

# 量子分子动力学中的操纵技术及其系统控制理论

从 爽

(中国科学技术大学 自动化系, 合肥微尺度物质科学国家实验室, 安徽 合肥 230027)

**摘要:** 回顾了量子操纵技术在分子化学动力学控制中的发展历程及其技术的分类与效果, 并就不同操纵技术的原理以及实现上的特点进行了分析和对比, 其中包括: 频域中的 $\pi$ 脉冲动力学法和干涉路径控制方案, 时域中的激光脉冲成型操纵技术, 继而对宏观控制理论在分子化学动力学控制中的发展状况给予逐一的阐述及评价, 包括系统建模、分析与综合、几何控制、幺正演化矩阵控制、最优控制、基于李雅普诺夫方法的控制等. 对全面了解量子化学中动力学操纵技术及其控制理论的应用提供一个全方位的综述.

**关键词:** 分子动力学; 量子调控; 操控技术; 控制理论

**中图分类号:** TP273      **文献标识码:** A

## Manipulation technology and system control theory in quantum molecular dynamics

CONG Shuang

(Department of Automation, University of Science and Technology of China,  
Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, Hefei Anhui 230027, China)

**Abstract:** We give a review on the development of quantum manipulation techniques in molecular dynamics and their technological classification and effectiveness. The analysis and comparison are based on the principles of technologies and the characteristics of implementation. The topics include the  $\pi$  pulse dynamics and interference path control schemes in frequency domain, and the laser pulse shaping technology. The macroscopic control theories of molecular dynamic control are also discussed and evaluated, which includes system modeling, analysis and synthesis, geometric control, control of unitary evolution matrix, quantum optimal control theory, quantum control methods based on Lyapunov method. The paper provides a panorama of the quantum manipulation techniques and the applications of control theory in molecular dynamics.

**Key words:** molecular dynamics; quantum control; manipulation techniques; control theory

### 1 引言(Introduction)

自从100多年前发现量子力学起, 量子系统的控制问题就一直是最重要的科学与技术的挑战之一. 对于化学家们来说, 能够改变化学反应物的产生率, 控制化学反应的通道以便产生期望的生成物是长期梦寐以求的愿望. 早期的研究是通过改变总体热力学变量来实现的, 如反应温度、压力等外部条件和寻求合适的催化剂来部分实现上述愿望. 在化学反应的过程中经常遇到的情况是, 仅有一部分催化剂通过结合形成了所期望的产物, 而其余的催化作用形成了一定数量的不需要的产物, 而且有些产物是不能够通过改变总体热力学变量来产生的. 因此人们一直不断地在寻找更多其他可选择的有效方法来操控化学反应, 并逐渐出现了利用电场或光场

来进行的选择化学<sup>[1]</sup>. 20世纪60至70年代末兴起的“激光选键化学”是在化学反应中采用光子作为催化剂, 其基本方法是以一个基本的振动频率与该键相结合, 通过产生共振来导致该键的断裂. 也就是在所期望键的局部频率模式上, 采用强激光存储足够的能量, 并通过调节局部频率产生共振来断裂所选择的键<sup>[2]</sup>. 此方法所存在的问题是, 由于在分子中所关心的键与剩余物之间存在着耦合, 很难将能量只定位在分子内部的某个键上. 本质上, 在每一个大分子特殊键上的能量存储只能保持很短时间, 随后由于分子自由度的强耦合将导致能量的随机化<sup>[3]</sup>. 分子化学中的这种行为被称为“分子内部的振动再分配(IVR)”, 其原因是因为处于振荡的状态不是本征态. 为了解决此问题, 需要利用量子分子动力学的波

性质,在场的设计过程中,还需要涉及到复杂的分子动力学和分子的量子干涉结构.人们采用基于扰动理论以及利用分子的量子波干涉性质,在场的设计上已经取得了一些成果,并逐渐认识到,操纵量子分子系统场的设计是一个控制理论问题.很明显,不仅波函数几率分布的动力学是重要的,而且初态和终态间的相位差,也就是量子“相干”的概念也是重要的.在操控电子和核运动的激光辐射的相干性质的重要性被认识后,就诞生了“相干控制”.相干控制的有效方法已经开发出操控量子系统的相干动力学.相干控制中的基本成果是,对一个有限维的量子系统,通过对一小部分基本相干控制操作的重复应用允许人们实现系统中任何所期望的么正变换,这一成果促使核磁共振、量子光学、量子化学、原子和分子物理以及量子计算的应用.目前“化学反应的人工控制”已经成为对化学反应进行人工控制为总目标,其中激光相干控制化学反应的分子动力学是当代化学最活跃的领域,突破了化学所受到的统计平衡分布的限制,从根本上改变化学合成和化学反应动力学等领域的面貌,使人类有可能制造出一些自然界没有的分子,特别是一些具有特殊功能的分子和分子器件,为可能出现的新型的化学化工和电子工业打下基础.

将宏观领域中的系统控制理论延伸到量子领域,或将系统控制的思想扩展到不受控于经典定律而由量子效应控制的物理系统,在最近的十年里逐步成为一个重要的交叉学科的研究领域.可以说分子尺度的量子调控研究,是从波函数工程的层次上来调控量子态的能级、时空分布和各种相干特性,量子控制是在人们进行量子信息、量子计算、量子通讯之后提出的又一个多学科交叉研究领域.它是随着微观世界中量子系统的操纵和应用的理论与实验研究的不断深入后对控制理论提出的新的需求与挑战,是系统控制理论的一个新的应用领域,所研究的问题主要是从系统论和控制论的观点探讨量子系统状态和轨迹的调控及其演化.随着量子技术的成熟,量子控制的实际应用已经在腔量子电动力学(C-QED)、原子自旋系综、离子阱和Bose-Einstein压缩中得以实现,并使得量子控制技术及其理论成为一个迅速成长的研究领域.

## 2 量子分子动力学的操纵技术 (Manipulation technology of quantum molecule dynamics)

### 2.1 被动控制与主动控制(Active control and passive control)

量子相干控制是对处于已知的初始状态(初始波

函数、初始粒子数分布等)系统,通过使用特定的激光脉冲来控制某一动力学行为或过程,最终实现人们所需要的目标状态.利用量子相干控制的技术在相干控制化学反应、强激光控制电离、高次谐波和阿秒的产生及相干控制量子态转移并进而实现量子信息的处理和存储等方面有重要的应用价值.

相干控制具有两种独立的控制类型:被动控制和主动控制.被动控制的思想是希望利用外部作用来激发分子的一个选定的特殊反应自由度,使其相对于其他自由度来说特别的“热”,而且希望能量局域在该自由度上的时间超过能量重新分布所需要的时间或在该自由度上发生反应的时间短于能量重新分布所需要的时间,以此来达到控制选择反应通道的目的.被动控制的关键是制备出系统能够自身演化到期望产物的某个适当的量子初态,至于它将如何变化则有体系本身固有性质来决定,这个控制过程是被动的,因为由制备的量子态向期望产物演化所需要的时间是不能被实验者所控制的,设计者只能对初始态的制备进行控制.所以此方法的成功与否,极大的取决于选择合适的分子,同时无法解决由分子内部的振动再分配所产生的能量泄漏问题,只能有选择性地激发一个特殊的振动模式,但在实际系统中只有很少一部分系统存在这种不同模式之间非耦合的情况.不过,被动控制已经成功地应用在选择合适的分子、键选择性的光子分解、状态选择以及选择键断裂等量子化学中.所有基于单光子激发的反应,光脉冲的宽窄、波形对反应控制影响不大,甚至脉冲激光和连续激光激发的效果也差不多.

对原子和分子更主动地操控需要对实验环境进行调整,对激发后系统状态的自行演化进行干预,这也是主动控制的基础,使分子从反应初始到反应结束都连续或间断地受到外部作用,以便使分子在外部与体系自身哈密顿量的共同作用下演化到某个期望的产物通道,而且人们可以根据需要通过改变外部作用来调控化学反应.典型的一个实验就是在一个原子或分子中,通过操控一个外部电磁场对核和电子运动的控制,此操控可能涉及到具有单频率激光和极变化的光学干涉技术,或涉及更复杂的如在时间和频率里的光学脉冲成型.主动控制的方法实际上是一种很一般的方法,但它在技术上要求很高,它采用光的相干性来驱动反应朝向期望的产物.此过程按照目标态的类型可以是单个本征态;一个本征态的叠加态(即波包),一个或多个可能衰减成化学产物的连续态.激光具有单色性、偏振性、相干性等特性.激光技术的发展已经为化学家提供了性能优良的具有亮度高、脉冲短(飞秒量级)和频率可

调的激光器. 因而激光已成为反应物分子进行态选择、态制备或直接影响与控制反应过程的强有力的手段.

