

Dynamique quantique non-markovienne du
transport et de la séparation de charge :
modélisation avancée pour le photovoltaïque
organique et la photosynthèse artificielle

Théodore Fredy Goumai (Doctorant)

Sous la direction de

J.-P. Tchapet Njafa, PhD

S. G. Nana Engo, Professeur

Octobre 2025

Table des matières

1	Contexte et justification scientifique	1
2	Problématique de recherche	1
3	Objectifs de la thèse	1
3.1	Analyse de l'impact des états de haute énergie dans la séparation de charge . . .	1
3.2	Optimisation du transfert d'énergie d'excitation dans des systèmes biomimétiques	2
4	Méthodologie et cadre de travail	2
4.1	Paramétrisation du modèle (Input)	2
4.2	Simulations de la dynamique quantique ouverte	2
4.3	Intégration de méthodes d'intelligence artificielle	2
5	Stratégie d'optimisation pour des ressources computationnelles limitées	3
6	Cadre logiciel - 100% Open-Source	3
7	Chronogramme de travail prévisionnel	4
8	Impact attendu et perspectives	4

1 Contexte et justification scientifique

Le développement de matériaux performants pour la conversion photovoltaïque et la photosynthèse artificielle constitue un défi majeur pour la transition énergétique. Au cœur de ces technologies, les processus fondamentaux de transport et de séparation de charge reposent sur une dynamique quantique complexe, intimement couplée à un environnement thermo-vibrationnel [1, 2]. Cet environnement impose souvent des effets de mémoire, dits non-markoviens, que les approches théoriques traditionnelles peinent à capturer fidèlement. Les approximations markoviennes, bien que utiles, s'avèrent souvent insuffisantes pour décrire l'influence des couplages forts et des corrélations temporelles, occultant ainsi le rôle crucial des cohérences quantiques dans l'efficacité des dispositifs [3, 4].

Pour surmonter ces limitations, la méthode de la **hiérarchie adaptative d'états purs (adHOPS)** a émergé comme une solution numériquement exacte et particulièrement puissante [5]. Son avantage déterminant réside dans sa capacité à exploiter la localisation dynamique des excitations quantiques et à opérer une réduction adaptative de la base de calcul. Cette approche lui confère une scalabilité quasi-indépendante de la taille du système [6], un atout majeur qui rend possible l'étude de la dynamique quantique ouverte à l'échelle mésoscopique avec un coût computationnel maîtrisé. Les développements récents, notamment la méthode **DadHOPS (Dyadic adHOPS)** [7, 8] et l'implémentation de ces approches dans des frameworks open-source comme **MesoHOPS** [9], démocratisent leur accès et permettent d'envisager des recherches de pointe même dans des environnements aux ressources de calcul modestes [10].

2 Problématique de recherche

Comment modéliser avec précision et exploiter les interactions fortes et les effets de mémoire non-markoviens dans la dynamique quantique du transport et de la séparation de charges ? Comment l'inclusion explicite de la multiplicité d'états électroniques, notamment les états de transfert de charge (CT) de haute énergie, peut-elle nous guider vers la conception rationnelle de matériaux photovoltaïques et bio-inspirés plus performants ?

3 Objectifs de la thèse

Ce projet s'articule autour de deux axes principaux, visant à la fois une compréhension fondamentale et des retombées applicatives.

3.1 Analyse de l'impact des états de haute énergie dans la séparation de charge

Cet objectif vise à dépasser les modèles minimaux souvent utilisés.

- **Étude de dyades donneur-accepteur innovantes.** Nous utiliserons adHOPS pour quantifier l'influence des états CT de haute énergie sur la cinétique et l'efficacité de la séparation de charge [11, 12].
- **Ciblage de matériaux à haut potentiel.** Les simulations se concentreront sur des matériaux bio-inspirés (dérivés de curcuminoïdes, petites molécules fluorées) dont le potentiel de rendement photovoltaïque a été estimé à plus de 20% [13, 14, 15].
- **Élucidation des mécanismes fins.** Nous analyserons en détail la dynamique des populations et les voies de recombinaison, en explorant comment les fluctuations vibrationnelles, y compris non-classiques, peuvent assister ou inhiber le processus [16, 17, 18].

