML actuelles sont récursives, ce qui entraîne une accumulation d'erreurs et limite leur précision. Afin de surmonter ces limitations, nous proposons dans ce travail une méthode non récursive basée sur les réseaux de neurones convolutifs (Convolutional Neural Network, CNN) [1], capable de prédire directement la dynamique du modèle spin-boson (SB) et du complexe FMO avec une précision accrue et un temps de calcul réduit.

La méthodologie que nous avons adoptée se compose des étapes suivantes : nous générons tout d'abord un ensemble de trajectoires dynamiques en utilisant la méthode HEOM pour le modèle SB et le modèle de thermalisation locale de l'équation maîtresse de Lindblad (Lindblad Master Equation, LME) pour le complexe FMO, en nous appuyant sur les bibliothèques *QuTip*[2] et *quantum_HEOM* [3], respectivement. Les données générées incluent des paramètres importants tels que la différence d'énergie entre deux sites, la vitesse de relaxation de l'environnement, l'énergie de réorganisation du système, la température et le nombre de molécules impliquées dans la collecte de la lumière. Ces données sont ensuite utilisées pour entraîner notre modèle CNN. Contrairement aux méthodes récursives classiques, nous introduisons une fonction temporelle sigmoïde dans le modèle, ce qui permet de prédire l'évolution temporelle à long terme de manière continue, sans avoir à utiliser les prédictions passées comme entrée pour les suivantes. Cela permet d'éliminer les accumulations d'erreurs typiques des méthodes récursives et d'obtenir des prédictions précises pour des temps arbitrairement longs, tout en réduisant le coût computationnel.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres. Le [chapitre 1](#), consacré à une revue de la littérature, où nous abordons les concepts d'énergies renouvelables, en particulier l'énergie photovoltaïque, ainsi que le complexe FMO et sa dynamique quantique. Nous y présentons également les bases du ML, nécessaires à la compréhension des méthodes proposées. Le [chapitre 2](#) porte sur les modèles et méthodes utilisés dans ce travail. Nous décrivons en détail le modèle Spin-Boson, la généralisation pour le complexe FMO, ainsi que l'approche par apprentissage automatique, notamment les réseaux de neurones convolutifs. Enfin, dans le [chapitre 3](#), nous exposons les résultats obtenus à partir des simulations des populations et des cohérences pour les modèles SB et FMO, tout en discutant de la précision et des performances de notre méthode. Une conclusion générale et des perspectives sont proposées en fin de travail.

Chapitre 1

Revue de la littérature

Introduction

L'optimisation du rendement des cellules photovoltaïques organiques représente un enjeu crucial pour la transition énergétique mondiale. Avec une population en constante augmentation, estimée à près de 10 milliards d'habitants d'ici 2050, les demandes énergétiques s'intensifient. Face à la crise environnementale engendrée par l'utilisation des combustibles fossiles, il devient impératif d'explorer des solutions durables, telles que les énergies renouvelables.

Parmi ces sources, l'énergie solaire photovoltaïque se distingue par son potentiel considérable. Les complexes de collecte de lumière jouent un rôle clé dans la conversion de l'énergie solaire en énergie chimique, un processus fondamental dans la photosynthèse naturelle. Comprendre les mécanismes sous-jacents, en particulier le transfert d'énergie d'excitation au sein de ces complexes, est essentiel pour améliorer l'efficacité des OPV.

Ce chapitre commence par une revue des concepts fondamentaux liés aux énergies renouvelables, avec un accent particulier sur l'énergie photovoltaïque (section 1.1). Nous examinons ensuite le complexe Fenna-Matthews-Olson (FMO) et ses interactions avec son environnement (section 1.2), en détaillant les méthodes de simulation de sa dynamique (section 1.3). Enfin, nous abordons les principes de l'apprentissage automatique (section 1.4), qui offre des perspectives innovantes pour modéliser ces systèmes complexes et optimiser le transfert d'énergie.

1.1 Énergies renouvelables

1.1.1 Population mondiale et demandes en énergie

La population mondiale était de 8 178 178 315 de personnes le 23 septembre 2024 [4], et est estimée à 9 milliards de personnes approximativement en 2050. L'augmentation en population entraîne également l'augmentation en demandes de toutes sortes (production d'énergie, déplacement, alimentation, etc.). Les sources d'énergie auxquelles nous avons le plus accès depuis des décennies sont les énergies fossiles (charbon, gaz, pétrole, etc.) qualifiées de *non renouvelables*, dont les réserves sont en chute constante depuis la révolution industrielle du 18^e siècle. De plus, leur utilisation pose un véritable problème d'émission de dioxyde de carbone (CO_2), principal

gaz à effet de serre, et donc de l'augmentation du réchauffement climatique, de la pollution et de la destruction de la faune et de la flore. Une solution plus durable face à ces problèmes serait de se tourner vers une solution durable et verte : *les énergies renouvelables* [5].

Les énergies renouvelables sont des énergies issues de sources inépuisables telles que le *vent*, le *soleil*, l'*eau*, la *biomasse* et l'*énergie des déchets*. Dans la production d'énergie électrique, les énergies renouvelables font l'objet d'une recherche active. Mais, excepté l'énergie hydraulique, produite depuis des décennies et qui assure la production de quantités importantes d'électricité, les énergies renouvelables représentent encore aujourd'hui une faible part de production de l'énergie électrique dans le monde, en Afrique (voir la figure 1.1.2) et au Cameroun en particulier (voir la figure 1.1.3).

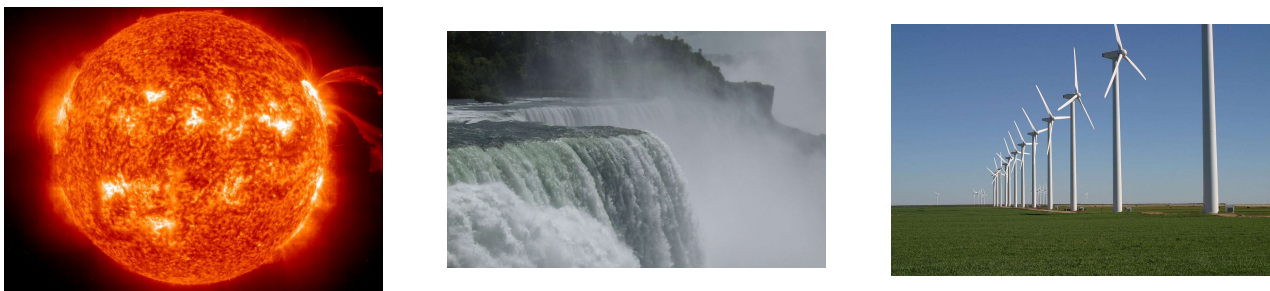


FIGURE 1.1.1 – *Quelques sources d'énergie renouvelable. Le soleil, l'eau et le vent, des sources d'énergie inépuisables et vertes* [6-8].

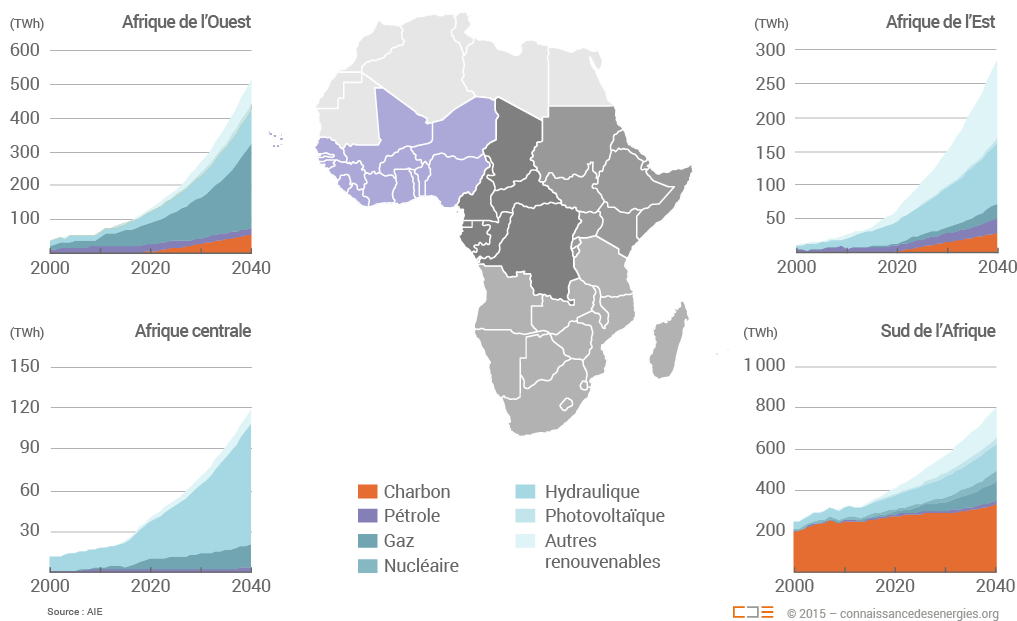


FIGURE 1.1.2 – *Énergie en Afrique. Évolution de la production d'électricité selon les différentes zones d'Afrique* [9].

1.1.2 Énergie solaire photovoltaïque

Parmi les énergies renouvelables, on distingue l'énergie solaire, qui est une énergie que l'on obtient du rayonnement solaire. On distingue quatre types d'énergies solaires : l'énergie thermique, l'énergie aérovoltaïque, l'énergie solaire thermodynamique et l'énergie photovoltaïque.

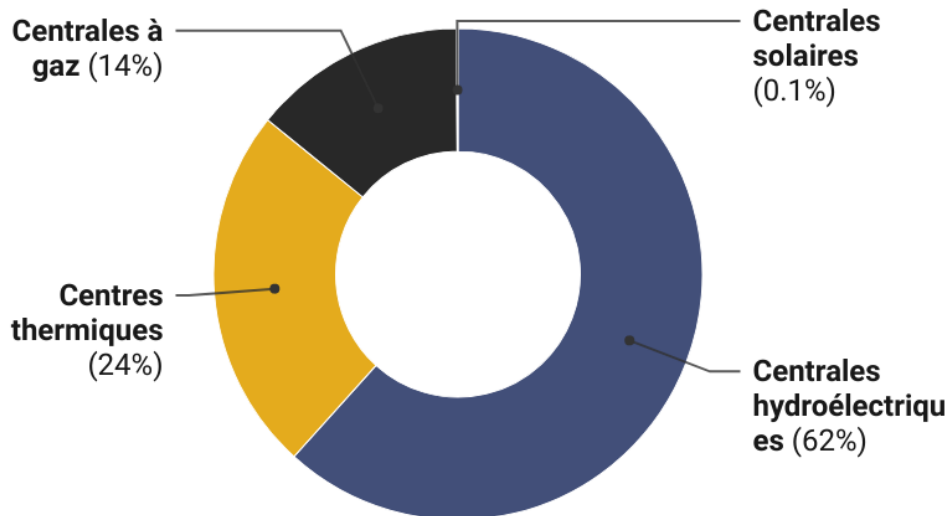


FIGURE 1.1.3 – *Production d’électricité au Cameroun. Part des différentes sources d’électricité dans la production totale au Cameroun [10].*

L’énergie photovoltaïque est la production de l’énergie électrique, grâce à la lumière du soleil captée par des panneaux solaires ou panneaux photovoltaïques.

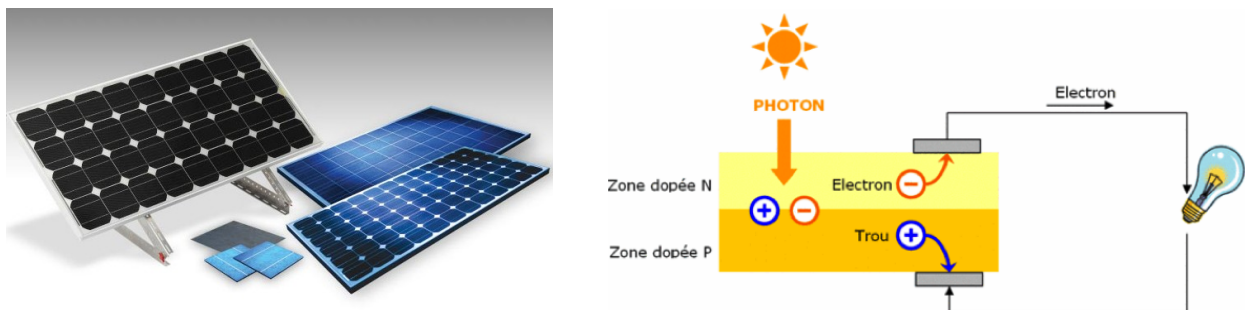


FIGURE 1.1.4 – *Cellules photovoltaïques inorganiques de 1ère génération. Lorsque les photons frappent la cellule, ils excitent les atomes du silicium. Les électrons extraient se mettent en mouvement à la recherche de trous où se fixer. La face du silicium exposée au soleil est dopée avec des atomes de phosphore qui comportent plus d’électrons que le silicium, et qui constitue la borne positive (P). La face opposée est dopée par des atomes de bore et constitue la borne négative (N). Il se crée donc un champ électrique entre les deux bornes qui fera migrer les électrons excités vers N et les trous vers P. Des contacts électriques les récupéreront ensuite avant d’aller dans le circuit extérieur sous forme d’énergie électrique [11, 12].*

Le pourcentage d’utilisation de l’énergie solaire photovoltaïque dans le monde est encore faible, ce qui est principalement lié au problème de coût que posent les panneaux solaires actuels sur les marchés. Ces dernières, de première génération, basées sur les propriétés de semi-conducteur du silicium (voir la figure 1.1.4), parviennent à convertir l’énergie solaire en énergie électrique avec différents rendements : 6-9% pour les cellules au silicium amorphe, 13-18% pour celles en silicium polycristallin, 16-27 % pour celles au silicium monocristallin [13]. Rappelons que le rendement commercial minimal est de 18%. Cependant, le silicium est extrêmement coûteux, car le mécanisme de création des porteurs de charges à partir de l’énergie photonique nécessite un matériau pur. Une solution à ce problème de coût est la conception de cellules pho-

tovoltaïques à base de molécules ou de polymères de la chimie organique : il s'agit des OPV. Elles sont flexibles, se fabriquent à température ambiante, et sont semi-transparentes. De plus, elles exploitent les propriétés optoélectroniques des molécules organiques. Leur conception s'inspire de la photosynthèse, processus fondamental dans lequel les organismes photosynthétiques, utilisent l'énergie des photons de la lumière solaire pour produire des composés organiques riches en énergie (voir la figure 1.1.5a).

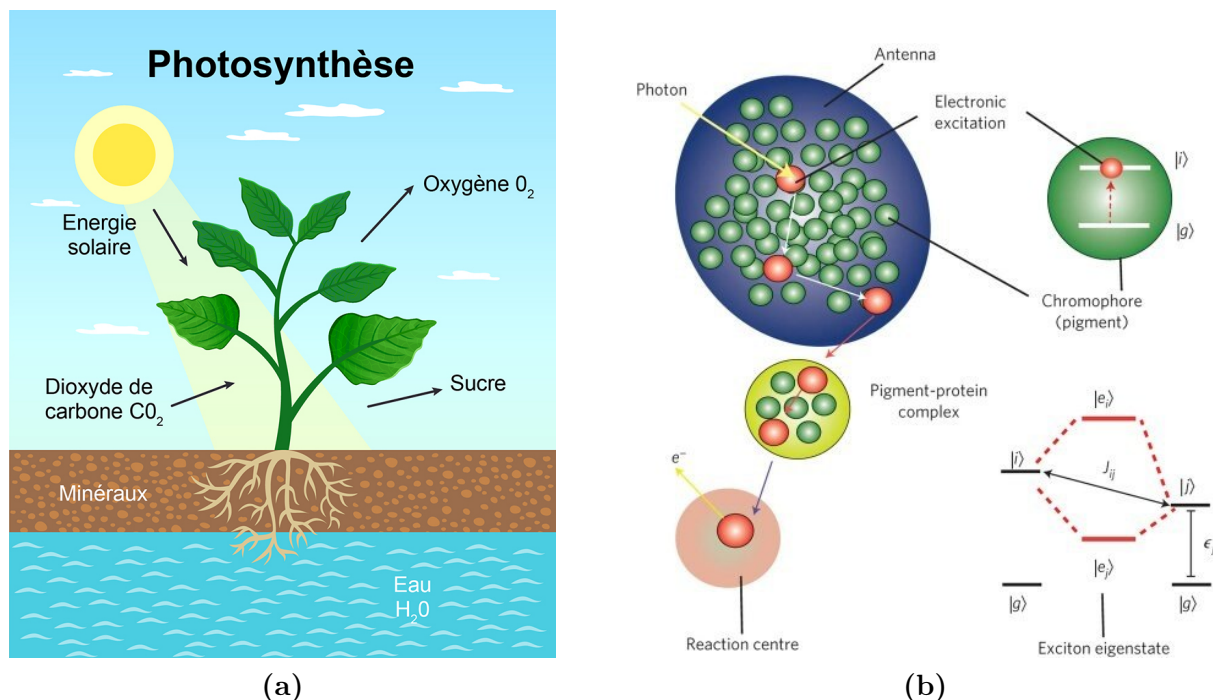


FIGURE 1.1.5 – Processus de la photosynthèse. (a) La photosynthèse est un processus physico-chimique fondamental qui permet à certains organismes, principalement les plantes, de convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique. (b) Lorsqu'une antenne de pigment-protéine reçoit la lumière, ses molécules sont excitées, et cette excitation est transférée de molécule en molécule jusqu'au centre de réaction où a lieu le transfert de charge [14].

Les processus clés des réactions dépendantes de la lumière (collecte de lumière) dans la photosynthèse se résument en trois étapes (voir la figure 1.1.5b).