激光控制化学反应的操纵技术主要有以下几种:

- 1) 在单分子反应中, 利用激光相干性, 采用两束或三束激光同时作用, 控制产物的量子态布居数;
- 2) 利用相干激光脉冲序列控制反应物的生成;
- 3) 优化激光脉冲的形状及调节脉冲之间时延控制反应;
- 4) 态-态反应动力学.

化学反应中的选态激发实际上就是单量子态的制备. 相干控制就是利用两模或多模激光的振幅、频率和相位可调控的特性, 针对分子的不同模态进行选择激发, 把分子制备到特定的状态. 如利用激光场对分子进行定向和囚禁; 利用激光对半导体中电流方向的控制; 利用双色激光场相位特性控制分子光解等.

主动控制可以认为是量子状态的相干制备, 即量子系统从某一个特定的初始状态出发, 经由与激光脉冲的相互作用并利用其相干性, 最终处于特定的相干态. 量子状态的相干制备等价于实现布居数从特定的初始能级到其它能级的受控跃迁, 即布居转移的相干控制问题.

## 2.2 频域控制和时域控制 (Frequency domain control and time domain control)

主动控制也可以根据控制化学反应输出的方法而细分为时域控制和频域控制, 频域控制涉及的是连续波(CW)激光, 时域里的控制采用的是脉冲激光. Brumer和Shapiro用CW激光开发出一种理论的量子力学干涉法<sup>[4]</sup>. 在时域中, Rice和Tannor基于波包动力学提出了泵浦-当浦(pump-dump)方法<sup>[5]</sup>来进行操控, Rabitz及其合作者<sup>[6]</sup>采用最优控制理论获得控制的佳光学脉冲序列的设计. 还有其他一些研究小组<sup>[7]</sup>也开发出脉冲成型方案通过实验展现出相干控制.

量子系统的相干性来源于量子力学系统本征态的叠加, 它使量子系统的状态产生不确定性. 量子状态的不确定性导致人们不能通过一次测量来完全获知系统的信息, 而只能得到系统处于某个本征态的几率, 又称为布居数(population). 量子系统受激光脉冲等激发后会处于激发态(即某一个相干叠加态), 其各能态之间具有相干性, 并具有一定的相位关系(相对相位). 因此控制系统的演变不仅需要知道系统波函数的振幅, 还要知道其各能态之间的相对相位. 由于散射等原因, 量子系统会从激发态回到基态或低能激发态, 相位关系也随之消失, 这称为耗散, 也称

为消相干过程, 这段时间相应的称为消相干时间. 量子系统的相干控制就是在消相干时间内, 利用系统的相位关系, 根据量子干涉原理, 采用激光等手段来控制量子系统状态的演变, 甚至可以做到保持系统的相干性, 抵消所发生的消相干<sup>[8]</sup>.

实际上, 由于被控对象的不同, 所采用的控制手段也不尽相同. 从物理机制上可以将量子系统的控制分为两类: 微扰控制或称摄动控制<sup>[9]</sup>和非微扰控制<sup>[10~12]</sup>. 微扰控制的方法类似于杨氏双缝试验, 通过控制到目标态的多条通道之间的干涉来达到控制目的, 这种控制方法也称为相干控制或者强共振控制, 主要是依赖于偶极耦合来控制电离速度和位置定位. 具体的包括光致势(light-induced potentials)绝热通道(partial adiabatic passage)<sup>[13]</sup>、短脉冲序列抑制自发衰退<sup>[14]</sup>、量子相干的相干光学相位控制<sup>[15,16]</sup>等. 这类控制在动力学过程中不改变被控系统的自由哈密顿量. 非微扰控制的系统模型基于系统的非微扰描述, 如美国的Rabitz教授提出的基于自适应成形激光脉冲非线性相互作用的反馈学习算法最优控制<sup>[17~19]</sup>, 在多原子分子的强场分裂电离及原子电离化中运用得非常成功. 从量子控制实现的技术上主要有核磁共振技术<sup>[20]</sup>、微波技术和快速激光脉冲技术<sup>[21,22]</sup>, 其原理都是通过控制所施加场的强度、频率、相位以及不同脉冲的组合来达到控制目的<sup>[23,24]</sup>.

### 2.2.1 频域控制中的 $\pi$ 脉冲动力学方法 ( $\pi$ pulse dynamic method in frequency domain control)

相干布居数转移的调控主要采用的是频域中的单个连续波控制, 常用的方法有两大类:  $\pi$ 脉冲动力学方法<sup>[25]</sup>和绝热通道动力学方法, 后者中使用最广泛的是受激拉曼绝热通道过程(stimulated Raman adiabatic passage, 简称STIRAP), 该过程利用了所谓的暗(dark)状态: 有两个不发荧光的稳态或亚稳态构成的一个绝热状态<sup>[26]</sup>.  $\pi$ 脉冲动力学方法利用共振单光子跃迁或者相应的共振双光子拉曼跃迁, 通过控制脉冲面积来建立相干态.

简单系统与激光相互作用的动力学及其布居数逆转中的相干控制, 主要是集中在单个光子的共振上, 也可拓展到多光子的共振. 描述一个量子系统最简单的模型是一个孤立的两能级系统或没有松弛或非同阶次的系统. 此模型对于大部分与超快激光脉冲相互作用作为松弛过程(典型的为纳秒量级)幅值的系统, 而常常被转变为一个非常实际的模型, 与光-物质相互作用相比, 作用时间极大. 当一个量子系统具有彼此相互靠的很近, 而同时又远离其

它能级的双能级时, 就可以看成是二能级系统. 自旋1/2粒子是最常见的二能级系统, 比如电子.  $\pi$ 脉冲动力学方法使用两束与跃迁频率相同的具有一定相位关系的连续波激光形成一束旋转激光, 当这束旋转激光与二能级系统相互作用时, 可以使系统的两个能态的布居数发生周期性的变化. 具体地, 若定义两个能态间的概率之差为 $\Omega(t)$ :

$$\Omega(t) = |c_0(t)|^2 - |c_1(t)|^2. \quad (1)$$

则 $\Omega(t)$ 会产生周期性的振荡, 称为拉比(Rabi)振荡.  $\pi$ 脉冲法一般用于建立对应于两个非简并能级的状态 $\psi_a$ 和 $\psi_b$ 之间的相干叠加态:

$$\Phi(\theta, \varphi) = \cos\theta \cdot \psi_a + e^{i\varphi} \sin\theta \cdot \psi_b. \quad (2)$$

其中:  $\theta$ 为两状态的混合角;  $\varphi$ 为叠加相位. 混合角 $\theta$ 与时间脉冲的面积 $a$ 成正比:

$$\theta = a/2 = (1/2) \int_{-\infty}^{\infty} \Omega(t) dt. \quad (3)$$

即脉冲面积 $a$ 为拉比频率的时间积分. 因此要想产生两个本征态的概率之比为50%:50%, 只需要将脉冲面积 $a$ 调整为 $\pi/2$ . 如果激光的作用面积为 $\pi$ , 则 $\Omega(t)$ 会从1变化到-1, 即可实现布居数从低能态到高能态的完全转移. 所以这种方法被称为 $\pi$ 脉冲法, 因为控制时只取旋转激光的面积为 $\pi$ 的方波脉冲, 另外通过控制方波的面积可以实现不同的控制目的. 研究表明, 这种控制方法对脉冲的集体形状并不敏感, 而对面积为敏感. 这种方法显然对脉冲的峰值及持续时间 $T$ 都敏感. 在李群分解方法中<sup>[23]</sup>, 最终得到的是一个 $\pi$ 脉冲的序列, 每个不同频率的脉冲对应了不同能级之间的跃迁, 这些脉冲按一定的顺序作用, 实现将布居数在不同能级之间的转移. 由于此脉冲序列非常直观, 也称为直觉脉冲序列.

相对于 $\pi$ 脉冲方法而言, STIRAP方法的抗干扰性显得更强, 该方法中布居数的变化并不与单个脉冲的面积呈比例, 而是与脉冲之间的延迟时间、相位差或者脉冲之间拉比频率的比值相关.

在基于拉曼耦合的受激拉曼绝热通道中, 初态和目标态通过中间态耦合在一起, 将目标态和中间态耦合在一起的脉冲称为斯托克斯(stokes)脉冲, 而将中间态和初始态耦合在一起的脉冲称为泵浦(pump)脉冲, 斯托克斯脉冲要超前于泵浦脉冲, 如果斯托克斯脉冲的结束部分和泵浦脉冲的起始部分重叠, 则被称为反直觉(counterintuitive, CI)脉冲, 可以实现布居数从初态到目标态的完全转移; 如果斯托克斯脉冲和泵浦脉冲同时结束, 则被称为半反直觉(half-counterintuitive, HCI)脉冲序列, 可以实现初态和目标态之间的最大相干, 这也被称为部分绝热

通道技术.