3.2 Optimisation du transfert d'énergie d'excitation dans des systèmes biomimétiques

Ici, l'objectif est de s'inspirer de l'efficacité remarquable des systèmes naturels.

- **Simulation de complexes photosynthétiques.** Nous modéliserons l'efficacité et la robustesse du transfert d'énergie dans des complexes de référence comme FMO et LH2 [19, 20, 21], en faisant varier les densités spectrales et les géométries avec adHOPS pour reproduire des conditions réalistes [22].
- **Au-delà des modèles standards.** Nous irons au-delà des densités spectrales de type Drude-Lorentz pour intégrer des fonctions de corrélation plus complexes [23], issues de calculs de dynamique moléculaire, afin de mieux représenter la structuration de l'environnement protéique [24].
- **Vers des règles de conception.** L'objectif ultime est d'extraire des principes de conception clairs et exploitables pour guider la synthèse de nouveaux matériaux biomimétiques optimisés pour le transport d'énergie [25, 26].

4 Méthodologie et cadre de travail

La force de ce projet réside dans une approche multi-échelle, où les calculs de chimie quantique alimentent des simulations de dynamique quantique de pointe.

4.1 Paramétrisation du modèle (Input)

1. **Calculs de structure électronique.** Les énergies des états excités, les moments dipolaires et les couplages seront obtenus par calculs DFT et TD-DFT (ou Δ SCF) avec ORCA.
2. **Caractérisation de l'environnement.** La dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD) via CP2K permettra de calculer les fonctions de corrélation du bain thermique [11].
3. **Décomposition de la fonction de corrélation.** Pour être intégrées au formalisme HOPS, ces fonctions seront décomposées en séries d'exponentielles (Matsubara, Padé).

4.2 Simulations de la dynamique quantique ouverte

- **Implémentation via MesoHOPS.** Le cœur des simulations sera réalisé avec le package Python MesoHOPS [9]. Son principal avantage est la gestion adaptative de la hiérarchie.
- **Modélisation du couplage système-bain.** Nous utiliserons des opérateurs de couplage locaux ($|n\rangle\langle n|$), physiquement bien adaptés pour les matériaux étudiés.
- **Analyse des observables.** Grâce à DadHOPS, nous pourrions calculer les populations, les cohérences et simuler des observables spectroscopiques [7, 8].

4.3 Intégration de méthodes d'intelligence artificielle

- **Apprentissage Supervisé.** Des modèles (XGBoost, Random Forest) seront entraînés pour prédire les propriétés photovoltaïques à partir de descripteurs moléculaires [27].

- **Apprentissage Actif (*Active Learning*)**. Cette stratégie sera couplée aux simulations AIMD pour optimiser l'échantillonnage des configurations les plus informatives à calculer [28].
- **Réseaux de neurones informés par la physique (PINNs)**. Nous explorerons les PINNs pour garantir des prédictions physiquement cohérentes [29].

5 Stratégie d'optimisation pour des ressources computationnelles limitées

Ce projet est conçu pour être mené à bien à l'Université de Yaoundé I.

- **Simulations quantiques maîtrisées.**
 - Utilisation de hiérarchies tronquées (`max_hierarchy_depth` entre 3 et 5) et de seuils de convergence raisonnables (`accuracy=1e-4`).
 - Focalisation sur des systèmes modèles de petite taille (dimères, trimères) pour valider les protocoles.
 - Exploitation de la parallélisation MPI native de **MesoHOPS** sur machines multi-cœurs.
- **Calculs *ab initio* frugaux.**
 - Utilisation de bases de fonctions de taille modérée (ex : `def2-SVP`) pour les calculs DFT/TD-DFT.
 - Pour l'AIMD, pas de temps plus grands (1-2 fs) et durées de simulation courtes (10-20 ps).

6 Cadre logiciel - 100% Open-Source

TABLE 1 – Cadre logiciel open-source envisagé pour le projet.