- 1. Formation d'excitations électroniques (formation d'excitons).** Lorsque l'organisme photosynthétique reçoit la lumière solaire sous forme de photons, elle est captée par les divers pigments (chlorophylles et caroténoïdes), de l'antenne des thylakoïdes, puis s'ensuit une éjection d'électrons de leurs couches, laissant ainsi la molécule (caroténoïdes) dans un état d'excité. Chaque électron éjecté et le vide laissé forment une paire d'électron-trou appelée *exciton*.
- 2. Transfert de l'énergie d'excitation.** Le caroténoïde excité retourne dans son état fondamental en transférant son énergie à une molécule adjacente. Du fait de la grande proximité entre molécules de pigments, ce transfert s'effectue avec une grande rapidité (moins de 10^{-12} s) [15] et pratiquement sans perte d'énergie.
- 3. Transfert de charge.** La paire de chlorophylle du centre de réaction (Reaction Center, RC) sert de piège pour l'énergie : elle reçoit, sous forme d'excitation électronique, l'énergie

des photons solaires captée par l'ensemble des pigments de l'antenne. Toute l'énergie lumineuse captée se concentre ainsi sur cette paire spéciale. Ainsi excitée, la paire spéciale de chlorophylle, jouant le rôle de donneur, va transférer un électron à un accepteur, dit primaire, qui va donc être réduit. C'est le transfert de charges (Charge Transfer, CT).

Cependant, les OPVs ont un PCE (Power Conversion Efficiency) encore très faible [16]. Ce rendement de conversion photovoltaïque (PCE) est lié à l'efficacité d'absorption (efficacité de la collecte de lumière, le QE) par la formule [16] :

$$\eta_{\text{global}} = \eta_A \times \eta_{CT} \times FF \times \frac{V_{\text{max}}}{h\nu}, \quad (1.1.1)$$

η_A est l'efficacité d'absorption, η_{CT} l'efficacité de transfert de charges, FF le facteur de forme et $\frac{V_{\text{max}}}{h\nu}$ le rapport entre l'énergie des photons absorbés et l'énergie extraite.

Plusieurs pertes énergétiques ont lieu dans le processus de transfert de charges des OPV [17]. Cependant, plus l'efficacité d'absorption est considérable, plus le PCE l'est, car l'énergie convertie en énergie électrique n'est que la quantité reçue au RC. L'amélioration du PCE passe par l'amélioration de l'efficacité d'absorption.

À cet effet, des travaux sur une compréhension du mécanisme du EET dans les LHCs naturels sont menés depuis des années. *Dral et ses collaborateurs* ont récemment développé et évalué des modèles de ML pour des simulations de dynamique quantique des modèles FMO et Spin-Boson(SB) [18].

1.2 Complexe Fenna-Matthews-Olson, (FMO)

Le complexe de collecte de lumière est un ensemble de plusieurs protéines parmi lesquelles on distingue le complexe FMO qui est un complexe de protéines qui assure le EET chez les bactéries sulfureuses vertes telles que *Chlorobium Tepidum* et *Prosthecochloris aestuarii* [19].

Le complexe Fenna-Matthews-Olson (FMO) est un complexe de protéines dont le poids moléculaire est de 150 000 Da [20] et dont le diamètre maximal est d'environ 8,3 nm. Cette propriété rare a facilité sa cristallisation pour des études spectroscopiques à haute résolution. La nomenclature établie pour la numérotation des pigments est celle initialement proposée par *Fenna et Matthews* [21], à laquelle a été ajoutée la huitième BChl. Selon cette nomenclature, BChl 3 et BChl 4 sont les plus proches de la membrane cytoplasmique renfermant le RC, tandis que BChl 1, BChl 6 et BChl 8 sont plus proches de la plaque de base des chlorosomes qui renferme les pigments d'antenne captant la lumière, comme le montre la figure 1.2.1.

La spectroscopie permet d'obtenir, conjointement avec la modélisation théorique, une quantification concrète du hamiltonien correspondant aux interactions site-site de l'ensemble du complexe. Ces principales énergies obtenues expérimentalement montrent que le BChl 8 et le BChl 1 sont les deux principaux points d'entrée de l'énergie d'excitation provenant de la plaque de base du chlorosome [23]. BChl 6 fournit une route alternative pour l'énergie d'excitation vers le centre de réaction [24]. Ainsi, pour les études basées uniquement sur les sept premiers

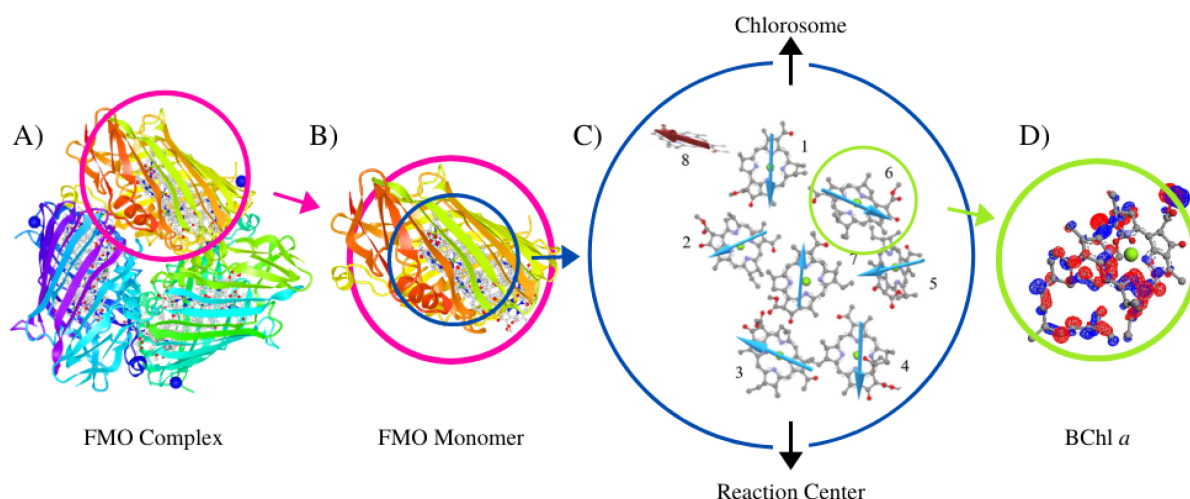


FIGURE 1.2.1 – Complexe FMO [22]. Chaque sous-unité est composée de 7 molécules de Bchl-a entrant dans le EET. Les sites Bchl 1, Bchl 6 et Bchl 8 sont plus proches du chlorosome, tandis que Bchl 3 et Bchl 4 sont plus proches de la membrane cytoplasmique.

BChls, deux voies pour l'énergie d'excitation initiale sont communément considérées : BChl 1 et Bchl 6. Le processus de relaxation de l'énergie d'excitation est canalisé vers BChl 3 le long des branches formées par BChl 2 et par BChl 4 vers BChl 7 comme le montre la figure 1.2.2 [23]. Ce dernier processus est achevé en $500fs$, tandis que BChl 2 semble limiter le temps de relaxation/équilibre global à environ $1,5ps$ [23].

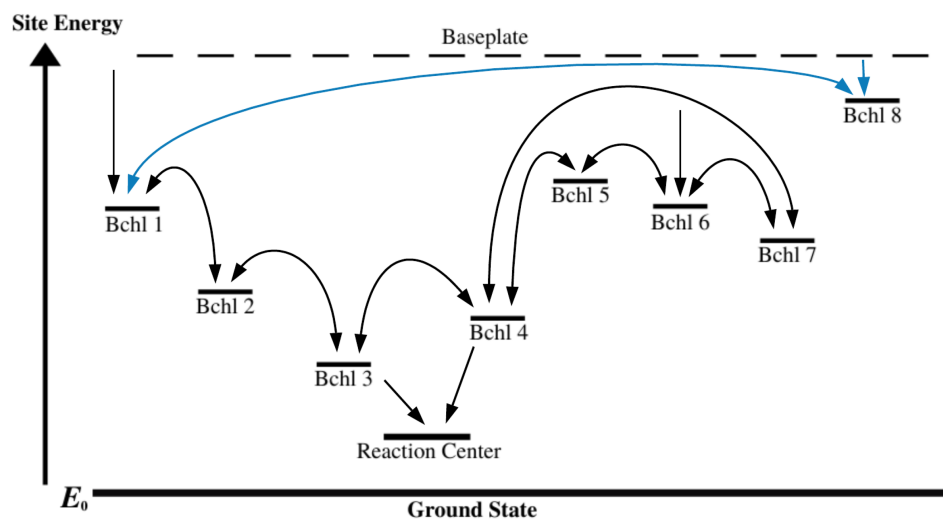


FIGURE 1.2.2 – Diagramme des voies du transfert de l'énergie d'excitation dans le complexe FMO [22]. Ce diagramme décrit les énergies de chaque site en considérant la participation de la huitième bactériochlorophylle supplémentaire.

L'ensemble formé par le complexe FMO est un système quantique ouvert S , d'opérateur statistique ρ_S agissant dans l'espace de Hilbert \mathcal{H}_S ; et par le bain protéique ou phononique B , d'opérateur statistique ρ_B agissant dans l'espace de Hilbert, \mathcal{H}_B , est un système isolé d'opérateur statistique ρ agissant dans l'espace de Hilbert \mathcal{H} tel que représenté à la figure 1.2.3.

L'étude de la dynamique du complexe FMO fait l'objet de plusieurs études computationnelles, avec diverses méthodes notamment celle par le HEOM qui est considéré comme la mé-

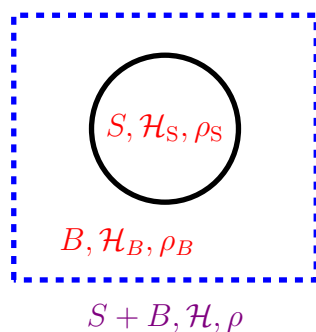


FIGURE 1.2.3 – *Représentation de l'ensemble (complexe FMO + bain protéique)*. Le complexe FMO est un système quantique qui interagit avec l'environnement dans lequel il baigne [19].

thode **gold standard** avec des résultats très précis, celle par LE [25] qui décrit les différents phénomènes tout au long du processus et celle par LME [26] pour ne citer que ceux-ci.

Dral et ses collaborateurs ont récemment développé et évalué des modèles d'apprentissage automatique (ML) pour des simulations de dynamique quantique des modèles FMO et Spin-Boson (SB) [27]. Ils ont utilisé la méthode (HEOM) [28-33] qui est une méthode numériquement exacte qui peut décrire la dynamique d'un système avec une interaction système-bain non perturbative et non markovienne. Cependant, le coût computationnel élevé de cette méthode limite le nombre de simulations FMO pouvant être effectuées avec cette méthode. Pour résoudre ce problème, ils se sont tournés vers une autre approche, notamment celle de l'équation Maître de Lindblad à thermalisation Locale (LTLME).

1.3 Dynamique quantique du FMO

1.3.1 Équations hiérarchiques du mouvement

L'approche par équations hiérarchiques du mouvement (Hierarchical Equations Of Motion, HEOM) applique l'intégrale des chemins à des systèmes dissipatifs et permet d'explorer les temps de cohérence quantique longs en décrivant l'évolution de l'opérateur statistique réduit du système sans avoir besoin de faire les approximations de *Born-Makov* [34] rappelées à la [sous-section 1.3.3](#). Elle a été dérivée initialement par *Tanimura et Kubo* en 1989 [35] et ne traitait que des états non corrélés. Mais récemment, *Tanimura* a étendu la méthode pour traiter des états corrélés [36], améliorant ainsi la puissance et l'applicabilité du HEOM à des problèmes de dynamique des systèmes ouverts [34]. Cette méthode de dynamique *non-Markovienne* est considérée et construite comme D équations récursives, considérant ainsi D étapes temporelles pour la mémoire du bain [19].

La méthode par HEOM donne les résultats les plus exacts à ce jour dans la simulation de la dynamique de l'EET, car elle est en mesure de décrire le EET cohérent "en forme de vague" dans le complexe FMO, observé expérimentalement par *Engel et al* [37]. Cependant, elle est computationnellement coûteuse en temps et en espace de stockage.

1.3.2 Équation de Liouville

Les processus qui se produisent dans le complexe FMO dans le cadre du transfert d'énergie d'excitation (EET) peuvent être décrits par l'action d'un superopérateur sur l'opérateur statistique réduit du système [25]. Cela donne une équation générale du mouvement, connue sous le nom d'*équation de Liouville* (LE) [38], qui peut être utilisée comme point de départ généralisé pour décrire la dynamique de l'EET dans le complexe FMO, sous la forme :

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = \mathcal{L}\rho(t), \quad (1.3.1)$$

où \mathcal{L} est le **Superopérateur de Liouville** qui est un outil mathématique utilisé pour décrire l'évolution d'un système quantique ouvert, c'est-à-dire un système interagissant avec son environnement [25]. Il est représenté par une matrice d'opérateurs agissant dans l'espace des états du système et permet de prendre en compte les effets de la décohérence et de la dissipation dans l'évolution du système.

Cependant, après un certain temps, les processus de relaxation conduisent le système dans un état stationnaire correspondant à un état canonique thermal [39].

$$\rho_{\text{canon}} = \frac{e^{-\beta H_{\text{sys}}}}{\text{tr}(e^{-\beta H_{\text{sys}}})}.$$

Dans la limite de température infinie, l'état d'équilibre du système est l'état maximalement mélangé, qui, pour un système de N sites, a la forme [40] :

$$\rho_{\text{mm}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |i\rangle\langle i|.$$

Cet état mélangé (un ensemble statistique d'états purs) est maximalement mélangé, car la valeur de trace au carré (une mesure de la pureté d'un état quantique) prend la plus petite valeur possible de :

$$\text{Tr}\left((\rho_{\text{mm}})^2\right) = \frac{1}{N}.$$

Cet état maximalement mélangé est un multiple scalaire de la matrice identité $\rho_{\text{mm}} = \mathbb{I}/N$, qui est invariante sous transformation de base, on peut en conclure que physiquement, l'état maximalement mélangé est complètement incohérent dans chaque base.

1.3.3 Équation maîtresse de Lindblad

L'équation de Lindblad, développée par *G. Lindblad* en 1976 [41], et séparément par *Gorini et Kossakowski* la même année [42], est une théorie cohérente qui permet de modéliser la

dynamique non unitaire des systèmes quantiques ouverts. Connue sous le nom de *application linéaire complètement positive* et préservant la trace, les propriétés de l'équation de Lindblad permettent l'évolution de la matrice statistique réduite du système dans le temps sans détruire son état, en veillant au respect des lois de la mécanique quantique tout au long de l'évolution. Son utilité réside dans la possibilité de modéliser la dynamique de relaxation influencée par le bain du système purement en termes de degrés de liberté du système. Les degrés de liberté du bain n'ont pas besoin d'être explicitement définis; au lieu de cela, son influence est capturée par l'utilisation de la densité spectrale. Grâce à ces approximations et à la forme générale de l'équation maîtresse des systèmes ouverts, on obtient la forme générale de l'équation de Lindblad

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_S(t) = (\mathcal{L}_S + \mathcal{L}_B) \rho_S(t). \quad (1.3.2)$$

Le nombre d'occupations des excitations au sein du système doit être conservé. Pour un système se trouvant dans le sous-espace à une seule excitation, la trace des éléments diagonaux (qui dans la base des sites représentent les probabilités qu'un exciton soit localisé sur un site donné) doit donc être égale à 1 à tout moment, c'est-à-dire que $tr(\rho(t)) = 1$.

Face à la complexité de cette équation, il est nécessaire de faire plusieurs hypothèses et approximations, notamment :

1. L'approximation de **Born** qui suppose la factorisation pour les conditions initiales, c'est-à-dire, à $t = 0$ le système et l'environnement sont séparables tel que [43]

$$\rho(0) = \rho_S(0) \otimes \rho_B(0),$$

cette séparation reste valable à chaque instant avec une évolution temporelle négligeable de l'environnement,

$$\rho(t) = \rho_S(t) \rho_E(0).$$

Cette approximation suggère que l'environnement est maximalelement in affecté par le système (Toute excitation émise par le système se désintègre rapidement dans l'environnement). [38]

2. L'approximation de **Markov** qui suppose l'élimination des effets mémoires du système, car comme mentionner plus haut, le système à un instant dépend de l'état du système à l'instant précédent,

$$\tilde{\rho}_S(s) \rightarrow \tilde{\rho}_S(t).$$

Cette hypothèse induit qu'il y a une séparation d'échelle de temps entre l'environnement (τ_E) et le temps de relaxation du système (τ_R) d'une part, et toutes échelles de temps intrinsèque du système d'autre part (τ_S) [43]

$$\tau_E \ll \tau_R, \tau_S.$$

L'environnement perturbé par le système retournerait alors à l'équilibre plus rapidement que l'échelle de temps typique de l'évolution (relaxation et évolution cohérente) du système. Cette hypothèse semble cohérente à faire en parallèle de l'approximation de *Born*, puisque cette dernière implique également que l'environnement reste à l'équilibre [44].

3. L'approximation **Séculaire** qui est l'équivalent de l'approximation des ondes rotatoires lorsque le taux de relaxation est plus petit que la fréquence du système. Elle consiste à négliger les termes qui viennent de produit d'opérateurs du système qui tournent rapidement [45]. Dans ce cas, c'est équivalent à l'approximation des ondes rotatoires et est donc valide. Le taux de relaxation doit être plus petit que la fréquence du système ($\tau_R \ll \tau_S$) [46].