为更清楚地理解STIRAP方法, 以 $\Lambda$ 型能级原子为例来进行说明. 该原子具有两个基态能级, 并通过一个共同的激发态能级耦合(Raman耦合), 记为 $\psi_a \leftrightarrow \psi_c \leftrightarrow \psi_b$ , 初始时刻布居数分布在 $\psi_a$ , 现要将全部(或部分)转移到 $\psi_b$ . STIRAP方法使用两个脉冲, 具体操作顺序为: 首先将耦合 $\psi_c \leftrightarrow \psi_b$ 的脉冲在系统上作用一段时间, 然后再使耦合 $\psi_a \leftrightarrow \psi_c$ 的脉冲作用到系统上, 两个脉冲之间部分相互重叠. 对于第1个脉冲的结束部分与第2个脉冲的开始部分相互重叠的控制脉冲序列, 被称为反直觉脉冲, 此时, 能将布居数完全从 $\psi_a$ 转移到 $\psi_b$ ; 对于两个脉冲同时结束的控制脉冲序列, 被称为半反直觉脉冲, 此时, 可以实现 $\psi_a$ 和 $\psi_b$ 两个状态的相干叠加. 可以通过调整两个脉冲之间的时间延迟来控制两个状态之间的布居数转移. 用这种方法能够实现使得中间能级的布居数极小化, 甚至使其为零, 从而无需加热原子.

若要建立激发势能面上多能态的相干叠加, 由于不可能对所有的跃迁满足共振及面积条件, 所以在实用上讲, 对分子系统不存在超快 $\pi$ 脉冲.

## 2.2.2 频域控制中的干涉路径控制方案 (Interference path control scheme in frequency domain control)

采用干涉路径的控制主要是由Brumer和Shapiro针对化学反应控制提出的<sup>[3]</sup>. 他们是最早认识到相干性与路径重要性之一并利用在化学反应的控制中. 基本思想是常说的杨双缝实验, 不用光波之间的干涉, 而是采用分子与反应通道之间的量子力学干涉的模拟. 通过调节相干光束的相位差和振幅大小来实现不同反应通道的选择. 在此方案中, 最少采用两个激光场来产生初始态与衰减终态集合之间的两条干涉路径, 所导致的叠加态具有两个不同分量的系数表示的最终产物的分量速率信息. 这些系数以及分量速率由两个激光场的相对相位及其幅值来确定, 这意味着, 通过变化相对相位和幅值能够控制, 由不同激光器产生的系统波函数的相干性来控制输出. 此方法的技术实施需要控制相位差以及两个用来驱动不同激发路径的连续波激光源之间的幅值. 由于从初态到终态的转移几率正比于与暂态相关的幅值的平方, 所以只要能够找到两条独立地连接系统相同初态和终态的路径, 就能够调节一个特定终态的布居数的几率. 在二能级系统中, 使用最多的是调频绝热通道, 它有两种实现方式: 激光频率调节为小于(或高于)跃迁频率, 然后调节频率扫过跃迁频率; 或者选用零调频激光脉冲(或称跃迁限制激光脉冲), 并使用斯塔克(Stark)开关技术来扫描跃

迁频率来实现共振. 在两种情况下, 只要过程是绝热的, 则能够完全实现布居数转移. 连续波控制在对多能级原子及分子控制时要复杂得多, 原先的方法由于消相干时间变短、能量重新分布、不同跃迁通道间的相干等原因或许就变得不可行或者实现起来困难得多. 比如由于消相干时间变短, 相应的脉冲时间也要变短, 所以在控制复杂系统时多使用短脉冲或者超快脉冲, 当脉冲周期小于两个光学周期<sup>[27]</sup>时, 拉比规则将发生大的偏离, 而且, 使用短脉冲实现布居转移要求大的电场幅值, 因此, 在许多原子及分子系统中偶极相互作用哈密顿量并不能充分的描述相互作用, 极化项需要增加. 对于较复杂的系统, 主要有以下几种调控技术:

- 1) 使用多束不同频率的具有一定相位关系的激光, 以一定的时间顺序作用到目标系统, 形成特定的干涉场, 如绝热通道技术或部分绝热通道技术、pump-dump方法等<sup>[28]</sup>;

- 2) 使用在消相干时间内的各能态间的相位关系, 采用两个或多个相同频率的有一定时间延迟的锁相脉冲来控制系统演化, 如半导体相干控制中用的双脉冲技术和脉冲序列技术<sup>[29,30]</sup>;

- 3) 使用单个调制脉冲来建立最优量子力学状态<sup>[27]</sup>.

### 2.3 激光脉冲成型操纵技术 (Laser pulse formation manipulate technology)

人们能够操控具体的脉冲构造, 通过脉冲成型技术, 来获得一个期望的形状既可以通过频域, 也可以通过时域, 从而导致主动的相干控制. 为了能够选择性地引起化学反应的不同通道来加强特殊反应物的产量, 同时抑制不期望产物, 人们通过使用专门裁剪的激光脉冲, 采用几种不同的原理来达到控制目标. 脉冲成型技术还可以用于其他的应用方面, 如光学通讯、远程感应、加强信号获取以及医学诊断、量子计算、生物应用和新的半导体装置等.

由很多频率构造的超快脉冲能够同时激活很多相干转移到被激发态, 并且可以用一个成型的脉冲操纵它们到期望的结果. 事实上, 有关脉冲成型技术的进步与相干控制研究一直是紧密相联的. 目前, 快到兆秒分之一秒(trillionth of second), 或称为皮秒(picosecond), 也就是 $10^{-12}$  s(或更快的飞秒为 $10^{-15}$  s)的超快激光脉冲的发展已经成为主动操纵分子内部的振动再分配的关键. 一个超快激光脉冲可以表示成一段频率范围内的许多单色光波的干涉叠加, 该频率与脉冲持续时间成反比. 短的超快脉冲持续时间导致宽的频谱, 这与连续波激光的单色波长特性是不同的. 超快激光脉冲一个相当重要

的方面是它产生合适的成型脉冲的特性, 因为脉冲成型产生的可实现性常常取决于对其测量的精度如何, 对于连续波激光器, 采用单色计作为频谱仪就足够了, 事实上, 最简单的确定一个成型脉冲波长轮廓的方法仍然是个效率的技术, 尤其是只用调制脉冲来确定在幅值上所具有的大量性质.

已有的方法可以用不同频域的相干连续激光束, 也可以用一组相干激光脉冲序列, 所有这些脉冲成型技术本质上都是利用相干光束或光脉冲与粒子相互作用的量子干涉原理. 相干连续激光束是具有确定相位的多束单色激光, 各激光束的初始相位随机而定, 相互之间会发生相干干涉效应. 由于脉冲序列不是单色波, 没有单一相位. 对于波形不一样的激光脉冲序列, 对它们进行傅立叶频率分析, 如果基频的单色波具有确定的相位差, 就称它们为相干激光脉冲序列.

脉冲成型本质上涉及的是幅值、相位、频率和/或内部脉冲分离的控制, 较复杂的脉冲成型是对上述参数通过可程序化进行一个以上的多参数的控制, 可以根据用户特性来产生复杂的超快光学波形. 脉冲成型技术的应用已经对核磁共振(NMR)频谱仪产生了本质上的革命. 事实上, 许多复杂NMR脉冲序列的成功应用对光学频谱仪指明了发展的方向, 这些对化学也将产生革命性的影响. 不过一个实际的问题是, 采用激光来实施脉冲成型或多脉冲序列是一件比在NMR中进行操控更困难的事情. 光谱频谱仪语言的语法对所有NMR中的光子都具有相同的偶极动量, 所有的样品都是光学薄镜片且没有传播效应. NMR转变器是完美稳定的单色辐射源, 并且全部频谱都具有小的带宽. 上述的这些假设在激光频谱仪中通常没有一个是成立的. 选择性的激活单个转移或部分频率转移的能力变的十分重要, 因此此能力能够纠正激光的不完美性和光谱复杂性. 正是由于此原因, 在激光选键化学和量子控制中分解50~100 fs及高功率的可程序化的脉冲成型起着重要作用. 甚至最简单的脉冲成型(即与特殊转移的带宽相匹配或对多光子激活产生矩形脉冲器)也是有价值和广泛的应用.