Tâche	Outil principal	Commentaire
Simulations quantiques	MesoHOPS ¹	Framework Python pour adHOPS/DadHOPS.
Calculs DFT/TD-DFT	ORCA	Performant et gratuit pour les académiques.
Dynamique Moléculaire	CP2K	Respectivement pour AIMD.
Apprentissage machine	Scikit-learn / XGBoost	Bibliothèques Python légères et robustes.
Visualisation & Analyse	Matplotlib / Seaborn	Standards pour la génération de graphiques.

¹<https://github.com/MesosienceLab/mesohops.git>

7 Chronogramme de travail prévisionnel

TABLE 2 – Chronogramme de travail prévisionnel.

Période	Tâches principales	Livrables attendus
Année 1	Formation, outils & simulations	Protocole validé
Mois 1-3	Apprentissage MesoHOPS, ORCA, CP2K.	
Mois 4-6	Calculs DFT/TD-DFT sur petites molécules.	Paramètres des Hamiltoniens.
Mois 7-12	Premières simulations adHOPS.	Communication / Poster.
Année 2	Simulations avancées, DadHOPS & IA	Modèles validés
Mois 13-18	Application de DadHOPS pour observables.	Comparaison avec l'expérience.
Mois 19-24	Développement de l'Active Learning.	Modèles prédictifs entraînés.
Année 3	Analyse fine, simulations et rédaction	Manuscripts & publications
Mois 25-30	Simulations sur systèmes mésoscopiques.	
Mois 31-36	Rédaction du manuscrit et soumission.	Thèse, 2-3 articles.

8 Impact attendu et perspectives

Ce projet de thèse ambitionne de générer un impact significatif à plusieurs niveaux :

- **Scientifique.** Décoder finement les phénomènes quantiques non-markoviens qui gouvernent l'efficacité énergétique dans des matériaux complexes [30, 31], et fournir des règles de conception moléculaire pour optimiser les systèmes photovoltaïques [32].
- **Technologique.** En approfondissant la compréhension de la photosynthèse, orienter la conception de dispositifs de photosynthèse artificielle plus efficaces [33, 34].
- **Méthodologique.** Promouvoir des méthodes de simulation quantique de pointe, en y intégrant des approches hybrides d'intelligence artificielle [35, 36].

En alliant rigueur théorique, simulations numériques avancées et une connexion constante avec les défis expérimentaux, cette thèse ouvrira la voie à des découvertes scientifiques et à des innovations technologiques dans le domaine crucial de l'énergie durable [37].

