



HAL
open science

**Molécules froides: formation, piégeage et spectroscopie.
-Accumulation de dimères de césium dans un piège
quadrupolaire magnétique. -Spectroscopie par
frustration de photoassociation.**

Nicolas Vanhaecke

► **To cite this version:**

Nicolas Vanhaecke. Molécules froides: formation, piégeage et spectroscopie. -Accumulation de dimères de césium dans un piège quadrupolaire magnétique. -Spectroscopie par frustration de photoassociation.. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Ecole Polytechnique X, 2003. Français. NNT: . tel-00004296

HAL Id: tel-00004296

<https://pastel.hal.science/tel-00004296>

Submitted on 23 Jan 2004

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

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



ÉCOLE POLYTECHNIQUE

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Polytechnique en sciences physiques

par

Nicolas Vanhaecke

Molécules froides : formation, piégeage et spectroscopie.

- Accumulation de dimères de césium dans un piège quadrupolaire magnétique.
- Spectroscopie par frustration de photoassociation.

soutenue le 23 octobre 2003 devant le jury composé de :

Mme Michèle Leduc	Rapporteur
Mme Dolorès Gauyacq	
M. Bertrand Girard	Rapporteur
M. Philippe Grangier	Président
M. Pierre Pillet	Directeur de thèse



ÉCOLE POLYTECHNIQUE

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Polytechnique en sciences physiques

par

Nicolas Vanhaecke

Molécules froides : formation, piégeage et spectroscopie.

- Accumulation de dimères de césium dans un piège quadrupolaire magnétique.
- Spectroscopie par frustration de photoassociation.

soutenue le 23 octobre 2003 devant le jury composé de :

Mme Michèle Leduc	Rapporteur
Mme Dolorès Gauyacq	
M. Bertrand Girard	Rapporteur
M. Philippe Grangier	Président
M. Pierre Pillet	Directeur de thèse

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au Laboratoire Aimé Cotton, je tiens à remercier les deux directeurs qui s'y sont succédé durant cette période, Christian Colliex et Pierre Pillet, de m'y avoir accueilli. Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Pierre, mon directeur de thèse, qui m'a fait toute confiance sur cette lourde expérience, malgré les très faibles bagages d'expérimentateur dont je disposais en arrivant ici. Je tiens également à le remercier pour les nombreuses discussions physiques que nous avons eu au cours de ces trois années. Que mes deux rapporteurs, Michèle Leduc et Bertrand Girard, trouvent ici toute ma reconnaissance d'avoir accepté d'examiner ma thèse, et d'avoir soulevé toutes les discussions que nous avons eu ensemble, malgré les courts délais que je leur ai imposés. Je remercie également Dolorès Gauyacq et Philippe Grangier d'avoir accepté de faire parti de mon jury de thèse et de l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Durant ces trois années, j'ai eu la chance de collaborer avec de nombreux chercheurs, du laboratoire ou non. Parmi eux Daniel tient une place toute particulière. Non seulement il a tout au long de cette thèse suivi mon travail de très près, mais il est pour moi un modèle de dynamisme, d'enthousiasme et de disponibilité. Je le remercie d'avoir, je crois, réussi à me transmettre une partie de son tempérament passionné! Christian m'a également accompagné durant un an et demi. Ce travail de thèse lui doit beaucoup. Sa détermination dans le travail a induit de nombreuses et tardives soirées de spectroscopie moléculaire, dont je garderai un excellent souvenir! Je remercie aussi ceux avec qui le temps d'interaction sur l'expérience fut plus court, mais tout aussi enrichissant : mes "anciens", Cyril et Bruno, et aussi Marcel, Duncan, Tom. Je tiens à remercier les théoriciens de l'équipe, tout d'abord Anne, avec qui j'ai eu une collaboration particulière durant cette thèse, mais aussi les autres, Kai, Olivier, Philippe, Françoise...

Ce travail de thèse, comme tout travail expérimental, a nécessité une forte collaboration avec les différents services du laboratoire, mécanique, soudure, électronique... En particulier la mise en place d'un nouveau dispositif expérimental doit beaucoup à la "méca" et aux soudeurs : merci donc à Patrice, Henry, Daniel, Alain, Stéphane et Jean-Louis pour leur dévouement et leur disponibilité.

Merci encore à Maurice pour les innombrables discussions de physique autour de cafés interminables, j'ai énormément appris de ces longues matinées de "travail" à la cafet'! D'ailleurs, merci à Sylvie pour son café quotidien!

Merci aux autres thésards, sans lesquels l'ambiance du labo ne serait pas ce qu'elle est, Vincent et Aurélie, Kai et Philippe, Nassim et Thibault, et bien sûr Pascal et Carine; bon courage à ceux qui n'en ont pas terminé. "viel Spaß!" à Fabienne au bord du Danube...

J'ai une pensée particulière pour Nathalie, qui a pendant ces trois années été un peu ma "binôme de thèse" dans cette équipe d'atomes et de molécules froids. Nous avons partagé d'innombrables moments, de très bons mais aussi des coups durs... Je garderai toujours des relations privilégiées avec NH...

J'ai été particulièrement touché de voir à ma soutenance de nombreuses connaissances qui n'ont peu ou pas de lien avec le domaine. Merci donc à Sami, Oliv', Marc et les matheuses... Merci à François pour sa relecture exhaustive du manuscrit malgré l'athlétisme!

Je remercie aussi mes parents d'avoir compris combien ce travail de thèse représentait pour moi, je leur suis très reconnaissant de s'être si souvent déplacés jusqu'à moi.

Merci enfin à Anne, de m'avoir soutenu, et supporté, pendant ces trois années. Qu'elle me pardonne les nombreuses soirées annulées, les nuits de travail, les week ends écourtés...

Berlin, 9 novembre 2003

à *Claude*,

Table des matières

Introduction	5
I Photoassociation, formation et piégeage de molécules froides	13
1 Photoassociation et formation de molécules froides : panorama	15
1.1 La photoassociation d'atomes froids	15
1.1.1 Le principe général	15
1.1.2 Quelques formules incontournables	19
1.2 Les expériences de photoassociation	20
1.2.1 H	21
1.2.2 Li	21
1.2.3 Na	22
1.2.4 K	25
1.2.5 Rb	27
1.2.6 Cs	30
1.2.7 La photoassociation d'atomes non alcalins	31
1.2.8 La photoassociation hétéronucléaire	33
1.3 Les théories de la photoassociation	34
1.3.1 Mackie et Javanainen	34
1.3.2 Pillet <i>et al.</i>	35
1.3.3 Napolitano	35
1.3.4 Bohn et Julienne	36
1.4 La formation de molécules froides	37
1.4.1 Par photoassociation et émission spontanée	37
1.4.2 Par transition Raman	40
1.4.3 Par résonance de Feshbach	41
1.5 Conclusion	42
2 Le piégeage magnétique des molécules froides	43
2.1 Présentation générale du dispositif	44
2.1.1 La source d'atomes : le piège magnéto-optique "classique"	44
2.1.2 Le laser de photoassociation	46
2.1.3 La détection des molécules	47
2.2 Le piégeage des molécules froides	50

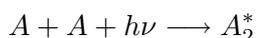
2.2.1	La mise en place du piégeage	50
2.2.2	Les pièges commutés	52
2.3	Le piège mixte atomes-molécules	55
2.3.1	Réalisation	56
2.3.2	Interactions avec la lumière : une limitation du temps de piégeage	57
2.3.3	L'accumulation des molécules piégées	58
2.3.4	Interactions avec la lumière : la saturation de l'accumulation	59
2.4	La durée de vie du piège mixte	63
2.4.1	Les transitions dépolarisantes	63
2.4.2	La durée de vie des molécules	64
2.4.3	Les collisions avec les atomes chauds	67
2.5	Détermination de la température du piège moléculaire	69
2.5.1	Les états moléculaires piégés	69
2.5.2	Etude spatiale et température	72
2.6	Conclusion	77
3	Vers le piégeage dipolaire des molécules froides : réalisation du montage expérimental	79
3.1	Principe du piégeage dipolaire	79
3.1.1	La force dipolaire : quelques généralités	80
3.1.2	Le calcul de la polarisabilité	81
3.1.3	Les pièges dipolaires	82
3.1.4	Utilisation d'un faisceau gaussien	83
3.2	Application aux molécules	84
3.2.1	Le piège FORT	84
3.2.2	Le piège QUEST	84
3.2.3	De la polarisabilité de Cs_2	87
3.3	Mise en place de l'expérience	88
3.3.1	Cahier des charges	89
3.3.2	Réalisation	91
3.4	Simulations et expériences envisagées	93
3.4.1	Principe de la simulation	93
3.4.2	Résultats	95
3.4.3	Expériences	96
3.5	Conclusion	99
II	Spectroscopie de photoassociation à deux couleurs	101
4	La spectroscopie photoassociative à deux photons : étude des formes de raie	103
4.1	Dispositif expérimental	104
4.1.1	Deux types de spectroscopie possibles	105
4.1.2	Asservissements des fréquences	106
4.1.3	La précision spectroscopique	107

4.2	Les états moléculaires en jeu	109
4.2.1	Les états fondamentaux	109
4.2.2	L'état relais	109
4.2.3	Les règles de sélection	110
4.3	Une théorie à deux photons	111
4.4	La mise en place des simulations	117
4.4.1	Extension de la théorie	118
4.4.2	La distribution des états de collision	119
4.4.3	La procédure d'ajustement	121
4.4.4	Discussion des paramètres ajustés	121
4.5	Résultats	123
4.5.1	Etudes en intensité	123
4.5.2	Etudes en fréquence	126
4.5.3	Le décalage en énergie dû à la température	127
4.5.4	Peuplement d'un seul niveau	129
4.6	Conclusion	132
5	Détermination du coefficient de van der Waals C_6 par spectroscopie de photoassociation à deux couleurs	135
5.1	Présentation théorique du problème	136
5.1.1	Les bases électroniques à grande distance	137
5.1.2	Le Hamiltonien et la fonction d'onde totale	139
5.1.3	La formulation du problème en base adiabatique	143
5.1.4	La formulation du problème en base diabatique	147
5.2	Résultats spectroscopiques	148
5.2.1	Principe de l'expérience	148
5.2.2	Le choix de l'état relais	148
5.2.3	Mesures spectroscopiques	151
5.3	Le modèle théorique	154
5.3.1	Un modèle à grande distance	154
5.3.2	Les conditions aux limites	156
5.3.3	La ligne de nœuds	158
5.4	Le traitement numérique	160
5.4.1	Généralités	161
5.4.2	Le calcul théorique des niveaux	161
5.4.3	La recherche de l'optimum	166
5.5	Le modèle asymptotique seul : résultats et analyse	169
5.5.1	Réduction du nombre de paramètres ajustables	169
5.5.2	Résultats	173
5.5.3	Conclusion	175
5.6	Assimilation de données à courte distance	176
5.6.1	La spectroscopie de l'état singulet	176
5.6.2	Assimilation des coefficients C_8 et C_{10}	177
5.6.3	Ajustement de l'interaction d'échange	179
5.6.4	Analyse	181
5.6.5	Discussion : le couplage de la rotation	183

5.6.6	Longueur de diffusion de collision d'atomes polarisés dans l'état hyperfin le plus bas	186
5.7	Perspectives et conclusion	188
Conclusion		191
Annexes		195
A	L'atome de césium : les premiers niveaux électroniques	197
B	Elements de physique moléculaire : changements de base électronique	199
B.1	Le changement de base cas (a)-cas (b) de Hund	199
B.2	Couplage de la rotation	201
B.3	Le changement base "atomique" - base "moléculaire"	202
C	Effet Zeeman moléculaire	205
C.1	En cas (a) de Hund	205
C.2	En cas (b) de Hund	206
C.3	En cas $b_{\beta S}$	207
D	La photoassociation à deux photons : une approche <i>via</i> la molécule habillée	209
D.1	Les équations d'évolution	209
D.2	Approximation de champ faible	211
E	Ligne de nœuds : démonstrations	215
E.1	La ligne de nœuds et l'énergie du niveau	215
E.2	La ligne de nœuds et la rotation	217
F	Eléments de statistique	221
F.1	Ellipsoïdes de confiance	221
F.2	Linéarisation locale d'une fonction de moindres carrés	224
F.3	Influence des paramètres non ajustés	225
F.4	Tests d'hypothèse	227
F.5	Formule de propagation des erreurs	227
Bibliographie		229

Introduction

Il y a une vingtaine d'années commençait la mise en œuvre expérimentale du refroidissement d'atomes, en particulier grâce à la technique du laser. S'en suivit une course aux températures les plus basses jamais atteintes. A ces très basses températures, les atomes ne peuvent plus être décrits par leur nature corpusculaire. En effet, leur longueur d'onde de de Broglie, caractéristique de leur nature ondulatoire, devient aussi grande que leur extension spatiale. La bonne description des atomes est alors ondulatoire, et les phénomènes qui apparaissent à ces très basses températures sont essentiellement de nature quantique. Par exemple, le domaine des collisions froides ne peut être appréhendé que par la mécanique quantique, et a connu dans les années 90 un développement fantastique, tant sur le plan expérimental que théorique. En 1995, en alliant le refroidissement évaporatif au refroidissement par laser, on accédait à un nouvel état de la matière, purement quantique, le condensat de Bose-Einstein, prévu par la mécanique quantique soixante dix ans auparavant. Depuis presque dix ans, la condensation de Bose-Einstein engendre un très impressionnant foisonnement d'idées. Les échantillons d'atomes froids (ou ultra-froids selon les auteurs) trouvent également des applications très variées en métrologie ou en optique quantique. De façon relativement surprenante, les atomes froids ont également ouvert la voie à une spectroscopie *moléculaire* de haute résolution, grâce à la réaction de photoassociation. Celle-ci est l'absorption résonante d'un photon par une paire d'atomes en collision, qui subit une transition électronique pour donner une molécule excitée :



La photoassociation d'atomes froids présente une immense richesse spectroscopique, permettant l'étude des potentiels excités mais aussi la détermination extrêmement précise des durées de vies atomiques. Une particularité de la photoassociation est le type de molécules formées lors de l'absorption du photon : les deux atomes formant la molécule excitée peuvent être situés toujours à très grande distance. L'interaction unissant les deux atomes est alors très différente de la liaison de valence, qui implique le recouvrement des nuages électroniques des deux atomes : elle ne fait intervenir que l'interaction électrostatique. De tels systèmes se situent ainsi à la frontière entre la physique atomique et la physique moléculaire.

D'autre part, une des applications très importantes de la photoassociation réside dans le processus de formation de molécules froides stables dans l'état fondamental électronique, *via* l'émission spontanée d'un photon dans une nouvelle

transition électronique :



comme le schématise la figure 1. Une telle transition est généralement très peu probable, car le plus souvent la molécule se photodissocie spontanément en deux atomes libres. La particularité de certains potentiels excités, ou des couplages moléculaires favorables permettent cependant une production efficace de molécules par ce processus.

Cette thèse se déroule dans la continuité des recherches effectuées au Laboratoire Aimé Cotton sur les atomes froids et les molécules froides. La mise en évidence au laboratoire en 1997 de la formation de molécules froides de césium fut suivie par l'étude extensive des mécanismes de formation de ces molécules froides et des potentiels moléculaires excités [Fioretti et al., 1998a]. Ces molécules sont créées *via* la photoassociation dans un piège magnéto-optique d'atomes de césium. Pour étudier ces molécules, il est nécessaire de les contrôler : contrôler leurs degrés de liberté externes et internes. Ainsi piéger ces molécules dans une région bien déterminée de l'espace permet d'envisager des expériences *sur* ces molécules. Le contrôle des degrés de liberté internes de rotation et de vibration des molécules formées constitue également un enjeu très important pour leur étude. La photoassociation et la formation de molécules froides de césium sont des processus très efficaces pour améliorer encore la connaissance de ce dimère. En particulier, on accède aux paramètres collisionnels entre atomes, qui sont de la plus grande importance pour la réalisation des condensats de Bose-Einstein. Ces paramètres sont intimement liés aux paramètres moléculaires, ce qui rend leur interprétation et leur détermination toujours très délicates.

Le travail décrit dans ce manuscrit s'attelle d'une part à réaliser un échantillon piégé de molécules froides stables, et d'autre part étudie les potentiels moléculaires fondamentaux, grâce à une réaction de photoassociation à deux photons.

Pourquoi des molécules froides ?

Depuis quelques années maintenant, l'intérêt pour les très basses températures s'étend des atomes aux molécules. Il est très intéressant de disposer d'un ensemble de molécules froides, spatialement confinées dans un piège. En effet, avec un tel échantillon on peut manipuler et observer les molécules pendant des temps très longs. Ceci permet par exemple d'observer des phénomènes de très faible amplitude, comme des métastabilités, et d'accéder à de faibles largeurs intrinsèques de niveaux moléculaires, ce qui est impossible avec les dispositifs expérimentaux conventionnels de physique moléculaire. Le piégeage des molécules froides permet également d'envisager une spectroscopie de très haute résolution permettant des mesures extrêmement précises des énergies des niveaux moléculaires.

Une application fondamentale d'une telle spectroscopie est la recherche d'un moment dipolaire électrique non nul de l'électron. Si l'électron possède un moment dipolaire électrique non nul, cela implique une violation de la symétrie par renversement du temps, montrant que le modèle standard de l'univers est incomplet. De plus, une détermination précise de la valeur de ce moment dipolaire électrique permettrait de réaliser une sélection parmi les théories allant au-delà du

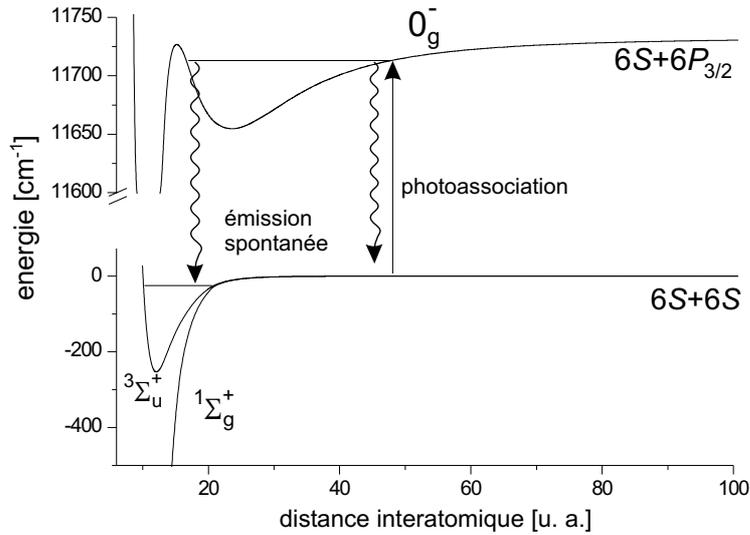


FIG. 1 – Principe de la formation de molécules froides dans l'état fondamental *via* la photoassociation d'atomes froids de césium. Après la photoassociation, la désexcitation spontanée peut dissocier la molécule (flèche ondulée de droite) ou mener à un niveau lié d'un potentiel fondamental (flèche ondulée de gauche).

modèle standard. Une telle quête a pour l'instant été réservée aux physiciens des particules, mais les molécules froides polaires constituent un système idéal pour détecter une non-invariance des énergies des niveaux moléculaires par renversement d'un champ électrique extérieur, signature d'une violation de la symétrie par renversement du temps.

D'autre part, un échantillon de molécules froides permet d'aborder le domaine des collisions froides entre molécules, et entre atomes et molécules. Ce thème de recherche connaît actuellement des développements théoriques visant à évaluer les sections efficaces de collision entre atomes et molécules, ou encore à calculer les derniers niveaux liés des trimères associés. L'énorme nombre d'états de vibration et de rotation accessibles aux molécules rend gigantesque le nombre de résonances des sections efficaces de collisions élastique et inélastique. Ces résonances sont extrêmement sensibles aux détails des surfaces de potentiel électronique. Ainsi, l'obtention de données expérimentales sur ces collisions froides est essentielle dans l'investigation de ces surfaces de potentiel.