Il existe trois modèles de Lindblad (tableau 1.3.1) qui permettent de décrire l'influence de l'environnement sur le système, à savoir :

1. Modèle à **déphasage Local**, qui s'équilibre sur une échelle de temps plus appropriée, les populations des sites se déphasent sur une échelle de temps comparable à l'approche *HEOM* (methode Gold Standard), de sorte que les battements quantique peuvent être observés. Mais, Ce modèle ne parvient pas à capturer la population dominante des sites 3 et 4 à l'équilibre, comme cela est nécessaire pour un transfert efficace de l'énergie excitation vers le centre de la réaction [3].
2. Modèle à **Thermalisation Globale**, atteint l'état thermique canonique beaucoup trop rapidement, en raison de sa négligence des distances inter-sites et des couplages en ne considérant que la différence d'énergie entre les excitons. Cependant, Une telle équilibration rapide signifie qu'aucun battement quantique n'est observé, alors que le battement quantique est la signature du transfert de cohérence quantique [3].
3. Modèle à **Thermalisation Locale**, semble capturer les forces des deux modèles de déphasage et global, s'accordant qualitativement bien avec l'approche *HEOM*. Il s'équilibre sur une échelle de temps appropriée et à l'état canonique, avec un taux de déphasage qui ne détruit pas trop rapidement le battement quantique [45]. Cela est dû à ses spécificités, notamment :

- Le superopérateur $\mathcal{L}_{bath} = \mathcal{L}_{local}$, Les opérateurs de Lindblad sont construits pour chaque combinaison de site i , et d'écart de fréquence unique entre les états propres du Hamiltonien du système ω .
- Tous les transferts de population entre les états propres a et b dont les énergies sont séparées par l'écart de fréquence unique pour lequel l'opérateur de Lindblad est construit ($\omega_{ab} = \omega_a - \omega_b$) sont sommés.
- Chaque transfert de population $|b\rangle\langle a|$ contribue à la construction de l'opérateur de Lindblad pondérée par la contribution de $c_i^*(b)c_i(a)$.
- $c_i(a)$ est le $i^{\text{ème}}$ coefficient de site de l'exciton (état propre) a du Hamiltonien du système, tandis que $c_i^*(b)$ est le conjugué complexe du $i^{\text{ème}}$ coefficient de site de l'exciton b .
- La constante de taux $k(\omega)$ représente le taux de transfert de population entre les états propres séparés par la fréquence unique ω , et comme la constante de taux dans le modèle de thermalisation global, elle est indépendante du site [45].

Modèle	Indexe α	Opérateur de Lindblad A_α	Taux k_α
Deph. Local [40]	i	$ i\rangle\langle i $	τ_{deph}
Therm. Globale [47]	a, b	$ b\rangle\langle a $	$k(\omega_{ab})$
Therm Locale [45]	i, ω	$\sum_{\omega_a - \omega_b = \omega} c_i^*(b)c_i(a) b\rangle\langle a $	$k(\omega)$

TABLEAU 1.3.1 – *Modèles de l'équation maîtresse de Lindblad. Différents modèles de l'équation Maîtresse de Lindblad avec leurs caractéristiques. [25].*

Il est important de souligner que l'équation de Lindblad décrit le système lorsque le temps de relaxation du bain est très grand devant celui d'évolution du système. Lorsque ce n'est pas le cas, il existe des corrélations dans le bain qui ont un effet dépendant du temps sur la dynamique du système, et dans ce cas, la méthode de Lindblad trouve ses limites [28]. De plus, la méthode par équation de Lindblad, à cause des approximations sur lesquelles elle est basée, elle est moins précise que le *HEOM*. Cependant, contrairement au *HEOM*, l'équation maîtresse de Lindblad est moins coûteuse en temps et en stockage.

1.4 Apprentissage automatique (ML)

1.4.1 Généralités

L'apprentissage automatique (Machine Learning, ML) est une sous-discipline de l'intelligence artificielle introduite en 1959 par *Arthur Samuel*, utilisant une collection de données afin de permettre à une machine de simuler l'habileté humaine. Il utilise plusieurs méthodes d'apprentissage, parmi lesquelles la plus récurrente est la méthode par *apprentissage supervisé*. Dans cette dernière, un algorithme est entraîné à l'aide d'ensembles de données préalablement étiquetées, puis l'objectif de l'algorithme est d'établir une règle générale pour l'attribution d'étiquettes aux données extérieures à l'ensemble d'entraînement (voir la figure 1.4.1).

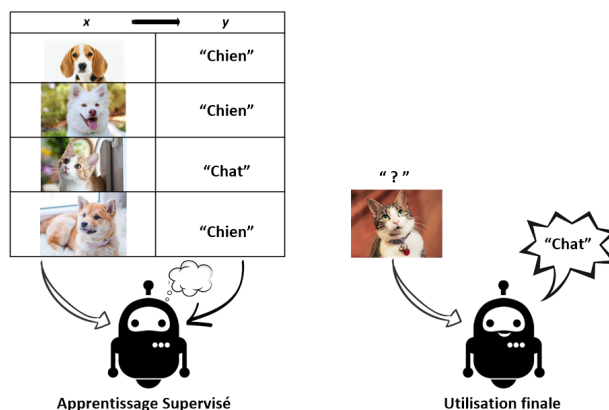


FIGURE 1.4.1 – *Apprentissage supervisé. L'ordinateur reçoit des exemples et leurs étiquettes (données préparées). Il étudie ces exemples, les teste puis est capable de prédire des étiquettes pour des entrées du même ensemble non étiquetées.*

Le domaine ML a pris une tournure spectaculaire avec l'essor des *réseaux de neurones artificiels* (Artificial Neural Networks, ANNs), qui sont une dérivée du ML.

1.4.2 Introduction aux réseaux de neurones artificiels

Initialement conçus dans le but de modéliser mathématiquement le traitement de l'information par les réseaux de neurones biologiques qui se trouvent dans le cortex des mammifères, les ANNs sont des systèmes de traitement informatique qui s'inspirent fortement du fonctionnement de neurones biologiques pour la résolution de problèmes complexes, tels que la vision par ordinateur ou le traitement du langage naturel [48].

En effet, un neurone biologique reçoit des entrées ou signaux transmis par d'autres neurones (interactions dendrites-dendrites). Au niveau du corps (soma), le neurone analyse et traite ces signaux en les sommant. Si le résultat obtenu est supérieur au seuil d'activation (ou d'excitabilité), il envoie une décharge alors nommé potentiel d'action le long de son axone vers d'autres neurones biologiques. Un neurone formel est une représentation artificielle et schématisée d'un neurone biologique (voir la figure 1.4.2. Les synapses sont modélisées par des poids, le soma ou corps cellulaire est modélisé par la fonction de transfert, appelé aussi fonction d'activation, et l'axone par l'élément de sortie [19].

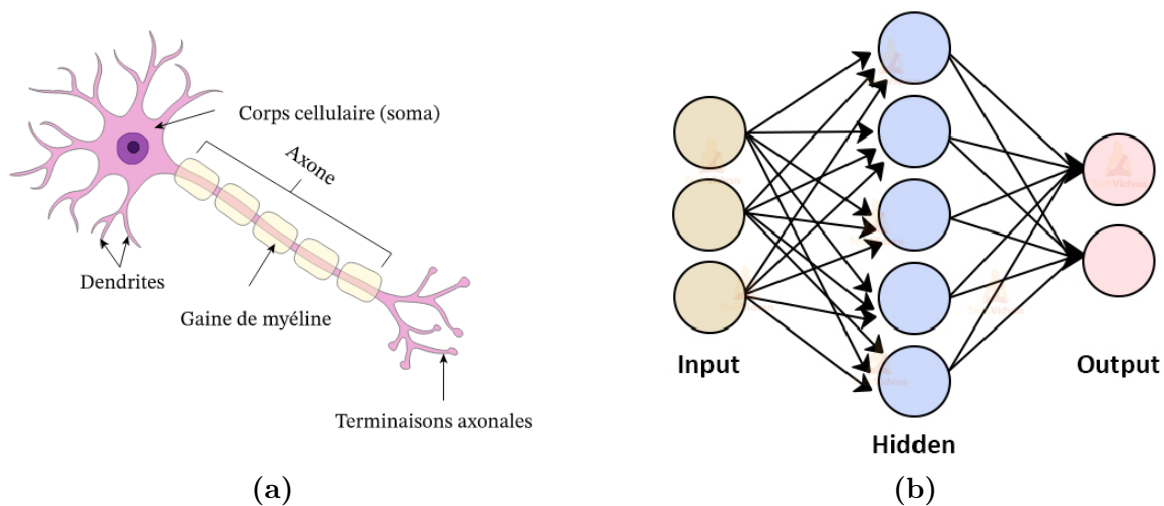


FIGURE 1.4.2 – Réseaux de neurones artificiels. (a) Schéma montrant certaines parties communes des neurones biologiques responsables de la transmission des impulsions nerveuses. (b) Les ANNs sont principalement constitués d'un grand nombre de nœuds de calculs interconnectés appelés neurones qui fonctionnent de manière distribuée en couches pour apprendre collectivement à partir de données provenant d'autres sources.

Les ANNs sont constitués de couches de neurones qui sont les unités de traitement centrales du réseau. Habituellement, ces couches contiennent une couche d'entrée pour recevoir les caractéristiques d'entrée, une couche de sortie pour faire des prédictions finales et des couches cachées qui effectuent la plupart des calculs du réseau. La structure de base d'un ANN peut être modélisée comme présentée à la figure 1.4.2b.

Conclusion

Ce chapitre a permis d'établir un cadre théorique solide pour aborder le transfert d'énergie d'excitation (EET) au sein des complexes de collecte de lumière (LHCs). Nous avons exploré les défis auxquels fait face la transition énergétique, notamment l'urgente nécessité de développer des sources d'énergie renouvelables efficaces. L'énergie solaire, en particulier, se positionne comme une solution prometteuse dans ce contexte.

Nous avons également examiné le rôle crucial des LHCs dans la photosynthèse, soulignant leur capacité à convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique à travers des processus quantiques complexes. La compréhension de ces mécanismes est essentielle pour améliorer le rendement des cellules photovoltaïques, notamment celles de troisième génération.

Enfin, l'introduction des concepts d'apprentissage automatique ouvre de nouvelles perspectives pour la modélisation et la simulation des dynamiques d'EET. Ces approches innovantes peuvent permettre de surmonter les limitations des méthodes traditionnelles, en rendant les simulations plus accessibles et précises.

Ce chapitre pose ainsi les bases nécessaires pour la suite de notre étude, où nous développons des modèles spécifiques et mettons en œuvre des méthodes avancées pour explorer plus en profondeur les dynamiques quantiques des systèmes étudiés.

Chapitre 2

Modèle et Méthodes

Introduction

Ce chapitre se concentre sur les modèles et les méthodes utilisés pour étudier le transfert d'énergie d'excitation dans les complexes de collecte de lumière. La compréhension de ces processus nécessite une approche rigoureuse, intégrant à la fois des modèles théoriques avancés et des techniques de simulation numérique.

Nous débutons par une présentation détaillée du modèle Spin-Boson (section 2.1), qui sert de cadre fondamental pour analyser les interactions entre les excitons et leur environnement. Ce modèle est essentiel pour comprendre la dynamique des systèmes quantiques ouverts, tels que les LHCs. Ensuite, nous généralisons notre discussion au complexe Fenna-Matthews-Olson, en exposant les spécificités de son architecture et de ses mécanismes de transfert d'énergie (section 2.2). Nous abordons ensuite les différentes méthodes de simulation, en mettant l'accent sur les Équations Hiérarchiques de Mouvement (HEOM) et l'Équation Maître de Lindblad (LME). Ces approches sont cruciales pour modéliser les dynamiques complexes des systèmes quantiques. Enfin, nous explorons l'intégration de l'apprentissage automatique (section 2.3), en particulier les réseaux de neurones convolutifs (CNN), comme outils innovants pour prédire et optimiser la dynamique d'EET, en surmontant les limitations des méthodes traditionnelles.

Ce chapitre vise ainsi à établir une base solide pour les simulations et les analyses présentées dans les sections suivantes, tout en soulignant l'importance de l'innovation méthodologique dans le domaine.

2.1 Modèle Spin-Boson

2.1.1 Présentation

Le modèle SB est un modèle fondamental en physique quantique qui décrit l'interaction entre un système à deux niveaux (comme un spin $1/2$) et un environnement quantique composé de modes bosoniques (ensemble d'oscillateurs harmoniques) [49]. Ce modèle trouve son intérêt dans l'étude des phénomènes tels que la relaxation et la décohérence d'un système quantique en interaction avec un environnement, les transitions induites par l'environnement entre les

deux niveaux d'un système, l'émergence de comportements classiques à partir d'un système quantique ouvert, l'influence de l'environnement sur la dynamique d'un système quantique, et bien d'autres encore. Le modèle SB permet une description plus aisée du complexe FMO dans lequel nous considérons que notre système à deux niveaux correspond à la position de l'excitation électronique (excité ou non excité) et les bosons correspondent aux mouvements nucléaires des chromophores qui modulent l'énergie des excitations électroniques.

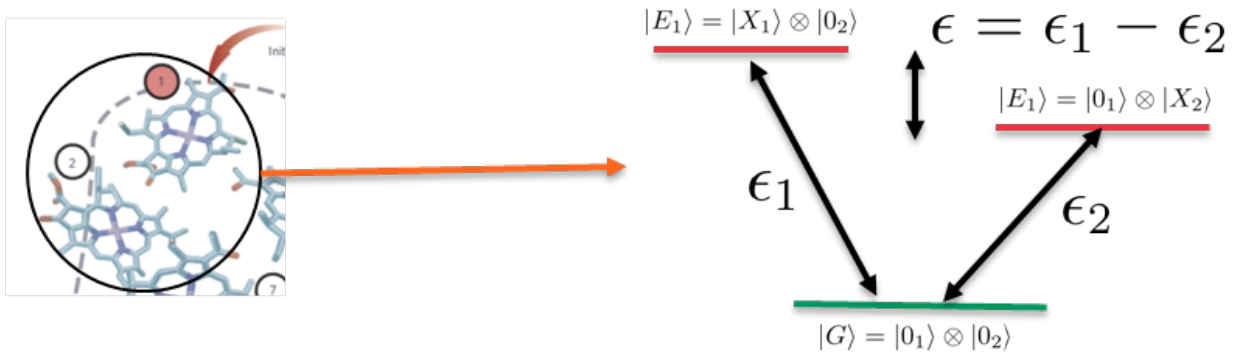


FIGURE 2.1.1 – Système à deux niveaux. Pour deux molécules de chromophore et ne considérant qu'une seule excitation, nous ne disposons que de deux cas en fonction de la position de l'excitation (soit sur le premier chromophore laissant le deuxième à l'état fondamental avec une énergie ϵ_1 , soit sur le deuxième chromophore laissant le premier à l'état fondamental avec une énergie ϵ_2) [50].

Ainsi, nous définissons, notre espace de Hilbert à deux sous espaces constituant les deux différents chromophores, l'état fondamental peut donc s'écrire $|G\rangle = |0_1\rangle \otimes |0_2\rangle$. Avec $|0_1\rangle$ l'état du sous-espace du premier chromophore et $|0_2\rangle$ celui du sous-espace du deuxième chromophore. L'excitation électronique pourra donc se produire soit sur le premier chromophore avec une certaine énergie ϵ_1 , soit sur le deuxième chromophore avec une autre énergie ϵ_2 tel décrit par la figure 2.1.1. On pourra donc observer deux cas possibles pour notre état excité :

- $|E_1\rangle = |X_1\rangle \otimes |0_2\rangle$ pour une excitation du premier chromophore et
- $|E_1\rangle = |0_1\rangle \otimes |X_2\rangle$ pour une excitation du deuxième chromophore, et une différence d'énergie $\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_2$.

Pour des chromophores voisins, il existe un dipôle de couplage entre les molécules permettant ainsi la transition entre les deux états excités d'énergie équivalente à la différence d'énergie entre les deux niveaux tel décrit sur la figure figure 2.1.2. Dans ce cas, on définit alors clairement les transitions entre les deux niveaux excités des deux chromophores.

L'Hamiltonien du système ainsi décrit sera la somme du Hamiltonien des énergies additionné de celui des couplages :

$$\mathbf{H}_S = \mathbf{H}_E + \mathbf{H}_C = \frac{\epsilon}{2}\sigma_z + \frac{\Delta}{2}\sigma_x, \quad (2.1.1)$$

avec σ_x et σ_z les matrices de Pauli, ϵ et Δ la différence d'énergie et la somme des couplages respectivement.

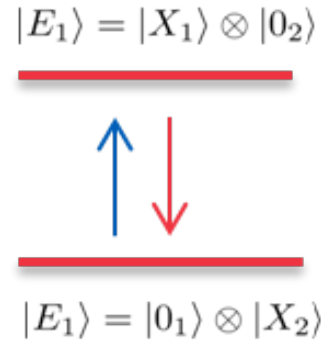


FIGURE 2.1.2 – Transition entre chromophores. la transition entre les deux niveaux excités ($|E_1\rangle = |X_1\rangle \otimes |0_2\rangle$ et $|E_1\rangle = |0_1\rangle \otimes |X_2\rangle$) devient alors possible en négligeant l'état fondamental, ce qui caractérise notre système à deux niveaux d'excitation [50].

2.1.2 Modélisation quantique

Le modèle spin-boson tel décrit ci-dessus suggère un système quantique ouvert à deux sites baignant dans un environnement constitué d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques. L'Hamiltonien du système est décrit comme ci-dessus :

$$\mathbf{H}_S = \frac{\epsilon}{2}\sigma_z + \frac{\Delta}{2}\sigma_x, \quad (2.1.2)$$

ϵ est la différence d'énergie entre les deux niveaux excités, $\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_2$, Δ représente les couplages entre les deux niveaux, σ_x et σ_z les matrices de Pauli X et Z respectivement.

L'Hamiltonien de l'environnement est décrit comme la somme des Hamiltoniens de plusieurs oscillateurs harmoniques tels que $\mathbf{H}_E = \sum_k \frac{p_k^2}{2m_k} + V(x)$. En considérant les opérateurs d'échelle a et a^\dagger dans un référentiel, $\hbar = 1$ on a

$$\mathbf{H}_E = \sum_k \omega_k a_k^\dagger a_k. \quad (2.1.3)$$

L'Hamiltonien d'interaction entre le système et l'environnement est donné par

$$\mathbf{H}_I = \sigma_x \sum_k \lambda_k x_k(t),$$

λ_k est la force de couplage de l'oscillateur k , x_k l'opérateur position en fonction des opérateurs d'échelle donnés par $x_k = (a_k^\dagger + a_k)$.