Références

- [1] Zi-Piao Ye, Piotr Robakowski, and David J. Suggett. A mechanistic model for the light response of photosynthetic electron transport rate based on light harvesting properties of photosynthetic pigment molecules. *Planta*, 237(3) :837–847, November 2012.
- [2] Masoud Mohseni, Patrick Rebentrost, Seth Lloyd, and Alán Aspuru-Guzik. Environment-assisted quantum walks in photosynthetic energy transfer. *The Journal of Chemical Physics*, 129(17) :174106, November 2008.
- [3] Ming-Jie Tao, Na-Na Zhang, Peng-Yu Wen, Fu-Guo Deng, Qing Ai, and Gui-Lu Long. Coherent and incoherent theories for photosynthetic energy transfer. *Science Bulletin*, 65(4) :318–328, February 2020.
- [4] Arend G. Dijkstra and Yoshitaka Tanimura. Non-markovian entanglement dynamics in the presence of system-bath coherence. *Physical Review Letters*, 104(25) :250401, June 2010.
- [5] D. Suess, A. Eisfeld, and W.T. Strunz. Hierarchy of stochastic pure states for open quantum system dynamics. *Physical Review Letters*, 113(15) :150403, October 2014.
- [6] Leah Varvelo, John K. Lynd, and David I. G. Bennett. Formally exact simulations of mesoscale exciton dynamics in molecular materials. *Chemical Science*, 12(28) :9704–9719, 2021.
- [7] Tarun Gera, Lipeng Chen, Alexander Eisfeld, Jeffrey R. Reimers, Elliot J. Taffet, and Doran I. G. B. Raccach. Simulating optical linear absorption for mesoscale molecular aggregates : An adaptive hierarchy of pure states approach. *The Journal of Chemical Physics*, 158(17) :014109, May 2023.
- [8] Lipeng Chen, Doran I. G. Bennett, and Alexander Eisfeld. Calculating nonlinear response functions for multidimensional electronic spectroscopy using dyadic non-markovian quantum state diffusion. *The Journal of Chemical Physics*, 157(11), September 2022.
- [9] Brian Citty, Jacob K. Lynd, Tarun Gera, Leonel Varvelo, and Doran I. G. B. Raccach. Mesohops : Size-invariant scaling calculations of multi-excitation open quantum systems. *The Journal of Chemical Physics*, 160(14), April 2024.
- [10] J. R. Johansson, P. D. Nation, and Franco Nori. Qutip : An open-source python framework for the dynamics of open quantum systems. *Computer Physics Communications*, 183(8) :1760–1772, August 2012.
- [11] Daniel Lee. *Theoretical approaches for predicting the electronic and optical properties of chromophore aggregates and artificial light-harvesting systems*. PhD thesis, University of California, Berkeley, 2015.
- [12] Changhui Zhang, Yueyue Shao, Zhenzhen Wang, Jun Fu, Yuan Song, Runxin Han, Guang Zhang, Xiujuan Liu, Tian Lu, Dongping Chang, Minjie Li, and Wencong Lu. High-efficiency non-fullerene acceptors developed by machine learning and quantum chemistry. *Advanced Science*, 9(4) :2104742, 2022.
- [13] Florence Archet. *Cellules solaires organiques à base de molécules bio-inspirées*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2018. HAL Id : tel-02324845.

- [14] Yuliar Firdaus, Vincent M. Le Corre, Jafar I. Khan, Zhipeng Kan, Frédéric Laquai, Pierre M. Beaujuge, and Thomas D. Anthopoulos. Key parameters requirements for non-fullerene-based organic solar cells with power conversion efficiency $>20\%$. *Advanced Science*, 6(5) :1802028, 2019.
- [15] Damien Le Borgne. *Photovoltaïque organique : étude des interactions électroniques aux interfaces des hétérojonctions organiques*. PhD thesis, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2016. HAL Id : tel-01559280.
- [16] Edward J. O'Reilly and Alexandra Olaya-Castro. Non-classicality of the molecular vibrations assisting exciton energy transfer at room temperature. *Nature Communications*, 5(1) :3012, January 2014.
- [17] Fulu Zheng, Lipeng Chen, Jianbo Gao, and Yang Zhao. Fully quantum modeling of exciton diffusion in mesoscale light harvesting systems. *Materials*, 14(12) :3291, June 2021.
- [18] Natalya Almazova, Serge Aubry, and G. P. Tsironis. Targeted energy transfer dynamics and chemical reactions. *Entropy*, 26(9) :753, September 2024.
- [19] Bi-Xue Wang, Ming-Jie Tao, Qing Ai, Tao Xin, Neill Lambert, Dong Ruan, Yuan-Chung Cheng, Franco Nori, Fu-Guo Deng, and Gui-Lu Long. Efficient quantum simulation of photosynthetic light harvesting. *npj Quantum Information*, 4(1) :52, October 2018.
- [20] Elinor Zerah Harush and Y. Dubi. Signature of quantum coherence in the exciton energy pathways of the lh2 photosynthetic complex. *ACS Omega*, 8(42) :38871–38878, October 2023.
- [21] Arpita Pal, R. Holzinger, M. Moreno-Cardoner, and Helmut Ritsch. Efficient excitation transfer in an lh2-inspired nanoscale stacked ring geometry, September 2024.
- [22] Na-Na Zhang, Ming-Jie Tao, Wan-Ting He, Xin-Yu Chen, Xiang-Yu Kong, Fu-Guo Deng, Neill Lambert, and Qing Ai. Efficient quantum simulation of open quantum dynamics at various hamiltonians and spectral densities. *Frontiers of Physics*, 16(5) :53402, March 2021.
- [23] Thomas Renger and R. A. Marcus. On the relation of protein dynamics and exciton relaxation in pigment–protein complexes : An estimation of the spectral density and a theory for the calculation of optical spectra. *The Journal of Chemical Physics*, 116(22) :9997–10019, 2002.
- [24] Neill Lambert, Tarun Raheja, Simon Cross, Paul Menczel, Shah Nawaz Ahmed, Alexander Pitchford, Daniel Burgarth, and Franco Nori. Bofin-heom : A bosonic and fermionic numerical hierarchical-equations-of-motion library with applications in light harvesting, quantum control, and single molecule electronics. *Physical Review Research*, 5(1) :013181, March 2020.
- [25] Erik Gauger. Bio-inspired quantum energy harvesting with collective light-matter effects. In Clarice Aiello, Sergey V. Polyakov, and Paige Derr, editors, *Quantum Effects and Measurement Techniques in Biology and Biophotonics*, page 21. SPIE, March 2024.
- [26] Jonah S. Peter, R. Holzinger, S. Ostermann, and Susanne F. Yelin. Examining the quantum signatures of optimal excitation energy transfer. *Physical Review Research*, 6(3) :033252, September 2024.