L'obtention de molécules froides

Réalisé pour la première fois en 1987, le piège magnéto-optique constitue dans le domaine des atomes froids un outil incontournable. Il permet de refroidir très efficacement les atomes de la température ambiante à une température de l'ordre de quelques dizaines de microkelvins. Ce refroidissement repose sur l'action de la force de pression de radiation, résultat de cycles d'absorption et d'émission de photons. Il est ainsi nécessaire de disposer d'un cycle fermé de transitions optiques. Les atomes présentent quasiment de tels cycles : généralement un ou

deux lasers dits repompeurs sont suffisants pour remettre dans le cycle tous les atomes qui s'en échappent, afin d'éviter toute perte d'atomes.

Il est très difficile d'étendre aux molécules cette technique de refroidissement d'atomes par laser. En effet, les molécules présentent beaucoup plus d'états accessibles que les atomes, à cause de la rotation et de la vibration des noyaux, mais aussi des symétries électroniques plus nombreuses. Il est donc quasiment impossible d'isoler dans un cycle de transitions dipolaires électriques quelques niveaux moléculaires. Même en utilisant de nombreux lasers de repompage, il semble très difficile d'éviter que les molécules ne soient pompées optiquement vers un "état noir", perdu puisqu'insensible à toutes les fréquences optiques présentes dans le dispositif. Si l'on veut refroidir des molécules, il faut donc mettre en œuvre d'autres techniques expérimentales.

Différentes approches ont été suivies ces dernières années. L'équipe de J. Doyle est parvenue à refroidir des molécules de CaH par cryogénie, grâce à un gaz tampon de ^3He . Les molécules de CaH sont produites par ablation laser de CaH_2 solide. La température atteinte est alors de 400 mK [Weinstein et al., 1998]. Une technique originale, inspirée des accélérateurs de particules chargées, est développée depuis trois ans par l'équipe de G. Meijer pour ralentir et refroidir des molécules polaires, donc sensibles au champ électrique extérieur. Pour ce faire, le nuage de molécules, issu d'un jet moléculaire, passe dans un décélérateur en subissant un effet Stark dépendant du temps, grâce à un champ électrique dépendant du temps [Bethlem et al., 2002]. Des températures de 350 mK puis 250 μK [Crompvoets et al., 2002] ont ainsi été atteintes pour des molécules de ND_3 .

L'autre voie empruntée pour obtenir des molécules froides est de créer les molécules à partir d'atomes froids. Cette approche a constitué la première démonstration expérimentale de l'obtention de molécules froides. Elle a été développée originellement au laboratoire Aimé Cotton dans l'équipe de P. Pillet. Les molécules sont formées dans les états fondamentaux grâce à la photoassociation d'atomes de césium froids, dans un piège magnéto-optique. Ce processus est illustré en figure 1. En général, la molécule excitée se photodissocie à grande distance en deux atomes, qui ont souvent acquis suffisamment d'énergie cinétique pour quitter le piège magnéto-optique. Cependant, certains potentiels excités autorisent également une désexcitation dans une transition entre états moléculaires liés, menant à la formation d'une molécule stable^a dans un état fondamental électronique. On peut ainsi produire des molécules froides stables à un taux typique d'une molécule par seconde et par atome. La température des molécules produites peut atteindre 20 μK , ce que montrent un temps de vol et une détection explicite des molécules stables. De nombreux mécanismes ont été étudiés et utilisés pour produire ces molécules stables le plus efficacement possible. La production de molécules froides *via* la photoassociation a été étendue aux autres alcalins (Na, K, Rb). Elle a également été réalisée dans un condensat de rubidium, grâce à un processus à deux photons [Wynar et al., 2000]. Dans ce cas cependant, la détection des molécules n'est pas explicite. L'utilisation de résonances de Fesch-

^aLes molécules produites dans l'état fondamental triplet sont en fait métastables. Leur durée de vie peut cependant être très grande.

bach a également mené à la production de molécules froides, dans un condensat atomique [Donley et al., 2002], et à partir d'un gaz de fermions dégénérés [Regal et al., 2003]. Les propriétés de cohérence des molécules et des atomes sont en cours d'étude.

Le piégeage d'un échantillon de molécules froides

J'ai discuté plus haut de l'intérêt de disposer d'un ensemble de molécules froides confinées dans une région de l'espace. Ce domaine constitue un champ de recherche très actif depuis quelques années. Les équipes travaillant sur les molécules froides ont bien sûr cherché à piéger ou à stocker ces dernières. Ainsi l'équipe de J. Doyle a piégé dans un champ magnétique les molécules de CaH [Weinstein et al., 1998]. L'équipe de G. Meijer a démontré le piégeage de molécules de ND₃ dans un piège électrostatique, à la température de 350 mK [Bethlem et al., 2000]. La même équipe a également réalisé le stockage de telles molécules dans un anneau, à la température de 250 μ K [Cromptvoets et al., 2002].

Le piégeage dipolaire de molécules froides de césium a été montré dans l'équipe de R. Knize [Takekoshi et al., 1998]. Ce piégeage reste très peu efficace : on ne dénombre en moyenne que six molécules piégées. D'autre part, ces molécules sont produites par photoassociation directe par les faisceaux du piège magnéto-optique d'atomes. La formation de molécules froides n'est donc pas contrôlée par un laser de photoassociation. Ce piégeage reste une démonstration de principe, mais ne permet pas de travailler sur les molécules piégées.

Notre équipe a démontré le piégeage magnétique de molécules froides [Vanhaecke et al., 2002]. Ces molécules sont formées *via* la photoassociation par un laser, dans un piège magnéto-optique d'atomes de césium. Ce dernier est réalisé en utilisant un gradient de champ magnétique suffisant pour piéger spatialement les molécules formées.

Le plan de cette thèse

Cette thèse, centrée sur l'expérience, vient à la suite des travaux de mes prédécesseurs, D. Comparat, C. Drag et B. Laburthe-Tolra. D. Comparat a présenté dans sa thèse les premiers résultats de formation de molécules froides. Il a également réalisé la spectroscopie détaillée de l'état 0_g^- corrélé à la limite de dissociation $6s_{1/2}+6p_{3/2}$. Les interactions à longue portée de type dipôle-dipôle entre atomes froids ont été mis en évidence à travers la photoassociation et les interactions entre atomes de Rydberg [Comparat, 1999]. La thèse de C. Drag a poursuivi l'étude des potentiels moléculaires excités, mettant en évidence des molécules situées exclusivement à grande distance internucléaire. L'intensité des raies de photoassociation y a été analysée pour déterminer les potentiels moléculaires fondamentaux et accéder à la longueur de diffusion de l'état triplet [Drag, 2000]. B. Laburthe-Tolra a d'une part étudié l'évolution d'un gaz gelé de Rydberg vers un plasma ultra-froid, et d'autre part réalisé le contrôle des propriétés collisionnelles des atomes dans la photoassociation, en utilisant un champ magnétique pour contrôler la longueur de diffusion. Il a également initié les expériences de

piégeage magnétique des molécules froides, et ouvert la voie aux expériences de photoassociation à deux photons [Laburthe, 2001].

Ce manuscrit comporte deux parties distinctes. La première est intitulée “Photoassociation, formation et piégeage de molécules froides”. Elle dresse tout d’abord un panorama des connaissances actuelles sur la photoassociation d’un point de vue expérimental et d’un point de vue théorique. Elle fait aussi le bilan des expériences de formation de molécules froides. Cette vue d’ensemble fait l’objet du chapitre 1. Les chapitres 2 et 3 retracent le travail effectué durant cette thèse sur le piégeage des molécules. Le chapitre 2 est consacré à la réalisation et la compréhension d’un piège quadrupolaire de molécules froides. J’y montre notamment que l’on parvient à piéger $2 \cdot 10^5$ molécules pendant plus d’une demi-seconde. J’y présenterai également le dispositif expérimental tel qu’il est utilisé quotidiennement, à savoir le piège magnéto-optique, le laser de photoassociation, ainsi que la détection explicite des molécules par photoionisation et détection ionique, qui constitue une des forces de ce dispositif. Le chapitre 3 décrit la mise en place d’un piège dipolaire de molécules, réalisé grâce à un faisceau laser CO_2 focalisé. L’ensemble du dispositif de piégeage est désormais opérationnel, et les densités attendues dans ce piège moléculaire sont telles qu’elles doivent permettre le commencement de l’étude des collisions entre atomes et molécules froids, et même entre molécules froides.

La seconde partie est à la fois expérimentale et théorique. Elle est centrée autour d’une expérience de photoassociation à deux couleurs, dont le but est d’accéder aux énergies des derniers niveaux liés des états fondamentaux du dimère de césium Cs_2 , de façon à améliorer la compréhension des interactions à grande distance entre les atomes dans leur état fondamental. Ces interactions jouent en effet un rôle très important, par exemple dans les collisions entre atomes froids, et dans la faisabilité et la stabilité des condensats de Bose-Einstein. Le chapitre 4 est consacré d’une part à la présentation du dispositif à deux lasers de photoassociation, et d’autre part à l’étude expérimentale et théorique de la forme des raies à deux photons. On dégage ainsi le protocole expérimental le plus adapté à une mesure pratique et précise des énergies des niveaux moléculaires. Le chapitre 5 est d’abord consacré à la mesure expérimentale des derniers niveaux liés des potentiels électroniques fondamentaux de Cs_2 . Ensuite, il retrace un gros travail théorique, fondé sur un modèle asymptotique original, développé au laboratoire par A. Crubellier. Ce travail a consisté à implémenter ce modèle dans un objectif d’ajustement des paramètres décrivant les potentiels à longue distance, en utilisant à la fois des algorithmes génétiques et des algorithmes déterministes dans cet ajustement. On y détermine le coefficient de van der Waals de l’état fondamental de Cs_2 avec une excellente précision.

Cette thèse présente également quelques annexes. L’annexe A rappelle les premiers niveaux de l’atome de césium, et peut être utile pour mieux saisir les fréquences du piège magnéto-optique, les limites de dissociation des potentiels moléculaires... L’annexe B donne quelques éléments de physique moléculaire, en particulier les changements de bases électroniques entre cas de Hund, en tenant compte de la structure hyperfine atomique, ce qui est très peu présent dans la littérature. J’y détaille en particulier les changements de base utilisés au chapitre

5. L'annexe C constitue un complément du chapitre 2, où est décrit l'effet Zeeman moléculaire, dans les bases électroniques pertinentes pour les molécules piégées dans le piège quadrupolaire magnétique étudié au chapitre 2. L'annexe D décrit une approche de la photoassociation à deux couleur *via* le modèle de la molécule habillée, et permet de donner une interprétation plus "intuitive" des formes de raies étudiées au chapitre 4. Deux annexes sont destinées à comprendre en détail la partie théorique du chapitre 5. L'annexe E donne une démonstration et des tests numériques sur le modèle asymptotique utilisé dans le chapitre 5. L'annexe F donne les éléments de statistique utiles à la compréhension du traitement statistique développé au chapitre 5, en particulier en ce qui concerne l'établissement des incertitudes sur les paramètres des potentiels moléculaires à grande distance.

Première partie

Photoassociation, formation et piégeage de molécules froides

Chapitre 1

Photoassociation et formation de molécules froides : panorama

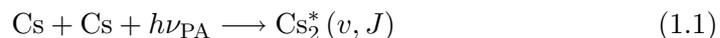
Introduction

La photoassociation, dont une application expérimentale fondamentale est la création de molécules froides dans des états stables, a connu depuis dix ans un formidable développement. Cet essor est d'une part d'ordre expérimental, avec la possibilité de réaliser la photoassociation avec tous les atomes d'alcalins piégés, et d'autre part théorique, mettant en jeu de façon essentielle le caractère quantique des atomes et des molécules. Ce chapitre dresse un panorama des connaissances sur la photoassociation, et sur la formation de molécules froides. J'expose tout d'abord le principe de la photoassociation, et ses applications directes. Je présente ensuite les différentes expériences de photoassociation réalisées sur les atomes froids, alcalins et non-alcalins. Je présente également, sans entrer dans leurs détails, les différentes théories de la photoassociation existant à ce jour. Enfin, je me focalise sur les différents processus menant à la production de molécules froides à partir d'atomes froids, condensés ou non.

1.1 La photoassociation d'atomes froids

1.1.1 Le principe général

La réaction de photoassociation peut se concevoir comme une collision entre deux atomes, assistée par la lumière et au cours de laquelle un photon est absorbé de façon résonnante par la paire d'atomes. La réaction peut s'écrire sous la forme



pour la photoassociation de deux atomes de césium. Le produit de la réaction est une molécule électroniquement excitée, dans un état de vibration v et de rotation

J. A l'état électronique de cette molécule excitée, non précisé dans la réaction 1.1, correspond un potentiel excité attractif.

Dans une vision moléculaire, la photoassociation constitue l'absorption d'un photon dans une transition continuum \rightarrow discret. Autrement dit, cette transition s'effectue du continuum moléculaire vers un état lié moléculaire. Elle a depuis longtemps été observée dans les spectres moléculaires, sous le nom de "bandes diffuses" [Walter and Barratt, 1928]. Cependant, réalisés à des températures ambiantes voire plus élevées, ces spectres ne sont pas très riches, car énormément élargis par la distribution thermique des atomes. Ainsi on ne met en évidence que des bandes correspondant à un très grand nombre de transitions. Tout au contraire, la photoassociation réalisée dans des échantillons d'atomes ultrafroids ouvre un domaine de très haute résolution spectroscopique [Lett et al., 1995]. L'énergie cinétique des atomes est en effet si faible qu'elle est de l'ordre de grandeur de la largeur naturelle des niveaux moléculaires excités. Ainsi, la spectroscopie de photoassociation d'atomes froids, suggérée originellement par [Thorsheim et al., 1987] devient aussi fine que la spectroscopie moléculaire classique.

Aussi précise que la spectroscopie moléculaire classique, la spectroscopie de photoassociation s'en distingue d'abord par le type de transition, continuum \rightarrow discret, qu'elle met en jeu. Ensuite, la spectroscopie photoassociative permet d'accéder à des niveaux de vibration beaucoup plus excités que la spectroscopie moléculaire classique. En effet, la spectroscopie moléculaire traditionnelle est contrainte à ne sonder que des transitions à courte distance internucléaire, à cause de l'extension spatiale *limitée* des états moléculaires initiaux produits par la source de molécules. Au contraire, la spectroscopie photoassociative *n'est pas* limitée par l'extension spatiale des états moléculaires initiaux, et donne accès à des états de grande élongation, donc aux niveaux vibrationnels très excités. La réaction de photoassociation est une réaction à grande distance internucléaire. D'autre part, tandis que la spectroscopie moléculaire classique est contrainte également par la symétrie électronique des molécules de la source, la spectroscopie de photoassociation permet de sonder les potentiels excités, quelque soit leur symétrie. En effet, les symétries des états de collision des atomes couvrent l'ensemble des symétries électroniques moléculaires. Enfin, dans la spectroscopie associative d'atomes *froids*, l'énergie des atomes est si faible que les barrières centrifuges limitent énormément le nombre d'ondes partielles de collision intervenant dans la réaction de photoassociation. Ainsi généralement seuls les très faibles niveaux rotationnels moléculaires sont accessibles par spectroscopie de photoassociation, rendant l'interprétation des spectres plus facile : très souvent seule l'onde *s* doit être prise en compte dans la description de la collision.

La photoassociation : une réaction à grande distance

Comme je viens de le dire, une des richesses de la spectroscopie offerte par la photoassociation à un photon réside dans le type de niveaux accessibles. La spectroscopie moléculaire traditionnelle sonde en effet des transitions à courte distance internucléaire. Cette distance est déterminée par les niveaux moléculaires

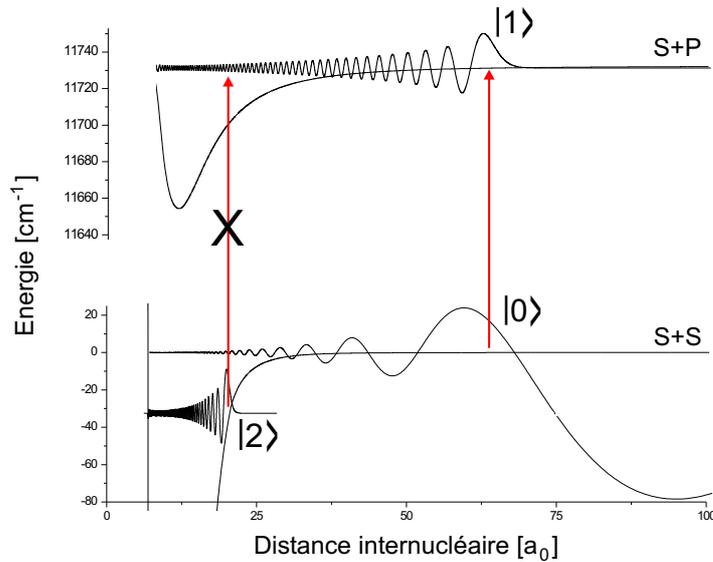


FIG. 1.1 – Le principe de la photoassociation. L'état initial $|0\rangle$ des atomes en collision est une fonction d'onde du continuum, d'énergie positive. L'état final $|1\rangle$ est représenté dans le potentiel excité $S+P$. Une fonction d'onde liée $|2\rangle$ est représentée dans l'état fondamental, qui permet de comprendre la difficulté d'observer les états à très grande distance des potentiels excités : le recouvrement entre $|2\rangle$ et $|1\rangle$ est extrêmement faible. Autrement dit, le principe de Franck-Condon interdit quasiment une telle transition moléculaire.

produits par la source de molécules. Au contraire, la spectroscopie photoassociative n'est pas limitée par l'extension spatiale des états moléculaires initiaux, et donne accès à des états de grande élongation, comme le présente la figure 1.1. Détaillons un peu plus. Pour des atomes alcalins, la paire d'atomes en collision est excitée vers une asymptote $S+P$ (voir figure 1.1). Les potentiels qui y sont corrélés sont déterminés à grande distance par l'interaction dipôle-dipôle, et varient en $1/R^3$ pour les molécules homonucléaires. Les niveaux vibrationnels élevés de ces potentiels ont des points tournants externes situés à très grande distance internucléaire, jusqu'à plusieurs centaines d'unités atomiques. Les niveaux moléculaires des potentiels fondamentaux sont quant à eux situés à plus courte distance. En effet, les potentiels fondamentaux mettent en jeu les forces de van der Waals, et varient à longue distance en $1/R^6$. Ainsi, partant d'un niveau moléculaire des potentiels fondamentaux, il est difficile d'exciter radiativement un niveau moléculaire proche d'une limite $S+P$, puisque les points tournants externes des deux niveaux ne coïncident pas, comme l'illustre la figure 1.1. Ces derniers sont donc difficilement accessibles par la spectroscopie moléculaire classique. En revanche, la photoassociation autorise l'excitation de tels niveaux à très grande distance internucléaire, puisque la fonction d'onde de collision peut recouvrir efficacement la fonction d'onde du niveau excité. Plus encore, la réaction de photoassociation est favorisée à longue distance. En effet, puisque la densité de paires d'atomes varie comme le carré de la distance interatomique, l'efficacité de la photoassociation augmente avec cette distance. Ainsi la photoassociation

d'atomes froids ouvre la voie à une spectroscopie de haute résolution de ces potentiels à longue distance, inaccessibles par spectroscopie moléculaire classique.

La photoassociation a également contribué à un riche développement du domaine des collisions froides. Comme toute transition, la photoassociation comporte des informations non seulement sur l'état final *i.e.* sur la fonction d'onde moléculaire excitée, mais aussi sur l'état initial, c'est-à-dire la fonction l'onde de collision des deux atomes. Puisque la photoassociation s'effectue à grande distance interatomique, les informations recueillies sur la fonction d'onde de collision concernent son comportement asymptotique. On a en particulier accès à la phase de l'état de collision, et l'on peut en déduire la longueur de diffusion à énergie nulle, mais aussi évaluer les taux de perte par collisions inélastiques. La longueur de diffusion est d'une importance fondamentale, puisqu'elle détermine entièrement les processus de collision élastique à très basse énergie. La photoassociation constitue ainsi un outil puissant dans la compréhension des collisions entre atomes froids, élastiques et inélastiques, qui jouent un rôle prépondérant dans les expériences de condensation de Bose-Einstein.