### 2.4 波包泵浦-当浦方案(Wave packet pump-dump scheme)

此技术是由Tannor和Rice基于波包动力学提出采用相干的超短激光脉冲的泵浦-当浦方案实现对化学反应的控制<sup>[4]</sup>, 其操作是首先采用一个脉冲将初始定态分子泵浦到激发态势能面上. 在体系演化一个很短的时间延时之后, 再加上另一个称为当浦的激光脉冲诱导分子从激发态势能面到另一势能面

的反应能态继续反应. 对于一个给定的泵浦与当浦之间的时延, 基于波包在势能表面上时延的位置可以选出反应通道. 只要控制两个脉冲的相位结构及其两者之间的时延就能得到期望的选择结果. 为了优化此控制方法的效率, 可采用不同的时延方案, 其中之一涉及通过控制与电子状态相耦合的超快激光脉冲强度对基态和/或激发态布居数的控制. 在一个激发态中对布居数的控制也可以通过操控具有时延的两个脉冲之间的相对相位来获得.

由于目前实验室里已经能够产生飞秒激光脉冲及其延时, 几乎所有的化学反应都能够做到细致的调节.

## 2.5 分子尺度体系的量子操纵技术 (Quantum control technology for molecular scale systems)

针对当今分子材料与器件研究中关于电荷输运、光电转换、器件原理等涉及量子力学效应的焦点问题, 人们已经开始利用先进的分子尺度上的高分辨检测与操纵技术, 如扫描探针显微技术、能谱技术、光谱技术, 特别是将这些技术加以组合集成, 从空间、能量、时间3个方面来对分子尺度体系的时空行为和能级结构进行高分辨、高灵敏表征, 并进一步通过对特定化学键进行选择性的剪裁, 调制分子量子体系的结构与电子态, 从能级和波函数的层次上对分子尺度体系的结构、电子态、自旋态和光子态进行量子调控, 实现对分子尺度物质分立能级结构、波函数及其量子效应的调控; 以及量子输运特性的认识与控制, 揭示分子尺度体系中光电转换的电荷转移与能量转换动力学过程. 通过利用光、电、磁外场的影响, 研究分子-电极接触中的电子和自旋输运特性、以及光电转换过程中电荷转移和激子衰变动力学, 探索分子尺度物质中电荷输运、光电转换的量子调控问题以及相关分子器件的运作原理. 调制后的性能经检测、分析后将反过来指导分子尺度物质的设计和制作, 以便实现物理性能参数的优化, 推动实用分子材料与器件的开发.

## 3 量子分子动力学的控制理论(Control theory of quantum molecule dynamics)

分子尺度的量子行为和调控研究主要可以分成两个方面: 一是利用化学和物理手段对分子尺度物质的维度、有序度、尺寸、掺杂等进行结构调控, 以实现分子尺度物质特定的量子特性; 其二是利用环境和外场对分子尺度物质的电子态进行调制, 以实现物质性能的量子调控. 前者侧重分子材料的设计与制作, 所需要的主要是对分子动力学的操纵技术. 后者则侧重器件运作原理的认识和技术应用, 其最终调控性能的高低依赖于量子系统控制理论开发与

应用的水平. 量子系统控制是直接对量子动力学进行的一种受控相干相互作用的应用. 通常包括采用相干激光辐射来达到期望的系统目标态. 将相干用来作为量子级控制的一种工具的主意源自于化学动力学、非线性光学及激光光谱学, 不过目前在很多物理与化学领域里常常是合在一起的.

利用系统控制理论来对量子系统进行控制, 其本身的过程就是一个系统工程, 它要经历系统建模, 系统综合与分析, 其中包括系统的可控性、可观性、可达性、稳定性等, 控制器设计, 其中包括收敛性的分析、系统仿真、性能测试等过程.

### 3.1 被控系统建模及其分析(Modeling and analysis of system to be controlled)

#### 3.1.1 系统建模(Modeling of system)

虽然实际量子系统的模型可能是很复杂的, 但是再复杂的系统也是由简单的系统复合而成. 只要我们能够把简单系统研究透彻, 就有可能解决复杂问题. 从系统控制的角度来看, 任何一个控制系统必须至少由一个被控系统和一个控制器组成. 在量子控制系统中, 前者总是量子力学的, 而后者可以既是量子的也可以是经典的. 复杂的量子控制系统还具有测量系统输出的传感器. 此类模型已经被应用到许多量子系统的控制中, 如量子系统可以是一个化学反应中的分子系统, 受限于一个执行器产生的激光脉冲, 该执行器由一个激光源、脉冲成型装置以及探测器组成. 探测器为一个质量光谱仪用来识别反应产物. 量子系统还可以是固态系统, 如代表量子位的量子点系统, 该系统具有执行器和分别由控制电极与单电子晶体管组成的传感器. 量子系统还可以是核自旋的分子系统, 该系统具有受限于产生分子和无线电频率场的执行器以及探测样本磁性的传感器. 在建立起控制系统后, 量子系统的状态既可以采用希尔伯特空间矢量表示, 也可以用更为一般的密度矩阵算符, 如作用在系统希尔伯特空间上的一个迹为1的正算符来表示. 虽然大部分量子系统完整的希尔伯特空间很难是有限的或可分离的(如果包括离子状态的全部连续性甚至氧原子的希尔伯特空间也是不可分的), 不过人们通常只对系统完整希尔伯特空间中有限维子空间的控制动力学感兴趣. 因此一般假定感兴趣的希尔伯特空间是有限维的, 且所有的算符都是矩阵表达式. 一个封闭量子系统的状态 $|\Psi(t)\rangle$ 演化服从薛定谔方程<sup>[31]</sup>:

$$i\hbar\dot{|\Psi(t)\rangle} = H[f(t)]|\Psi(t)\rangle \quad (4)$$

或(等价于)由密度矩阵 $|\rho(t)\rangle$ 表示的量子刘维尔方程

$$i\hbar\dot{\rho}(t) = [H[f(t)], \rho(t)]. \quad (5)$$

其中:  $[A, B] = AB - BA$  是对易子;  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$  为普朗克常数. 为了方便起见, 人们经常将  $\hbar$  选为单位值 1. 因此系统动力学是由哈密顿量  $H[f(t)]$  来确定的.  $H[f(t)]$  是一个作用在系统希尔伯特空间上的一个算符, 并且取决于由执行器产生的一组(经典的)控制场  $f(t) = (f_1(t), \dots, f_M(t))$ .

方程(4)和(5)之间的主要不同点是, 前者仅适用于纯态系统, 而后者适用于纯态和混合态系统(量子系综). 然而, 与薛定谔方程不同, 量子刘维尔方程可以对消相干或弱测量系统通过增加(非哈密顿量的)超算符进行泛化. 超算符是作用在希尔伯特空间算符上的算符, 用以考虑对系统动力学测量以及耗散的贡献:

$$\dot{\rho}(t) = L_H[\rho(t)] + L_M[\rho(t)] + L_D[\rho(t)]. \quad (6)$$

其中  $L_H[\rho(t)] = -\frac{i}{\hbar}[H[f(t)], \rho(t)]$ .  $L_M$  所表示的内容为所实施的测量如可以控制的传感器的结构;  $L_D$  所表示的内容通常为系统与环境之间不可控的相互作用.

由于对量子系统在物理上所规定的演化方程, 甚至在开环控制情况下, 至少在所描述的经典控制器模型中的量子控制基本上都是非线性的, 只有在特殊情况下, 系统与传感器以及环境的相互作用可以忽略, 系统的动力学则完全由哈密顿算符  $H[f(t)]$  决定, 并且量子控制的主要任务就是寻找有效的途径来设计这个哈密顿量以便达到一个期望的目标. 所以同经典力学系统控制类似, 对于量子力学系统的控制就是基于被控系统模型, 根据某种系统控制理论来获得被控系统的状态随时间变化的规律.

### 3.1.2 量子系统控制问题、控制律形式及系统分析(Control questions, formations and analysis for quantum systems)

量子系统中的控制问题, 不论是量子物理中的状态制备, 还是量子化学中的布居数转移; 不论是实验中的状态或过程工程, 还是观测量的最优化, 都可以归结为两大类: 状态转移与状态跟踪, 合在一起为状态调控. 状态转移是解决一个将被控系统从已知的初始状态调控到指定的(期望的)目标态的问题. 状态跟踪是对一个变化的目标函数进行状态的跟踪控制. 状态转移与状态跟踪之间的差别是: 前者的目标状态是固定不动的; 而后者目标状态是非固定的随时间变化的函数.

把状态调控问题具体到量子物理和量子化学中, 状态转移包括状态制备、状态驱动、布居数转移、轨道转移控制等; 状态跟踪包括状态跟踪和轨迹跟踪.