L'Hamiltonien d'interaction s'écrit sous la forme :

$$\mathbf{H}_I = (\sigma_+ + \sigma_-) \sum_k \lambda_k (a_k^\dagger + a_k), \quad (2.1.4)$$

avec σ_+ et σ_- les opérateurs de sauts qui permettent les transitions entre les deux états du système.

$$\sigma_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.1.5)$$

L'Hamiltonien global est la somme des trois hamiltoniens

$$\mathbf{H} = \frac{\epsilon}{2}\sigma_z + \frac{\Delta}{2}\sigma_x + \sum_k \omega_k a_k^\dagger a_k + (\sigma_+ + \sigma_-) \sum_k \lambda_k (a_k^\dagger + a_k). \quad (2.1.6)$$

2.1.3 Figure de représentation

Pour décrire de manière efficace les interactions entre le système et l'environnement, nous disposons de trois figures de représentation :

1. Figure de représentation d'**Heisenberg** [51] : Dans cette figure de représentation, on considère les vecteurs d'états comme des invariants temporels et les opérateurs ou les observables comme des variants temporels décrit par l'équation :

$$\frac{d\tilde{A}}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\tilde{\mathbf{H}}, \tilde{A}] + \frac{\partial \tilde{A}}{\partial t}, \quad (2.1.7)$$

\tilde{A} est l'observable variant et $\tilde{\mathbf{H}}$ l'Hamiltonien.

2. Figure de représentation de **Schrödinger** [51] : Dans cette figure de représentation, les observables ou encore les opérateurs sont des invariants temporels tandis que les vecteurs d'états sont des variants temporels décrit par :

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \tilde{\mathbf{H}}|\psi(t)\rangle, \quad (2.1.8)$$

$|\psi(t)\rangle$ est le vecteur d'état qui évolue avec le temps et $\tilde{\mathbf{H}}$ l'Hamiltonien

3. Figure de représentation d'**Interaction** [49] : Cette représentation considère non seulement les vecteurs d'états comme des variants temporels, mais aussi les observables.

Lorsqu'on étudie un système quantique qui interagit avec un environnement plus large, on est confronté à ce qu'on appelle un **système ouvert**. Dans ce cas, le système d'intérêt n'est qu'une partie d'un système composite plus grand qui inclut l'environnement. La description mathématiquement de l'évolution de ce système d'intérêt, induit l'élimination des degrés de liberté de l'environnement. Cela signifie qu'on ne tient plus compte explicitement de l'état de l'environnement, mais seulement de son influence sur le système principal. Cette perte d'informations sur l'environnement introduit une incertitude statistique dans la description du système d'intérêt.

En effet, ne connaissant pas l'état précis de l'environnement, on ne peut décrire l'évolution du système principal que de manière statistique, en utilisant par exemple une matrice statistique. La conséquence est le fait que le système ouvert ne suit plus une évolution déterministe pure, mais est soumis à des phénomènes de dissipation, de décohérence et de fluctuations statistiques dues à son couplage avec l'environnement.

La description de la dynamique d'un tel processus nécessite une représentation dont non seulement les états évoluent, mais aussi des opérateurs. D'où le choix de la figure de représentation **d'interaction**. Cet hamiltonien s'écrit alors sous la forme :

$$\tilde{\mathbf{H}}_I = (\sigma_+ e^{i\epsilon t} + \sigma_- e^{-i\epsilon t}) \sum_k \lambda_k (a_k^\dagger e^{i\omega_k t} + a_k e^{-i\omega_k t}). \quad (2.1.9)$$

2.1.4 Équation de la dynamique

La dynamique quantique du système est décrite par l'équation maîtresse de Lindblad à thermalisation locale en considérant que l'environnement est dans un état thermal tel que

$$\rho_B = e^{-\mathbf{H}_B/k_B T} / Z,$$

avec $Z = \text{Tr}(e^{-\mathbf{H}_B/k_B T})$, et k_B la constante de Boltzmann.

La dynamique du système est alors décrite par l'équation de Lindblad considérant toutes les approximations et les fonctions de corrélations entre le système et l'environnement et donnée par :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_S(t) = & -i \left[\frac{\epsilon}{2} \sigma_z, \rho(t) \right] + \gamma(\epsilon) (n(\epsilon) + 1) [2\sigma_- \rho_S(t) \sigma_+ - \{\sigma_+ \sigma_-, \rho_S\}] \\ & + \gamma(\epsilon) n(\epsilon) [2\sigma_+ \rho_S(t) \sigma_- - \{\sigma_- \sigma_+, \rho_S\}], \end{aligned} \quad (2.1.10)$$

$\gamma(\epsilon) \equiv \pi J(\epsilon)$ la vitesse de relaxation du système, $n(\epsilon)$ est le nombre de Bose-Einstein, et σ_-, σ_+ les opérateurs de sauts.

Le premier terme correspond physiquement à l'évolution cohérente du système, le second terme correspond à l'émission spontanée et stimulée, et le troisième terme décrit l'absorption.

Cette équation de Lindblad nous garantit un résultat positif; nous aurons des matrices d'opérateurs statistique valide physiquement, et elle est facile à évaluer, donc, peut-être dérivée de plusieurs types de systèmes.

Les différentes solutions de ces équations différentielles pour deux états $|e\rangle$ et $|g\rangle$ sont données par :

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{ee}(t) &= -2\gamma(n+1)\rho_{ee}(t) + 2\gamma n \rho_{gg}(t), \\ \dot{\rho}_{gg}(t) &= -2\gamma(n)\rho_{gg}(t) + 2\gamma(n+1)\rho_{ee}(t), \\ \dot{\rho}_{eg}(t) &= -2[\gamma(2n+1) + i\epsilon]\rho_{eg}(t), \\ \dot{\rho}_{ge}(t) &= -2[\gamma(2n+1) - i\epsilon]\rho_{ge}(t). \end{aligned}$$

Ces équations différentielles sont facilement implémentables avec de multiple framework tel que **QuTip** et **Quantum_HEOM** pour ne citer que ceux-là.

2.1.5 Implémentation avec *Quantum Toolbox in Python*, (*QuTip*)

QuTip est une bibliothèque Python open-source qui fournit des outils puissants pour la simulation et l'analyse des systèmes quantiques. Il permet aux utilisateurs de mettre en œuvre des simulations quantiques sans se soucier des détails techniques, se concentrant ainsi sur l'exploration et la compréhension des phénomènes physiques [2].

Rappelons que l'Hamiltonien total du Spin-Boson s'écrit sous la forme :

$$\mathbf{H} = \frac{\epsilon}{2}\sigma_z + \frac{\Delta}{2}\sigma_x + \sum_k \omega_k a_k^\dagger a_k + (\sigma_+ + \sigma_-) \sum_k \lambda_k (a_k^\dagger + a_k).$$

σ_z et σ_x les matrices de Pauli telles que $\sigma_z = |e\rangle\langle e| - |g\rangle\langle g|$ et $\sigma_x = |e\rangle\langle g| + |g\rangle\langle e|$ pour les deux états $|e\rangle$ et $|g\rangle$, ϵ et Δ sont respectivement la différence d'énergie et l'élément de matrice de couplage. ω_k est la fréquence correspondant au mode k du bain, a_k^\dagger et a sont les opérateurs d'échelle.

À l'instant initial, nous considérons que le système est dans l'état excité $|e\rangle$ (en absorbant un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre les deux états), et nous laissons le système se relaxer en échangeant son énergie avec le bain. Les interactions entre le système et l'environnement sont décrites par la densité spectrale de *Drude-Lorentz* définie par :

$$J_b(\omega) = 2\lambda \frac{\omega\gamma}{\omega^2 + \gamma^2},$$

γ est la vitesse de relaxation et λ l'énergie de réorganisation.

Nous utilisons l'approche des équations hiérarchiques du mouvement (*HEOM*) et générons des données pour toutes les combinaisons possibles des paramètres suivants en unité de masse atomique [2] :

- $\tilde{\epsilon} = \epsilon/\Delta = \{0, 1\}$,
- $\tilde{\lambda} = \lambda/\Delta = \{0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0\}$,
- $\tilde{\gamma} = \gamma/\Delta = \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10\}$,
- $\tilde{\beta} = \beta\Delta = \{0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1\}$,

où l'élément de matrice de couplage Δ est défini comme une unité d'énergie. Nous générons ainsi 5000 trajectoires pour chaque cas (symétrique pour $\epsilon = 0$ et asymétrique pour *epsilon* = 1) [52].

Le pas de temps de propagation étant de $5fs$, chaque trajectoire est propagée au-delà de $t_M = (20^6 fs)$. Chaque trajectoire est un *nd_array* à deux dimensions. La version de Python utilisée est la *3.9* et les bibliothèques Python utilisées pour la génération des données sont principalement *QuTip* avec la version *4.4.1*, *Numpy* et *Matplotlib*.

2.2 Généralisation pour les sept sites du FMO

Dans la section précédente, nous avons fait une étude particulière pour deux chromophores voisins et une seule excitation. Nous pouvons alors généraliser le cas avec plusieurs chromophores du complexe FMO. Alors, pour 7 sites, nous pouvons écrire et modéliser un système à 7 niveaux avec l'Hamiltonien [53] :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_s + \mathbf{H}_{\text{env}} + \mathbf{H}_{s-\text{env}} + \mathbf{H}_{\text{reorg}}. \quad (2.2.1)$$

Avec chaque hamiltonien donné par [54] :

$$\mathbf{H}_s = \sum_i^n |i\rangle \epsilon_i \langle i| + \sum_{i,j=1, i \neq j}^n |i\rangle J_{ij} \langle j|, \quad (2.2.2)$$

$$\mathbf{H}_{\text{env}} = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \left(\frac{1}{2} \mathbf{P}_{k,i}^2 + \frac{1}{2} \omega_{k,i}^2 \mathbf{Q}_{k,i}^2 \right), \quad (2.2.3)$$

$$\mathbf{H}_{s-\text{env}} = - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n |i\rangle c_{k,i} \mathbf{Q}_{k,i} \langle i|, \quad (2.2.4)$$

$$\mathbf{H}_{\text{reorg}} = \sum_{i=1}^n |i\rangle \lambda_i \langle i|. \quad (2.2.5)$$

\mathbf{H}_s , \mathbf{H}_{env} , $\mathbf{H}_{s-\text{env}}$ et $\mathbf{H}_{\text{reorg}}$ sont respectivement l'Hamiltonien du système, de l'environnement, d'interaction et de réorganisation [54]. n est le nombre de sites (molécules de BCHl), ϵ_i est l'énergie du site i et J_{ij} est le couplage entre les sites i et j , $\mathbf{P}_{k,i}$, $\mathbf{Q}_{k,i}$ et $\omega_{k,i}$ sont respectivement l'impulsion conjuguée, la coordonnée et la fréquence du mode k associé au site i . Dans $\mathbf{H}_{s-\text{env}}$, chaque site est connecté à son propre environnement. Le $c_{k,i}$ représente la force de couplage entre le site i et le mode k de son environnement [54]. Le terme de réorganisation $\mathbf{H}_{\text{reorg}}$ peut être considéré comme un terme de contre-réaction qui émerge de l'interaction des sites avec l'environnement. Il est ajouté pour empêcher une renormalisation supplémentaire de l'énergie du site ϵ_i par l'environnement. Dans le terme de réorganisation $\mathbf{H}_{\text{reorg}}$, λ_i est l'énergie de réorganisation correspondant au site i .

2.2.1 Rapport de participation inverse, IPR

Dans le complexe FMO, chaque molécule de chromophores peut être modélisé comme un site de fixation de l'exciton tout au long du processus de l'EET. L'état général d'un exciton dans ce complexe peut être exprimé par :

$$|a\rangle = \sum_i^N c_i(a) |i\rangle,$$

avec N le nombre de sites (7 pour le FMO) et la norme au carré de chaque coefficient c_i représente la probabilité que le i^{eme} exciton soit localisé sur le i^{eme} site. Ainsi, pour l'occupation d'une seule excitation dans le complexe, la somme des probabilités de chaque exciton doit être égale à 1, c'est-à-dire $\sum_i^N |c_i|^2 = 1$.

On peut donc définir un **rapport de participation inverse, (IPR)** comme une mesure utilisée pour quantifier la délocalisation de l'excitation électronique sur les différentes molécules de BChl dans le complexe FMO. En d'autres termes plus simples, l'IPR est un indicateur de combien de molécules de BChl participent efficacement au transport d'une excitation donnée. Il peut être calculé pour chaque exciton par :

$$IPR(a) = \left(\sum_i^N (c_i(a))^4 \right)^{-1}. \quad (2.2.6)$$

Les énergies, les probabilités de localisation et les valeurs d'IPR pour chaque exciton dans le système FMO sont données dans le tableau [tableau 2.2.1](#). La plupart des excitons sont approximativement localisés sur une seule molécule de BChl ($1 \leq IPR(a) \leq 2$) seules deux excitons (B et C) ont des longueurs de délocalisation s'étendant sur plus de deux sites.

Exciton	Energy (cm ⁻¹)	BChl ₁	BChl ₂	BChl ₃	BChl ₄	BChl ₅	BChl ₆	BChl ₇	IPR
A	12180	0.002	0.005	0.208	0.012	0.769	0.002	0.001	1.6
B	12292	0.189	0.022	0.004	0.559	0.002	0.029	0.195	2.6
C	12365	0.012	0.161	0.019	0.098	0.014	0.235	0.461	3.3
D	12455	0.000	0.764	0.006	0.008	0.004	0.000	0.217	1.6
E	12470	0.007	0.035	0.000	0.136	0.000	0.722	0.100	1.8
F	12578	0.779	0.000	0.004	0.183	0.017	0.002	0.015	1.6
G	12681	0.010	0.012	0.759	0.004	0.193	0.010	0.011	1.6

TABLEAU 2.2.1 – Les énergies des excitons, les probabilités de localisation sur site, et les rapports de participation inverse (IPRs) pour chaque exciton dans le monomère FMO. Les probabilités de localisation significatives ($> 0,3$) sont indiquées en gras, et les excitons sont ordonnés par énergie croissante.

2.2.2 Implémentation avec *Quantum_* HEOM

Quantum_heom est un package permettant de simuler la dynamique du transfert d'énergie excitation influencée par le bain de systèmes spécifiques [54]. Il nous permet de générer des trajectoires à travers des paramètres (que nous fournissons préalablement) qui nous serviront d'entrée pour notre modèle de ML. En vue de maintenir la cohérence avec d'autres études théoriques, nous utilisons pour la génération de la dynamique l'Hamiltonien de *Adolphs et Renger* donné au tableau [tableau 2.2.2](#) pour les sept sites [55], et pour des raisons matérielles, nous nous limitons à l'étude de 2 états initiaux notamment les états 1 et 6.

Pour deux états propres de H_S , $|a\rangle$ et $|b\rangle$, il y a un transfert de population de $|a\rangle$ à $|b\rangle$ avec une différence d'énergie unique $\omega_{ab} = \omega_a - \omega_b = \omega$. Pour chacun de ces transferts de population, l'on construit un opérateur de Lindblad A_α , chacun de ces opérateurs ayant la forme d'une

	BChl ₁	BChl ₂	BChl ₃	BChl ₄	BChl ₅	BChl ₆	BChl ₇
BChl ₁	12410	-87.7	5.5	-5.9	6.7	-13.7	-9.9
BChl ₂	-87.7	12530	30.8	8.2	0.7	11.8	4.3
BChl ₃	5.5	30.8	12210	-53.5	-2.2	-9.6	6.0
BChl ₄	-5.9	8.2	-53.5	12320	-70.7	-17.0	-63.3
BChl ₅	6.7	0.7	-2.2	-70.7	12480	81.1	-1.3
BChl ₆	-13.7	11.8	-9.6	-17.0	81.1	12630	39.7
BChl ₇	-9.9	4.3	6.0	-63.3	-1.3	39.7	12440

TABLEAU 2.2.2 – Hamiltonien d’Adolphs et Renger. L’Hamiltonien du système d’excitation pour le monomère FMO dans la base des sites, montrant les énergies de site et les forces de couplage inter-sites, en unités de cm^{-1} . Les couplages inter-sites dominants sont indiqués en gras.

matrice 7×7 . Nous sommons ces opérateurs sur tous les 7 sites dans le but de construire le superopérateur de Lindblad de la trajectoire à générer sur un temps t que nous introduisons de manière aléatoire.

Nous utilisons, pour décrire les interactions entre le système et l’environnement, la densité spectrale de *Drude–Lorentz* donnée par :

$$J_{\text{Debye}}(\omega) = 2\lambda \frac{\omega\gamma}{\omega^2 + \gamma^2}.$$

Avec γ et λ la vitesse de relaxation et l’énergie de réorganisation respectivement. Nous définissons un espace de paramètres \mathcal{D} avec λ , γ , et T comme ses dimensions. Pour la génération d’un ensemble de données, nous prenons les valeurs différentes pour ces trois paramètres qui nous serviront de point de départ pour notre modèle de ML.

- $\lambda = \{10, 40, 70, 100, 130, 160, 250, 310, 370, 520\}\text{cm}^{-1}$,
- $\gamma = \{25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 275, 500\}\text{cm}^{-1}$,
- $T = \{30, 50, 70, 130, 150, 190, 230, 250, 330, 370, 510\}\text{K}$.

Nous générons alors 900 trajectoires pour chaque état initial d’excitation (site 1 et 6) en utilisant l’approche par LTLME [52]. Le temps de propagation étant exprimé en secondes s , chaque trajectoire est propagée au-delà de $t_M = 1.4\text{ns}$. Chaque trajectoire est un `nd_array` de `numpy` à deux dimensions. Pour la simulation, la bibliothèque `quantum_HEOM`

2.3 Simulations de ML

2.3.1 Réseau de neurones convolutif

L'une des formes les plus impressionnantes de l'architecture des ANNs est celle du *réseau neuronal convolutif* (Convolutional Neural Network, CNN), qui est une classe de réseaux neuronaux issus de l'étude du cortex visuel du cerveau [56, 57], utilisée principalement pour résoudre des tâches de reconnaissance de formes à partir d'images. Contrairement aux méthodes de reconnaissance d'images de ML classiques, la force du CNN réside dans sa capacité à réduire les données d'entrée du modèle de ML en ne conservant que les plus pertinentes, et sa non-récursivité. Un CNN est principalement composé de deux parties, une partie de convolution qui consiste à extraire et à réduire les données pertinentes pouvant servir à la reconnaissance d'une image (les features), et une partie de classification qui applique les principes de base d'un RNN classique (voir la figure 2.3.1).