D'autre part, le caractère à longue distance des potentiels excités $S+P$ suggère que les interactions atomiques doivent y dominer les effets moléculaires. Ainsi, la variation en $1/R^3$ de ces potentiels met en jeu le moment dipolaire de transition entre les états atomiques S et P [Julienne and Vigué, 1991], qui détermine la durée de vie radiative de l'état atomique excité. Aussi la spectroscopie des états vibrationnels moléculaires sous les asymptotes $S+P$ ouvre une nouvelle façon de déterminer les durées de vie atomiques, à partir d'énergies moléculaires et sans recourir à aucune mesure de désexcitation ou de largeur de raie. La résolution de la spectroscopie photoassociative d'atomes froids est telle que les durées de vie atomiques les plus précises sont désormais obtenues grâce à la photoassociation. Les expériences de photoassociation sont ici réellement à la frontière entre la physique atomique et moléculaire ; ce sont des expériences de physique atomique, utilisant des atomes froids, permettant de former des molécules et de réaliser une spectroscopie moléculaire de très haute résolution, dont l'interprétation donne une détermination très précise de paramètres de physique moléculaire, mais aussi atomique, comme la durée de vie des niveaux excités de l'atome.

La photoassociation d'atomes froids a maintenant été observée pour tous les alcalins. La photoassociation a été également mise en évidence pour l'hélium métastable, et se développe pour les alcalino-terreux (calcium et strontium). A l'exception de l'hydrogène, tous les alcalins ont généré une impressionnante investigation des potentiels moléculaires excités et fondamentaux, ainsi que des longueurs de diffusion. Enfin, la photoassociation de molécules hétéronucléaires a déjà connu plusieurs succès, mais tarde à se généraliser, essentiellement pour deux raisons. La première, sans doute la plus restrictive, est expérimentale : il faut disposer de deux sources d'atomes froids de deux espèces différentes, piégées au même endroit, de manière homogène et avec des densités importantes. La seconde est inhérente à la forme des potentiels excités corrélés aux asymptotes $S+P$, qui pour les molécules hétéronucléaires varie en $1/R^6$. Ainsi pour de nombreux niveaux moléculaires excités, le décalage du laser de photoassociation est proche de la résonance atomique, ce qui a tendance à vider la source d'atomes.

Cependant, notons que dans le cadre de l'approximation delta (équation 1.3), la photoassociation s'effectue à la distance R_C à un taux proportionnel à $R_C^{n/2}$, qui favorise donc la photoassociation vers les potentiels en C_6/R^6 , comparée aux potentiels en C_3/R^3 .

1.1.2 Quelques formules incontournables

Avant d'entrer dans la description des expériences de photoassociation, il me semble utile de rappeler quelques formules fondamentales de la photoassociation. Celles que je veux signaler ici doivent permettre de comprendre les arguments donnés lors de l'exposé des différentes expériences de photoassociation de la section suivante.

Le taux de photoassociation

Les différentes théories de la photoassociation [Bohn and Julienne, 1996, Pillet et al., 1997] montrent que le taux de formation de molécules froides, dans la limite des faibles intensités laser et en se limitant aux collisions en onde s , peut se mettre sous la forme

$$\int d^3\vec{r} \int_0^\infty dE \frac{(2\pi\hbar)^2}{(\mu k_B T)^{3/2}} e^{-E/k_B T} n_{\text{atomes}}(\vec{r}) \frac{2\pi\hbar\gamma (\hbar\Omega)^2}{(E + h\nu_{\text{PA}} - E_{v,J})^2 + (\hbar\gamma/2 + (\hbar\Omega)^2)^2} \quad (1.2)$$

$$\text{avec } (\hbar\Omega)^2 = \left| \langle 1(R) | \vec{D} \cdot \vec{E}_{\text{PA}}(\vec{r}) | 0(R) \rangle \right|^2$$

où \vec{r} est le vecteur position décrivant les atomes dans le piège, n_{atomes} est la densité d'atomes. μ est la masse de la particule réduite décrivant la collision. L'intégrale sur l'espace reflète donc le fait que la densité atomique dépend de la position, tout comme le champ électrique du laser de photoassociation \vec{E}_{PA} . E est l'énergie de collision des atomes, et l'intégrale sur l'énergie est pondérée par la distribution statistique de Maxwell-Boltzmann, supposant les atomes à la température T . On remarque également le profil lorentzien, qui rend compte de la résonance en énergie de la réaction de photoassociation, en introduisant le taux de perte γ . Ce taux est généralement simplement le taux d'émission spontanée depuis le niveau excité, mais peut également rendre compte de la prédissociation, ou de la présence d'un autre faisceau sonde. $E_{v,J}$ est l'énergie du niveau excité $|1\rangle$, qui inclut un éventuel déplacement lumineux dû au couplage avec le champ électrique du laser. Le terme $(\hbar\Omega)$ reflète la transition dipolaire électrique, et implique les deux fonctions d'onde totales $|0(R)\rangle$ et $|1(R)\rangle$, où R est la distance internucléaire. Ce dernier terme est particulièrement intéressant. En effet, la structure des fonctions d'onde radiales, comme celles représentées en figure 1.1, permettent de le simplifier. La fonction d'onde excitée oscille en effet beaucoup plus vite que la fonction d'onde du continuum, de sorte que l'on peut considérer que toute la contribution au terme $(\hbar\Omega)$ se fait au point tournant externe R_C de la fonction d'onde excitée. On fait ainsi l'approximation delta, pour un potentiel excité va-

riant asymptotiquement en C_n/R^n

$$\left| \langle 1(R) | \vec{D} \cdot \vec{E}_{\text{PA}} | 0(R) \rangle \right|^2 \propto \langle 0(R_C) | 0(R_C) \rangle \times R_C^{n/2} \quad (1.3)$$

où le facteur de proportionnalité contient un terme angulaire incluant la polarisation du photon, et la valeur de l'élément de matrice de transition dipolaire pris au point R_C . Il tient compte également de la fonction excitée *via* la pente du potentiel excité. La seconde simplification de ce terme intervient à très basse énergie, où le régime de loi de seuil de Wigner est valable, et où la dépendance en énergie est alors donnée par

$$\left| \langle 1(R) | \vec{D} \cdot \vec{E}_{\text{PA}}(\vec{r}) | 0(R) \rangle \right|^2 \propto E^{1/2} \quad (1.4)$$

si l'on se limite à la photoassociation en onde s .

Le taux 1.2 et les approximations ci-dessus permettent de saisir le lien étroit entre l'énergie de collision, les potentiels fondamentaux et excités, et les intensités des raies de photoassociation. L'interprétation des expériences de photoassociation fait couramment appel au taux 1.2, que ce soit pour extraire des températures d'atomes, des fonctions d'onde de collision, ou encore pour comparer des profils de raies de photoassociation expérimentales et théoriques.

La formule de LeRoy-Bernstein

Une formule est également fort utile dans l'interprétation des expériences de photoassociation, car elle relie les énergies expérimentales des niveaux excités au potentiel excité, il s'agit de la formule de LeRoy-Bernstein [LeRoy and Bernstein, 1970].

L'idée générale est de tirer parti du nombre de noeuds des fonctions d'onde radiales et d'utiliser l'approximation WKB pour décrire ces fonctions d'ondes des niveaux proches de dissociation, dans un potentiel asymptotiquement en C_n/R^n . Le potentiel s'écrit donc à grande distance $D - C_n/R^n$, où D est la limite de dissociation du potentiel. En notant v_D le nombre vibrationnel à la limite, non-entier, la formule de LeRoy-Bernstein s'écrit

$$D - E_v = \left[(v - v_D) \left(\sqrt{\frac{\pi \hbar^2}{2\mu}} \frac{\Gamma(1 + 1/n)}{\Gamma(1/2 + 1/n)} \frac{n-2}{C_n^{1/n}} \right) \right]^{\frac{2n}{n-2}} \quad (1.5)$$

Ainsi, comme la photoassociation permet d'accéder aux énergies E_v des niveaux des potentiels excités, ou du moins aux écarts en énergie entre ces niveaux, et comme on connaît la dépendance n du potentiel à grande distance, on peut attribuer les niveaux vibrationnels et surtout déduire la valeur du coefficient de dispersion C_n . Cette démarche a été utilisé extrêmement fréquemment dans les expériences de photoassociation que je vais maintenant décrire.

1.2 Les expériences de photoassociation

Suggérée pour la première fois en 1987 [Thorsheim et al., 1987], la réalisation expérimentale de la photoassociation d'atomes froids débute en 1993 par la

photoassociation d’atomes de sodium [Lett et al., 1993]. Elle connaît ensuite un développement expérimental considérable, d’abord dans les alcalins, où le succès qu’elle rencontre est intimement lié au mode de détection par perte d’atomes (“Trap Loss”). Puis elle est étendue à l’hélium et plus récemment aux alcalino-terreux. Sans entrer trop dans les détails, je présente ici de façon quasi-exhaustive les différentes expériences de photoassociation sur les alcalins d’abord, par ordre croissant de leur masse, puis sur l’hélium. Suivent les premières expériences sur les alcalino-terreux, et enfin la photoassociation hétéronucléaire.

1.2.1 H

La seule expérience de photoassociation d’atomes d’hydrogène est réalisée en 1999 dans l’équipe de J. Walraven à Amsterdam [Mosk et al., 1999].

Le but poursuivi alors par ce groupe est la condensation de l’atome d’hydrogène. Les atomes sont produits par thermalisation avec deux gaz d’hélium à 0.3 K et 0.1 K, qui confèrent au gaz d’hydrogène une température de 0.15 K. Les collisions entre atomes H avec changement de spin assurent que tous les atomes sont dans l’état $|f = 1, M_f = 1\rangle$, piégé par un fort champ magnétique. L’échantillon utilisé pour la photoassociation a ainsi une densité particulièrement élevée ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Ceci autorise une méthode de détection de la photoassociation par absorption du faisceau de photoassociation et par mesure de la fluorescence produite par la désexcitation des molécules excitées.

1.2.2 Li

Toutes les expériences de photoassociation sur le lithium se déroulent dans l’équipe de R. G. Hulet à Houston (Texas). Ce groupe travaille sur les deux isotopes, le fermion ${}^6\text{Li}$ et le boson ${}^7\text{Li}$.

Les premiers spectres de photoassociation des états simplement excités de Li_2 sont réalisés par [Abraham et al., 1995b, McAlexander et al., 1995] sur les deux isotopes. L’expérience se déroule dans un piège magnéto-optique, et la photoassociation vers les états rovibrationnels excités ($1^3\Sigma_g^+$ et $A^1\Sigma_u^+$) est détectée *via* la perte d’atomes du piège. A l’aide de courbes de potentiels Rydberg-Klein-Rees (RKR) issues de données spectroscopiques moléculaires, de calculs *ab initio* et de l’expression analytique du développement multipolaire à longue distance, un potentiel modèle est établi et permet d’attribuer les niveaux vibrationnels. De plus, le coefficient C_3 du développement multipolaire permet d’extraire la durée de vie atomique de l’état excité $2P_{1/2}$. L’incertitude sur cette dernière réside essentiellement dans l’imprécision des calculs *ab initio* à courte distance internucléaire, mais aussi dans le fait que seuls des niveaux vibrationnels élevés ($v \gtrsim 56$) sont détectés dans cette spectroscopie de photoassociation. [McAlexander et al., 1996] reprennent l’analyse en tenant compte d’effets plus fins comme les effets de retard, et obtiennent une durée de vie de l’état $2P_{1/2}$ extrêmement précise, améliorant la précision d’un facteur 10 par rapport à tous les travaux antérieurs.

[Abraham et al., 1996] reprennent la spectroscopie des états excités $1^3\Sigma_g^+$ et $A^1\Sigma_u^+$, en résolvant la structure hyperfine. Ils accèdent ainsi au couplage hyperfin

pour les deux isotopes. D'autre part, les expériences à deux couleurs en Λ^a de [Abraham et al., 1995a] sondent le dernier niveau lié du potentiel fondamental $^3\Sigma_u^+$ ($v=10$) de $^7\text{Li}_2$, et en déduisent une longueur de diffusion de l'état triplet négative, invalidant la possibilité d'obtenir un condensat de Bose-Einstein dans l'état polarisé $F = 2, M_F = 2$, état piégé magnétiquement dans ce même groupe [Tollett et al., 1995]. De cette même expérience, [Abraham et al., 1997] déduisent les longueurs de diffusion singulet et triplet pour les deux isotopes, ainsi que pour les collisions interisotopes. En particulier, la longueur de diffusion triplet du ^6Li est extrêmement négative, signe d'une résonance en onde s à énergie nulle.

Récemment, [Gerton et al., 2001] étudient, grâce à la photoassociation dans un condensat de Bose-Einstein de ^7Li , le déplacement lumineux des raies de photoassociation induit par l'intensité du laser de photoassociation. En accord avec la théorie, ce déplacement est linéaire. Il convient donc de prendre en compte scrupuleusement cet effet lors d'une expérience de photoassociation à deux photons dans un condensat.

Plus récemment, le groupe de C. Zimmermann à Tübingen s'investit lui aussi dans la photoassociation de lithium, en privilégiant l'étude de la photoassociation hétéronucléaire, présentée en section 1.2.8.

1.2.3 Na

Les équipes qui initient la photoassociation en 1993 sont celles de P. Lett au NIST (Maryland), et celle de V. Bagnato, à l'université du Maryland, avec les atomes de sodium. Elles sont suivies par l'équipe de P. van der Straten à Utrecht, et plus tard par le groupe de N. Bigelow de New York.

Les débuts de la photoassociation d'atomes froids

Les deux équipes du Maryland étudient l'ionisation photoassociative d'atomes de sodium. Les premières investigations concernent l'ionisation photoassociative à une couleur, dans un processus résonant à deux photons [Wagshul et al., 1993], dans lequel la paire d'atomes est auto-ionisée (voir figure 1.2). En effet, une fois doublement excitée dans un potentiel attractif corrélé à $P+P$, la paire d'atome est couplée à courte distance au potentiel de l'ion Na_2^+ . La détection consiste donc à compter ces ions Na_2^+ . Néanmoins, comparé aux processus à une couleur, le champ ouvert par les expériences à deux couleurs semble beaucoup plus riche en terme de spectroscopie. [Bagnato et al., 1993] réalisent donc dans le même temps une expérience de photoionisation associative à deux couleurs, où les raies observées, situées moins de 2 GHz sous la limite $S+P$, ne sont pas encore identifiées mais sont pressenties comme appartenant à l'état moléculaire à longue distance 0_g^- , prévu par [Stwalley et al., 1978].

Ces données constituent les prémices d'un spectre de photoassociation, mais la première réelle spectroscopie de photoassociation sur le sodium est réalisée par [Lett et al., 1993]. Elle consiste à alterner, à 100 kHz, les lasers de piégeage du piège magnéto-optique de Na, et le laser de photoassociation, qui est balayé

^aVoir par exemple la figure 1.7

et qui réalise également l'ionisation directe (ionisation photoassociative) de la molécule excitée ou l'excitation vers l'état $P+P$, suivie de l'autoionisation (voir figure 1.2). La position des niveaux mesurés et l'application de la formule de LeRoy-Bernstein 1.5 permet d'extraire un coefficient de dispersion C_3 pour le potentiel excité. Ce dernier est comparé au coefficient théorique en incluant l'influence de la structure hyperfine et permet d'attribuer le spectre vibrationnel à l'état excité 1_g . En utilisant des densités d'atomes supérieures grâce à un piège magnéto-optique en "dark spot", [Ratliff et al., 1994] réalisent la spectroscopie à une couleur des états 1_g , 0_u^+ et 0_g^- . La détection de la photoassociation s'effectue à la fois par le signal d'ions (ionisation photoassociative) et par la perte d'atomes dans le piège magnéto-optique. La encore, c'est la structure hyperfine qui permet de discriminer les raies des potentiels 1_g et 0_u^+ .

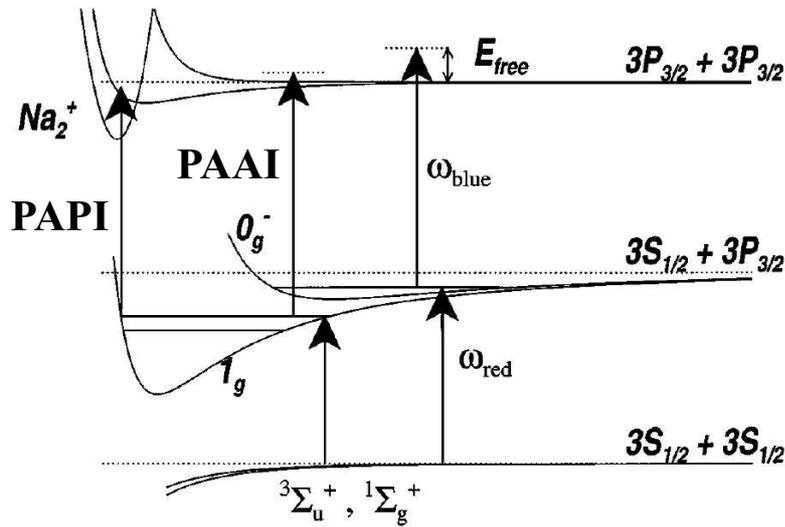


FIG. 1.2 – Vue d'ensemble des premiers potentiels du sodium, et des deux mécanismes de formation des ions Na_2^+ . L'autoionisation photoassociative (PAAI) a lieu à longue distance et peut se faire au dessus ou au dessous du seuil $3P_{3/2}+3P_{3/2}$. La photoionisation photoassociative (PAPI) se déroule quant à elle en zone interne. Figure adaptée de [Molenaar and van der Straten, 1996].

Le soutien théorique

L'équipe expérimentale de P. Lett développe une collaboration poussée avec le groupe de théoriciens de P. S. Julienne au NIST. Ces derniers étudient en particulier le rôle de la structure hyperfine dans les états "purement longue distance" et ont montré que l'observation de la structure hyperfine permet de déterminer l'état électronique des raies de spectroscopie photoassociative [Williams and Julienne, 1994]. Des spectres entiers de vibration-rotation ont été ainsi calculés théoriquement, en incluant la structure hyperfine. L'asymétrie des raies expérimentales peut ainsi être reproduite par [Napolitano et al., 1994] en introduisant la température de l'échantillon photoassocié, en soulignant qu'un

ajustement de cette température doit tenir compte scrupuleusement des lois de seuil, et que reproduire fidèlement les formes de raies expérimentales ne peut s'affranchir d'un calcul d'équations couplées dans des potentiels *précis* pour l'état fondamental de collision. Le traitement de [Williams et al., 1996] met en évidence des couplages de type rotation-spin nucléaire (Coriolis du second ordre) et des couplages hyperfins non diagonaux, induisant une structure hyperfine dans les états 0_g^- proches de la limite de dissociation. D'autre part, la comparaison théorie-expérience des spectres de photoassociation des premiers niveaux vibrationnels du puits 0_g^- permettent à [Tiesinga et al., 1996] de déterminer avec précision les fonctions d'onde de collision au voisinage de la distance inter-nucléaire correspondant au fond du puits 0_g^- . Les longueurs de diffusion en onde s pour des atomes de sodium polarisés peuvent ainsi être extraites. De plus, la théorie de [Tiesinga et al., 1996] tient explicitement compte de la température de l'échantillon d'atomes photoassociés, et permet donc sa détermination.

Expériences à deux couleurs en Λ

Les schémas de photoassociation à deux couleurs, étudiés par [Jones et al., 1997], montrent la richesse des transitions accessibles en photoassociation : continuum-discret suivie par discret-continuum, mais aussi continuum-discret suivie par discret-discret. En particulier, dans un schéma à deux photons de type^b Λ des “creux” dans le signal de molécules ionisées apparaissent, signe d'un couplage entre l'état photoassocié 1_g et des niveaux liés de l'état électronique fondamental de Na_2 .

La photoassociation à très grande distance

L'équipe de N. J. Bigelow se consacre quant à elle à la photoassociation à très grande distance interatomique ($\sim 400 a_0$), c'est-à-dire au delà de la barrière centrifuge qui limite les collisions froides entre atomes dans l'état fondamental aux faibles ondes partielles [Shaffer et al., 1999b]. Les niveaux photoassociés sont ainsi dans des états de rotation élevés ($J \lesssim 20$). En détectant les ions moléculaires créés par ionisation multiphoton de type REMPI à courte distance internucléaire, et en analysant ces spectres, de nombreuses constantes moléculaires peuvent être extraites. Ce même travail expérimental est également analysé par [Shaffer et al., 1999a] en terme de population des différents états de rotation dans le niveau excité par photoassociation à très grande distance.