基于量子系统模型的控制函数在系统控制中称为控制律, 它是系统哈密顿量中的一部分, 所以在量子系统控制中也可以称其为哈密顿量的设计. 为了避免太特殊而有必要给出一些附加的假设. 一个比较好的实用的做法是把  $H[f(t)]$  分解成为两部分: 一个是系统部分  $H_S$ , 它描述系统内部的动力学且与控制器无关; 另一个是控制部分  $H_C[f(t)]$ . 虽然  $H_C[f(t)]$  取决于非线性形式的控制函数  $f_m(t)$ , 在很多情况下假设在控制场分量  $f_m(t)$  上是一个线性依赖关系:

$$H_C[f(t)] = \sum_{m=1}^N f_m(t) H_m. \quad (7)$$

实际上, 在一些应用如具有多控制电极的固态结构中, 存在多个独立的控制场. 在仅有单个有效控制场如由一个激光脉冲感应的电磁场, 以及一个微波激射器或无线电频率场的情况下, 控制哈密顿量可以进一步简化为  $H_C[f(t)] = f(t) H_1$ .

从系统控制角度来看, 任何一个建立了数学模型的被控系统, 都需要对其本身所具有的特性进行分析了解清楚后, 才能有的放矢, 选择最有效的控制策略来进行控制和解决问题. 根据不同的需要解决的问题, 可以有选择性地对被控系统进行分析的内容有: 系统的可控性、可观性、可达性、稳定性等. 简单而言, 可控性是指被控系统从任意初始状态回到系统稳定点的可能性; 可达性指被控系统从任意初始状态到达期望终态的可能性. 在量子系统中用到的主要是可达性. 如果一个被控系统是可达的话, 这意味着无论你怎么设计控制律都将无法达到你想要的目标, 完成不了你的任务. 所以设计控制律之前的对被控系统所具有的性质分析是十分必要和重要的. 系统分析的另一个目的是获得系统可达的条件, 并在控制律的设计过程中专门去满足此条件以便达到控制的目标. 比如, 在线性控制情况(7)中, 对能够设计成任意(么正)过程到一个总体相位因子的一个充分必要条件是  $iH_C$  和  $iH_m, m = 1, \dots, M$  产生的李代数是  $u(N)$  或  $su(N)$ , 其中  $N$  是有关希尔伯特空间的维数. 这也是对一般量子系综的量子状态或观测变量可达性的充分必要条件.

### 3.2 开环控制系统和闭环控制系统(Open-loop and closed-loop control systems)

在量子系统控制中, 就控制系统结构图来分类也分为开环控制系统和闭环控制系统两大类. 开环控制系统主要就是由实现控制律函数的控制器加被控系统组成, 系统没有测量输出的传感器. 被控系统在控制律函数的作用下直接给出系统输出, 因此开

环控制系统的控制精度极大地依赖和受限于控制条件,因为在大部分情况下,开环控制是一种无监测纠错的顺序控制.在系统输出端加上传感器,将输出状态进行测量并反馈到控制器的输入端作为控制器的输入变量,就成为闭环控制系统.从系统控制的角度来看,闭环控制是为了进行反馈控制.系统控制中反馈控制的目的是希望获得一个自动控制,这也是系统控制的能力所在.

实际上,利用宏观控制理论所设计出的量子系统反馈控制律可以通过基于模型的状态计算来获得系统输出状态,设计出相应的反馈控制律.这种基于模型的状态反馈控制的前提是被控系统的状态确实能够按照模型进行演化的.这意味着被控系统是一个封闭量子系统,因为该情况下从模型获得系统状态与实际被控系统输出是一致的.由于开放量子系统导致更复杂的数学模型,所以迄今为止绝大部分量子控制研究都限于封闭量子系统.从系统控制的角度来看,一个控制系统是否为反馈(或闭环)控制,主要取决是否涉及控制律与被控系统的输出状态有关,如果与系统输出有关就是反馈控制,没有就是一个开环控制.

针对每一种控制问题都已经产生出多种不同的控制策略.而每一种控制策略都具有自己的特性:即适用范围及其局限性,有计算量大小,求解及其实现难易,以及控制性能上的差异.所以一个完整的量子系统控制过程实际上是一个选择合适的模型以及合适的控制策略来达到期望性能指标的过程,这就要求设计者熟悉多种不同模型及其相关控制策略的特点.

### 3.3 系统幺正演化矩阵的控制(Control of system unitary evolution matrix)

#### 3.3.1 系统幺正演化矩阵的求解(Solution of system unitary evolution matrix)

由于描述量子力学系统的动力学演化规律的薛定谔方程是一个含时(偏)微分方程,一般情况下很难对其进行求解.所以,和处理经典力学系统控制一样,必须想其他办法,不通过具体对方程求解,也能够达到了解系统状态特性的目的.采用对幺正演化矩阵的设计就是一个切实可行的途径<sup>[32]</sup>.

根据系统控制理论研究一个被控系统,就是从它的数学模型入手,通过理论分析和推导合适的控制律来达到某个期望的结果.对量子系统控制的研究也不例外.量子系统的普适关系式就是薛定谔方程,即波函数与哈密顿量之间的微分关系式 $i\hbar\dot{\psi} = H\psi$ ,当已知波函数的初始值 $\psi(0)$ ,则方程的通解为 $\psi(t) = U(t)\psi(0)$ ,其中 $U(t)$ 在系统控

制中称为转移矩阵,在量子力学中称为状态演化矩阵,所以从控制理论角度上说,只要求出状态演化矩阵 $U(t)$ ,就可以获得任何时刻 $t$ 的波函数 $\psi(t)$ . $U(t)$ 该怎么求?如果 $H$ 与时间无关,则有指数型的解 $U(t) = e^{-iHt/\hbar}$ .由此可见,只要 $H$ 已知,则可求出 $U(t)$ .但当外加了控制作用后, $H$ 变为随时间变化.此时,可以通过么正变换,将该量子系统转换到与其对等的一个旋转量子系统中来获得不随时间变化的哈密顿算符.故在变换后的量子系统中可以套用不含时间因子的哈密顿算符 $H'$ 对系统动力学方程进行求解 $U'(t)$ .因此,外加控制作用后求解系统状态演化规律的过程,等同于对算符进行么正变换后求解么正演化矩阵的过程.对一个量子系统控制场的设计可以转化为对该系统么正演化矩阵的设计.

#### 3.3.2 幺正演化矩阵的分解(Unitary evolution matrix decomposition)

由一个复杂的高维的 $H$ 所获得的 $U(t)$ 是无法直接在实验室里进行操纵和实现的,所以实验物理领域里很早开始了有关单比特及两比特的简单量子逻辑门操纵的研究,并已证明任何逻辑门都可以用两比特逻辑门来实现.这告诉人们可以通过把复杂的高维的 $U(t)$ 分解为由一个比特或两比特通用逻辑门的组合来实现高维转移矩阵的物理实现问题.所以对转移矩阵 $U(t)$ 的分解成为量子系统控制中的一个重要研究方向,采用最多的是Cartan分解、Schmidt分解<sup>[33]</sup>、Wei-Norman分解,涉及的主要是数学问题.对转移矩阵 $U(t)$ 分解的控制问题的描述为:当给定初始态 $\psi(0)$ 及终态 $\psi(t_f)$ 值时,求可实现的状态演化矩阵 $U(t)$ .解决的方式就是将 $U(t)$ 分解为低维(通常是直到2维)的可实现的量子逻辑门.如何分解以及怎样分解则涉及到被控系统的具体参数.这一问题转变到对幺正演化矩阵的控制就变成:在外加控制场的作用下,对期望的演化矩阵进行分解的问题<sup>[34]</sup>.已经证明如果系统是可控的,则任意期望的幺正演化矩阵都可以找到一条轨迹到达,数学上任意期望的幺正演化矩阵 $U(T)$ 都可以分解成指数因子的乘积形式,而这些指数因子都是物理可实现的.人们通过研究,通过引入相关的分解理论,结合量子系统的特征,出现了许多分解方法.

Magnus公式和Wei-Norman分解方法是用来求解一般不能直接积分求解的矩阵微分方程. Magnus于1954年针对一类矩阵微分方程的求解问题提出了Magnus公式定理:方程中解 $U(t)$ 的表示只有一个指数因子,其中的指数存在 $l$ 个基的线性组合. Wei-Norman分解方法是在1964年由Wei

和Norman提出的一种对系统在 $t = 0$ 的附近的局部邻域的解可以由指数因子的乘积表示. Magnus分解得到的么正演化矩阵分解是直接对期望的么正演化矩阵进行分解, 并且是从全局来表示; 而Wei-Norman分解只是从局部邻域考虑的, 其解只能在 $t = 0$ 的附近的邻域分解成.

Magnus分解和Wei-Norman分解都是对系统的微分方程进行求解, 并获得指数因子的解的形式. 实际上只要知道了期望的么正演化矩阵 $U(t)$ , 加上系统状态的初始值, 就可以获得任意时刻的系统状态. 李群的一般分解是直接针对期望的么正演化矩阵进行指数因子分解的, 根据脉冲控制场的特性, 把规定的时间间隔分成 $K$ 段小区间, 每段小区间的么正演化矩阵是对应一个指数因子, 并且指数因子中的指数是由脉冲积分所得到.