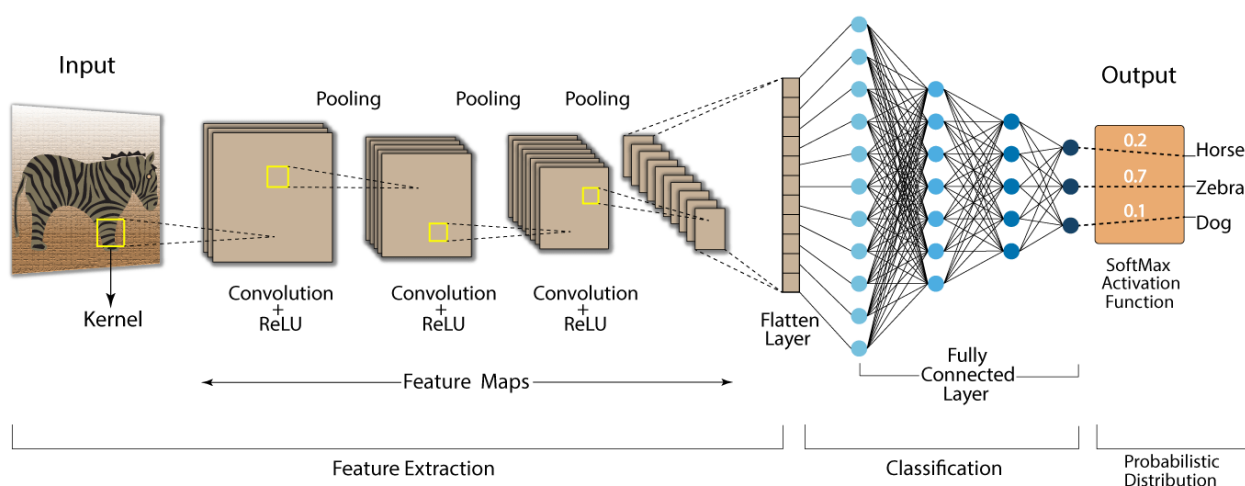


FIGURE 2.3.1 – *Architecture simple d'un CNN* L'architecture du modèle CNN est principalement constitué de trois parties, à savoir l'extraction des features, la classification et la distribution probabiliste.

2.3.1.1 Extraction des features

Un CNN applique généralement 3 types d'opérations différentes à une image afin d'en extraire les informations pertinentes.

- La convolution : elle consiste à déterminer ou extraire des features sur une image. Le principe est de considérer une fenêtre de $n \times n$ pixels appelée **noyau**, qui représente la feature à extraire, et de la faire glisser sur l'image en faisant à chaque fois la somme du produit des valeurs du pixel de la feature et celles du morceau de l'image qui nous intéresse. Une fois toute l'image parcourue, les résultats de chaque produit de convolution forment une nouvelle matrice appelée *feature map*. Cette procédure est répétée en appliquant plusieurs noyaux pour former un nombre arbitraire de feature maps. Dans une opération de convolution, les noyaux sont les seuls paramètres appris automatiquement pendant le

processus de formation dans la couche de convolution. D'autre part, la taille des noyaux, le nombre de noyaux et le pas (ou *stride* représentant la distance entre deux positions successives du noyau) sont des hyperparamètres qui doivent être définis avant le début du processus d'entraînement.

- La fonction d'activation Unité de rectification linéaire (Rectified Linear Unit, ReLU) : les sorties d'une opération linéaire telle que la convolution sont ensuite passées par une fonction d'activation non linéaire. Des fonctions non linéaires telles que la fonction sigmoïde ou la fonction tangente hyperbolique sont souvent utilisées, car elles sont des représentations mathématiques du comportement d'un neurone biologique. Dans le CNN, la fonction d'activation non linéaire la plus utilisée est l'unité de rectification linéaire, qui calcule simplement la fonction

$$f(x) = \max(0, x). \quad (2.3.1)$$

En d'autres termes, elle transforme toutes les valeurs négatives en 0 et ne conserve que les valeurs positives.

- Le pooling ou mise en commun : on distingue différents types de pooling, parmi lesquels le plus utilisé est le *max-pooling*, qui consiste à prendre la valeur maximale de chaque morceau des matrices après passage de la fonction ReLU.

À la sortie de la partie convolutive, on obtient ce qu'on appelle des *features maps*, qui serviront de données d'entrée pour la deuxième partie. On aura autant de feature maps que de feature à extraire.

Une fois les features maps obtenus, la totalité des valeurs de ces matrices est empilée sous la forme d'un vecteur de dimension (taille de la matrice d'un feature \times nombre de features). Cette opération est le *flattening*. Ce sont ces données qui constituent donc l'entrée de la deuxième partie du CNN, la partie *entièrement connectée*.

La liste des paramètres et des hyperparamètres dans un CNN est résumée dans le [tableau 2.3.1](#)

	Paramètres	Hyperparametres
Couche convolutionnelle	Noyaux	Taille du noyau, nombre de noyaux stride, padding, fonction d'activation
La couche de Pooling	Rien	Méthode de pooling, taille du filtre, stride, padding
Couche entièrement connectée	Poids	Nombre de poids, fonction d'activation
Autres	Rien	Architecture du modèle, optimiseur, taux d'apprentiss. fonction de perte, taille mini-batch epochs, régularisation, initialisation des poids division de l'ensemble de données

TABLEAU 2.3.1 – *Paramètres et hyperparamètres d'un CNN.*

2.3.1.2 Couches entièrement connectées ou couche de classification

C'est la deuxième partie d'un CNN, spécifique à tout réseau de neurone, qui consiste à entraîner le modèle [19]. L'entraînement d'un réseau consiste à trouver les noyaux dans les couches de convolution et les poids dans les couches entièrement connectées qui minimisent les différences entre les prédictions de sortie et les étiquettes d'entrée. Les performances d'un modèle sous des noyaux et des poids particuliers sont calculés par une fonction de perte par propagation directe sur un ensemble de données de formation. Les paramètres à apprendre, à savoir les noyaux et les poids, sont mis à jour en fonction de la valeur de perte par un algorithme d'optimisation. La première couche de cette partie comporte autant de neurones que de données après le flattening, et la dernière couche comporte autant de neurones que de classes. La fonction d'activation appliquée à la dernière couche entièrement connectée est généralement différente des autres. La plus utilisée est la fonction *softmax* [57, 58] qui normalise les valeurs réelles de sortie de la dernière couche entièrement connectée en probabilités de classe cibles, où chaque valeur est comprise entre 0 et 1, et où la somme de toutes les valeurs est égale à 1 [19].

2.3.2 Entraînement du modèle ML pour le SB

Pour notre modèle ML nous avons généré 5000 trajectoires pour différentes valeurs des paramètres. Nous prenons 2000 trajectoires pour notre base de donnée d'entraînement (1000 pour le cas symétrique et 1000 pour le cas asymétrique), nous prenons 500 trajectoires pour la validation et les restes pour le test.

Nous utilisons la bibliothèque de python **MLQD** qui propose plusieurs méthodes d'entraînement telles que :

- **Kernel Ridge Regression (KRR)** [59] : basée sur la dynamique quantique dissipative récursive (itérative),
- **OSTL approach** [60] : basée sur la dynamique quantique non récursive (non itérative) d'une rapidité fulgurante, mais approximée sans optimisation,
- **Artificial Intelligency Quantum Dynamic (AIQD)** [54] : basée sur une approche non récursive (non itérative) avec optimisation.

Nous utilisons alors l'approche par ML-QDD dont le modèle **CNN** tel décrit précédemment. Pour chaque pas de temps, ce modèle prédit, et a été entraîné sur l'opérateur statistique réduit au format :

$$\mathcal{R}[\rho_{11}(t)], \mathcal{R}[\rho_{1N}(t)], \mathcal{I}[\rho_{1N}(t)] \dots, \mathcal{R}[\rho_{1N}(t)], \mathcal{I}[\rho_{1N}(t)], \mathcal{R}[\rho_{22}(t)], \dots, \\ \mathcal{R}[\rho_{2N}(t)], \mathcal{I}[\rho_{2N}(t)], \mathcal{R}[\rho_{33}(t)], \dots, \mathcal{R}[\rho_{3N}(t)], \mathcal{I}[\rho_{3N}(t)], \dots, \dots, \mathcal{R}[\rho_{NN}(t)].$$

Avec N la dimension de l'opérateur statistique, \mathcal{R} et \mathcal{I} représentent la partie réelle et la partie imaginaire des éléments non diagonaux respectivement.

Les paramètres de propagations sont renseignés dans un fichier (sous forme de tableau ou de liste). Nous utilisons une fonction logistique pour normaliser la dimension du temps tel que [54] :

$$f(t) = \frac{a}{1 + be^{-\frac{(t+c)}{d}}}.$$

Lors de l'entraînement du modèle, les constantes de normalisation pour ϵ , Δ , γ , λ et β , le nombre de fonctions logistiques (10) et les constantes pour les fonctions logistiques, c'est-à-dire les paramètres a, b, c et d sont enregistrées dans un fichier *pickle* (fichier mémoire contenant les paramètres) qui sera chargé automatiquement par la classe *quant_dyn* de **MLQD**. Nous utilisons la version *1.0.0* de la bibliothèque *MLQD*, et nous entraînons notre modèle sur le serveur *HPC MARWAN* dont les capacités sont :

- **Architecture** : x86_64
- **Modes d'opération** : 32 bits, 64 bits
- **Nombre de CPU** : 64
- **Threads par cœur** : 2
- **Cœurs par socket** : 16
- **Nombre de sockets** : 2
- **Modèle de processeur** : Intel(R) Xeon(R) Gold 6130 CPU @ 2.10 GHz
- **Capacité** : 92 GiB

Le code permettant d'effectuer l'entraînement de notre modèle est donné à la [section A.1](#).

2.3.3 Entraînement du modèle ML pour le FMO

Notre modèle de ML a pour entrer un paramètre d'espace \mathcal{D} qui dépend du système étudié et du nombre de trajectoires générées. Pour notre complexe FMO, les informations contenues dans \mathcal{D} sont λ et γ utilisées pour générer les trajectoires avec Lindblad, la température T , les différents sites du complexe n et le site m recevant d'abord l'excitation. les trajectoires générées grâce à Lindblad. À cela, nous ajoutons le temps qu'on introduit sous la forme d'un ensemble de fonctions redondantes $\{f_k(t)\}$, telle que la fonction temporelle $f_k(t)$ normalise le temps et il vaut 1 lorsque t tend vers l'infini [54]. Nous générons ainsi trois ensembles de données : le premier pour entraîner notre modèle, le second pour la validation et le dernier pour le test. Chacun des datasets aura la forme du [tableau 2.3.2](#).

La disposition des 7 sites dans le FMO montre que les sites susceptibles de recevoir d'abord l'excitation sont les sites 1 et le site 6 [29]. Ainsi, nous générons 1800 trajectoires en tout (900 site 1 + 900 site 6) et les divisons en 3 (voir la [figure 2.3.2](#)) à l'aide de la méthode par échantillonnage [2] :

- 1 000 trajectoires pour le dataset d'entraînement ;
- 300 pour celui de validation ;

Valeurs d'entrée						Valeurs ciblées
m_1	n_1	γ_1	λ_1	T_1	$\{f_k(t_0)\}$	$\rho_{11}(t_0), \dots, \rho_{17}(t_0)$
m_1	n_1	γ_1	λ_1	T_1	$\{f_k(t_1)\}$	$\rho_{11}(t_1), \dots, \rho_{17}(t_1)$
m_1	n_1	γ_1	λ_1	T_1	$\{f_k(t_2)\}$	$\rho_{11}(t_2), \dots, \rho_{17}(t_2)$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
m_1	n_1	γ_1	λ_1	T_1	$\{f_k(t_M)\}$	$\rho_{11}(t_M), \dots, \rho_{17}(t_M)$
m_1	n_2	γ_1	λ_1	T_1	$\{f_k(t_0)\}$	$\rho_{21}(t_0), \dots, \rho_{27}(t_0)$
m_1	n_2	γ_1	λ_1	T_1	$\{f_k(t_2)\}$	$\rho_{21}(t_2), \dots, \rho_{27}(t_2)$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
m_1	n_2	γ_1	λ_1	T_1	$\{f_k(t_M)\}$	$\rho_{21}(t_M), \dots, \rho_{27}(t_M)$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

TABLEAU 2.3.2 – Forme du Dataset de notre modèle. Les valeurs d'entrée sont les paramètres fournis par les méthodes dissipatives dont on ajoute les fonctions redondantes et les valeurs initiales.

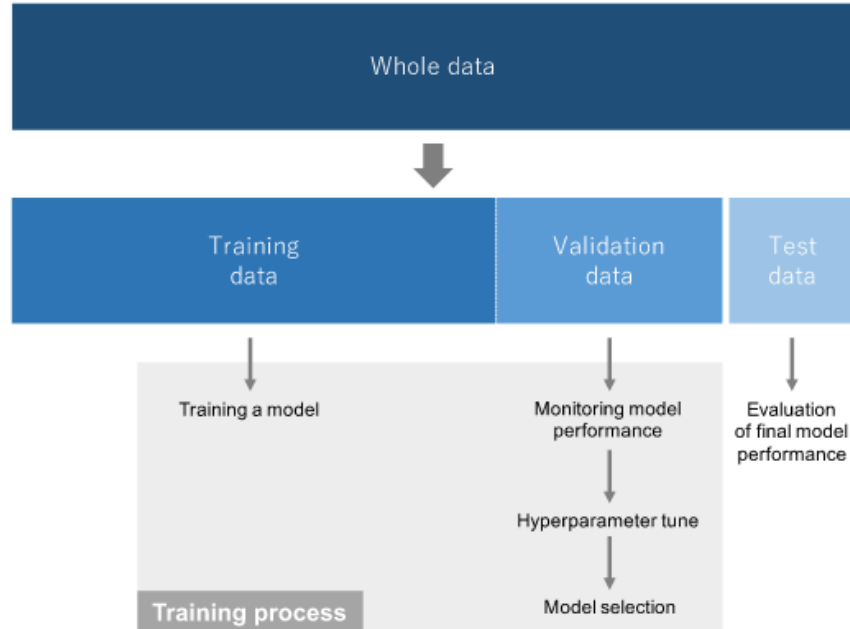


FIGURE 2.3.2 – Division des données disponibles. L'ensemble d'apprentissage est utilisé pour former un réseau, où les valeurs de perte sont calculées par propagation directe et les paramètres apprenables sont mis à jour par rétro propagation. L'ensemble de validation est utilisé pour surveiller la performance du modèle pendant le processus de formation, d'affiner les hyperparamètres et d'effectuer la sélection du modèle. L'ensemble de test est idéalement utilisé une seule fois à la fin du projet afin d'évaluer la performance du modèle final qui a été affiné et sélectionné sur le processus de formation avec des ensembles de formation et de validation [58].

- 500 pour le test.

Pour ce qui est du temps maximal d'une trajectoire, nous déterminons pour les sites le temps maximal t_M au-delà duquel il n'y a plus propagation, et conservons cette trajectoire comme étant celle asymptotique, sachant qu'au-delà de celle-là, la population ne varie quasiment plus [54]. La limite asymptotique de chaque trajectoire étant différente, nous aurons différentes valeurs de t_M . Nous étendrons notre prédiction à l'infini en incluant dans l'entraînement $t \rightarrow \infty$.

Comme nous avons plusieurs éléments d'entrée, nous devons tous les normaliser. En entrée normalisée, nous avons :

$$\begin{cases} \lambda = \{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_j\} / \lambda_{max}, \\ \gamma = \{\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \dots, \gamma_j\} / \gamma_{max}, \\ T = \{T_1, T_2, T_3, \dots, T_j\} / T_{max}, \end{cases} \quad (2.3.2)$$

λ_{max} , γ_{max} et T_{max} sont les valeurs maximales de λ , γ , T . Nous divisons $n = \{n_1, n_2, n_3, \dots, n_7\} = \{1, 2, 3, \dots, 7\}$ (étiquettes correspondant aux sept lignes de la matrice de densité réduite) par 10 pour normaliser leurs valeurs, c'est-à-dire que les éléments d'entrée correspondant aux lignes de la matrice de densité réduite sont $\{0.1, 0.2, 0.3, \dots, 0.7\}$. Les étiquettes des sites avec excitation initiale possible sont $m = \{0, 1\}$, qui, respectivement, représentent l'excitation initiale sur le site-1 et le site-6. Le temps d'entrée est représenté par un ensemble de fonctions temporelles redondantes et nous utilisons un ensemble de 2 fonctions logistiques (figure 2.3.3)

$$f_k(t) = (1 + 15\exp(-(t + c_k)))^{-1}, \quad (2.3.3)$$

où $c_k = 5k - 1.0$, et $k \in \{0, 10, 1, \dots, 99\}$. Cela signifie que chaque fonction logistique à la même forme et est conçue pour couvrir la région correspondante à approximativement $5ps$ et est décalée de $5ps$ par rapport à la fonction logistique suivante. La limite de l'infini est donnée par toutes les fonctions temporelles redondantes fixées à 1.