La prédissociation et les processus d'ionisation

Les états électroniques 1_g et 0_g^- photoassociés sont également identifiés par l'équipe hollandaise de P. van der Straten, grâce à la structure hyperfine, et [Molenaar and van der Straten, 1996] montrent également que les vingt derniers niveaux vibrationnels de l'état 0_g^- se prédissocient. En effet, la limite de dissociation correspond à la limite hyperfine $3^2S_{1/2}(f=2)+3^2P_{3/2}$, et une prédissociation

^bCe schéma est le même que celui que nous utiliserons aux chapitres 4 et 5.

est donc possible vers le continuum $3^2S_{1/2}(f=1)+3^2P_{3/2}$, due à des croisements évités à très grandes distances ($\sim 350 a_0$) entre courbes hyperfines. Cette même équipe étudie en détail les deux processus menant à la formation d'ions moléculaires Na_2^+ , à savoir la photoionisation photoassociative (PAPI) et l'autoionisation photoassociative (PAAI) (voir figure 1.2). Ce dernier mécanisme est prépondérant, comme le montrent [Blangé et al., 1997] en examinant les distributions vibrationnelles des ions Na_2^+ .

Les asymptotes $P+P$

Plus récemment, [Amelink et al., 2000b] réalisent la spectroscopie des derniers niveaux liés des potentiels $3^2P_{3/2}+3^2P_{3/2}$, autoionisant à courte distance par PAAI. En fixant la longueur d'onde du laser de photoassociation en résonance avec un niveau de l'état $0_g^-(S_{1/2}+P_{3/2})$, et en balayant celle du laser de photoionisation, les niveaux de rotation-vibration observés peuvent être attribués aux potentiels doublement excités 0_u^- et 1_u . De plus, en comparant les spectres obtenus en piège magnéto-optique classique et en piège "dark spot", une étude de la zone de photoassociation située 5 GHz sous l'asymptote $3^2S_{1/2}+3^2P_{3/2}$ est réalisée par [Amelink et al., 2000a]. En effet, ces deux types de pièges sélectionnent des états hyperfins de collisions différents lors de la photoassociation. Ainsi non seulement l'ensemble des raies observées dans cette zone sont attribuées à l'état 0_g^- , mais la structure même des raies est comprise.

La photoassociation dans un condensat

Récemment, [McKenzie et al., 2002] réalisent la photoassociation d'atomes de sodium condensés. Les très grandes densités atomiques et donc la grande efficacité de la photoassociation leur permettent d'étudier précisément l'élargissement des raies de photoassociation par l'intensité du laser, ainsi que les déplacements lumineux. Ces deux phénomènes sont trouvés linéaires en intensité, en accord avec une théorie à deux corps. Ainsi, malgré la forte densité atomique dans le condensat, aucune influence de phénomènes à plusieurs corps n'est mise en évidence.

1.2.4 K

Les expériences de photoassociation sur le potassium se déroulent toutes dans l'équipe de P. Gould et W. Stwalley à l'université du Connecticut à Storrs.

Les asymptotes $S+P$

Leurs premières expériences de spectroscopie de photoassociation datent de 1995, dans un piège magnéto-optique, en configuration "dark spot". La détection du phénomène de photoassociation consiste à observer les pertes d'atomes dans le piège. Un spectre est ainsi réalisé sur 8 cm^{-1} sous la limite de dissociation $4S_{1/2}+4P_{3/2}$, exhibant trois progressions vibrationnelles [Wang et al., 1996]. Deux d'entre elles sont attribuées aux potentiels 0_u^+ et 1_g , et ne présentent que les derniers niveaux de ces potentiels. En revanche, la troisième série, qui fournit

un faible signal en perte d'atomes, est attribuée aux états à purement longue distance 0_g^- , dont la profondeur n'est que de $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$. L'étude de ce potentiel est poursuivie dans [Wang et al., 1997b]. La photoassociation vers les niveaux les plus bas niveaux de 0_g^- est détectée par une ionisation à deux couleurs *via* un état moléculaire corrélé à l'asymptote $4S+5D$. La détermination précise du coefficient de dispersion C_3 , en prenant en compte les effets relativistes de retard, permet d'extraire une durée de vie de l'état atomique $4P$ presque dix fois plus précise que les détermination "atomiques" existantes.

Cette étude est reprise en détail par [Wang et al., 1997a], qui déduisent les coefficients de dispersion C_3 et C_6 permettant de décrire tous les potentiels en cas (c) de Hund corrélés aux asymptotes $4S+4P$. La force de cette étude réside dans le fait que l'état expérimentalement observé, 0_g^- à longue distance, permet de s'affranchir totalement de l'interaction d'échange et d'un traitement à courte distance, où les potentiels moléculaires sont moins bien déterminés.

Expériences à deux couleurs

Cet état à longue distance est ensuite utilisé comme état relais dans une spectroscopie à deux couleurs par [Wang et al., 1997c]. Un premier photon photoassocie les atomes vers le niveau $0_g^-, v=2, J=2$, ouvrant une fenêtre de Franck-Condon à longue distance ($\sim 50 a_0$) pour un second photon menant vers un potentiel plus excité. Des niveaux ont été ainsi détectés sous les asymptotes $4S+4D$, $5D$, $6S$, $6D$ et $7S$. La détection s'effectue *via* l'absorption d'un photon ionisant supplémentaire, et par une détection d'ions. Les états simplement excités fournissent ainsi les états relais et détermine une fenêtre de Franck-Condon à longue distance internucléaire, autorisant une spectroscopie des potentiels plus élevés.

Etude de la prédissociation : spectroscopie de fragmentation

La reprise de l'étude des états 1_g et 0_u^+ par [Wang et al., 1998] met en évidence le phénomène de prédissociation de la molécule excitée. En effet, un seul photon est absorbé par la paire d'atomes en collision, vers un état (1_g ou 0_u^+) se prédissociant entre les asymptotes $4S_{1/2}+4P_{1/2}$ et $4S_{1/2}+4P_{3/2}$. La spectroscopie de fragmentation consiste à détecter le fragment atomique $4P_{1/2}$. Deux phénomènes distincts sont à l'origine de ces prédissociations. Pour l'état 1_g , attractif, un croisement avec la courbe de potentiel répulsif 0_g^+ fournit un recouvrement efficace des fonctions d'onde radiales pour les niveaux vibrationnels entre $v=91$ et $v\simeq 105$, *via* l'interaction électronique non-diagonale $\vec{J}.\vec{L}$. Quant à l'état 0_u^+ , il est couplé avec l'état 1_u corrélé à l'asymptote $4S_{1/2}+4P_{1/2}$. Ce couplage apparaît à courte distance, lorsque le couplage spin-orbite disparaît au profit du cas (a) de Hund : la fonction d'onde, appartenant à l'état 0_u^+ à longue distance gagne alors à courte distance un caractère 1_u , mais son énergie étant supérieure à la limite de dissociation de ce potentiel 1_u , ce couplage induit la prédissociation observée.

L'état à grande distance 1_u

Le deuxième potentiel situé purement à longue distance, l'état 1_u corrélé à l'asymptote $4S_{1/2}+4P_{3/2}$, est expérimentalement observé pour la première fois par [Wang and Stwalley, 1998]. C'est d'ailleurs la première observation de cet état pour un alcalin. Les énergies des huit premiers niveaux du potentiel sont mesurées, toute la série vibrationnelle ayant été calculée théoriquement par [Wang et al., 1997a]. Une analyse fine du couplage entre la rotation de la molécule et la structure hyperfine atomique est nécessaire et permet de comprendre la structure interne des raies vibrationnelles.

Détermination des longueurs de diffusion

Les deux potentiels à longue distance 0_g^- et 1_u , explorés expérimentalement par spectroscopie de photoassociation, permettent respectivement à [Burke Jr. et al., 1999] et [Williams et al., 1999] de déterminer différentes longueurs de diffusion pour les collisions entre atomes de potassium. Ainsi, grâce à un traitement de type défaut quantique multivoie (MQDT), les longueurs de diffusion singulet et triplet sont extraites. La précision sur cette dernière longueur de diffusion est plus tard largement améliorée grâce à une spectroscopie à deux photons des derniers niveaux liés de l'état fondamental [Wang et al., 2000]. En particulier, pour la première fois, le signe de cette longueur de diffusion est déterminé sans ambiguïté (négatif). Associé à un ajustement des niveaux théoriques calculés à partir de potentiels complets (RKR à courte distance, relié à une expression asymptotique à longue distance), cette spectroscopie permet également une détermination précise du coefficient de dispersion C_6 de l'état fondamental.

1.2.5 Rb

Les expériences de photoassociation sur le Rubidium se déroulent pour l'essentiel dans l'équipe de D. Heinzen à Austin (Texas), qui travaille sur les deux isotopes ^{85}Rb et ^{87}Rb . Cette équipe a développé une importante collaboration avec le groupe de théoriciens mené par B. J. Verhaar, à Eindhoven.

Leur première expérience de spectroscopie, décrite par [Miller et al., 1993b], a lieu avec des atomes de ^{85}Rb , piégés dans un piège dipolaire "Far-Off Resonance optical Trap" (FORT) chargé depuis un piège magnéto-optique [Miller et al., 1993a] et contenant environ 2700 atomes. Le laser de photoassociation est le même que celui qui réalise le piège dipolaire, il est balayé sur presque 1000 cm^{-1} sous la limite de dissociation $5^2S_{1/2}+5^2P_{1/2}$. Il excite, à longue distance interatomique, la paire d'atomes vers des états liés moléculaires. Le nombre d'atomes restant dans le piège FORT est mesuré par fluorescence après une phase de photoassociation de 100 ms. Sur le spectre réalisé, les séries de niveaux vibrationnels appartenant aux états 0_g^- et 1_g sont clairement identifiées. Des raies supplémentaires sont compatibles avec les potentiels de l'état 0_u^+ , mais ne peuvent pas encore être identifiées avec certitude car trop peu nombreuses.

Cette étude permet aussi de mieux comprendre les pertes d'atomes du piège FORT. La densité de niveaux moléculaires excités augmente lorsque la fréquence du laser de photoassociation se rapproche de la limite de dissociation. La largeur spectrale du laser de piégeage FORT ($\sim 0.4 \text{ cm}^{-1}$) est telle que 100 cm^{-1} sous la limite de dissociation, le spectre de photoassociation devient continu. La photoassociation explique donc la perte principale d'atomes dans le piège FORT, quasi-indépendante de la longueur d'onde du laser de piégeage dans cette gamme de longueur d'onde.

La connaissance de ces fréquences de photoassociation permet d'améliorer l'expérience [Cline et al., 1994] en utilisant deux lasers différents pour le piège FORT et la photoassociation. Le laser de photoassociation utilisé a ainsi une largeur spectrale réduite à 1 MHz, tandis que le laser FORT est de fréquence fixe, entre deux raies de photoassociation. Un spectre de l'état 0_g^- sous la limite $5^2S_{1/2}+5^2P_{3/2}$ est réalisé sur 35 cm^{-1} , révélant des oscillations dans les intensités de photoassociation, dues à la structure nodale de la fonction d'onde de collision des atomes. De plus, les potentiels excités à longue distance ont pu être ajustés aux données expérimentales, donnant accès au coefficient C_3 de l'interaction dipôle-dipôle, *via* la formule de LeRoy-Bernstein 1.5 [LeRoy and Bernstein, 1970]. Dans ce même spectre, des raies attribuées aux états 1_g et 0_u^+ sont observées; l'état 1_g présente une structure hyperfine importante élargissant les raies de photoassociation, tandis que l'état 0_u^+ est quant à lui élargi par prédissociation par couplage spin-orbite vers le continuum $5^2S_{1/2}+5^2P_{1/2}$.

La photoassociation d'atomes froids polarisés

En 1995, [Gardner et al., 1995] réalisent la première photoassociation d'atomes froids polarisés. Ainsi, les atomes de ^{85}Rb en collision sont des bosons indiscernables et dans le même état quantique, et seules les ondes partielles paires peuvent contribuer à la collision. De plus, l'état photoassocié $0_g^-(5^2S_{1/2}+5^2P_{1/2})$ est un cas (e) de Hund (*cf* [Herzberg, 1950]); l'amplitude des raies de photoassociation reproduit alors fidèlement la contribution de chaque onde partielle dans la collision ($J \equiv \ell$). Les raies de photoassociation d'atomes polarisés sont comparées aux taux de photoassociation théoriques, en utilisant à la fois des calculs *ab initio* et des paramètres ajustables. Une importante conclusion de ce travail est la détermination du signe des longueurs de diffusion des états triplet des deux isotopes du rubidium. Pour ^{85}Rb , une longueur de diffusion négative conclue à l'impossibilité d'obtenir un large condensat de Bose-Einstein stable, tandis que la conclusion inverse était prévue pour ^{87}Rb , par un argument de facteur d'échelle entre isotopes.

Des résonances de forme dans les collisions

Plus tard, toujours avec des atomes de ^{85}Rb polarisés, cette même équipe observe qu'à l'intérieur d'une progression rotationnelle d'un spectre de photoassociation vers l'état $0_g^-(5^2S_{1/2}+5^2P_{1/2})$, la raie $J=4$ semble particulièrement élargie et saturée par l'intensité du laser de photoassociation. La distance internucléaire où cette photoassociation a lieu est de $\sim 40 a_0$, c'est-à-dire à l'intérieur de la barrière

centrifuge des ondes partielles de collision d et g . Il s'agit par conséquent de la signature d'une résonance de forme pour l'onde g , puisque la rotation de la molécule est un cas (e) de Hund ($J \equiv \ell$). [Boesten et al., 1996] ont étudié cette résonance grâce à deux impulsions de photoassociation de $0.47 \mu\text{s}$, séparée d'une durée variable $0-0.9 \mu\text{s}$. La première impulsion dépeuple les paires d'atomes situés à la distance $\sim 40 a_0$ en les photoassociant. Quant à la seconde, elle sonde les paires d'atomes à $\sim 40 a_0$ qui n'ont pas été photoassociés. En faisant varier la durée entre les deux impulsions, on accède à la durée de vie de la résonance de forme, composée de deux contributions : l'effet tunnel à travers la barrière centrifuge, et la dépolarisation inélastique vers des niveaux hyperfins inférieurs. Les deux contributions peuvent être évaluées en combinant des traitements dépendants et indépendants du temps [Boesten et al., 1999]. De plus, en utilisant la position, la largeur de cette résonance en onde g pour plusieurs niveaux vibrationnels et un modèle de voies couplées, une valeur de la longueur de diffusion de l'état triplet est extraite, ainsi qu'un coefficient de dispersion C_6 de l'état fondamental, sans avoir recours à aucun calcul *ab initio*.

Le même type de résonance de forme est également étudié par photoassociation d'atomes ^{87}Rb polarisés, pour l'onde partielle de collision d [Boesten et al., 1997]. De la même façon, sans recourir à des calculs *ab initio* et cette fois sans argument de facteur d'échelle entre isotopes, la longueur de diffusion de l'état triplet de ^{87}Rb a été trouvée positive, en accord avec la réalisation un peu antérieure du premier condensat de Bose-Einstein, avec des atomes de ^{87}Rb [Anderson et al., 1995].

Résonances de Feshbach

Un autre type de résonance, la résonance de Feshbach, est aussi étudiée par le groupe de D. Heinzen dans un piège FORT de ^{85}Rb . Elle consiste à déplacer, grâce à l'effet Zeeman, la position relative de l'état de collision et d'un état lié fondamental, en utilisant des atomes polarisés, et en faisant varier le champ magnétique. [van Abeelen et al., 1998] prédisent l'augmentation du signal de photoassociation au voisinage de la coïncidence en énergie de ces états, ce qui est observé par [Courteille et al., 1998]. La position et la largeur de la résonance sont déterminées grâce au signal expérimental de photoassociation, mais surtout la longueur de diffusion de l'état de collision de plus basse énergie peut grâce au champ magnétique être manipulée, son signe peut en particulier être choisi.

Photoassociation à deux couleurs

D'autre part, l'équipe de D. Heinzen réalisent en 1997 la spectroscopie de photoassociation à deux couleurs de l'état fondamental de $^{85}\text{Rb}_2$ [Tsai et al., 1997], en passant par l'état relais $0_g^- (5^2S_{1/2} + 5^2P_{1/2})$ et en détectant les pertes d'atomes du piège FORT. Une analyse de ces spectres fondée sur la théorie IPA, en utilisant la méthode de la phase accumulée et en incluant la résonance en onde g de [Boesten et al., 1996] permet à [Vogels et al., 2000] de déduire le coefficient de dispersion C_6 , les défauts quantiques, et les longueurs de diffusion triplet et singulet.

Notons encore en 1995 l'expérience d'ionisation photoassociative de [Leonhardt and J.Weiner, 1995, Leonhardt and J.Weiner, 1996], qui étend la photoionisation photoassociative (PAPI) réalisée dans le sodium au rubidium dans lequel aucune autoionisation des états $P+P$ n'est possible.

1.2.6 Cs

Toutes les expériences de photoassociation sur le césium se déroulent au laboratoire Aimé Cotton dans l'équipe de P. Pillet. Bien que ma thèse s'effectue au sein de cette équipe, je n'insisterai pas plus ici sur le césium que sur les autres alcalins. Pour un approfondissement de ces expériences, le lecteur pourra consulter les thèses sur le sujet effectuées au laboratoire [Comparat, 1999, Drag, 2000, Laburthe, 2001].

Ces expériences s'effectuent dans un piège magnéto-optique standard, éventuellement en configuration "dark spot". La détection de la photoassociation se fait en mesurant la perte d'atomes du piège *via* la baisse de la fluorescence, mais aussi par la détection d'ions moléculaires. Ces derniers sont créés par un processus à deux photons, qui ionise les molécules de l'état fondamental métastable $a^3\Sigma_u^+$. Ainsi, historiquement, avant l'étude extensive des potentiels excités par photoassociation, le premier résultat de la photoassociation appliquée au césium est la formation de molécules froides stables^c [Fioretti et al., 1998a, Fioretti et al., 1998b]. Je reviendrai sur ce point en section 1.4.1. Ces molécules sont créées *via* l'état 0_g^- corrélé à l'asymptote $6S_{1/2}+6P_{3/2}$, qui possède une courbe de potentiel exhibant une structure en double puits (voir figure 1.5), résultat de croisements évités dûs à la structure fine atomique. Le puits externe, dont le fond se situe vers $23 a_0$, possède à distance intermédiaire une branche répulsive assez douce pour favoriser à cette distance la désexcitation radiative vers des niveaux vibrationnels de l'état triplet $^3\Sigma_u^+$. Le potentiel 0_g^- est étudié dans une analyse R.K.R. par [Fioretti et al., 1999].

Dans le césium, un deuxième potentiel possède, pour les mêmes raisons que 0_g^- , la structure de double puits. Il s'agit du potentiel 1_u corrélé à l'asymptote $6S_{1/2}+6P_{3/2}$, dont le minimum se situe à plus grande distance encore ($\sim 32 a_0$). Ainsi *toute* la fonction d'onde vibrationnelle, y compris jusqu'à sa partie la plus interne, est située à grande distance internucléaire : il s'agit de "molécules géantes". Photoassocié, cet état mène lui aussi à la formation de molécules froides dans le triplet^d. Les raies vibrationnelles de l'état 1_u ont été étudiées en détail par [Comparat et al., 2000] et montre, à l'instar des autres alcalins un fort couplage entre la rotation de la molécule et la structure hyperfine atomique^e. D'autre part, la photoassociation du césium a également été observée vers l'état 0_g^- corrélé à la limite de dissociation $6S_{1/2}+6P_{1/2}$. Ce potentiel, attractif, possède un comportement en $1/R^6$, analogue aux potentiels excités des dimères hétéronucléaires : cette photoassociation était donc prometteuse pour la faisabilité de la photoas-

^cEn fait métastables : voir chapitre 2, section 2.4.2.

^dLa brisure de symétrie *gerade/ungerade* assure aux niveaux élevés du triplet un certain caractère *gerade*, qui rendent possibles les transitions radiatives avec l'état 1_u .

^ePour une vue plus détaillée de cet état, on peut se reporter au chapitre 5.

sociation hétéronucléaire. De plus, avec l'observation de la photoassociation vers ce potentiel 0_g^- , l'ensemble des potentiels attractifs corrélés aux asymptotes $S+P$ ont été photoassociés dans le césium.