与Magnus分解相比, 李群的一般分解也是分成 $K$ 个指数因子的乘积, 但是李群一般分解的每个指数都可以确定性的求出, 而Magnus分解的指数是不确定的; 李群一般分解主要作用在于在时间间隔相等的情况下, 要得到期望么正演化矩阵所需时间最少, 就是使得所分得 $K$ 值最小. 当 $K$ 值确定好之后, 其相应的脉冲序列也就确定, 即控制场也就确定. 所以李群的一般分解在脉冲宽度相等的情况下, 可以通过寻找最优的脉冲控制场序列, 使得期望的么正演化矩阵的分段最少, 也可称所需的时间最少. 利用Wei-Norman分解只能模拟控制场与么正演化矩阵的定性关系. 不过利用李群的一般分解时, 通常是在控制场的幅值变化与频率相比缓慢的假设下, 只有这样假设才能使得指数因子的参数由对控制场的积分获得. 李群的一般分解几乎适用所有的多能级的量子系统.

由于由薛定谔方程决定的量子系统方程中的么正演化矩阵 $U(t)$ 所对应的李群 $G$ 是 $SU(2^N)$ , 所以Cartan分解是一种在 $G = SU(2^N)$ 群上, 将 $G$ 分解成 $G = KAK$ 的3个子群相乘的数学分解方法. 从数学角度上说, Cartan分解的参数是针对由李群 $G$ 所对应的李代数 $g$ 来进行的. Cartan分解给出了一种分解李代数的方法. 对于一个给定的半单李代数 $g$ (即除了单位元外, 不存在阿贝尔子代数), 可以通过Cartan分解使得该李代数 $g$ 分解成更简单的子代数的直和, 这是因为子代数的特征和性质更容易分析, 也更加容易实现. 从另一个角度看, Cartan分解是通过把系统转化到黎曼几何流形上进行分析: 把得到期望的么正演化矩阵的最少时间问题, 转换成在流形域内从起始点到期望点之间寻找最短的路径问题, 通过最短路径再反过来寻找最优的时间间隔,

从而使得期望的么正演化矩阵所需时间最少. 在量子系统中应用Cartan分解, 既可以将期望的么正演化矩阵 $U_F$ 分解成可实现的量子逻辑门, 又可以根据实际控制时间的要求, 确定具体的分解参数, 以达到控制时间最短的目标.

### 3.4 几何控制(Geometric control)

给定一组(独立的)控制哈密顿量 $H_m, m = 1, \dots, M$ , 只要 $iH_m, m = 1, \dots, M$ 产生全部李代数则是完备的, 最简单的一般策略是拓展(么正)目标过程 $U(t)$ 为一个指数 $\exp(icH_C)$ (复数)旋转分量的乘积. 迭代模式为<sup>[31]</sup>

$$U(t) = \prod_{K=1}^K \left[ \prod_{M=1}^M \exp(ic_{km}H_m) \right]. \quad (8)$$

并采用李群分解方法来确定展开向中的系数 $c_{km}$ , 从中可以通过关系式 $c_{km} = \int_0^{t_{mk}} \int_{m_k}(t)dt$ 推导出合适的场强 $f_{mk}$ 以及控制脉冲长度 $t_{mk}$ 的数值. 在平滑的常数场中, 关系式可以简化为 $c_{km} = f_{mk}t_{mk}$ . 如果 $H_m$ 是正交的, 如 $\text{Tr}[H_m, H_n] = \delta_{mn}$ 为常数, 那么存在一个很好地解决此类问题的几何控制方法. 不过大部分物理系统除了受限于由外加控制引起的动力学外, 还受限于内部系统的动力学, 这将导致一个漂移项 $H_S$ , 它通常很难被消掉. 在原理上我们可以通过用 $H_S + H_m$ 替代 $H_S$ 将其放在(8)式的拓展项中, 然而, 即使 $H_m$ 是正交的, 拓展项中新的有效的哈密顿量通常不再是正交的, 这将使问题变得复杂. 另外即使我们对一个给定问题可以找到一个分解, 它可能不是物理可实现的, 因为 $c_{km}$ 可能是负值. 既然对应于 $H_S$ 的有效控制是固定的( $f_S = 1$ ), 实施这样的一个旋转需要使系统在负时间上进行演化, 这通常是不可能的(除非系统的演化是周期性的). 应付漂移问题的通常方法是通过变换到一个由 $e^{-itE_n} |n\rangle$  给定的旋转框架(RF)上, 其中,  $\{|n\rangle : n = 1, \dots, N = \dim H\}$ 是由 $H_S$ 的本征值为 $E_n$ 的本征态 $|n\rangle$ 组成的 $H$ 的一个基, 且 $H_S |n\rangle = E_n |n\rangle$ . 令 $U_S(t) = \exp(-itH_S)$ , 旋转框架中的动力学就由新的(相互作用图景)哈密顿量操控:

$$H'_S[f(t)] = U_S(t)^+ H_C[f(t)] U_S(t). \quad (9)$$

所以可以通过变换将漂移项消掉, 不过先前在线性控制逼近中是独立于时间的哈密顿量 $H_m$ , 现在成了取决于时间的哈密顿量

$$H'_m[f(t)] = U_S(t)^+ H_m U_S(t). \quad (10)$$

需要进行进一步的逼近如将控制场进行特殊的分解为一些不同频率的分量, 如

$$f(t) = \sum_{n, n' > n} A_{nn'}(t) \cos(\Omega_{nn'}t + \phi_{nn'}). \quad (11)$$

其中:  $\Omega_{nn'} = (E_{n'} - E_n)/\hbar$ 是状态 $|n'\rangle$ 与 $|n\rangle$ 之间的转移频率;  $A_{nn'}(t)$ 是“幅值函数”;  $\phi_{nn'}$ 是常数相位. 如果系统是强规则的, 除非有 $(n, n') = (m, m')$ , 否则 $\Omega_{nn'} \neq \Omega_{mm'}$ , 且转移频率 $\Omega_{nn'}/\hbar$ 是可分离的, 那么相对于 $2\pi/\Omega_{nn'}$ , (11)式具有变化较慢的幅值函数 $A_{nn'}(t)$ , 此时控制场的选择能够通过频率选择的脉冲来具体地处理变换, 并假定下面的控制哈密顿量的分解

$$H'_C = \sum_{n, n' > n} f_{nn'}(t) U_S(t)^+ H_{nn'} U_S(t). \quad (12)$$

其中 $f(t) = A_{nn'}(t) \cos(\Omega_{nn'}t + \phi_{nn'})$ .

既然 $2 \cos(\Omega_{nn'}t + \phi) = e^{+i(\Omega_{nn'}t + \phi)} + e^{-i(\Omega_{nn'}t + \phi)}$ , 可以将控制场进一步分解为旋转的和反旋转的项. 注意相对于具有元素 $e^{-itE_n}$ 的特征基 $|n\rangle$ ,  $U_S(t)$ 是对角的, 且作旋转波逼近(RWA), 即假定脉冲是充分的长以至于反旋转项的频均分布为零. 可获得的简化的旋转波逼近的控制哈密顿量为

$$H_C^{\text{RWA}} = \sum_{n, n' > n} \Omega_{nn'}(t) H_{nn'}(\phi_{nn'}). \quad (13)$$

其中

$$\Omega_{nn'} = A_{nn'}(t) d_{nn'}/2\hbar;$$

$$H_{nn'}(\phi_{nn'}) = x_{nn'} \cos \phi_{nn'} + y_{nn'} \sin \phi_{nn'};$$

$d_{nn'}$ 是暂态耦极力矩;

$$x_{nn'} = |n\rangle \langle n'| + |n'\rangle \langle n|;$$

$$y_{nn'} = i(|n\rangle \langle n'| - |n'\rangle \langle n|).$$

因此现在系统演化是如同所期望的受控于一个无漂移的、具有时间独立分量 $H_{nn'}$ 的控制哈密顿量.

旋转框架(RF)和旋转波逼近(RWA)在物理学中是同时普遍存在的, 且RWA控制哈密顿量在许多应用中是采用几何控制方案进行设计的起点.