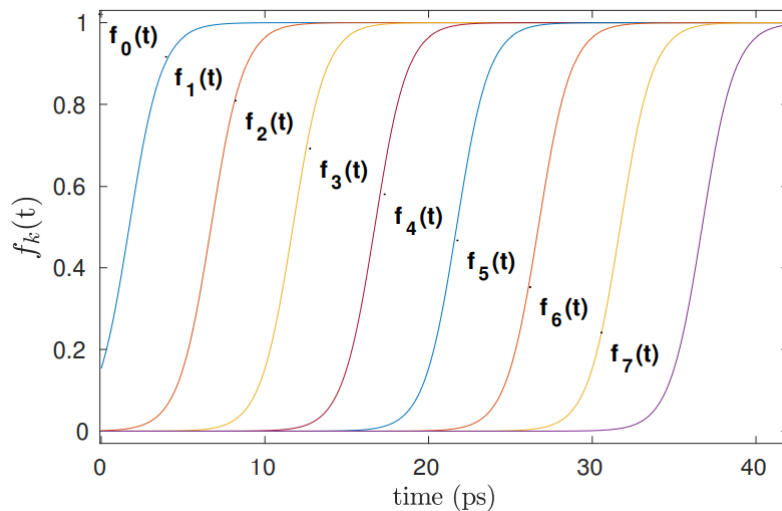


FIGURE 2.3.3 – Fonctions logistiques. Chaque fonction logistique est conçue pour couvrir la région $\approx 5 ps$ correspondante. Ici, seules les huit premières fonctions logistiques sont présentées, couvrant une région temporelle de 40 ps [61].

Pour l'entraînement de notre modèle, nous utilisons au modèle CNN de la bibliothèque **MLQD** dans lequel notre modèle prédit et est entraîné sur chaque élément matriciel de notre

opérateur statistique pour chaque instant de temps au format :

$$\mathcal{R}[\rho_{11}(t)], \mathcal{R}[\rho_{1N}(t)], \mathcal{I}[\rho_{1N}(t)] \dots, \mathcal{R}[\rho_{1N}(t)], \mathcal{I}[\rho_{1N}(t)], \mathcal{R}[\rho_{22}(t)], \dots, \\ \mathcal{R}[\rho_{2N}(t)], \mathcal{I}[\rho_{2N}(t)], \mathcal{R}[\rho_{33}(t)], \dots, \mathcal{R}[\rho_{3N}(t)], \mathcal{I}[\rho_{3N}(t)], \dots, \dots, \mathcal{R}[\rho_{NN}(t)]$$

Avec N la dimension de l'opérateur statistique réduit et \mathcal{R} et \mathcal{I} représentent les parties réelles et imaginaires des éléments non-diagonaux respectivement. Nous entraînons notre modèle du FMO également sur le serveur *HPC MARWAN*. Le code permettant d'effectuer l'entraînement de notre modèle est donné à [section A.2](#).

Conclusion

Ce chapitre a présenté les modèles et méthodes essentiels pour étudier le transfert d'énergie d'excitation dans les complexes de collecte de lumière. Nous avons d'abord introduit le modèle Spin-Boson, qui constitue un cadre fondamental pour comprendre les interactions entre les excitons et leur environnement. Ce modèle nous a permis d'explorer les dynamiques quantiques complexes inhérentes à ces systèmes. Nous avons ensuite élargi notre discussion au complexe Fenna-Matthews-Olson, mettant en lumière ses caractéristiques structurelles et fonctionnelles qui facilitent le transfert efficace d'énergie. Les différentes méthodes de simulation, notamment les Équations Hiérarchiques de Mouvement (HEOM) et l'Équation Maître de Lindblad (LME), ont été détaillées, illustrant leur pertinence pour modéliser les dynamiques des systèmes quantiques ouverts. Le modèle SB et le modèle de thermalisation locale de Lindblad que nous utilisons nous aidera, au chapitre suivant, à produire des ensembles de données constitués des informations sur l'énergie de réorganisation, la vitesse de relaxation, la différence d'énergie intersites, le couplage intersite et la température pour le modèle SB, ainsi que le nombre de sites, le site initial et le temps pour la généralisation au complexe FMO. L'intégration de l'apprentissage automatique, en particulier à travers les réseaux de neurones convolutifs (CNN), a été proposée comme une avancée significative pour améliorer la précision et l'efficacité des simulations.

En définitive, ce chapitre jette les bases nécessaires pour les analyses et les résultats qui font l'objet du [chapitre 3](#). Grâce à la combinaison de méthodes théoriques robustes et d'approches novatrices, nous sommes mieux préparés à explorer plus en profondeur les dynamiques d'EET.

Chapitre 3

Résultats et discussion

Introduction

Ce chapitre présente les résultats obtenus à partir des simulations des dynamiques de transfert d'énergie d'excitation pour les modèles Spin-Boson et Fenna-Matthews-Olson. Après avoir établi les fondements théoriques et méthodologiques dans les chapitres précédents, nous nous concentrons ici sur l'analyse des performances de notre approche.

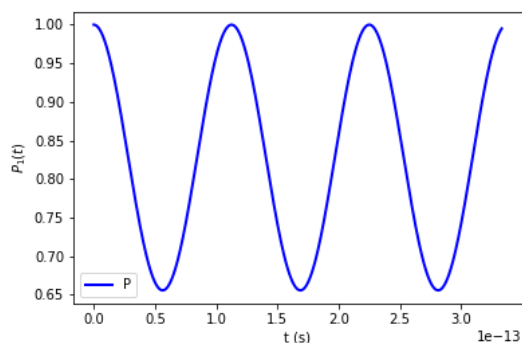
Nous commençons par examiner les résultats des simulations pour le modèle Spin-Boson, en analysant les populations d'excitons et leur comportement dynamique (section 3.1). Cette section met en lumière la précision de nos prédictions, ainsi que les implications pour la compréhension des interactions quantiques dans ce modèle. Nous poursuivons avec une discussion approfondie des résultats obtenus pour le complexe FMO, en nous intéressant à la fois aux populations et aux cohérences quantiques (sous-section 3.1.2). Nous évaluons comment notre méthode se compare aux approches classiques, en soulignant les avantages de l'intégration de l'apprentissage automatique dans la simulation de dynamiques complexes. Enfin, nous concluons ce chapitre par une synthèse des résultats, en mettant en avant les contributions significatives de notre étude à la compréhension des LHCs et en proposant des perspectives pour des recherches futures.

Ce chapitre vise ainsi à illustrer l'efficacité et la fiabilité de notre approche, tout en soulignant son potentiel dans le domaine de la physique quantique appliquée aux systèmes énergétiques.

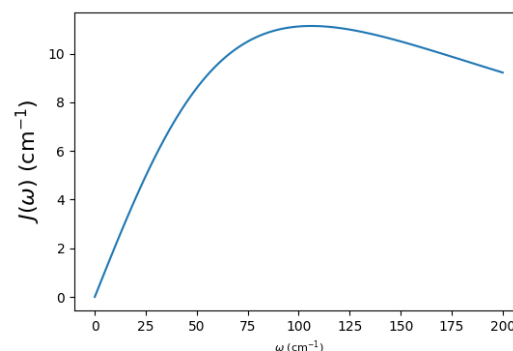
3.1 Simulation des populations pour le modèle spin-boson

Étant donné les deux sites du modèle, on a une probabilité de trouver l'exciton en fonction du temps qui oscille entre deux valeurs précises correspondant à nos deux niveaux d'énergies. Cela se justifie sur la figure 3.1.1a qui présente la probabilité de trouver l'excitation à un instant précis : $P(t) = |\langle X_1, 0_2 | \psi(t) \rangle|^2$.

Afin de décrire les populations de notre modèle spin-boson avec l'approche du *HEOM* de la bibliothèque **QuTip**, il est nécessaire de prendre en compte l'interaction entre le système et son environnement décrit par la densité spectrale de *Debye* (figure 3.1.1b), qui présente une forte corrélation entre le système et l'environnement avec l'évolution de ω . À partir d'un certain



(a) Probabilité de présence de l'excitation. Nous observons ici une probabilité (tracé en bleu) qui oscille entre deux valeurs distinctes, ce qui est parfaitement en accord avec notre hypothèse de système à deux niveaux avec pour état initial $|\psi(t = 0)\rangle = |X_1, 0_2\rangle$ avec les paramètres ($\epsilon = -120$, et $\Delta = 87$) en cm^{-1} .



(b) C'est la densité spectrale qui donne l'information sur le degré de corrélation entre le système et son environnement, elle est exprimée en fonction de ω (tracé en bleu) pour les paramètres ($\gamma = 1/50\text{fs}$ et $\lambda = 35\text{cm}^{-1}$).

FIGURE 3.1.1 – Probabilité de présence de l'exciton et densité spectrale du modèle SB pour chaque paramètre.

seuil, les interactions deviennent de moins en moins significatives avec l'augmentation de ω traduisant ainsi la convergence du système et de l'environnement vers un état d'équilibre.

Les populations en fonction du temps, étant donné la description de notre modèle tel fait au chapitre 2, l'état initial correspond à celui avec l'excitation sur un chromophore laissant le deuxième dans l'état fondamental. La simulation d'un tel système avec l'approche HEOM de **QuTip** présente deux cas :

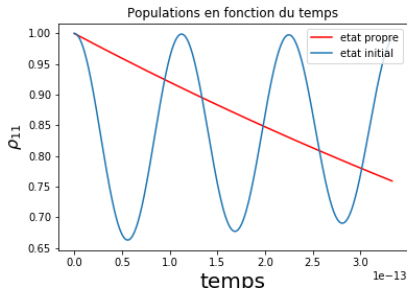
- pour une température nulle (figure 3.1.2a), on observe une oscillation entre les deux états avec de légères fluctuations entre les deux niveaux.
- Pour une température non nulle, les fluctuations deviennent plus importantes (figure 3.1.2b), montrant ainsi l'influence de la température sur la dynamique du modèle SB.

Notre modèle de ML précédemment décrit est en mesure de prédire les trajectoires pour le modèle.

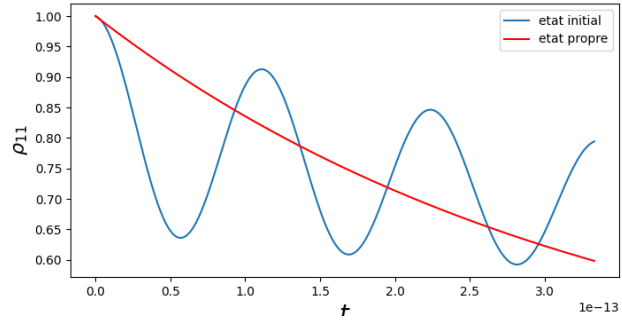
3.1.1 Prédiction des populations

Les éléments de la diagonale de l'opérateur statistique du système représentent les probabilités de trouver l'excitation sur le site considéré. Ces éléments sont les populations. Alors dans un premier temps, nous présentons l'architecture de notre modèle CNN pour le modèle spin-boson au tableau 3.1.1 que nous avons entraîné sur 10 époques avec un taux d'erreurs de validation ($val_loss = 0.0081$), montrant ainsi la performance de notre modèle.

Nous avons prédit les populations des 2 sites sur un temps t , puis avons fait la prédiction de l'évolution de l'exciton dans le modèle SB. La prédiction des populations du modèle SB



(a) La population (tracé en bleu), ρ_{11} oscille entre les deux niveaux avec de légères fluctuations, pour les paramètres : $n(\omega) = 0$, $\gamma = 40$, $\epsilon = -120$, $\Delta = 87$, $\lambda = 87$.



(b) La population ρ_{11} (toujours en bleu) oscille entre les deux niveaux avec de plus grandes fluctuations pour les paramètres $n(\omega) = 1.3$, $\gamma = 40$, $\epsilon = -120$, $\Delta = 87$, $\lambda = 87$.

FIGURE 3.1.2 – Populations pour les deux cas de température nulle et non nulle pour chaque paramètre.

symétrique est présentée sur la figure 3.1.3a. La comparaison de nos prédictions (en trait fin) aux résultats de l'approche HEOM (en interrompu), montre la bonne insertion de notre modèle par rapport aux résultats obtenus avec l'approche HEOM.

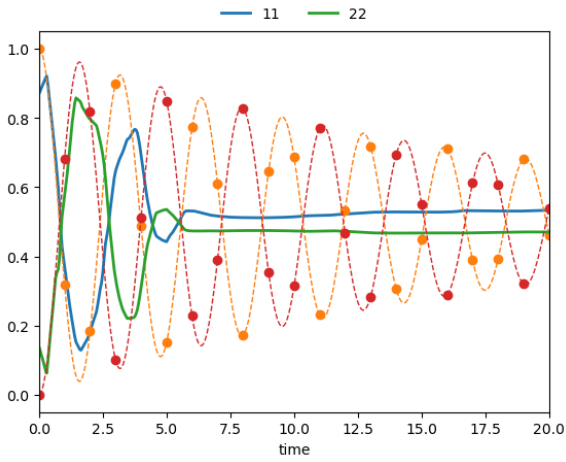
L'évolution temporelle de l'exciton dans le modèle SB est présentée à la figure 3.2.3b. Sachant que l'exciton oscille entre deux niveaux avec des fluctuations comme les prévisions théoriques le demandent, notre modèle semble parfaitement capturer ce mouvement oscillatoire.

Layer (type)	Output Shape	Param
conv1d_3 (Conv1D)	(None, 13, 130)	520
conv1d_4 (Conv1D)	(None, 13, 170)	44370
conv1d_5 (Conv1D)	(None, 13, 190)	226290
max_pooling_1d (MaxPooling1D)	(None, 6, 190)	0
flatten_1 (Flatten)	(None, 1140)	0
dense_4 (Dense)	(None, 128)	146048
dense_5 (Dense)	(None, 128)	16512
dense_6 (Dense)	(None, 32)	4128
dense_7 (Dense)	(None, 4)	132
Total params : 438,000		

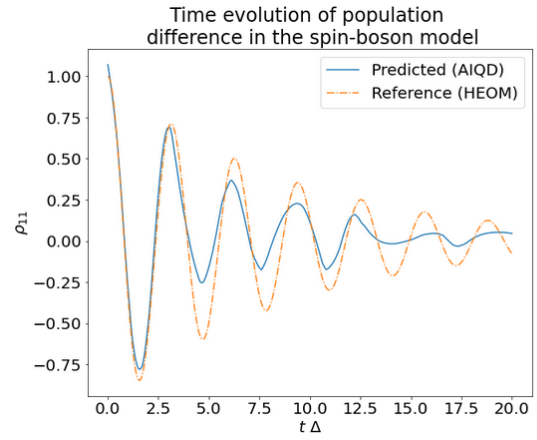
TABLEAU 3.1.1 – *Architecture du modèle CNN du SB.* Le modèle CNN du spin-boson est décrit en séquences de couches de convolution et de pooling, s'ensuit une couche de concaténation (flatten), puis un perceptron multicouche pour une connexion dense entre couches.

3.1.2 prédiction des cohérences du modèle spin-boson

Les éléments non-diagonaux de l'opérateur statistique du système représentent les éléments de cohérence. La figure 3.1.4 montre l'évolution temporelle des parties réelles et imaginaires des termes hors diagonaux (c'est-à-dire les cohérences) de la matrice de statistique réduite.

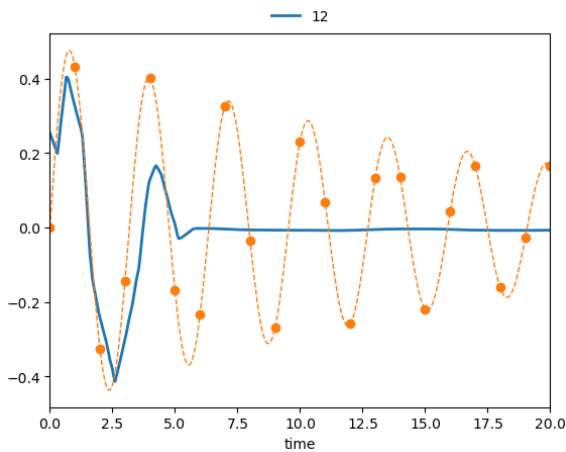


(a) Les populations prédites par notre modèle sont en trait fin tandis que ceux en pointillés avec des marqueurs sont les résultats obtenus avec l'approche HEOM.

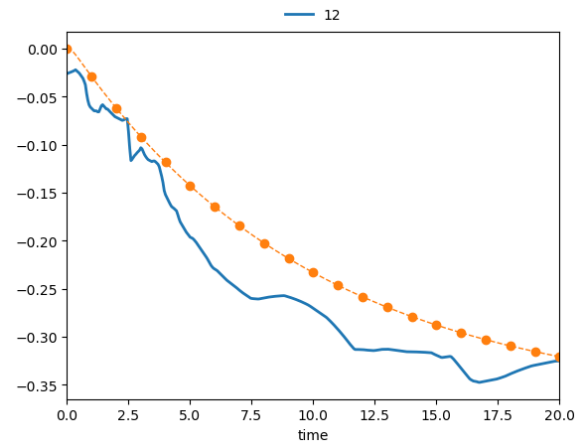


(b) L'évolution temporelle de l'exciton dans le modèle SB, le tracé en trait fin représente l'évolution prédite par le modèle et le tracé en interrompu représente l'évolution de référence (celle obtenue avec l'approche HEOM).

FIGURE 3.1.3 – Prédiction des populations de chaque site et de l'évolution de l'exciton dans le modèle SB.



(a) Les parties imaginaires des éléments non diagonaux de l'opérateur statistique réduit prédites par notre modèle, le tracé en trait fin représente l'évolution prédite par notre modèle et le tracé en interrompu représente l'évolution de référence.