Dans un spectre de photoassociation, la position d'une raie reflète la sélection en énergie effectuée par la longueur d'onde du laser de photoassociation. L'intensité de la raie reflète quant à elle le recouvrement entre la fonction d'onde de collision et la fonction d'onde excitée (voir figure 1.3). Les oscillations de ces intensités, visibles sur le spectre 1.3 permettent d'en extraire la position des noeuds de la fonction d'onde de collision, et ont permis à [Drag et al., 2000b] de déduire la longueur de diffusion d'atomes polarisés dans l'état $|f = 4, M_f = 4\rangle$, ainsi que le coefficient de dispersion C_6 des potentiels fondamentaux. La valeur du coefficient C_6 de [Drag et al., 2000b] (6510 unités atomiques) est incompatible avec les autres études, je reviendrai sur ce point au chapitre 5, consacrée à la détermination précise de ce coefficient.

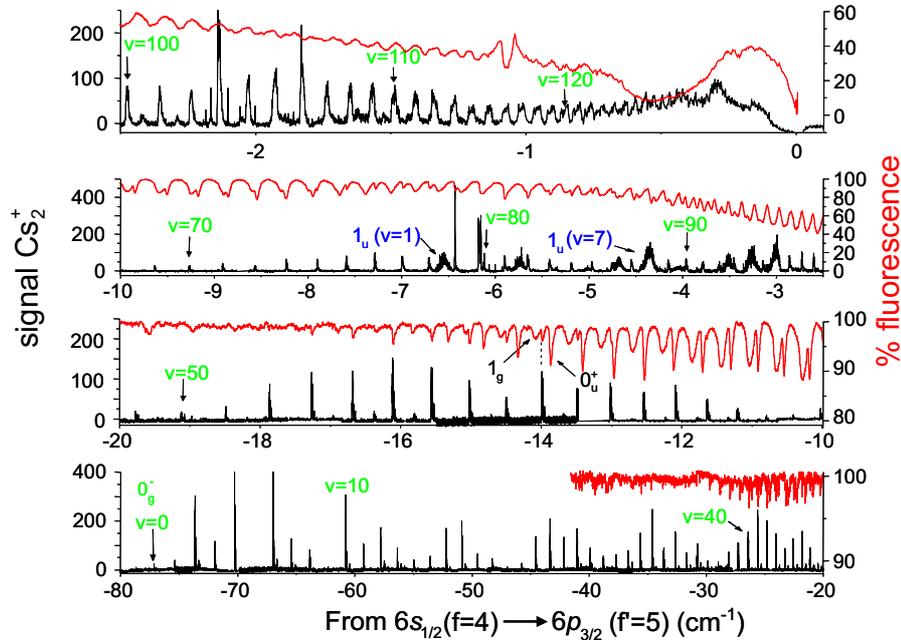


FIG. 1.3 – Spectre de photoassociation sous l'asymptote $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$. Les raies de photoassociation sont détectées en perte de fluorescence du MOT (échelle verticale de droite) et en signal d'ions moléculaires (échelle de gauche). Noter la nette oscillation de l'intensité des raies de photoassociation pour les décalages à résonance entre -60 cm^{-1} et -10 cm^{-1} . La figure est extraite de [Fioretti et al., 1999].

1.2.7 La photoassociation d'atomes non alcalins

He*

La première mise en évidence de la photoassociation d'atomes d'hélium métastables $\text{He}(2^3S_1)$ date de 1999 [Woestenenk et al., 1999]. En fait, deux

expériences obtiennent simultanément les preuves de la photoassociation sous l'asymptote $2^3S_1+2^3P_2$ [Herschbach et al., 2000], celle de l'équipe de P. van der Straten à Utrecht et celle de Hogervorst à Amsterdam. L'attribution des raies de photoassociation est plus délicate que dans les alcalins, où la structure hyperfine permet souvent de déterminer la symétrie de l'état photoassocié, par les structures qu'elle induit dans le spectre de photoassociation. Le travail de [Herschbach et al., 2000] ne conclue donc pas fermement sur la nature des états électroniques photoassociés (0_g^+ ou 1_g). L'équipe de M. Leduc à l'ENS (Paris) a réalisé il y a peu la photoassociation d'atomes d'hélium métastables proche de la transition BEC. Cinq raies vibrationnelles ont été observées dans le potentiel à grande distance 0_u^+ corrélé à l'asymptote $2^3S_1+2^3P_0$ (voir figure 1.4). La photoassociation est détectée *via* la perte d'atomes, mesurée par absorption. Les études théoriques sont en cours pour attribuer les raies vibrationnelles.

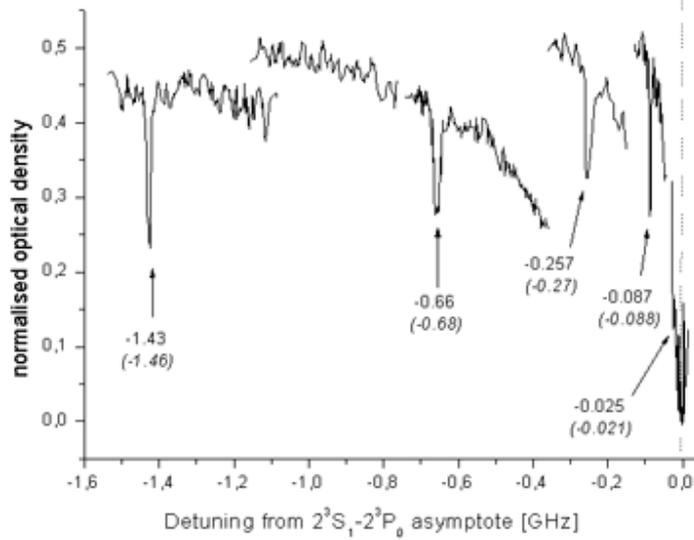


FIG. 1.4 – Raies de photoassociation dans l'hélium métastable, mesurées dans le potentiel 0_u^+ corrélé à l'asymptote $2^3S_1+2^3P_0$. Figure extraite du site Web <http://www.lkb.ens.fr/recherche/atfroids/anglais/helium.html>.

Ca

En 2000, [Zinner et al., 2000] réalisent la première photoassociation d'atomes de calcium, dans un piège magnéto-optique d'une température de 3 mK. La photoassociation est effectuée sous l'asymptote $5^1S_0+5^1P_1$, et détectée en mesurant la perte d'atomes dans le MOT par fluorescence. La température des atomes, relativement élevée par rapport aux barrières centrifuges, permet la contribution des ondes partielles de collision jusqu'à $\ell=6$. Pour la plupart des raies vibrationnelles, la structure rotationnelle n'est pas résolue, et contribue à la largeur des raies, comme la température des atomes et la largeur naturelle du niveau moléculaire excité. Un traitement semi-classique de type WKB permet d'extraire

le coefficient de dispersion C_3 et la durée de vie atomique de l'état 5^1P_1 . Les valeurs extraites sont confirmées par un traitement quantique.

Sr

Aucune spectroscopie de photoassociation n'a encore été réalisée pour le strontium. Cependant, dans un piège magnéto-optique, la création de molécules électroniquement excitées par les lasers du piège a été mise en évidence par [Dinneen et al., 1999]. En étudiant le temps de chargement du piège magnéto-optique d'atomes de ^{88}Sr en fonction de sa densité, le taux de collision entre atomes froids est mesuré, et comparé à la théorie. Il s'agit d'une théorie semi-classique [Gallagher and Pritchard, 1989], qui permet d'évaluer ce taux en prenant en compte l'existence d'états moléculaires excités et liés, dont la durée de vie est suffisamment longue pour assurer un changement d'état à courte distance internucléaire, responsable de la perte de la paire d'atomes.

1.2.8 La photoassociation hétéronucléaire

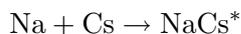
$^6\text{Li}^7\text{Li}$

Le groupe de C. Zimmermann à Tübingen s'est focalisé sur la photoassociation hétéronucléaire du lithium, dans un piège magnéto-optique mixte d'atomes de ^6Li et ^7Li . Le phénomène de photoassociation est détecté *via* l'absorption d'un faisceau par les atomes de ^7Li . De plus, les fréquences des lasers du piège sont choisies de façon à ce que les atomes de ^7Li ressentent une densité constante d'atomes de ^6Li . Ainsi, l'interprétation de la perte d'atomes est plus facile, puisque la densité de ^6Li peut être considérée comme constante. [Schölder et al., 2001] observent ainsi, se superposant au spectre de $^7\text{Li}_2$, un spectre de photoassociation de $^6\text{Li}^7\text{Li}$, qui présente une claire signature de la structure hyperfine atomique des deux isotopes. [Schölder et al., 2002] étudie la saturation des raies de photoassociation dans ce même système. La saturation est atteinte pour deux raies hyperfines. Cela est interprété dans un modèle à deux niveaux, mais en négligeant la distribution des énergies de collisions. Le taux de photoassociation est alors proche de la limite unitaire : seulement un facteur 10 inférieur, ce qui montre le caractère quantique de la photoassociation, même dans un piège magnéto-optique. Notons que cette photoassociation est qualifiée d'hétéronucléaire, mais les potentiels excités, dû à l'interaction dipôle-dipôle, sont néanmoins en $1/R^6$ et non en $1/R^3$.

NaCs

L'équipe de N. Bigelow s'est investie dans la réalisation d'un piège magnéto-optique mixte de sodium et de césium. Les expériences de photoassociation réalisées dans ce piège magnéto-optique sont extrêmement similaires aux expériences de la première heure sur le sodium [Lett et al., 1993]. [Shaffer et al., 1999c] montrent l'observation de molécules de NaCs excitées, détectées par la formation d'ions moléculaires NaCs^+ . Deux types de molécules sont observées : NaCs^* et Na^*Cs , suivant la longueur d'onde du laser de photoassociation. En particulier, la structure hyperfine du césium est observée dans

la réaction de photoassociation



Une des fréquences des deux pièges magnéto-optiques suffit alors à créer les ions moléculaires NaCs^+ .

RbCs

Extrêmement récemment, la photoassociation hétéronucléaire de rubidium et césium a été observée et rapportée par [Wang, 2003]. Cette observation fera sans aucun doute l'objet d'une publication très prochaine.

1.3 Les théories de la photoassociation

Bien que cette thèse soit essentiellement expérimentale, elle comporte néanmoins des aspects théoriques, et utilisera en particulier au chapitre 4 une théorie de la photoassociation. Il n'est cependant pas question ici de détailler les différentes théories existantes. Je vais les présenter brièvement. On peut dégager quelques caractéristiques de ces théories : celle de M. Mackie, J. Javanainen et celle de P. Pillet utilisent une description dépendante du temps, et déduisent un taux de photoassociation en décrivant les atomes dans l'état initial dans un volume fini. Les théories de R. Napolitano d'une part, et J. Bohn et P. Julienne d'autre part, décrivent les atomes dans une théorie des collisions indépendante du temps, et étudient la photoassociation dans la diffusion d'une paire d'atome.

1.3.1 Mackie et Javanainen

L'approche de la photoassociation développée par M. Mackie et J. Javanainen repose sur la description des états du continuum *via* un quasi-continuum d'états discrets. Ainsi les états initiaux de la photoassociation sont les états quantifiés d'un volume fini. [Javanainen and Mackie, 1998] détaillent la façon dont ce quasi-continuum se couple à l'état discret photoassocié, en fonction du temps. Ce modèle, apparemment simple, permet de prendre en compte les effets de recouplage par la lumière du niveau excité avec le continuum : ce modèle peut donc aller au-delà d'une théorie perturbative. [Mackie and Javanainen, 1999] se ramènent à la description d'un système à deux niveaux : les couplages entre l'état discret et les états du quasi-continuum différents de l'état initial constituent des pertes irréversibles, décrites par un simple taux de désexcitation de l'état excité. La densité d'état, les différentes ondes partielles initiales et la distribution thermique des atomes permet alors de trouver un taux de photoassociation. Ce taux fait apparaître la densité dans l'espace des phases, terme qui tient une place centrale dans la physique des condensats de Bose-Einstein. La suite des travaux de M. Mackie et J. Javanainen s'oriente donc naturellement vers la photoassociation dans les condensats. L'ensemble de ces travaux peut brièvement se résumer en disant que le traitement choisi permet une description de la photoassociation dans les condensats qui respecte la cohérence des atomes *et* des photons

[Javanainen and Mackie, 1999, Kostrun et al., 2000]. La clé de leur traitement réside dans le fait que la cohérence des atomes du condensat fait apparaître un facteur \sqrt{N} sur le couplage avec l'état photoassocié, où N est le nombre d'atomes condensés. Ceci conduit à un taux de photoassociation augmenté d'un facteur \sqrt{N} , mais aussi à envisager un couplage supplémentaire avec un autre état moléculaire lié (du type schéma en Λ de la figure 1.7). Dans le cadre de ce modèle, puisque la cohérence du système est assurée, on attend la possibilité de passage adiabatique rapide STIRAP, ainsi que des oscillations de type Rabi [Mackie et al., 2000].

1.3.2 Pillet *et al.*

L'approche théorique de la photoassociation développée par [Pillet et al., 1997] repose sur l'étude de l'évolution temporelle de la matrice densité.

L'équation de Schrödinger dépendant du temps posée sur les fonctions d'onde conduit à l'équation d'évolution de la matrice densité. On introduit ensuite les conditions initiales de cette évolution, à savoir la distribution initiale des atomes, donnée par la matrice densité à l'équilibre thermodynamique, en l'absence du champ électrique de photoassociation. L'évolution de la matrice densité est ensuite calculée sous une hypothèse perturbative, qui consiste à considérer que la matrice densité a peu évolué par rapport à sa valeur initiale. On en déduit alors une population de l'état photoassocié dont l'expression fait apparaître un terme analogue à la règle d'or de Fermi^f. Cela permet de définir un taux de photoassociation. Cependant, comme dans le formalisme de la règle d'or de Fermi, la condition de résonance en énergie est donnée par une "fonction" δ de Dirac. L'émission spontanée depuis le niveau photoassocié est prise en compte en remplaçant cette fonction δ par une fonction Lorentzienne dont la largeur est la largeur naturelle du niveau excité.

1.3.3 Napolitano

Initialement, Napolitano focalise son travail sur la modification de la longueur de diffusion d'atomes en collision, induite par la présence d'un champ lumineux [Napolitano et al., 1997]. Ces travaux le conduisent naturellement à s'intéresser également au produit de ce couplage, c'est à dire aux états photoassociés [Napolitano, 1997, Napolitano, 1998]. Contrairement aux deux premières théories que j'ai présentées, la théorie de Napolitano, comme celle de Julienne, se préoccupe des détails des potentiels de collision et excité. Ainsi l'équation de Schrödinger est écrite à plusieurs dimensions, et intégrée dans les potentiels, habillés par les photons du champ électrique. Napolitano résout ainsi formellement cette équation de Schrödinger et nomme explicitement les fonctions d'ondes solutions du problème. Il examine ensuite les fonctions d'onde de la voie ouverte, c'est-à-dire de l'état stationnaire de diffusion. En particulier, il accède au déphasage

^fRappelons que la règle d'or de Fermi est elle aussi déduite d'une approche perturbative d'un état lié couplé à un continuum, mais dont les conditions initiales sont inversées par rapport à la photoassociation, où l'état lié est initialement vide.

induit par la présence de toutes ces voies couplées sur l'état de collision, c'est à dire au déphasage élastique. Ce dernier, extrapolé à énergie de collision nulle, donne la longueur de diffusion. Une particularité du modèle de [Napolitano, 1998] est d'introduire les effets de champ fort, en particulier le couplage entre les ondes partielles s et d *via* le champ électrique.

1.3.4 Bohn et Julienne

La théorie développée par P.S. Julienne et J.L. Bohn est similaire à celle de R. Napolitano, mais est beaucoup plus directe et élégante, grâce à l'emploi du formalisme de la théorie du défaut quantique à plusieurs voies (MQDT). Elle a été présentée dans [Bohn and Julienne, 1996] et détaillée dans [Bohn and Julienne, 1999]. Cette théorie est facilement applicable et généralisable. Nous la présenterons, l'utiliserons et l'adapterons au chapitre 4 ; j'en présente néanmoins les grandes idées ici.

On considère un état de collision dans un potentiel donné, ainsi qu'un ou plusieurs états liés appartenant à d'autres potentiels (ou aux mêmes). Le modèle est ouvert : on autorise les pertes qui sont modélisées comme un couplage entre les potentiels qui comportent les états liés et des potentiels purement répulsifs (c'est donc de la prédissociation, éventuellement avec un couplage radiatif supplémentaire, ce qui modélise alors l'émission spontanée). Ensuite, le traitement est très proche de la théorie MQDT, et consiste à construire la matrice de diffusion S . Celle-ci reflète la diffusion par l'ensemble des potentiels et des couplages, en exprimant l'ensemble des conditions que doivent respecter les différentes composantes de la fonction d'onde solution de cette diffusion (voir par exemple [Millet, 2001] ainsi que le chapitre 4 de cette thèse). Les éléments de la matrice de diffusion S s'écrivent pour la plupart comme des intégrales mettant en jeu les composantes de la fonction d'onde. L'approche de Bohn et Julienne est de remplacer ces intégrales grâce à un traitement perturbatif par des grandeurs physiques "observables", telles que des taux des fréquences de Rabi ou des déplacements lumineux. L'utilisation de telles grandeurs facilite la manipulation de la théorie sans avoir à faire aucun calcul de fonction d'onde, et la rend particulièrement attrayante.

Conclusion commune

Les théories de la photoassociation que je viens de présenter s'accordent toutes sur l'expression du taux de photoassociation donné en équation 1.2. L'ensemble de ces théories permet de reproduire et de comprendre les formes et les intensités des raies de photoassociation, et ont été abondamment utilisées en étroite collaboration avec l'expérience (voir par exemple [Drag et al., 2000a]). Pour décrire des expériences à plusieurs photons dans les gaz non dégénérés, on peut adapter la théorie de [Pillet et al., 1997] (voir [Laburthe, 2001]), ou utiliser la théorie de [Bohn and Julienne, 1999]. Le modèle le plus adapté aux condensats est celui de Mackie et Javanainen, car il prend en compte le recouplage avec l'état initial condensé.

1.4 La formation de molécules froides

1.4.1 Par photoassociation et émission spontanée

Cs₂

Comme je l'ai évoqué en section 1.2.6, la photoassociation dans un piège magnéto-optique d'atomes de césium débute sur un résultat retentissant : la formation de molécules stables ultrafroides. Ce résultat a été largement repris dans la presse^g.

La première formation de molécules froides dans les états fondamentaux électroniques est réalisée *via* la photoassociation des états 0_g^- et 1_u corrélés à l'asymptote $6S_{1/2}+6P_{3/2}$ [Fioretti et al., 1998a]. Ces états possèdent une forme de potentiel particulière, qui présente une structure en double puits, représentée en figure 1.5. Cette forme de potentiel est le résultat de croisements évités dûs à la structure fine atomique. Le puits externe 0_g^- , possède à distance intermédiaire une branche répulsive assez douce. Ainsi les fonctions d'onde du potentiel externe possède une probabilité suffisante à cette distance pour y favoriser la désexcitation radiative vers des niveaux vibrationnels généralement élevés de l'état triplet $^3\Sigma_u^+$. Les molécules ainsi créées sont alors détectées par photoionisation non sélective^h.

Dans le spectre de l'état 0_g^- corrélé à l'asymptote $6S_{1/2}+6P_{3/2}$, plusieurs (trois) raies de photoassociation, baptisées "raies géantes", mènent à une formation de molécules froides très efficace (voir figure 1.3). Ces raies ne sont pas encore toutes comprises, mais pour l'une d'entre elles, un mécanisme d'effet tunnel entre les deux puits du potentiel 0_g^- a été proposé par [Vatasescu et al., 2000]. Cet effet tunnel est suivi d'une désexcitation à très courte distance, vers les niveaux profonds du potentiel $^3\Sigma_u^+$.

D'autres mécanismes de formation de molécules froides ont été observés et étudiés. Le couplage entre deux courbes de potentiels peut avantageusement augmenter à courte distance l'amplitude de la fonction d'onde excitée, favorisant ainsi la désexcitation spontanée dans les potentiels fondamentaux. Ainsi le couplage résonant entre les courbes $0_u^+(S+P_{1/2})$ et $0_u^+(S+P_{3/2})$, étudié par [Dion et al., 2001] explique la formation efficace de molécules froides stables *via* la photoassociation de l'état 0_u^+ corrélé à l'asymptote $6S_{1/2}+6P_{1/2}$. D'autre part, la photoassociation vers le potentiel $0_g^-(S+P_{1/2})$, variant en C_6/R^6 , conduit lui aussi à la formation de molécules froides.