### 3.5 量子最优控制理论 (Quantum optimal control theory)

Rabitz等人1988年提出对于给定的初态、希望选择的激发态以及完成激发的时间, 可以对激光脉冲的波形进行裁剪, 使分子被激发到位的效率最高. 所采用的手段是基于20世纪70年代控制界提出的“最优控制理论”来设计一个激光场 $E(t)$ 驱动系统从一个在时间 $t = 0$ 的初始态到一个固定的时间 $t = T$ 到达期望终态的方法. 该问题是基于寻找某个性能函数的极值来实现的, 只要求出此极值, 激光脉冲的最佳形状就可获知. 对性能函数的寻优可获得含有待求激光场的一组微分方程, 通过迭代来获得系统

的最优控制场. 此过程本质上涉及到操控脉冲的频率、卷积及其相位, 以便产生一个成型的波包, 其演化有利于特殊通道的分解或特殊产物的产生. 作为两点边界值问题, 在固定激光器能量的条件下来获得对特定初始态和终态的最优化的激光脉冲的成型, 这就是量子最优控制.

量子系统的最优控制是指在满足一定的性能指标最优的情况下, 驱动量子系统从初始态到达期望的终态<sup>[35]</sup>, 或者是从初始概率分布到达期望的概率分布<sup>[36,37]</sup>. 所以性能指标的选取是实现量子系统最优控制非常关键的一步, 控制量子系统的用途不同, 其性能指标的选取就不同, 相应的最优控制律的设计也不同. 目前研究量子系统的最优控制所采用的性能指标主要包括: 所需的转换时间最小<sup>[38,39]</sup>; 所对应控制场的 $L^2$ 范数最小<sup>[40~42]</sup>; 量子系统受外部环境的影响最小<sup>[43,44]</sup>, 以及量子系统获得么正转换的效率最高<sup>[45,46]</sup>等等. 在以上的性能指标下, 所采用的控制方法主要是解析与数值计算相结合的方法. 此外所有最优控制场的设计都是基于给定的量子系统的结构来完成的.

在量子最优控制的具体设计过程中, 量子控制问题被转化为所定义的性能指标的最大-最小问题, 量子最优控制的设计之所以需要采用迭代求解过程, 主要是由于在其设计的最优化求解中问题被转化为两点边值上的优化问题, 所定义的系统状态与伴随状态相互耦合成两个微分方程所致. 初始条件是给定的系统状态运动方程, 终值条件涉及伴随状态. 既然两个运动方程都取决于未知控制场, 则必然不可避免的需要从猜定的初始控制场开始进行迭代来获得最优控制场. 通过引入遗传算法等全局优化算法, 最优控制可以获得全局最优控制值. 由于迭代和优化过程均需要大量时间和计算量, 所以最优控制适合量子化学的调控中, 它不适合量子物理等需要快速响应的控制中.

在实验室里已经显示出采用最优控制理论的闭环系统学习技术的成功. 不过采用这种的学习技术的闭环系统并不是量子反馈控制, 虽然两者都依赖所获取的(经典)测量信息, 不过前者是在很多复制系统上的重复实验, 后者是通过弱测量依赖于同一系统的连续的观测(例如零差探测仪或被动光子探测仪).

### 3.6 基于李雅普诺夫稳定性理论的量子控制方法 (Quantum control method based on the Lyapunov stability theorem)

在闭环控制方法中, 基于李雅普诺夫的方法由于可以避免最优控制中迭代的麻烦, 最近几年里, 得到

广泛和深入地研究,已经形成了一种新的量子控制理论基础.最近一些文章已经对比了李雅普诺夫控制设计法对量子系统的应用,分别针对纯态波函数建立的薛定谔方程<sup>[47~52]</sup>,或针对密度算符建立的刘维尔-冯诺依曼方程<sup>[53,54]</sup>进行了李雅普诺夫控制设计.

基于李雅普诺夫控制的基本思想是:基于李雅普诺夫的间接稳定性理论,对于一个自治的量子系统 $X = f(x)$ ,构造一个李雅普诺夫函数 $V(x)$ :它是一个定义在相空间 $\Omega = (x)$ 上的可微标量函数,且 $\forall x \in \Omega$ ,有 $V(x) \geq 0$ .利用系统稳定性条件 $\dot{V}(x) \leq 0$ ,来求解此式成立情况下系统的控制律.所以基于李雅普诺夫控制设计的关键是李雅普诺夫函数 $V(x)$ 的构造.因为如果 $V(x)$ 构造的不合适,得不到 $\dot{V}(x) \leq 0$ ,则设计失败.而只要能够构造出一个 $V(x) \geq 0$ ,而同时有 $\dot{V}(x) \leq 0$ ,就能够成功的设计出一个基于李雅普诺夫控制的控制律.必须强调的是从系统控制理论的角度来看李雅普诺夫稳定性理论只是一个充分条件,不是必要条件,找不到这样一个 $V(x) \geq 0$ 的李雅普诺夫函数,使 $\dot{V}(x) \leq 0$ ,不能说系统不稳定,只能说该设计方法对该系统不适用.

基于李雅普诺夫方法控制的最大优势就是避免迭代求解,根据李雅普诺夫间接稳定性理论直接获得调控系统状态的控制律.这就使得极快速的量子控制有可能实现.但它的不足是:1)该控制律只是保证系统稳定的控制律;而不是保证系统收敛的控制律.2)正是由于1)的局限性,导致它是一种局部控制,不是全局控制,即有可能达不到期望目标态.目前有关基于李雅普诺夫控制的研究热点都是集中在如何克服它所具有的上述两个缺点上<sup>[50~52]</sup>.

虽然基于李雅普诺夫方法的控制只是稳定控制,但它实际上也是一种(局部)最优控制,系统控制理论告诉我们:对于稳定量子系统其状态轨迹的路径朝系统能量下降方向移动并停止在能量的极小值上.李雅普诺夫函数实际上就是一种能量函数.由于该方法引入李雅普诺夫函数 $V(x)$ ,且在保证系统稳定条件下的控制设计是通过求李雅普诺夫函数对时间的一阶导数并令 $\dot{V}(x) = 0$ 来求得控制律的,其方法等价于构造一个与李雅普诺夫函数相同的性能指标,通过求其最小情况下的控制,从这个角度上说,基于李雅普诺夫方法的控制就是一种(局部)最优控制,这就是李雅普诺夫函数与最优控制性能指标之间的关系.知道了李雅普诺夫函数的物理意义,有助于人们选择合适的李雅普诺夫函数.

## 4 总结 (Conclusion)

可能有人会问:为什么系统控制中会出现那么多设计控制律的控制理论,这是因为每一种控制理论都是针对一大类控制问题,在一定的条件下推导出的控制方法,所以只有在满足所要求的条件下,使用该控制方法才能达到期望的效果.换句话说,每一种控制方法都有自己的适用范围,不同的要求和情况,就需要采用不同的控制方法来解决.量子系统的操纵技术也是如此.针对量子系统的控制,还需要在考虑量子系统自身所具有特性的基础上,发展出能够对具体量子系统进行控制的控制策略和控制方法,建立起量子系统控制理论的体系与框架.这还需要靠我们大家不懈的共同努力.

## 参考文献(References):

- [1] DAHLEH M, PEIRCE A, RABITZ H, et al. Control of molecular motion[J]. *Proceeding of IEEE*, 1996, 84(1): 7 - 15.
- [2] AMBARTSUMIAN R V, LETOKHOV V S. *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*[M]. New York: Academic Press, 1977, 3: 166 - 316.
- [3] BLOEMBERGEN N, ZEWEIL A H. Energy redistribution in isolated molecules and the question of mode-selective laser chemistry revisited[J]. *Journal of Physical Chemistry A* 1984, 88(23): 5459 - 5465.
- [4] BRUMER P, SHAPIRO M. Coherence chemistry: controlling chemical reactions [with lasers][J]. *Accounts of Chemical Research* 1989, 22(12): 407 - 413.
- [5] TANNOR D J, RICE S A. Coherent pulse sequence control of product formation in chemical reactions[J]. *Advances in Chemical Physics* 1988, 70: 441 - 523.
- [6] PEIRCE A P, DAHLEH M A, RABITZ H. Optimal control of uncertain quantum systems[J]. *Physical Review A*, 1988, 37: 4950.
- [7] WEINER A M. International trends in optics and photonics[M]//ASAKURA T. *Trends in Optics and Photonics*, Berlin: Springer Press, 1999: 233 - 246.
- [8] 丛爽, 楼越升. 利用相位的自旋1/2量子系统的相干控制[J]. *控制理论与应用*, 2008, 25(2): 187 - 192.  
(CONG Shuang, LOU Yuesheng. Coherent control of Spin 1/2 quantum systems using phases[J]. *Control Theory & Applications*, 2008, 25(2): 187 - 192.)
- [9] BERMAN G P, DOOLEN G D, KAMENEV D I, et al. Perturbation theory for quantum computation with a large number of qubits[J]. *Physical Review A*, 2001, 65: 012321.
- [10] SUSSMAN B J, LVANOV M Y, STOLOW A. Nonperturbative quantum control via the nonresonant dynamic Stark effect[J]. *Physical Review A*, 2005, 71: 051401.
- [11] NAZIR A, LOVETT B W, BRIGGS G A D. Creating excitonic entanglement in quantum dots through the optical Stark effect[J]. *Physical Review A*, 2004, 70: 052301.
- [12] UNDERWOOD J G, SPANNER M, IVANOV M Y, et al. Switched wave packets: a route to nonperturbative quantum control[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 90: 223001.
- [13] GARRAWAY B M, SUOMINEN K A. Adiabatic passage by light-induced potentials in molecules[J]. *Physical Review Letters*, 1998, 80: 932.
- [14] FRISHMAN E, SHAPIRO M. Complete suppression of spontaneous decay of a manifold of states by infrequent interruptions[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87: 253001.