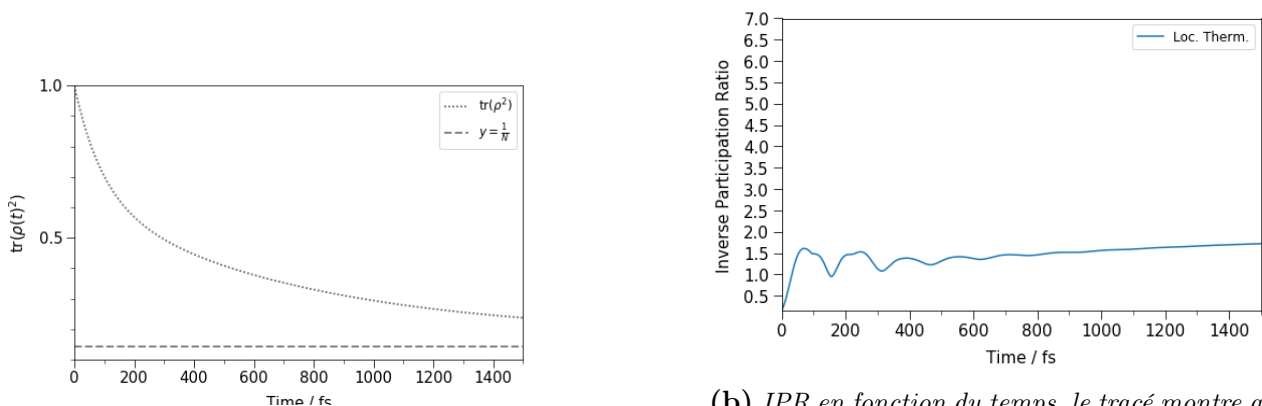
(b) Les parties réelles des éléments non diagonaux de l'opérateur statistique réduit prédites par notre modèle, le tracé en trait fin représente l'évolution prédite et celui en trait interrompu l'évolution de référence.

FIGURE 3.1.4 – Prédiction des parties réelles et imaginaires des cohérences du modèle SB.

3.2 Simulation des populations pour le cas du FMO

La description de l'évolution du système dans son environnement protéique par l'approche de l'équation Maître de Lindblad à Thermalisation Locale (LTLME), garantit l'obtention de matrice statistique réduite valide. Le mélange dans l'état quantique du système est induit au fil du temps. Cela peut être vu à la figure 3.2.1a où l'état initialement pur devient mélangé par l'interaction avec l'environnement. La pureté ne descend pas en dessous de la valeur minimale de ($\frac{1}{N}$) avec N le nombre de sites.

Le rapport de Participation inverse tel décrit ci-dessus caractérise la délocalisation de l'excitation sur les différents sites du FMO (figure 3.2.1b). Ce rapport prend des valeurs comprises entre $1/N$ et N . Une valeur de 1, qui est l' IPR de l'état complètement mélangé, correspond à un état complètement incohérent (dans n'importe quelle base) et totalement localisé. Cela contraste avec un état complètement cohérent et totalement délocalisé qui a une valeur d' IPR de N . Cependant, les valeurs entre $1/N$ et 1 représentent des états qui sont localisés, mais pas complètement incohérents, ayant une certaine cohérence dans une certaine base. Un exemple est l'état initial $\rho(0)$, qui n'a pas de cohérence dans la base des sites, mais n'est pas complètement incohérent (c'est-à-dire, pas un multiple scalaire de l'identité).



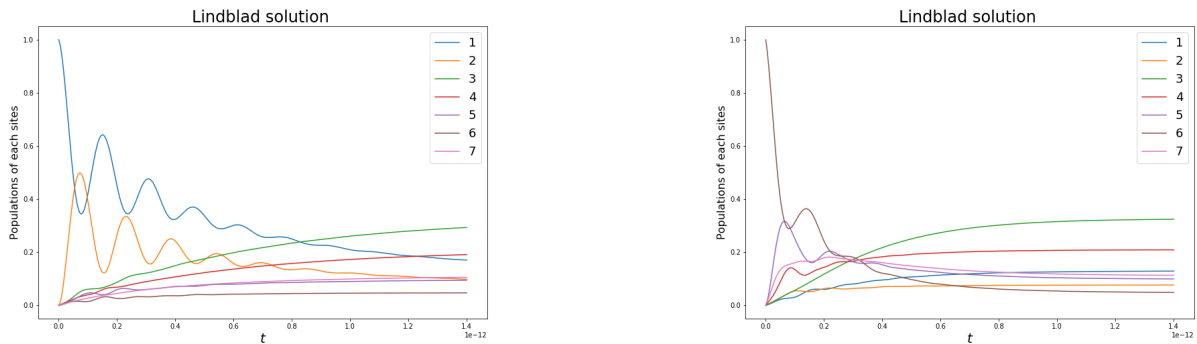
(a) La pureté reste toujours supérieure à la valeur $1/N$ qui représente la valeur minimale de la pureté quantique. Plus la courbe se rapproche de cette valeur (droite d'équation $y = 1/N$), plus le système et l'environnement sont mélangés.

(b) IPR en fonction du temps, le tracé montre que l'EET commence par une délocalisation (presque complète) de l'énergie d'excitation sur le site initial, suivi d'un comportement oscillatoire de localisation-délocalisation, puis d'un équilibre vers un état stationnaire.

FIGURE 3.2.1 – Pureté quantique et Rapport de participation inverse (IPR) du FMO.

Tout comme l'approche HEOM, l'approche par LTLME est en mesure de capturer les transferts d'énergies cohérents qui se manifestent sous forme de battements quantiques (modulation des amplitudes) entre les populations de sites. Elle est donc capable de décrire le transfert d'énergie d'excitation (EET) cohérent de type *ondulatoire* dans le complexe FMO observé expérimentalement par *Engel et al.* La figure 3.2.2 montre l'évolution des populations des sites du FMO pour les deux états initiaux différents introduits précédemment. La figure 3.2.2a présente les populations pour le site initial 1 et la figure 3.2.2b pour le site initial 6.

Sur la figure 3.2.2, on observe des oscillations rapides à haute fréquence directement liées à la différence d'énergie inter-sites pour les sites initiaux correspondant aux transitions cohérentes entre les différents sites. Ces oscillations subissent des amortissements progressifs du fait



(a) Évolution temporelle de chaque site du FMO pour le site initial correspondant au site 1 (chaque tracé correspond au numéro du site) avec les paramètres $\lambda = 35\text{cm}^{-1}$, $\gamma = 75\text{cm}^{-1}$, $T = 300\text{K}$.

(b) Évolution temporelle de chaque site du FMO avec pour site initial le site initial 6 (chaque tracé correspond au numéro du site) avec les paramètres $\lambda = 35\text{cm}^{-1}$, $\gamma = 75\text{cm}^{-1}$, $T = 300\text{K}$.

FIGURE 3.2.2 – Différentes populations de chaque site dans le complexe FMO.

des processus de déphasages et de relaxation induits par le couplage du système avec l'environnement thermique. Après un certain temps, les populations convergent vers une distribution d'équilibre thermique dépendant de la température de l'environnement. Cette distribution peut être calculée à partir du facteur de Boltzmann $P_i = e^{\frac{E_i}{k_B T}}$.

3.2.1 Prédiction des populations du FMO

Les éléments de la diagonale de l'opérateur statistique du système représentent les probabilités de trouver l'excitation sur le site considéré. Ces éléments sont les populations. Alors dans un premier temps, nous présentons l'architecture de notre modèle CNN au tableau 3.2.1 que nous avons entraîné sur 10 époques avec un taux d'erreurs de validation ($val_loss = 3.7375e^{-05}$), montrant ainsi la performance de notre modèle.

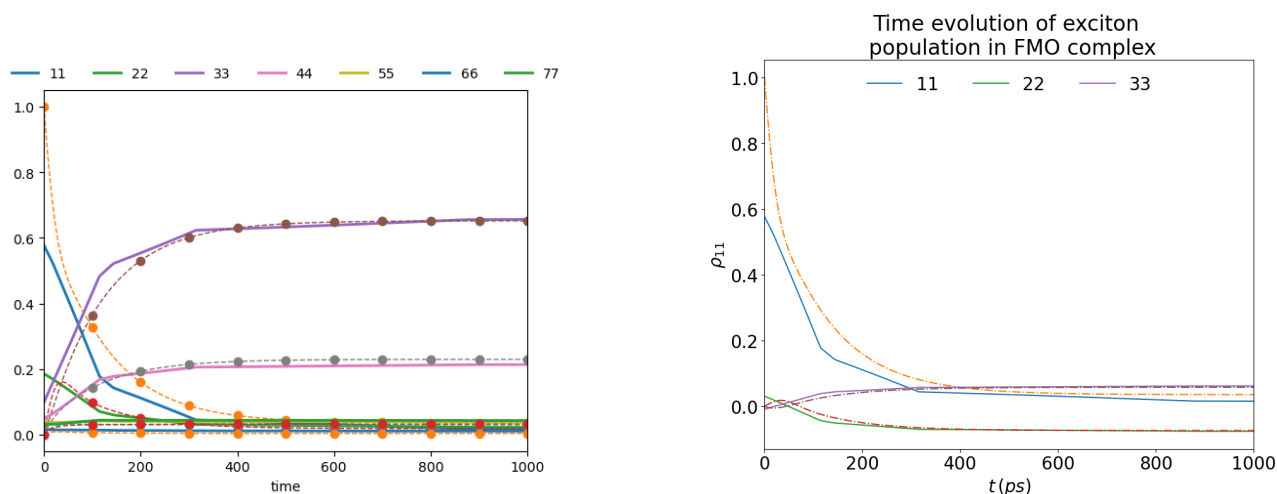
Nous avons prédit la population des sept sites sur un temps t , puis avons fait la prédiction sur les populations de l'exciton dans le complexe FMO.

Les populations du complexe FMO pour une excitation initiale sur le site 1 sont présentées à la figure 3.2.3a. La comparaison de nos prédictions (tracé en trait fin) aux résultats du LTLME (tracé en interrompu) montre la bonne insertion de notre modèle par rapport aux résultats du LTLME.

L'évolution temporelle de l'exciton dans le complexe FMO est présentée à la figure 3.2.3b. Sachant que l'exciton emprunte une trajectoire bien précise jusqu'au centre de la réaction, la trajectoire 1-2-3 semble être parfaitement capturée par notre modèle.

3.2.2 Prédiction des cohérences du FMO

Les éléments non-diagonaux de l'opérateur statistique du système représentent les éléments de cohérence. La figure 3.2.4 montre l'évolution temporelle de quelques termes hors diagonale



(a) Les populations prédites par notre modèle sont en traits fins tandis que les tracés en pointillés sont ceux obtenus avec la méthode LTLME pour chaque site.

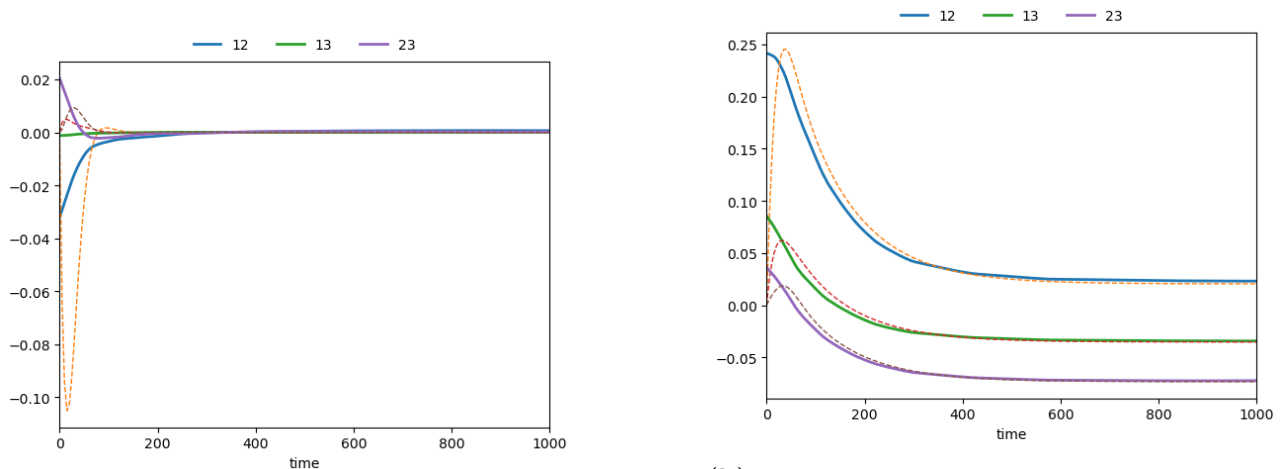
(b) L'évolution temporelle de l'exciton dans le complexe FMO prédit par notre modèle est en trait fin alors que l'évolution de référence (par l'approche LTLME) est en interrompu.

FIGURE 3.2.3 – Prédiction des populations de chaque site et de l'évolution de l'exciton dans le complexe FMO.

Layer (type)	Output Shape	Param
conv1d_2 (Conv1D)	(None, 3, 190)	950
conv1d_3 (Conv1D)	(None, 3, 170)	64770
max_pooling_1d (MaxPooling1D)	(None, 3, 170)	0
flatten_1 (Flatten)	(None, 170)	0
dense_4 (Dense)	(None, 16)	2736
dense_5 (Dense)	(None, 64)	1088
dense_6 (Dense)	(None, 128)	8320
dense_7 (Dense)	(None, 49)	6321
Total params : 84,185		

TABLEAU 3.2.1 – Architecture du modèle CNN du FMO. Le modèle CNN est décrit en séquences de couches de convolution et de pooling, s'ensuit une couche de concaténation (flatten) puis un perceptron multicouche pour une connexion dense entre couches.

(c'est-à-dire les cohérences) de l'opérateur statistique réduit. Notre modèle semble bien capturer cette évolution temporelle des cohérences.



(a) Les parties imaginaires des éléments non diagonaux de l'opérateur statistique réduit prédites par notre modèle sont en traits fins tandis que celles de références sont en interrompu.

(b) Les parties réelles des éléments non diagonaux de l'opérateur statistique réduit prédites par notre modèle sont en traits fins tandis que celles de références sont en interrompu.

FIGURE 3.2.4 – Prédiction des populations de chaque site et de l'évolution de l'exciton dans le complexe FMO.

Conclusion

Il était question dans ce chapitre de présenter puis interpréter les résultats obtenus d'une part avec l'approche HEOM de **QuTip** pour le modèle spin-boson que nous avons comparé avec notre approche ML, puis avec l'approche LTLME du complexe FMO que nous avons aussi comparé avec notre modèle ML. Ces résultats nous ont montrés que nos approches ML sont capables de capturer le phénomène de l'EET cohérent à court et à long terme. De plus, nos différents modèles nous ont montré des erreurs minimales, démontrant ainsi une bonne performance de nos modèles.

Dans ce chapitre, nous avons présenté et analysé les résultats des simulations des dynamiques de transfert d'énergie d'excitation (EET) pour les modèles Spin-Boson et Fenna-Matthews-Olson (FMO). Les résultats obtenus ont démontré la capacité de notre approche à prédire avec précision les comportements dynamiques des excitons dans ces systèmes complexes.

Les simulations pour le modèle Spin-Boson, effectuées en utilisant la bibliothèque **QuTip**, ont révélé des insights significatifs sur les populations d'excitons et leur évolution, confirmant l'efficacité de notre méthodologie. En ce qui concerne le complexe FMO, l'approche LTLME permet d'observer des résultats pertinents concernant les populations et les cohérences quantiques, mettant en lumière les avantages de l'intégration de l'apprentissage automatique dans nos simulations. Nos approches ML sont capables de capturer le phénomène de l'EET cohérent à court et à long terme.

En comparant nos résultats avec ceux des approches classiques, nous avons pu établir la supériorité de notre méthode, tant en termes de précision que d'efficacité computationnelle. Ces résultats soulignent non seulement la puissance de l'apprentissage automatique dans le domaine de la dynamique quantique, mais aussi son potentiel pour transformer la manière dont nous modélisons des systèmes énergétiques complexes.

En conclusion, ce chapitre a non seulement validé notre approche ML-QDD, mais a également ouvert de nouvelles perspectives pour des recherches futures. L'application de ces méthodes pourrait guider le développement de technologies photovoltaïques innovantes, contribuant ainsi à l'efficacité énergétique et à la durabilité.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de ce travail était de démontrer qu'une approche non récursive d'apprentissage automatique (Machine Learning, ML) basée sur les réseaux de neurones convolutifs (CNN) peut prédire plus rapidement et efficacement la dynamique quantique du transfert d'énergie d'excitation (Excitation Energy Transfer, EET). Cette prédiction a été appliquée à deux systèmes : le modèle Spin-Boson (SB), simulé via les Équations Hiérarchiques du Mouvement (HEOM), et le complexe Fenna-Matthews-Olson (FMO), simulé à l'aide de l'Équation Maître de Lindblad (LME). Grâce à cette approche, nous avons pu réduire les coûts computationnels élevés des méthodes conventionnelles tout en maintenant une grande précision.

Dans le [chapitre 1](#), nous avons fourni une revue de la littérature, couvrant à la fois les concepts fondamentaux des énergies renouvelables et des dispositifs photovoltaïques, ainsi que les méthodes de simulation pour modéliser la dynamique quantique de l'EET. Nous avons montré que bien que la méthode HEOM soit considérée comme la référence pour ces simulations, elle présente des limitations en termes de coûts computationnels, justifiant ainsi l'exploration de nouvelles approches.

Le [chapitre 2](#) a été consacré à la présentation des modèles Spin-Boson et FMO, ainsi qu'à la description des méthodes utilisées pour générer les ensembles de données d'entraînement pour notre modèle ML. Nous avons également détaillé la construction et l'entraînement du réseau de neurones convolutif utilisé dans cette étude.

Enfin, dans le [chapitre 3](#), nous avons interprété les résultats des simulations. L'étude a permis de démontrer que l'application de modèles ML, tels que les réseaux de neurones convolutifs, peut significativement réduire les coûts computationnels associés aux méthodes traditionnelles tout en maintenant une grande précision dans les prédictions à long terme des dynamiques quantiques. Nos simulations ont montré une performance remarquable dans la capture du comportement dynamique cohérent à court et long terme du transfert d'énergie, tant pour le modèle Spin-Boson que pour le complexe FMO.

En perspective, cette approche pourrait être étendue à d'autres systèmes quantiques complexes, tels que des réseaux de LHCs plus larges ou des dispositifs photovoltaïques organiques. Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour évaluer la performance de notre modèle dans des systèmes dans lesquels les interactions sont plus complexes et où les couplages non-Markoviens jouent un rôle plus important. De plus, l'intégration de techniques de parallélisation pourrait encore améliorer l'efficacité de notre méthode, en exploitant la puissance de calcul distribuée sur plusieurs unités centrales de traitement (CPU) ou processeurs graphiques (GPU).