L'utilisation d'une résonance de Feshbach peut également permettre de contrôler la formation de molécules froides [Laburthe-Tolra et al., 2003], *via* la photoassociation avec des atomes polarisés dans l'état hyperfin le plus bas. En effet, au voisinage d'une résonance de Feshbach, la fonction d'onde dépend énormément du champ magnétique, tant dans sa phase à grande distance que dans son amplitude à courte distance. Ainsi, considérons par exemple dans le potentiel

^gScience (10 avril 1998 p.200), Science News (30 mai 1998 p.342), Le monde (14 juillet 1998 p.18), Le Nouvel Observateur (20 août 1998 p.57), Pour la Science (août 1998 p.22), Science et Avenir (septembre 1998 p.16), Photonics (novembre 1998 p.46), Science & Vie (décembre 1998 p.22), La Recherche (mars 1999 .44).

^hPour plus de détail sur l'ionisation et le dispositif expérimental en général, on peut se reporter au chapitre 2.

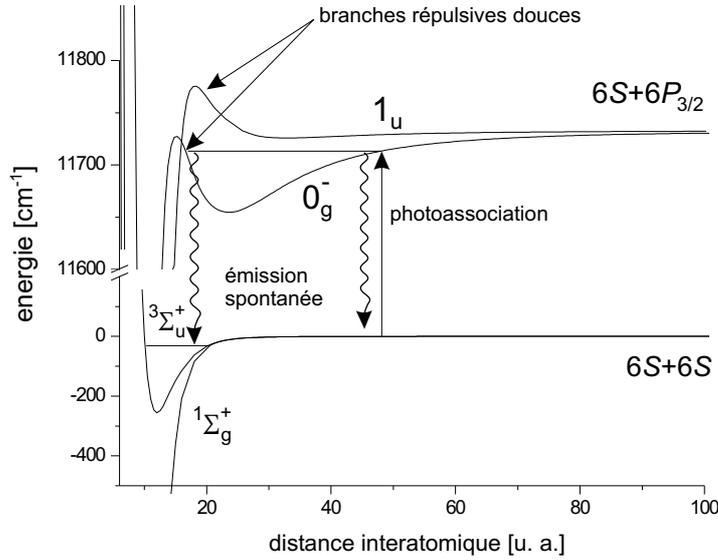


FIG. 1.5 – Les structures en double puits des potentiels excités 0_g^- et 1_u dans le césium. Les branches répulsives à distance intermédiaire sont suffisamment peu raides pour favoriser la désexcitation radiative au point tournant interne des puits de potentiels externes. Cette désexcitation est une transition lié-lié dont le produit est une molécule froide stable ou métastable.

0_g^- corrélé à l'asymptote $6S_{1/2}+6P_{3/2}$ un niveau inaccessible par photoassociation en l'absence de champ magnétique, et dont le point tournant externe est situé à grande distance (comme $v=37$, voir figure 1.3). Ce niveau est inaccessible car son point tournant externe correspond à un zéro de la fonction d'onde collision. Simplement en déphasant la fonction d'onde de collision à grande distanceⁱ grâce au champ magnétique, cet état est photoassocié et conduit à la formation de molécules froides. A plus courte distance, l'effet de la résonance de Feshbach sur la phase de la fonction d'onde de collision est bien moins intuitif, et doit être appréhendé par des calculs. En revanche, son amplitude est considérablement augmentée à plus courte distance. Ainsi la photoassociation, et la formation de molécules froides *via* l'état 0_g^- , peuvent être rendues considérablement plus efficaces en ajustant le champ magnétique.

K_2

La photoassociation d'atomes de potassium (voir section 1.2.4) amène [Nikolov et al., 1999] à la formation de molécules froides dans l'état fondamental singulet. Après l'étape de la photoassociation vers le potentiel $A^1\Sigma_u^+$, la molécule K_2^* se désexcite spontanément exclusivement vers le singulet $X^1\Sigma_g^+$. En excitant un niveau vibrationnel élevé ($v \sim 191$) du potentiel $A^1\Sigma_u^+$, la désexcitation radiative a lieu vers des niveaux relativement profonds du singulet ($v \sim 36$). Ces molécules fondamentales sont détectées sélectivement par ionisation à deux pho-

ⁱOn peut définir la grande distance par l'extérieur de la région où la fonction d'onde construit sa phase dans les potentiels.

tons. Le taux de formation de ces molécules froides est relativement modeste ($\sim 10^3$ molécules par seconde pour une densité atomique de $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$), mais a été multiplié par deux ordres de grandeur par [Nikolov et al., 2000] grâce à un schéma de photoassociation à deux photons, représenté en figure 1.6. Le premier photon excite la paire d'atomes en collision vers l'état $1^1\Pi_g$, au point de Condon situé vers $45 a_0$, tandis que le second photon excite à nouveau la molécule K_2^* vers l'état $5^1\Pi_u$ (ou $6^1\Pi_u$). Cette dernière se désexcite alors efficacement à très courte distance vers l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$. En particulier les premiers niveaux vibrationnels sont peuplés par cette désexcitation, y compris le niveau vibrationnel fondamental $v=0$.

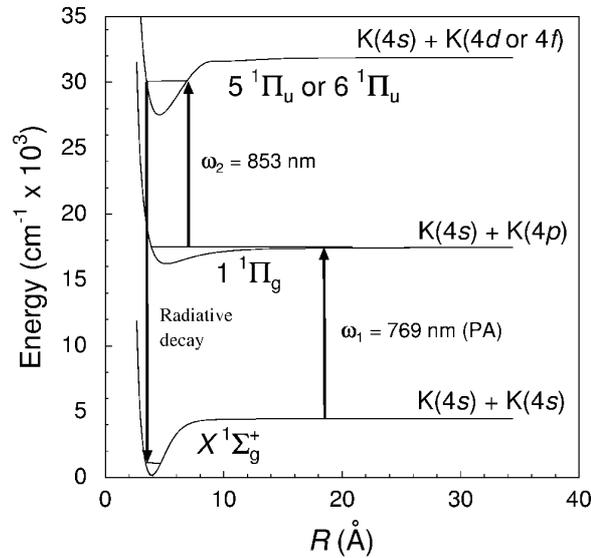


FIG. 1.6 – Schéma de photoassociation à deux photons dans le potassium, pour la production de molécules froides stables. La désexcitation s'effectue à très courte distance et permet une production des molécules stables dans les plus bas niveaux vibrationnels. Figure extraite de [Nikolov et al., 2000]

Rb₂

La formation de molécules froides a été observée dans un piège magnéto-optique de rubidium par [Gabbanini et al., 2000]. Le dispositif expérimental est extrêmement similaire à celui que nous utilisons pour le césium : détection d'ions et discrimination par temps de vol des atomes et des molécules (voir chapitre 2). Les molécules froides, dans l'état fondamental triplet, sont créées par un laser de photoassociation *via* l'état excité 0_g^- , qui présente, comme dans le césium, un double puits à longue distance. Les deux isotopes ^{85}Rb et ^{87}Rb conduisent à la formation de molécules froides par ce mécanisme. [Gabbanini et al., 2000] ont également étudié les mécanismes qui conduisent à l'observation de molécules dans leur piège magnéto-optique sans laser de photoas-

sociation^j. [Gabbanini et al., 2000] observent des taux de formation de molécules très différents pour les deux isotopes. L'excitation par les lasers du piège magnéto-optique explique difficilement le taux important observé pour ^{85}Rb . En revanche, la recombinaison à trois corps peut permettre de comprendre cette production. Ainsi, la théorie et l'expérience s'accordent sur un taux très faible pour ^{87}Rb , mais important pour ^{85}Rb . Cela est confirmé par une étude du taux de formation de molécules froides en fonction de la densité du piège magnéto-optique, qui révèle une dépendance quadratique, signature d'un phénomène prédominant à trois corps.

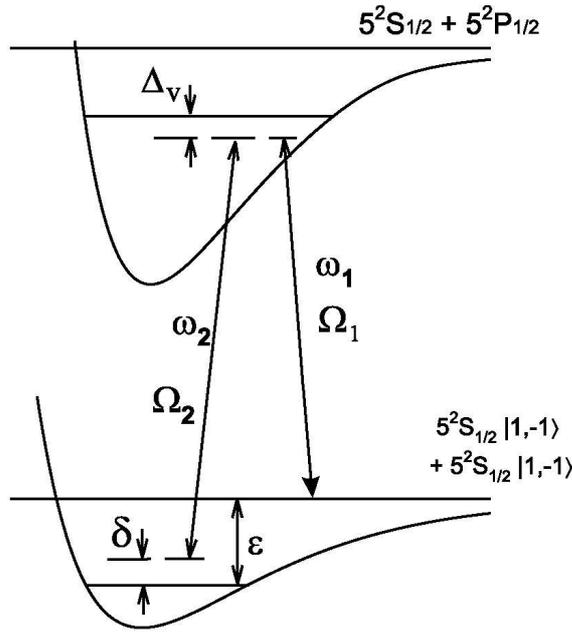


FIG. 1.7 – Schéma de principe de la transition Raman continuum→discret, réalisée dans un condensat de Bose-Einstein de ^{87}Rb par l'équipe de D. Heinzen. Les deux photons sont issus d'un même laser, décalés en fréquence par un modulateur acousto-optique, et sont donc cohérents. La figure est tirée de [Wynar et al., 2000].

1.4.2 Par transition Raman

Dans un condensat de Bose-Einstein, non seulement la densité est incomparablement plus forte que dans les nuages thermiques, ce qui favorise bien sûr la photoassociation, mais l'élargissement énergétique des états de collision y est beaucoup plus faible. De plus la photoassociation est augmentée du facteur bosonique ("Bose enhancement factor") particulier à l'état condensé. Cela autorise donc la mesure de niveaux moléculaires de largeur naturelle beaucoup plus faible, et ce avec des lasers peu intenses, vu la grande efficacité de la photoassociation. Tirant parti de ces deux points, en 2000, l'équipe de D. Heinzen effectue une

^jPhénomène déjà observé par [Fioretti et al., 1998a] et [Takekoshi et al., 1998] dans le césium.

photoassociation à deux couleurs dans un condensat de ^{87}Rb , réalisant ainsi une transition Raman stimulée des états à deux atomes vers un niveau vibrationnel de l'état moléculaire fondamental [Wynar et al., 2000] (voir figure 1.7). La largeur extrêmement fine (~ 1.5 kHz) de la résonance reflète ainsi la durée de vie de cet état moléculaire, limitée par la diffusion Raman des lasers de photoassociation par les molécules. Outre l'ouverture d'une voie vers un condensat de molécules, ce travail initie l'étude des interactions entre atomes ultrafroids et molécules ultrafroides, et révèle également l'incroyable précision spectroscopique accessible. Ainsi les énergies des niveaux des états moléculaires fondamentaux pourraient être mesurés avec une précision de l'ordre de 10^{-7}cm^{-1} ! Notons encore que dans cette expérience, le caractère cohérent du condensat ne joue aucun rôle. En particulier, la cohérence entre l'échantillon atomique et l'échantillon moléculaire n'y est pas étudiée.

1.4.3 Par résonance de Feshbach

La formation de molécules froides peut aussi être réalisée sans faire appel à aucun état moléculaire électroniquement excité, *i.e.* sans photon. On peut en effet tirer parti du phénomène de résonance de Feshbach dans les états fondamentaux électroniques pour augmenter l'amplitude de la fonction d'onde de collision à très courte distance, en faisant varier le champ magnétique. Dans une vision moléculaire, on a alors des molécules qui se prédissocient.

Effectuée dans un condensat, la variation du champ magnétique au voisinage d'une résonance de Feshbach modifie les interactions du condensat, et le phénomène est étudié en terme de perte d'atomes par [Inouye et al., 1998, Cornish et al., 2000], qui montrent en particulier que les pertes d'atomes dépendent de la vitesse à laquelle le champ magnétique est modifié. L'idée est poursuivie par [Donley et al., 2002], qui réalisent dans un condensat de Bose-Einstein de ^{85}Rb un système analogue à un interféromètre de Ramsey, en créant un mélange d'état atomique et moléculaire grâce à une première variation du champ magnétique. Une seconde variation mélange à nouveau les deux états, permettant d'extraire la phase relative des deux états, et donc leur différence en énergie, en étudiant la fraction atomique en fonction du délai entre les deux variations de champ magnétique.

L'interprétation de l'expérience de [Donley et al., 2002] est complexe, n'est pas encore achevée et nécessite certainement de nouvelles expériences. Pour faire court, mentionnons simplement que seuls les atomes sont détectés dans l'expérience, mais que le nombre total d'atomes oscille lui aussi en fonction du délai entre les deux variations de champ magnétique, et est donc toujours plus faible que le nombre d'atomes initial. Les atomes manquant sont attribués à des molécules formées lors de l'expérience, qui ne sont pas reconverties en atomes. Le nombre de molécules créées se situe entre 6 et 20% du nombre d'atomes initial dans le condensat. Du point de vue de la formation de molécules, deux questions persistent pour l'instant : comment contrôler et optimiser le nombre de molécules ? Le nuage de molécules est-il un condensat de molécules ?

Très récemment, toujours par résonance de Feshbach, des molécules froides

de $^{40}\text{K}_2$ ont été créées à partir d'un gaz de fermions dégénérés d'atomes de ^{40}K [Regal et al., 2003]. Les molécules sont formées en faisant passer le système à travers la résonance de Feshbach, ce qui fait rentrer un niveau du continuum dans le potentiel moléculaire. Lorsque ce passage est suffisamment lent, la moitié des atomes de ^{40}K sont appariés en molécules liées.

Ces molécules sont alors explicitement détectées par spectroscopie radiofréquence, qui dissocie ces molécules. Le produit de cette dissociation est de plus discriminé des autres atomes par une séparation de type Stern-Gerlach. Outre la formation de molécules ultrafroides, extrêmement claire, cette expérience présente des aspects purement quantiques (fermions appariés analogue aux paires de Cooper) qui ouvrent certainement la voie à la recherche de la superfluidité dans les gaz de fermions dégénérés. D'autre part, la question reste ouverte de savoir si l'ensemble moléculaire ainsi créé est un condensat moléculaire, et de savoir quelles sont ses propriétés de cohérence avec le gaz de fermions initial.

Notons pour finir que les expériences de création de molécules froides dans les gaz quantiques dégénérés ne forment pour l'instant que des molécules très peu liées, puisque formées par résonance de Feshbach. Un large champ de recherche est donc ouvert pour atteindre des niveaux plus profonds dans les potentiels moléculaires.

1.5 Conclusion

J'ai dans ce chapitre introductif passé en revue un bon nombre de travaux expérimentaux sur la photoassociation. La spectroscopie de photoassociation est étayée par les connaissances théoriques de physique moléculaire, et par les récentes théories de la photoassociation. Elle permet d'obtenir une connaissance très précise des potentiels moléculaires excités, à des distances inaccessibles par spectroscopie moléculaire classique. Étonnamment, les durées de vie atomiques issues de ces données de spectroscopie de photoassociation sont les plus précises qui soient. La photoassociation permet également de déduire précisément le comportement asymptotique des potentiels fondamentaux à grande distance internucléaire. D'autre part, la photoassociation constitue un outil privilégié pour la formation de molécules froides dans les nuages d'atomes froids, par émission spontanée. Le transfert Raman à deux photons réalisé dans un condensat de Bose-Einstein s'affranchit de l'émission spontanée et conserve la cohérence du système, tout comme la formation de molécules froides par résonance de Feshbach, réalisée sans l'aide d'aucun photon.

Chapitre 2

Le piégeage magnétique des molécules froides

Introduction

Le piégeage d'atomes neutres a connu un essor considérable ces quinze dernières années. Sous l'impulsion des recherches menées vers la condensation de Bose-Einstein, de nombreux pièges ont été développés : pièges magnétiques, pièges de Ioffé-Pritchard, pièges TOP. De tels développements reposent sur l'extraordinaire efficacité du refroidissement des atomes par laser. Pour les molécules en revanche, le nombre de transitions dipolaires est si grand qu'il est pour l'instant pratiquement impossible de mettre en œuvre un refroidissement par laser, même si certaines propositions existent [Raymond Ooi et al., 2003]. C'est pourquoi à ce jour seules quatre équipes ont reporté le piégeage de molécules froides, dans des expériences différentes. L'équipe de J. Doyle a piégé en 1998 un nuage de molécules de CaH à 400 mK, après refroidissement sympathique avec un gaz tampon de ^3He . L'équipe de G. Meijer a chargé un piège électrostatique de molécules polaires ND_3 , dont la température est de 350 mK, obtenue après ralentissement du nuage de molécules dans un décélérateur utilisant des champs électriques dépendants du temps. L'équipe de R. Knize a montré en 1998 le piégeage dipolaire de molécules de Cs_2 , produites de façon spontanée et donc incontrôlée dans un piège magnéto-optique d'atomes de césium. Ce piégeage demeure une démonstration de principe, vu le très faible nombre de molécules piégées (six en moyenne).

Ce chapitre est consacré au piégeage de molécules froides Cs_2 dans un champ magnétique quadrupolaire [Vanhaecke et al., 2002]. Ces molécules sont produites *via* la photoassociation d'atomes froids dans un piège magnéto-optique. Le domaine des molécules froides créées par photoassociation a été initié par l'équipe de Pierre Pillet en 1998. Il était donc naturel que fort du savoir-faire acquis par notre équipe expérimentale sur la formation de molécules ultrafroides, nous nous attelions à la réalisation du piégeage de ces molécules. Ce chapitre est organisé de la manière suivante : je commence par présenter les éléments généraux de notre dispositif expérimental en section 2.1. Ensuite je décris les deux pièges magnétiques que nous avons mis en place. Le premier est un piège dit "commuté" consistant à

piéger les molécules *après* une phase de formation de molécules froides, ce que je détaille en section 2.2. Le second type de piège, présenté en section 2.3, consiste à former et piéger les molécules simultanément. J’y réfère dans toute la suite en tant que piège “mixte”. Je montre que ce piège mixte permet d’accumuler des molécules froides dans le piège, et qu’il est donc plus prometteur que le piège commuté. La suite du chapitre est donc consacrée à l’étude de ce piège mixte : je mène d’abord l’étude de sa durée de vie en section 2.4, puis de la température des molécules piégées en section 2.5.

2.1 Présentation générale du dispositif

Toutes les expériences sur les molécules froides effectuées au laboratoire Aimé Cotton se déroulent sur le dispositif que je présente dans cette section. Celles-ci sont menées à partir d’un ensemble d’atomes froids, obtenu par un piège magnéto-optique, dont le développement a fait l’objet d’une thèse antérieure [Bleton, 1996]. Dans les expériences de formation de molécules froides, et plus généralement dans les expériences de photoassociation, sont appliqués un ou plusieurs lasers dont le rôle est de photoassocier les atomes froids. Je décris également dans cette section le laser de photoassociation utilisé dans l’expérience de piégeage de molécules. La force de notre dispositif expérimental est de permettre une détection explicite par ionisation des molécules froides formées dans les états électroniques fondamentaux, contrairement à d’autres dispositifs dans lesquels la formation de molécules froides est déduite d’une baisse du nombre d’atomes dans le piège. Je détaille donc également le système de détection dont nous disposons, puisqu’il constitue l’une des clés de voûte des expériences réalisées sur ce dispositif.

2.1.1 La source d’atomes : le piège magnéto-optique “classique”

Je ne rappelle pas dans ce manuscrit la théorie du piégeage magnéto-optique d’atomes neutres. On pourra trouver dans le livre [Metcalf and van der Straten,] une revue synthétique du sujet. On pourra aussi consulter les thèses déjà effectuées sur ce dispositif expérimental [Bleton, 1996, Comparat, 1999, Drag, 2000, Laburthe, 2001]. Je me contente donc de donner les principales caractéristiques du piège magnéto-optique (voir figure 2.1) que nous utilisons comme source d’atomes froids.