- [15] MALINOVSKY V S. Quantum control of entanglement by phase manipulation of time-delayed pulse sequences[J]. *Physical Review A*, 2004, 70: 042305.
- [16] MALINOVSKY V S, SOLA I R. Quantum phase control of entanglement[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93: 190502.
- [17] JUDSON R S, RABITZ H. Teaching lasers to control molecules[J]. *Physical Review Letters*, 1992, 68: 1500.
- [18] PEARSON B J, WHITE J L, WEINACHT T C, et al. Coherent control using adaptive learning algorithms[J]. *Physical Review A*, 2001, 63: 063412.
- [19] BARTELS R A. *Coherent control of atoms and molecules*[D]. The University of Michigan, 2002.
- [20] VANDERSYPEN L M K, CHUANG I L. NMR techniques for quantum control and computation[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2005, 76(4): 1037 – 1069.
- [21] HOSSEINI S A, GOSWAMI D. Coherent control of multiphoton transitions with femtosecond pulse shaping[J]. *Physical Review A*, 2001, 64: 033410.
- [22] BALLARD J B, ARROWSMITH A N, HUWEL L, et al. Inducing a sign inversion in one state of a two-state superposition using ultrafast pulse shaping[J]. *Physical Review A*, 2003, 68: 043409.
- [23] 丛爽. 量子力学系统控制导论[M]. 北京: 科学出版社, 2006. (CONG Shuang. *Introduction to Quantum Mechanical Systems Control*[M]. Beijing: Scientific Press, 2006.)
- [24] MALINOVSKY V S, KRAUSE J L. Efficiency and robustness of coherent population transfer with intense, chirped laser pulses[J]. *Physical Review A*, 2001, 63: 043415.
- [25] UNANYAN R G, VITANOV N V, BERGMANN K. Preparation of entangled states by adiabatic passage[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87: 137902.
- [26] VITANOV N V, FLEISCHHAUER M, SHORE B W, et al. *Advances in Atomic Molecular and Optical Physics*[M]. New York: Academic Press, 2001, 46: 55 – 190.
- [27] KALUZA M, MUCKERMAN J T. Short-pulse population inversion and transmittance[J]. *Physical Review A*, 1995, 51: 1694.
- [28] RANGELOV A A, VITANOV N V, YATSENKO L P, et al. Stark-shift-chirped rapid-adiabatic-passage technique among three states[J]. *Physical Review A*, 2005, 72: 053403.
- [29] MALINOVSKY V S. Quantum control of entanglement by phase manipulation of time-delayed pulse sequences[J]. *Physical Review A*, 2004, 70: 042305.
- [30] VLADIMIR S, MALINOVSKY, IGNACIO R S. Quantum phase control of entanglement[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93: 190502.
- [31] SCHIRMER S G. Hamiltonian engineering for quantum systems[C] // *Lagrangian and Hamiltonian Methods for Nonlinear Control*, 2007, LNCIS 366: 293 – 304.
- [32] 丛爽, 郑捷. 两能级量子系统控制场的设计与操纵, 系统仿真技术及其应用(第8卷)[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2006: 817 – 821. (CONG Shuang, ZHENG Jie. *The Design and Manipulation of a Two-Level Quantum System Controller*[M]. Hefei: University of Science & Technology of China Press, 2006: 817 – 821.)
- [33] CONG S, FENG X. Quantum system schmidt decomposition and its geometric analysis[C] // *Proceeding of the 27th Chinese Control Conference*. Kunming, Yunnan, China: [I.n.], 2008: 7 – 142.
- [34] 东宁, 丛爽. 量子系统中幺正演化矩阵分解方法的对比[C] // 第24届中国控制会议论文集. 广州: [I.n.], 2005: 28 – 32. (DONG Ning, CONG Shuang. Comparative study on unitary evolution operator decompositions in quantum system[C] // *Proceedings of The 24th Chinese Control Conference*. Guangzhou: [I.n.], 2005: 28 – 32.)
- [35] TESCH C M, DE VIVIE-RIEDLE R. Quantum computation with vibrationally excited molecules[J]. *Physical Review Letters*, 2002, 89: 157901.
- [36] NIELSEN M A, CHUANG I L. *Quantum Computation and Quantum Information*[M]. Cambridge: Cambridge University press, 2000.
- [37] BOSCAIN U, CHAMBRION T. On the K+P problem for a three-level quantum system[C] // *Proceeding of the 41th IEEE Conference on Decision and Control*, Las Vegas, Nevada USA: [I.n.], 2002: 34 – 39.
- [38] KHANEJA N, BROCKETT R, GLASER S. Time optimal control in spin systems[J]. *Physical Review A*, 2001, 63: 032308.
- [39] D'ALESSANDRO D. The optimal control problem on so(4) and its applications to quantum control[J]. *IEEE Transaction on Automatic Control*, 2002, 47(1): 87 – 92.
- [40] GRIVOPOULOS S, BAMIEH B. Optimal population transfers for a quantum system in the limit of large transfer time[C] // *Proceedings of the 2004 American Control Conference*. Boston, Massachusetts: [I.n.], 2004: 2481 – 2486.
- [41] BOSCAIN U, CHAMBRION T, GAUTHIER J, et al. Optimal control in laser-induced population transfer for two- and three-level quantum systems[J]. *Mathematical Physics*, 2002, 43: 2107.
- [42] SHEN L, SHI S, RABITZ H. Control of coherent wave function: A linearized molecular dynamics view[J]. *Physical Chemistry*, 1993, 97: 8874.
- [43] KHANEJA N, REISS T, LUY B, et al. Optimal control of spin dynamics in the presence of relaxation[J]. *Journal of Magnetic Resonance*, 2003, 162(2): 311 – 319.
- [44] D'ALESSANDRO D, DOBROVITSKI V. Control of a two level open quantum system[C] // *Proceedings of the 41st IEEE Conference on Decision and Control*. Las Vegas, Nevada, USA: [I.n.], 2002: 40 – 45.
- [45] PALAO J P, KOSLOFF R. Optimal control theory for unitary transformations[J]. *Physical Review A*, 2003, 68: 062308.
- [46] PALAO J P, KOSLOFF R. Quantum computing by an optimal control algorithm for unitary transformations[J]. *Physical Review Letters*, 2002, 89: 188301.
- [47] VETTORI P. On the convergence of a feedback control strategy for multilevel quantum systems[C] // *Proceedings of the MTNS Conference*. [S.n.]: [I.n.], 2002: 1 – 6.
- [48] FERRANTE A, PAVON M, RACCANELLI G. Driving the propagator of a spin system: a feedback approach[C] // *Proceedings of the 41st IEEE Conference on Decision and Control*. 2002, 1: 46 – 50.
- [49] GRIVOPOULOS S and BAMIEH B. Lyapunov-based control of quantum systems[C] // *Proceedings of the 42nd IEEE Conference on Decision and Control*. [S.n.]: [I.n.], 2003, 1: 434 – 438.
- [50] MIRRAHIMI M, ROUCHON P. Trajectory generation for quantum systems based on Lyapounov techniques[C] // *Proceedings of IFAC Symposium NOLCOS*. [S.n.]: [I.n.], 2004: 1 – 6.
- [51] MIRRAHIMI M, ROUCHON P. Trajectory tracking for quantum systems: A Lyapounov approach[C] // *Proceedings of the International Symposium MTNS*. [S.n.]: [I.n.], 2004: 1 – 10.
- [52] MIRRAHIMI M, TURINICI G. Lyapunov control of bilinear Schrodinger equations[J]. *Automatica*, 2005, 41(11): 1987 – 1994.
- [53] CONG S, ZHANG Y. Superposition states preparation based on Lyapunov stability theorem in quantum systems[J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2008, 38(7): 821 – 827.
- [54] ALTAFINI C. Feedback stabilization of quantum ensembles: a global convergence analysis on complex flag manifolds[J]. *IEEE Transactions on Automatic Control*, 2007, 52(11): 1 – 13.

#### 作者简介:

丛爽 (1961—), 女, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为量子系统控制、神经模糊系统、运动控制、机器人控制、运动控制等, E-mail: scong@ustc.edu.cn.