Enfin, notre approche pourrait être appliquée à d'autres domaines de la physique chimique et de la biophysique, où des simulations précises de dynamiques quantiques sont nécessaires, ouvrant ainsi la voie à des avancées dans la compréhension des mécanismes fondamentaux à l'œuvre dans les processus naturels de conversion d'énergie.

Chapitre A

Annexes

A.1 Script du modèle d'entraînement du SB

```
1 import numpy as np
2 from mlqd.evolution import quant_dyn
3 import matplotlib.pyplot as plt
4
5 quant_dyn()
6
7 param={
8     'n_states': 2,                # int: Number of states (SB)
9     'time': 20,                  # float: Propagation time in
10    picoseconds
11     'time_step': 0.05,          # float: Time-step for time-propagation
12     'QDmodel': 'createQDmodel', # string: createQDmodel
13     'QDmodelType': 'AIQD',     # string: Type of model
14     'prepInput': 'True',       # str: Prepare input files
15     'XfileIn': 'x_data_aiqd',  # str: (Optional, npy file)
16     'YfileIn': 'y_data_aiqd',  # str: (Optional, npy file)
17     'numLogf': 10,             # int: Number of Logistic function
18     'LogCa': 1.0,              # float: Coefficient "a" in the logf
19     'LogCb': 15.0,             # float: Coefficient "b" in the logf
20     'LogCc': -1.0,            # float: Coefficient "a" in the logf
21     'LogCd': 1.0,              # float: Coefficient "d" in the logf
22     'energyNorm': 1.0,         # float: Normalizer for energy
23    difference
24     'DeltaNorm': 1.0,          # float: Normalizer for Delta
25     'gammaNorm': 10,           # float: Normalizer for Characteristic
26    frequency
27     'lambNorm': 1.0,           # float: Normalizer for System-bath
28    coupling strength
29     'tempNorm': 1.0,           # float: Normalizer for temperature
30     'systemType': 'SB',       # str: (Not optional) Need to define
31     'hyperParam': 'True',     # str: (optimize the hyperparameters)
32     'patience': 10,           # Int: Patience for early stopping in
33    CNN training
34     'OptEpochs': 10,          # int: Number of epochs for CNN
35    optimization
36     'TrEpochs': 10,           # int: Number of epochs for CNN
37    training
38     'max_evals': 1,            # int: Maximum number of evaluations
39     'dataPath': 'train_data',  # str: Data path
```

```

33     'QDmodelOut': 'AIQD_SB_model' # str: (Optional), providing a name
34 }
35
36 quant_dyn(**param)

```

A.2 Script du modèle d'entraînement du FMO

```

1 import numpy as np
2 from mlqd.evolution import quant_dyn
3 import matplotlib.pyplot as plt
4
5 quant_dyn()
6
7 param={
8     'n_states': 7, # int: Number of states (FMO).
9     'time': 10, # float: Propagation time
10    'time_step': 5, # float: Time-step
11    'QDmodel': 'createQDmodel', # string: createQDmodel
12    'QDmodelType': 'AIQD', # string: Type of model
13    'prepInput': 'True', # str: Prepare input files
14    'XfileIn': 'x_data', # str: (Optional, npy file)
15    'YfileIn': 'y_data', # str: (Optional, npy file)
16    'numLogf': 100, # int: Number of Logistic function
17    'LogCa': 1.0, # float: Coefficient "a" in the logf
18    'LogCb': 15.0, # float: Coefficient "b" in the logf
19    'LogCc': -1.0, # float: Coefficient "a" in the logf
20    'LogCd': 1.0, # float: Coefficient "d" in the logf
21    'gammaNorm': 500, # float: Normalizer for gamma
22    'lambNorm': 520, # float: Normalizer for lambda
23    'tempNorm': 500, # float: Normalizer for temperature
24    'systemType': 'FMO', # str: (Not optional) Need to define
25    'hyperParam': 'True', # str: Default is 'False',
26    'patience': 10, # Int: Patience for early stopping in
    CNN training
27    'OptEpochs': 10, # int: Number of epochs for CNN
    optimization
28    'TrEpochs': 10, # int: Number of epochs for CNN
    training
29    'max_evals': 1, # int: Maximum number of evaluations
30    'dataPath': 'train_data', # str: Data path
31    'QDmodelOut': 'AIQD_FMO_model' # str: (Optional)
32 }
33 quant_dyn(**param)

```

Bibliographie

- ¹L. E. H. RODRÍGUEZ et A. A. KANANENKA, « Convolutional neural networks for long time dissipative quantum dynamics », *Journal of Physical Chemistry Letters* **12**, 2476-2483 (2021).
- ²J. R. JOHANSSON, P. D. NATION et F. NORI, « QuTiP : an open-source Python framework for the dynamics of open quantum systems », *Computer Physics Communications* **183**, 1760-1772 (2012).
- ³J. W. ABBOTT, « Quantum Dynamics of Bath Influenced Excitonic Energy Transfer in Photosynthetic Protein-Pigment Complexes », mém. de mast. (School of Chemistry, University of Bristol, avr. 2020), https://github.com/jwa7/quantum_HEOM.
- ⁴*Worldometer - real time world statistics*, Worldometer, <http://www.worldometers.info/> (visité le 03/08/2024).
- ⁵R. GROSS, M. LEACH et A. BAUEN, « Progress in renewable energy », *Environment International* **29**, 105-122 (2003), <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412002001307>.
- ⁶*Comment est né le soleil ?*, <https://education.toutcomment.com/article/comment-est-ne-le-soleil-13620.html>.
- ⁷*Quelle est la plus grande chute d'eau du monde ?*, <https://www.futura-sciences.com/planete/questions-reponses/cascade-plus-grande-chute-eau-monde-15756/>.
- ⁸*Énergie éolienne*, https://energyeducation.ca/Encyclopedie_Energie/index.php/.
- ⁹*Mix énergétique de l'Afrique de l'Ouest*, <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/mix-energetique-de-lafrique-de-louest>.
- ¹⁰F. BAARSCH, M. SCHAEFFER, P. PFLEIDERER, P. TCHAWA, N. CARRASCO et D. PETRESCU, *Banque mondiale, Changement climatique et Gestion des risques de catastrophe au Cameroun, 2017*, rapp. tech. (nov. 2018).
- ¹¹*Énergies renouvelables*, https://maguysama.odoo.com/en_US/page/panneaux-solaires-photovoltaïques.
- ¹²*Principe d'une cellule photovoltaïque*, https://public.iutenligne.net/etudes-et-realisations/sivert/panneaux-photovoltaïques/2_principe_dune_cellule_photovoltaïque.html.
- ¹³*Energie solaire*, <https://mypower.engie.fr/energie-solaire/conseils/types-cellules-solaires.html>.

- ¹⁴ *La photosynthèse : sujet d'étude pour l'avenir - Oleomac*, <https://www.oleomac.fr/blogs/blog/la-photosynthese> (visité le 19/08/2024).
- ¹⁵ *The Eighth Bacteriochlorophyll Completes the Excitation Energy Funnel in the FMO Protein / The Journal of Physical Chemistry Letters*, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jz101541b> (visité le 19/08/2024).
- ¹⁶ D. HATEM, F. NEMMAR et M. BELKAID, « Cellules solaires organiques : choix des matériaux, structures des dispositifs et amélioration du rendement et de la stabilité », *Journal of Renewable Energies* **12**, 77-86 (2009).
- ¹⁷ M.C.SCHARBER et N.S.SARICIFTCI, « Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells », *Progress in Polymer Science* **38**, 1929-1940 (2013), <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.001>.
- ¹⁸ L. E. H. RODRÍGUEZ, A. ULLAH, K. J. R. ESPINOSA, P. O. DRAL et A. A. KANANENKA, « A comparative study of different machine learning methods for dissipative quantum dynamics », *Machine Learning : Science and Technology* **3**, 045016 (2022).
- ¹⁹ O. ZANG, *Quantum and machine learning simulations of photosynthetic light harvesting* (University of Yaoundé I, 2022).
- ²⁰ R. FENNA et B. MATTHEWS, « Chlorophyll arrangement in a bacteriochlorophyll protein from *Chlorobium limicola* », *nat* **258**, 573-577 (1975).
- ²¹ R. FENNA et B. MATTHEWS, « Chlorophyll arrangement in a bacteriochlorophyll protein from *Chlorobium limicola* », *Nature* **258**, 573-577 (1975).
- ²² B. GONZÁLEZ-SORIA, F. DELGADO et A. ANAYA-MORALES, « Parametric Mapping of Quantum Regime in Fenna–Matthews–Olson Light-Harvesting Complexes : A Synthetic Review of Models, Methods and Approaches », *Applied Sciences* **10**, 10.3390/app10186474 (2020), <https://www.mdpi.com/2076-3417/10/18/6474>.
- ²³ M. S. am BUSCH, F. MÜH, M. E.-A. MADJET et T. RENGER, « The eighth bacteriochlorophyll completes the excitation energy funnel in the FMO protein », *Journal of Physical Chemistry Letters* **2**, 93-98 (2010).
- ²⁴ C. KREISBECK, T. KRAMER, M. RODRIGUEZ et B. HEIN, « High-Performance Solution of Hierarchical Equations of Motion for Studying Energy Transfer in Light-Harvesting Complexes », *Journal of Chemical Theory and Computation* **7**, 2166-2174 (2011), <https://doi.org/10.10212Fct200126d>.
- ²⁵ J. W. ABBOTT, « Quantum Dynamics of Bath Influenced Excitonic Energy Transfer in Photosynthetic Pigment-Protein Complexes », master's thesis (University of Bristol, 16 avr. 2020).
- ²⁶ J. STRÜMPFER et K. SCHULTEN, « Open quantum dynamics calculations with the hierarchy equations of motion on parallel computers », *Journal of Chemical Theory and Computation* **8**, 2808-2816 (2012).
- ²⁷ A. ULLAH, L. E. HERRERA RODRÍGUEZ, P. O. DRAL et A. A. KANANENKA, « QD3SET-1 : a database with quantum dissipative dynamics datasets », *Frontiers in Physics* **11**, 1223973 (2023).
- ²⁸ D. M. WILKINS et N. S. DATTANI, « Why quantum coherence is not important in the Fenna-Matthews-Olsen complex », *Journal of Chemical Theory and Computation* **11**, 3411-3419 (2015).

- ²⁹M. MOHSENI, P. REBENTROST, S. LLOYD et A. ASPURU-GUZI, « Environment-assisted quantum walks in photosynthetic energy transfer », *Journal of Chemical Physics* **129**, 174106 (2008).
- ³⁰A. ISHIZAKI et G. R. FLEMING, « Theoretical examination of quantum coherence in a photosynthetic system at physiological temperature », *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **106**, 17255-17260 (2009).
- ³¹R.-X. XU, P. CUI, X.-Q. LI, Y. MO et Y. YAN, « Exact quantum master equation via the calculus on path integrals », *Journal of Chemical Physics* **122**, 041103 (2005).
- ³²Y. TANIMURA, « Stochastic Liouville, Langevin, Fokker-Planck, and master equation approaches to quantum dissipative systems », *Journal of the Physical Society of Japan* **75**, 082001 (2006).
- ³³H.-D. ZHANG, L. CUI, H. GONG, R.-X. XU, X. ZHENG et Y. YAN, « Hierarchical equations of motion method based on fano spectrum decomposition for low temperature environments », *The Journal of Chemical Physics* **152**, 064107 (2020).
- ³⁴A. G. DIJKSTRA et Y. TANIMURA, « System Bath Correlations and the Nonlinear Response of Qubits », *Journal of the Physical Society of Japan* **81**, 063301 (2012).
- ³⁵Y. TANIMURA et R. KUBO, « Time evolution of a quantum system in contact with a nearly Gaussian-Markoffian noise bath », *Journal of the Physical Society of Japan* **58**, 101-114 (1989).
- ³⁶Y. TANIMURA, « Reduced hierarchical equations of motion in real and imaginary time : Correlated initial states and thermodynamic quantities », *The Journal of Chemical Physics* **141**, 044114 (2014), <https://doi.org/10.1063/1.4890441>.
- ³⁷G. S. ENGEL, T. R. CALHOUN, E. L. READ, T.-K. AHN, Y.-C. CHENG, R. E. BLANKENSHIP et G. R. FLEMING, « Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems », *Nature* **446**, 782-786 (2007).
- ³⁸H.-P. BREUER et F. PETRUCCIONE, *The theory of open quantum systems* (Oxford University Press, USA, 2002).
- ³⁹A. ISHIZAKI et Y. TANIMURA, « Quantum dynamics of system strongly coupled to low-temperature colored noise bath : Reduced hierarchy equations approach », *Journal of the Physical Society of Japan* **74**, 3131-3134 (2005).
- ⁴⁰S. BOURNE WORSTER, C. STROSS, F. M. VAUGHAN, N. LINDEN et F. R. MANBY, « Structure and efficiency in bacterial photosynthetic light harvesting », *The journal of physical chemistry letters* **10**, 7383-7390 (2019).
- ⁴¹G. LINDBLAD, « On the generators of quantum dynamical semigroups », *Communications in mathematical physics* **48**, 119-130 (1976).
- ⁴²V. GORINI, A. KOSSAKOWSKI et E. C. G. SUDARSHAN, « Completely positive dynamical semigroups of N-level systems », *Journal of Mathematical Physics* **17**, 821-825 (1976).
- ⁴³I. DE VEGA et D. ALONSO, « Dynamics of non-Markovian open quantum systems », *Reviews of Modern Physics* **89**, 015001 (2017).
- ⁴⁴F. VAUGHAN, N. LINDEN et F. R. MANBY, « How Markovian is exciton dynamics in purple bacteria? », *The Journal of Chemical Physics* **146** (2017).
- ⁴⁵M. MOHSENI, P. REBENTROST, S. LLOYD et A. ASPURU-GUZI, « Environment-assisted quantum walks in photosynthetic energy transfer », *The Journal of chemical physics* **129** (2008).

- ⁴⁶A. G. REDFIELD, « The theory of relaxation processes », in *Advances in Magnetic and Optical Resonance*, t. 1 (Elsevier, 1965), p. 1-32.
- ⁴⁷M. OSTILLI et C. PRESILLA, « Thermalization of noninteracting quantum systems coupled to blackbody radiation : A Lindblad-based analysis », *Physical Review A* **95**, 062112 (2017).
- ⁴⁸W. S. McCULLOCH et W. PITTS, « A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity », *The bulletin of mathematical biophysics* **5**, 115-133 (1943), <https://doi.org/10.1007/BF02478259>.
- ⁴⁹F. CAMPAIOLI, J. H. COLE et H. HAPUARACHCHI, « A Tutorial on Quantum Master Equations : Tips and tricks for quantum optics, quantum computing and beyond », arXiv preprint arXiv :2303.16449 (2023).
- ⁵⁰L. MEIER, G. SALIS, I. SHORUBALKO, E. GINI, S. SCHÖN et K. ENSSLIN, « Measurement of Rashba and Dresselhaus spin-orbit magnetic fields », *Nature Physics* **3**, 650-654 (2007).
- ⁵¹Y. S. KIM et M. E. NOZ, *Phase space picture of quantum mechanics : group theoretical approach*, t. 40 (World Scientific, 1991).
- ⁵²A. ULLAH, L. E. HERRERA RODRIGUEZ, P. O. DRAL et A. A. KANANENKA, « QD3SET-1 : a database with quantum dissipative dynamics datasets », *Frontiers in Physics* **11**, 1223973 (2023), <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fphy.2023.1223973/full> (visité le 03/08/2024).
- ⁵³A. ISHIZAKI et G. R. FLEMING, « Theoretical examination of quantum coherence in a photosynthetic system at physiological temperature », *Proceedings of the National Academy of Sciences* **106**, 17255-17260 (2009), <https://pnas.org/doi/full/10.1073/pnas.0908989106> (visité le 03/08/2024).
- ⁵⁴A. ULLAH et P. O. DRAL, « Predicting the future of excitation energy transfer in light-harvesting complex with artificial intelligence-based quantum dynamics », *Nature communications* **13**, 1930 (2022).
- ⁵⁵J. ADOLPHS et T. RENGER, « How proteins trigger excitation energy transfer in the FMO complex of green sulfur bacteria », *Biophysical Journal* **91**, 2778-2797 (2006).
- ⁵⁶D. H. HUBEL et T. N. WIESEL, « Receptive fields of single neurones in the cat's striate cortex », *The Journal of Physiology* **148**, 574-591 (1959).
- ⁵⁷K. FUKUSHIMA, « Neocognitron : A self-organizing neural network model for a mechanism of pattern recognition unaffected by shift in position », *Biological Cybernetics* volume **36**, 193-202 (1980), <https://doi.org/10.1007/BF00344251>.
- ⁵⁸R. YAMASHITA, M. NISHIO, R. DO et K. TOGASHI, « Convolutional neural networks : an overview and application in radiology », *Insights into Imaging* **9**, 10.1007/s13244-018-0639-9 (2018).
- ⁵⁹L. E. H. RODRIGUEZ, A. ULLAH, K. J. R. ESPINOSA, P. O. DRAL et A. A. KANANENKA, « A comparative study of different machine learning methods for dissipative quantum dynamics », *Machine Learning: Science and Technology* **3**, 045016 (2022), <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2632-2153/ac9a9d> (visité le 03/08/2024).
- ⁶⁰A. ULLAH et P. O. DRAL, « One-shot trajectory learning of open quantum systems dynamics », *The Journal of Physical Chemistry Letters* **13**, 6037-6041 (2022).
- ⁶¹P. O. DRAL, « Quantum chemistry assisted by machine learning », in *Chemical Physics and Quantum Chemistry* (Elsevier, 2020), p. 291-324, <https://doi.org/10.1016/bs.aiq.2020.05.002>.