Notre piège magnéto-optique est chargé à partir d’une vapeur d’atomes de Césium, réalisée grâce à une ampoule de césium liquide à 300 K, qui dégaze dans l’enceinte à vide, la pression de vapeur saturante du césium à 300 K étant de l’ordre de 10^{-6} mbar. Néanmoins, le vide dans l’enceinte est inférieur à cette valeur, de l’ordre de $2 \cdot 10^{-9}$ mbar. En effet, ce vide est dynamique, dans la mesure où les pompes ioniques qui assurent le vide fonctionnent en permanence. Le piège magnéto-optique (MOT en anglais) contient environ $5 \cdot 10^7$ atomes, la densité maximale au centre du piège étant de 10^{17} m^{-3} . La forme du piège magnéto-optique est sphérique, typiquement gaussienne, de taille à $1/\sqrt{e}$ d’environ $300 \mu\text{m}$. Quant à la température des atomes dans le piège, elle est typiquement de l’ordre de la température Doppler $\sim 125 \mu\text{K}$. Elle peut être abaissée jusqu’à $\sim 20 \mu\text{K}$ en ap-

pliquant une phase de refroidissement sub-Doppler, dite “de mélasse”, opération que je détaille plus bas.

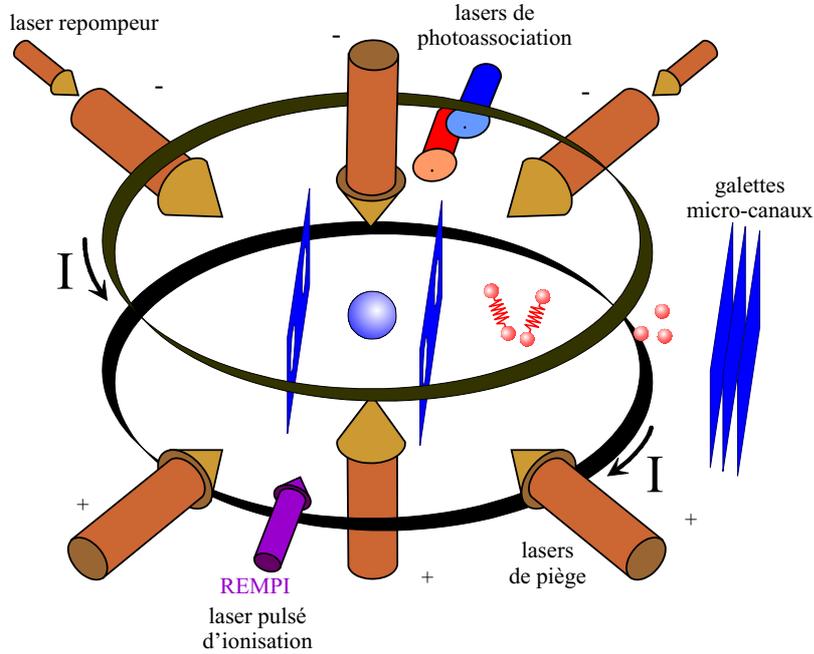


FIG. 2.1 – Vue d’ensemble du dispositif expérimental : piège magnéto-optique et système de détection des atomes et molécules froids. De part et d’autre du MOT sont disposées les grilles accélératrices, percées chacune de deux trous pour laisser passer les faisceaux du piège. J’ai représenté schématiquement les ions atomiques et moléculaires durant leur temps de vol. Si le champ électrique appliqué est constant dans le temps, les ions moléculaires arrivent $\sqrt{2}$ fois plus tard que les ions atomiques.

Le champ magnétique et les lasers du piège

Le gradient de champ magnétique du MOT est réalisé grâce à deux bobines d’axe vertical Z , et n’est donc pas isotrope, puisque

$$\frac{\partial B_Z}{\partial Z} = 2 \frac{\partial B_X}{\partial X} = 2 \frac{\partial B_Y}{\partial Y} \quad (2.1)$$

Ce gradient a comme valeur typique 15 Gauss/cm (*i.e.* 5 mT/m) dans le régime habituel de fonctionnement de notre piège. Pour rétablir une isotropie du MOT, les intensités des faisceaux pièges sont donc adaptés à l’anisotropie du gradient de champ magnétique, et l’on prend donc $I_Z = I_X/2 = I_Y/2$. Les six faisceaux du MOT sont issus d’une diode de puissance, dite esclave, injectée par une diode dite maître, montée en cavité étendue. La diode esclave est une diode de type SDL 5422 H1, d’une puissance maximale de 150 mW. La diode maître est de type SDL 5412 H1 ; elle est montée en cavité étendue de type Littrow, dont le réseau est monté sur une cale piézo-électrique. On module cette cale à 2.5 kHz, et le signal d’absorption saturée à travers une vapeur de Césium à 300 K est utilisé comme signal d’erreur pour la détection synchrone qui asservit la cale piézo-électrique elle-même. Le

laser maître est ainsi asservi par détection synchrone sur une transition de la raie $D2$ ($6s+6p_{3/2}$). Avant injection dans la diode esclave, le faisceau maître est décalé en fréquence vers le bleu grâce à un double passage dans un modulateur acousto-optique, ce qui permet d'ajuster la fréquence des lasers du piège vers le rouge de la transition hyperfine $6s, f=4 \rightarrow 6p_{3/2}, f'=5$. En régime de fonctionnement classique, ce décalage vaut $\sim -2.5\Gamma$, où $\Gamma \approx (2\pi)5.23$ MHz est la largeur naturelle de l'état excité $6p_{3/2}$. La structure hyperfine de l'atome de Césium impose de mettre en œuvre un laser supplémentaire dit laser "repompeur", dont le but est de remettre dans l'état fondamental $f=4$ les atomes qui se sont désexcités dans l'état fondamental $f=3$. Le laser repompeur, une diode DBR (SDL 5712 H1) est donc asservi, par différence, sur la transition $6s, f=3 \rightarrow 6p_{3/2}, f'=4$.

2.1.2 Le laser de photoassociation

Dans le cadre de ce chapitre, nous n'utilisons pour photoassocier les atomes qu'un laser, un laser Titane:Saphir. Dans le chapitre 4, je présenterai un dispositif à deux couleurs utilisant deux lasers, et je détaillerai alors le second laser, une diode DBR. Le laser Ti:Sa est un laser monomode Coherent ring 899, qui permet d'opérer typiquement à des longueurs d'onde entre 700 et 950 nm. L'optique de la cavité est adaptée aux longueurs d'onde $D1$ et $D2$ du césium, ce qui permet d'effectuer de la spectroscopie photoassociative sous les limites $6s+6p_{1/2}$ et $6s+6p_{3/2}$. Comme son nom l'indique, le Coherent ring 899 présente une cavité en anneau, dont l'intervalle spectral libre est de 280 MHz. Son asservissement est réalisé intra-cavité, grâce un filtre de Lyot, une lame de Brewster et deux étalons Fabry-Pérot, l'un fin d'intervalle spectral libre 225 GHz et l'autre épais d'intervalle spectral libre 10 GHz. La largeur spectrale en sortie du laser est de l'ordre du mégahertz, et l'on peut balayer électroniquement la fréquence sans saut de mode sur environ 30 GHz. Notons encore que ce laser est pompé par un laser à gaz d'argon, d'une puissance maximale en sortie d'environ 25 W, que nous utilisons à ~ 15 W ce qui permet d'obtenir environ 1.5 W en sortie du laser Ti:Sa. Ce faisceau est plus ou moins focalisé sur le piège magnéto-optique, ce qui rend disponible une intensité jusqu'à 1 kW/cm^2 pour réaliser la photoassociation.

Nous disposons de plusieurs outils pour connaître précisément la longueur d'onde du laser de photoassociation. Tout d'abord, un λ -mètre, conçu au laboratoire et étalonné grâce à un laser He:Ne de référence, permet de connaître grossièrement la longueur d'onde du Ti:Sa à un dixième de nanomètre près. Ensuite, la connaissance de la fréquence absolue du laser Ti:Sa est affinée grâce à l'absorption simple d'une partie du faisceau par une cellule d'iode. L'atlas de l'iode réalisé au laboratoire par spectroscopie par transformée de Fourier [Gerstenkorn et al., 1982] fournit en effet le nombre d'onde des raies d'absorption de l'iode entre 11000 et 14000 cm^{-1} , avec une incertitude typique de 150 MHz. La calibration relative des spectres réalisés par un balayage du laser Ti:Sa sur un intervalle inférieur à 30 GHz est bien plus précise, puisqu'effectuée à l'aide d'un interféromètre Fabry-Pérot d'intervalle spectral libre d'environ 750 MHz. Lors de l'enregistrement d'un spectre de photoassociation, on enregistre également le signal de transmission du Ti:Sa à travers ce Fabry-Pérot, ce qui permet de prendre

en compte la non-linéarité du balayage en fréquence, et d'obtenir une incertitude locale d'environ 5 MHz.

2.1.3 La détection des molécules

La force du dispositif expérimental dont nous disposons est la détection explicite des molécules froides. Nous appelons molécules froides les molécules des états fondamentaux électroniques, donc stables, formées par désexcitation spontanée des molécules excitées, ces dernières étant obtenues par absorption d'un photon du laser de photoassociation par une paire d'atomes en collision.

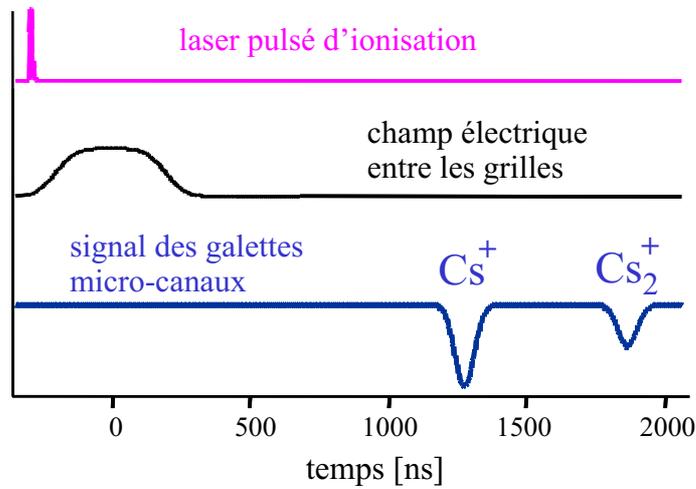


FIG. 2.2 – Signature temporelle de la détection d'ions moléculaires. Chronologiquement, le premier signal correspond aux ions atomiques venus frapper les galettes micro-canaux, le second aux ions moléculaires, deux fois plus lourds, qui arrivent plus tard. Le champ électrique appliqué entre les grilles peut être indifféremment pulsé ou continu.

Cette détection des molécules froides s'effectue en photoionisant les molécules et les atomes, puis en les accélérant par un champ électrique vers les détecteurs. Détaillons un peu. Dans le vide de notre enceinte nous disposons de grilles produisant un champ électrique de l'ordre de 1 kV/cm qui accélère les ions moléculaires et atomiques. La structure en grille permet le passage des ions vers une région vide de champ électrique, comme schématisé en figure 2.1. Ils évoluent ensuite dans cette région sur 6 cm, ce qui constitue un spectromètre de masse à temps de vol. Enfin, les ions sont collectés par une paire de galettes micro-canaux. Ces dernières produisent par un effet d'avalanche électronique un signal en courant, ce qui permet de détecter jusqu'à un ion unique. On obtient alors deux signaux temporels, le premier correspond aux ions atomiques, le second aux ions moléculaires qui, plus lourds, arrivent plus tard que les ions atomiques. Le champ électrique peut être pulsé ou constant dans le temps. Dans ce dernier cas, puisque la masse des ions moléculaires est double de celle des ions atomiques, les temps d'arrivée sur les galettes micro-canaux sont dans un rapport $\sim \sqrt{2}$.

La production des ions

Les ions moléculaires sont générés à partir des molécules Cs_2 des états fondamentaux électroniques, par un processus d'absorption à plusieurs photons de type REMPI (Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization), réalisé grâce à un laser de photoionisation dont je détaillerai le fonctionnement dans un moment. Ce processus met en jeu deux photons, et a récemment été étudié en

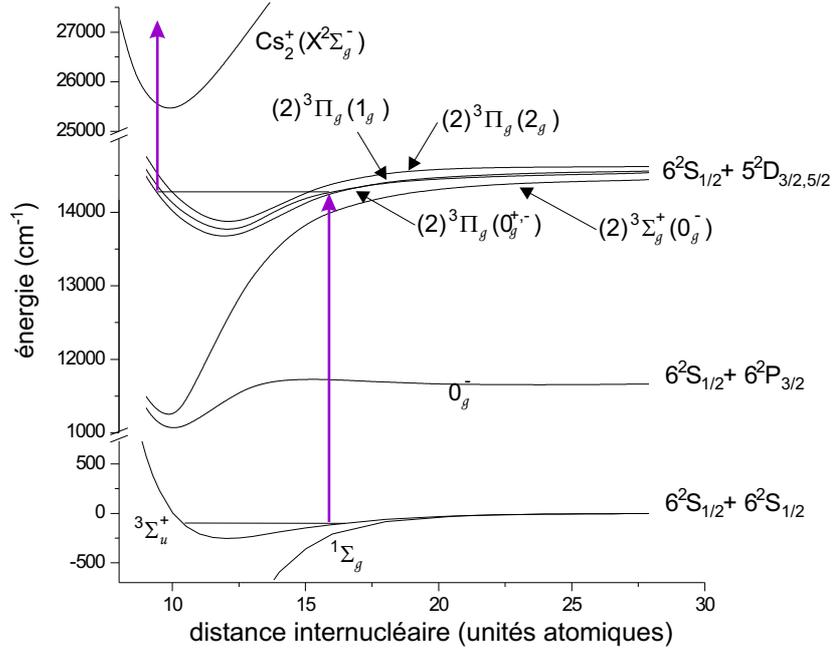


FIG. 2.3 – Schéma de détection à deux photons des molécules froides formées dans le niveau fondamental triplet $3\Sigma_u^+$. Malgré les apparences, les deux photons ont bien la même fréquence, issus de la même impulsion du laser à colorant pulsé.

détail [Dion et al., 2002]. Comme je l'ai représenté en figure 2.3, le premier photon est absorbé vers des niveaux de rotation-vibration des états électroniques $(2)^3\Pi_g(0_g^{+,-}, 1_g, 2_g)$ ou $(2)^3\Sigma_g^+(0_g^-)$, asymptotiquement corrélés aux limites de dissociation $6s+5d_{3/2}$ et $6s+5d_{5/2}$. Ces états sont notés en cas (c) de Hund car à la distance internucléaire typique $\sim 16 a_0$ où cette transition a lieu, l'interaction spin-orbite lève la dégénérescence de l'état du cas (a) de Hund $(2)^3\Pi_g$. Le second photon est absorbé vers le continuum des états ionisés $\text{Cs}_2^+(X^2\Sigma_g^+)$, à plus courte distance $\sim 10 a_0$, comme l'illustre la figure 2.3. L'efficacité du processus en fonction de la longueur d'onde des photons ne dépend en fait que la première étape, comme l'ont montré les comparaisons avec des mesures d'absorption de bandes diffuses de Cs_2 [Dion et al., 2002]. Notons encore ici que les règles de sélection^a des transitions dipolaires électriques n'autorisent avec ce schéma d'ionisation que la détection des molécules ayant un caractère *ungerade* des états électroniques

^aLes transitions dipolaires électriques $u \leftrightarrow u$ et $g \leftrightarrow g$ sont interdites.

fondamentaux. En revanche, cette ionisation n'est pas sélective sur la vibration et la rotation, et ne permet donc pas de déterminer à quels états rovibrationnels une expérience de formation de molécules froides aboutit. Je reporte en figure 2.4 le signal d'ions obtenu en balayant la fréquence du laser d'ionisation. Les trois spectres d'ions Cs_2^+ correspondent à l'ionisation des molécules froides formées par photoassociation *via* trois états différents : le niveau vibrationnel $v=140$ de l'état 0_g^- corrélé à l'asymptote $6s_{1/2}+6p_{3/2}$, $v=4$ de ce même potentiel 0_g^- , et le niveau $v=1$ de l'état 1_u corrélé à l'asymptote $6s_{1/2}+6p_{3/2}$. Ces spectres ont été

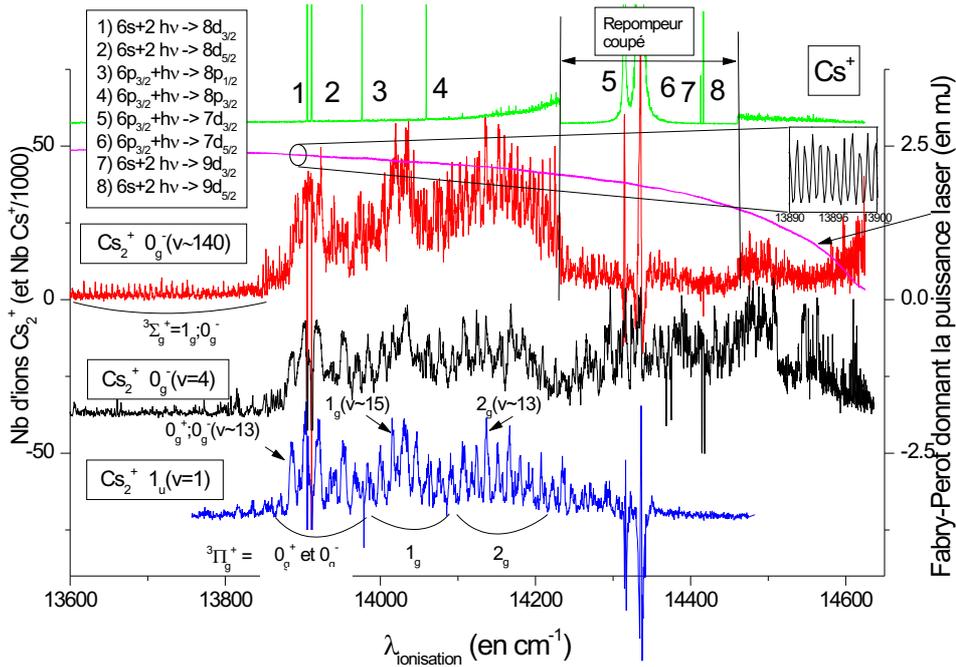


FIG. 2.4 – Trois spectres du nombre d'ions Cs_2^+ en fonction de la fréquence du laser d'ionisation, pour trois états photoassociés différents. Est également reporté le signal d'ions Cs^+ , dont les raies sont attribuées dans l'encart à gauche, et qui sert à la calibration de la longueur d'onde du laser. Un interféromètre Fabry-Pérot est utilisé pour calibrer localement cette longueur d'onde, et rend compte sur l'échelle verticale de droite, de la variation de puissance du laser. Dans la région proche des transitions atomiques $p_{3/2} \rightarrow d_{3/2,5/3}$, particulièrement fortes, le laser repompeur est coupé pour éviter que les galettes micro-canaux ne saturent et ne perturbent le signal d'ions Cs_2^+ . Cette figure est tirée de [Comparat, 1999].

réalisés avant ma thèse, et permettent d'optimiser efficacement le signal d'ions moléculaires détectés, en fonction du niveau et de l'état moléculaire excité photoassocié.

Le laser de photoionisation est un laser pulsé à colorant en cuve, comportant une cavité oscillatrice, et un ou deux étages amplificateurs. Divers colorants ont été employés, mais le LDS 722 a finalement été adopté, sa bande de gain correspondant au processus d'absorption décrit ci-dessus. Ces cavités sont pompées par la deuxième harmonique d'un laser YAG pulsé (532 nm, impulsion de 7 ns, ~ 300 mJ/pulse). La cavité oscillatrice est une cavité Littman, la longueur d'onde du laser peut donc être ajustée grâce au réseau, typiquement entre 13800 et

14500 cm^{-1} . La puissance disponible en sortie du colorant est alors de l'ordre de 3 mJ/pulse , ce qui correspond après focalisation sur $\sim 1 \text{ mm}^2$ sur le piège magnéto-optique à une intensité de 10^7 W/cm^2 .

L'efficacité du processus REMPI a été estimée à $\sim 10\%$, en comparant les signaux donnés par les galettes micro-canaux à un signal de perte d'atomes dans le piège magnéto-optique. La recollection des ions par les galettes micro-canaux, malgré la présence des grilles, reste très bonne ($\sim 90\%$). Le rendement quantique des galettes est d'environ 35% , ce qui confère au processus total de détection des molécules une efficacité d'environ 3% .