- [27] Xiujuan Liu, Yueyue Shao, Tian Lu, Dongping Chang, Minjie Li, and Wencong Lu. Accelerating the discovery of high-performance donor/acceptor pairs in photovoltaic materials via machine learning and density functional theory. *Materials & Design*, 216 :110561, April 2022.
- [28] Yati, Yash Kokane, and Anirban Mondal. Active-learning assisted general framework for efficient parameterization of force-fields. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 21(1) :2638–2654, 2025.
- [29] Arif Ullah, Yu Huang, Ming Yang, and Pavlo O. Dral. Physics-informed neural networks and beyond : enforcing physical constraints in quantum dissipative dynamics. *Digital Discovery*, 3(10) :2052–2060, 2024.
- [30] Arapat Ablimit, Zhao-Ming Wang, Feng-Hua Ren, P. Brumer, and Lian-Ao Wu. Non-markovian-environment-induced anomaly in steady-state quantum coherence. *Physical Review A*, 110(5) :052220, November 2024.
- [31] Rajesh Dutta and B. Bagchi. Memory effects in the efficiency control of energy transfer under incoherent light excitation in noisy environments. *The Journal of Chemical Physics*, 160(24), June 2024.
- [32] Baharak Mohamad Jafari Navadel, Esfandiyar Faizi, Baharam Ahansaz, and J. J. Sarroodi. Sensitivity of photovoltaic cells efficiency to initial conditions in various aggregation designs. *Results in Physics*, 68 :108052, January 2025.
- [33] Hao Tang, Xiao-Wen Shang, Zi-Yu Shi, Tian-Shen He, Zhen Feng, Tian-Yu Wang, Ruoxi Shi, Hui-Ming Wang, Xi Tan, Xiao-Yun Xu, Yao Wang, Jun Gao, M. S. Kim, and Xianjin Jin. Simulating photosynthetic energy transport on a photonic network. *npj Quantum Information*, 10(1), March 2023.
- [34] Linyu Yan, Chu Li, Meng Li, Shuqi Mu, Kebin Shi, Qihuang Gong, and Yan Li. Ultrafast coherent energy transport of fenna–matthews–olson complex in a 3d photonic lattice. *The Journal of Physical Chemistry C*, 127(43) :21321–21327, October 2023.
- [35] Xiaohan Dan, Eitan Geva, and Victor S. Batista. Simulating non-markovian quantum dynamics on nisq computers using the hierarchical equations of motion. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 21(4) :1530–1546, February 2024.
- [36] Avin Seneviratne, Peter L. Walters, and Fei Wang. Exact non-markovian quantum dynamics on the nisq device using kraus operators. *ACS Omega*, 9(8) :9666–9675, February 2024.
- [37] Florian Metzler, Jorge I Sandoval, and N. Galvanetto. The emergence of quantum energy science. *Journal of Physics : Energy*, 5(4) :041001, October 2023.