2.2 Le piégeage des molécules froides

Comme toute expérience sur le dispositif que je viens de décrire, le piégeage magnétique quadrupolaire des molécules nécessite quelques adaptations de ce dispositif. En effet, je montrerai d'abord que le champ magnétique quadrupolaire utilisé pour réaliser le piège magnéto-optique ne suffit pas à piéger les molécules formées *via* la photoassociation. Il faudra donc évaluer le champ nécessaire à un tel piégeage magnétique. Je présenterai ensuite les deux pièges que nous avons mis en place. Le premier consiste à piéger les molécules après les avoir formées par photoassociation. Nous verrons que dans ce type de piège la phase de photoassociation est nécessairement courte, le nombre de molécules piégées reste donc faible. Pour y remédier, nous avons mis en place un deuxième type de piège, où les atomes sont piégés en même temps et au même endroit que les molécules, et où l'on peut ainsi appliquer une photoassociation beaucoup plus longue, et augmenter le nombre de molécules piégées.

2.2.1 La mise en place du piégeage

Les molécules froides formées *via* la photoassociation ne sont pas piégées par le gradient de champ magnétique utilisé pour le MOT. En effet, la figure 2.5, réalisée avant ma thèse, reproduit la chute des molécules après une phase de photoassociation ayant produit des molécules froides stables dans le fondamental électronique. Les mesures consistent à enregistrer le signal d'ions moléculaires en fonction du temps en décalant le laser d'ionisation à différentes altitudes sous le piège magnéto-optique.

Après environ 20 ms , le signal de molécules détectées dans le piège magnéto-optique est nul, toutes les molécules ont chuté et ont quitté la zone de détection. De plus, lorsque l'on détecte les ions moléculaires après une phase de photoassociation, le signal est indépendant de la durée de cette phase si elle est plus longue que $15\text{-}20 \text{ ms}$. Cela montre qu'il y a compétition entre la formation des molécules et leur disparition de la zone de détection, ce qui limite le nombre de molécules détectées.

Évaluons grossièrement dans un premier temps le champ magnétique nécessaire pour piéger les molécules, un traitement précis sera mené en annexe C. Pour des raisons historiques, je mène cette analyse rapide en cas (a) de Hund, puisque la mise en place du piège moléculaire a été effectuée en

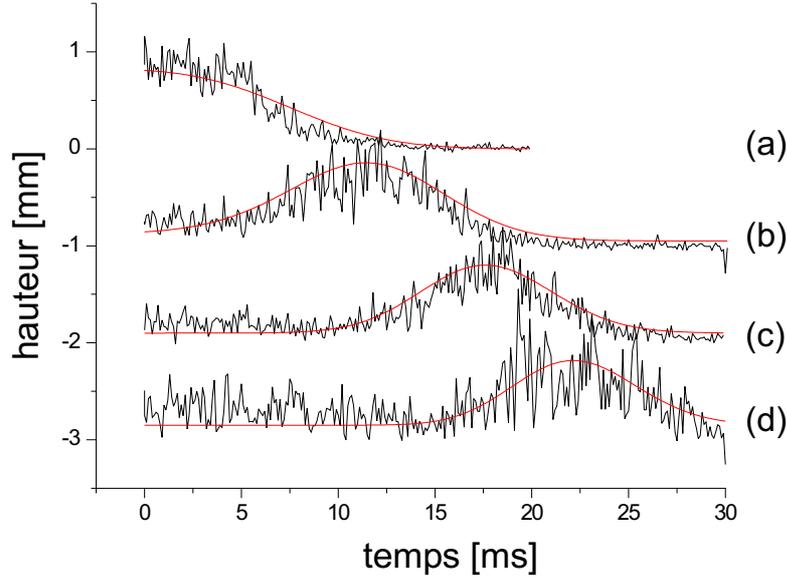


FIG. 2.5 – Chute des molécules sous le piège magnéto-optique. Ces mesures de temps de vol ont été effectuées à différentes altitudes : (a) dans le MOT, (b) 0.95 mm, (c) 1.9 mm, (d) 2.85 mm sous le MOT. Les ajustements reportés ont été effectués grâce à un modèle analytique de chute et de détection des molécules, tenant compte sous forme de paramètres ajustés de la température des molécules et de la taille initiale du nuage moléculaire, et sous forme de paramètres fixes de la taille du faisceau d’ionisation, et du temps d’ionisation. Ceci constitue également un moyen de mesurer la température des molécules.

considérant des molécules du cas (a) de Hund. Nous verrons en fait en section 2.5.1 que ce cas n’est pas adapté à la description des molécules que nous piégeons. Il permet néanmoins d’aborder qualitativement le piégeage des molécules. Pour des molécules dans les états fondamentaux électroniques, le terme diagonal^b de l’Hamiltonien Zeeman s’écrit en cas (a) de Hund lorsque $J \neq 0$

$$-\frac{2\Sigma\Omega}{J(J+1)}M_J\mu_B B_Z \quad (2.2)$$

Le potentiel ressenti par cette molécule selon la direction verticale est

$$-\frac{2\Sigma\Omega M_J}{J(J+1)}\mu_B B'|Z| + 2m_{\text{Cs}}gZ \quad (2.3)$$

où $B' = \partial B_Z / \partial Z$ pris à l’origine. Cette équation est analogue à la formule du potentiel ressenti par un atome dans un champ magnétique quadrupolaire. Le potentiel ressenti est donc d’autant plus profond que le terme fractionnaire de l’équation 2.3 est grand. Puisque Σ et Ω ne peuvent prendre comme valeur que 0 ou ± 1 , on voit que le potentiel le plus profond est obtenu pour les états vérifiant $|\Sigma| = |\Omega| = 1$, et $-M_J = J = 1$, lorsque B' est positif^c. Son expression se simplifie alors

^bVoir l’annexe C.

^cSi B' est négatif, le potentiel 2.4 est obtenu pour les états tels que $M_J = +1$.

en

$$\mu_B B' |Z| + 2m_{\text{Cs}} g Z \quad (2.4)$$

Cette dernière équation signifie qu'à gradient de champ magnétique fixé, le potentiel ressenti par ces molécules est deux fois moins raide que le potentiel vu par des atomes de Césium dans l'état piégeant $f=m_f=4$. En choisissant un gradient de champ magnétique de 60 Gauss/cm, cet état du cas (a) de Hund $|\Sigma|=|\Omega|=-M_J=J=1$ est *le seul* à être piégé, tous les autres états moléculaires du cas (a) ayant un effet Zeeman trop faible. Le potentiel total ressenti par ces molécules permet d'évaluer le volume du piège magnétique à $\sim 1 \text{ mm}^3$, et sa profondeur à $\sim 1 \text{ mK}^3$.

Le choix de l'état photoassocié

L'état vers lequel nous photoassocions pour produire les molécules stables doit aussi être soigneusement choisi. Celui-ci détermine en effet quelles molécules sont formées dans les états électroniques fondamentaux par désexcitation spontanée. La formule 2.3 du potentiel montre que des molécules dans l'état fondamental singulet $^1\Sigma_g^+$ de Cs_2 ne ressentent aucun effet Zeeman, puisque $S=\Sigma=0$. Il faut donc que les molécules froides formées soient dans l'état $^3\Sigma_u^+$. Ainsi, même si les molécules formées dans les états électroniques fondamentaux ont un grand rayon externe classique, ce qui signifie que les caractères u et g des molécules sont brisés par la structure hyperfine atomique très importante du Césium [Weckenmeier et al., 1986], il est judicieux de privilégier la formation de molécules de caractère $^3\Sigma_u^+$ dans le fondamental. Pour ce faire, au vu des règles de sélection des transitions dipolaires électriques^d, nous avons intérêt à photoassocier vers un état de caractère *gerade*.

Nous avons choisi l'état électronique excité 0_g^- , adiabatiquement corrélé à la limite de dissociation $6s+6p_{3/2}$. La photoassociation vers le niveau vibrationnel $v=6$ de ce potentiel a déjà montré un fort taux de formation de molécules froides dans le fondamental [Fioretti et al., 1999], et a donc été privilégiée.

2.2.2 Les pièges commutés

Le premier type de piège que nous avons implémenté consiste à former des molécules froides par photoassociation, puis à les piéger en allumant le champ quadrupolaire magnétique à la fin de cette séquence de photoassociation.

La figure 2.6 représente la séquence temporelle appliquée, à un taux de répétition de 1 Hz typiquement. La durée de la photoassociation est de quelques millisecondes ($\sim 5 \text{ ms}$), du même ordre que le temps de montée du gradient de champ magnétique, qui passe de la valeur utilisée pour le MOT standard ($\sim 15 \text{ Gauss/cm}$) à $\sim 60 \text{ Gauss/cm}$. Expérimentalement, on utilise pour produire le champ de piégeage des molécules les même bobines en position anti-Helmholtz que pour réaliser le gradient de champ magnétique du MOT. Après la photoassociation, on attend un délai t_{ion} avant de déclencher le laser de photoionisation, de

^dRappelons que $u \leftrightarrow u$ et $g \leftrightarrow g$ sont des transitions dipolaires électriques interdites.

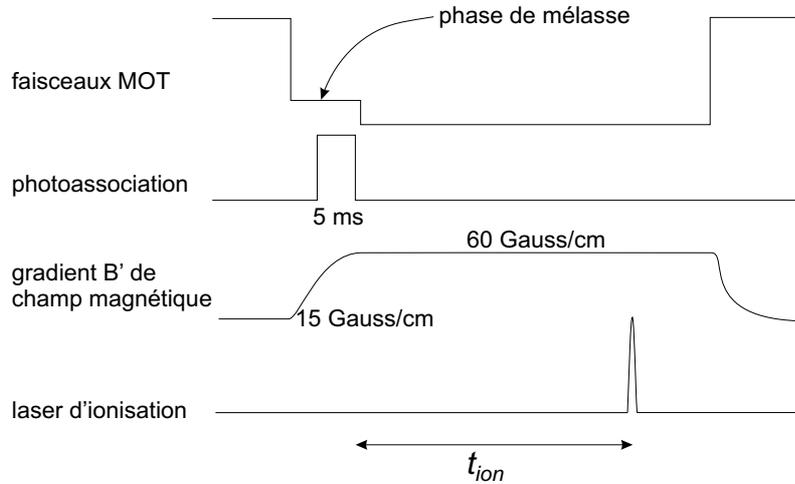


FIG. 2.6 – Séquence temporelle appliquée dans le piège commuté. Le temps $t=0$ est défini comme la fin de la phase de photoassociation. B' est le gradient de champ magnétique selon la direction verticale, *i.e.* $\partial B_Z/\partial Z$.

façon à mesurer le nombre de molécules restant dans la zone de détection après le temps de piégeage t_{ion} .

La figure 2.7 fait apparaître clairement le piégeage des molécules. Chaque point de la figure constitue une expérience, *i.e.* une mesure à t_{ion} . La première décroissance brutale du signal de molécules détectées correspond à la chute des molécules dans des états non piégés par le champ magnétique, et dure une vingtaine de millisecondes. On peut ainsi détecter la présence de molécules dans le piège quadrupolaire magnétique pendant plusieurs centaines de millisecondes. A droite de la figure 2.7, une flèche verticale désignée “sans PA” montre ce que donne à 80-90 ms le signal d’ions moléculaires dans le piège quadrupolaire magnétique lorsque l’on n’applique pas la phase de photoassociation. Cela montre que les molécules piégées sont bien formées grâce à la phase de photoassociation appliquée avant $t=0$.

Juste avant et pendant la photoassociation, une phase d’environ 10 ms dite “de mélatte” est appliquée. Elle consiste à décaler la fréquence des faisceaux piège vers le rouge d’une dizaine de fois la largeur naturelle du niveau atomique excité. Son effet est de refroidir brutalement les atomes^e présents dans le piège magnéto-optique, de $\sim 125 \mu\text{K}$ à $\sim 20 \mu\text{K}$. Cette phase de mélatte ne semble avoir aucun effet sur le nombre de molécules piégées, ce qui laisse à penser que le piège moléculaire est relativement large et profond pour les états moléculaires piégés.

Notons que le laser de photoassociation est coupé mécaniquement à la fin de la phase de photoassociation, afin d’assurer qu’aucune lumière ne parvient plus au piège. Un laser de photoassociation mal coupé aurait au moins deux conséquences fâcheuses : d’abord les molécules présentes dans le piège quadrupolaire magnétique sont susceptibles d’être réexcitées par une telle lumière, ce

^eNéanmoins ce décalage ne constitue pas l’optimum pour réaliser le MOT, car on piège très mal avec un décalage si grand.

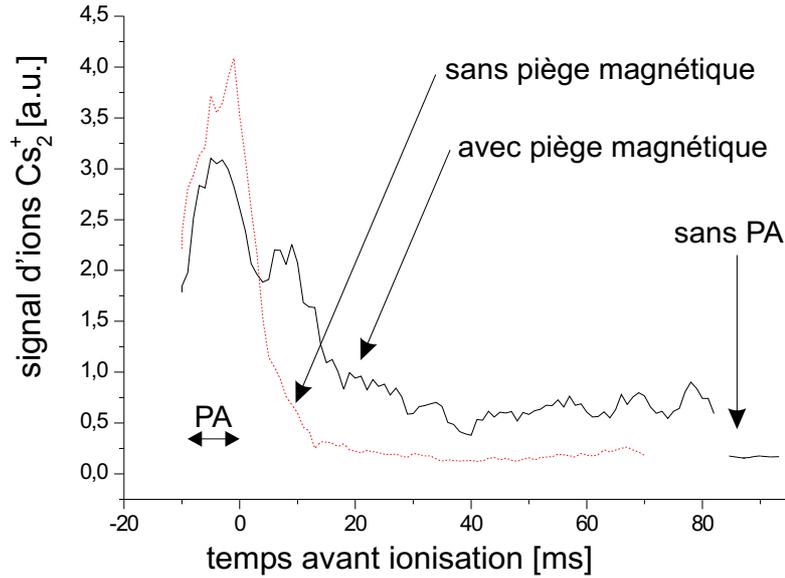


FIG. 2.7 – Signal de piégeage des molécules froides dans le piège “commuté”. Le photoassociation, vers le niveau $v=6$ de l’état $0_g^-(6s_{1/2}+6p_{3/2})$, dure quelques millisecondes, jusqu’à $t=0$. Pendant ce temps, le champ magnétique passe de 15 à 60 Gauss/cm, ce qui est suffisant pour garder des molécules dans le piège magnétique. Les autres molécules quittent la zone de détection avant $t=20$ ms. La flèche verticale à droite de la figure indique le résultat de séquences où l’on allume le piège quadrupolaire, mais où aucune photoassociation n’est appliquée.

qui dépeuplerait le piège moléculaire. Je reviendrai sur ce point en section 2.3.2. D’autre part, s’il reste des atomes dans le piège quadrupolaire, le laser de photoassociation peut les photoassocier, et former ainsi des molécules tout au long de la phase de piégeage, la mesure du nombre de molécules détectées n’est alors plus pertinente, et ne reflète pas le nombre de molécules piégées depuis le temps $t = 0$.

Combien de molécules sont piégées ?

Evaluons rapidement le nombre de molécules piégées dans le gradient de champ magnétique avec une telle séquence temporelle. Comme l’a montré une étude antérieure de notre équipe [Drag et al., 2000a], le taux de formation de molécules froides peut aller jusqu’à 1 molécule par atome et par seconde. On photoassocie les atomes dans le piège magnéto-optique durant quelques millisecondes, et leur nombre y est de l’ordre de 10^7 . Par conséquent, on forme environ 10^4 molécules stables dans les potentiels électroniques fondamentaux. Puisqu’elles sont formées par désexcitation spontanée depuis l’état électronique excité, toutes ne sont pas dans un état piégeant. Notons ici que l’étude complète nécessite de connaître non seulement les états moléculaires et leur effet Zeeman^f, mais aussi les rapport de branchement qui régissent l’émission spontanée depuis l’état

^fL’étude de l’effet Zeeman pour les molécules dans les potentiels fondamentaux électroniques sera mené en C.

moléculaire excité. On peut grossièrement évaluer la proportion de molécules piégées à 10%. On piège donc environ un millier de molécules. Ce nombre est très faible, et en évaluant la taille du piège moléculaire à 1 mm^3 , la densité de molécules est de l'ordre de 10^{12} m^{-3} , soit cinq ordres de grandeur plus faible que dans le piège magnéto-optique. Une telle densité est bien sûr trop faible pour étudier les interactions entre molécules et atomes ou entre molécules et molécules, mais elle est même trop faible pour caractériser convenablement le piège moléculaire, le signal sur bruit étant trop faible, en particulier à cause des fluctuations en puissance et en fréquence du laser d'ionisation utilisé pour détecter les molécules.

Les limitations de ce type de piège

La limitation essentielle du type de piège que je viens de présenter vient du fait que la photoassociation a lieu durant seulement quelques millisecondes, et vu la densité du MOT, on ne peut pas produire plus de $\sim 10^4$ molécules. En revanche, si l'on veut augmenter la phase de photoassociation, il faut piéger les molécules dès le début de cette phase, sans quoi elles chutent par gravité en un temps caractéristique d'une vingtaine de millisecondes.

Comme le montre l'équation 2.4, le piège magnétique à molécules possède un gradient suffisamment fort pour piéger aussi les atomes, pour peu que ceux-ci soient polarisés dans des états piégeant. On peut donc raisonnablement envisager de piéger magnétiquement un grand nombre d'atomes, et de les photoassocier pour former des molécules directement dans leur piège magnétique. On peut ainsi envisager d'appliquer une phase de photoassociation beaucoup plus longue que quelques millisecondes et donc d'obtenir dans ce piège de nombreuses molécules piégées. Nous avons effectivement réalisé cette expérience. Avec des atomes polarisés dans l'état $|f = 4, m_f = 4\rangle$, on observe un excellent transfert des atomes du MOT vers le piège magnétique. En revanche, la photoassociation dans le piège magnétique d'atomes n'est pas observable. En effet, le piège magnétique atomique est plus large que le piège magnéto-optique, et la densité atomique est diminuée d'un facteur $\sim 10-100$, ce qui explique l'inefficacité de la photoassociation dans cette configuration.

Il faut donc se tourner vers un autre type de piège pour les atomes, tout en conservant le piège quadrupolaire magnétique pour les molécules.

2.3 Le piège mixte atomes-molécules

Afin de piéger simultanément les atomes et les molécules, nous avons mis en place un piège magnéto-optique réalisé avec un gradient de champ magnétique suffisamment grand pour piéger magnétiquement les molécules froides formées *via* la photoassociation. La phase de photoassociation que l'on applique peut alors être aussi longue que voulu, et l'on s'attend à accumuler les molécules dans leur piège quadrupolaire magnétique tout au long de cette phase.

2.3.1 Réalisation

Le gradient de champ magnétique choisi est de 60 Gauss/cm selon l'axe vertical Z , soit un facteur 4 plus grand que la configuration standard. Nous avons en outre optimisé le décalage à résonance des faisceaux du MOT ainsi que leur intensité. Le décalage optimal est sensiblement le même que celui d'un MOT en configuration standard, soit environ $-3\Gamma \sim -15$ MHz, où Γ est la largeur naturelle du niveau atomique excité. Les six faisceaux du MOT ont une intensité plus faible qu'en configuration standard, soit une intensité cumulée des six faisceaux de 12 mW/cm^2 .

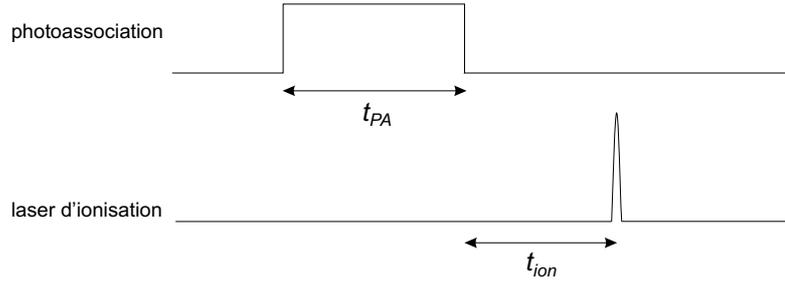


FIG. 2.8 – Séquence de photoassociation et de détection effectuée dans le piège mixte atomes-molécules. t_{PA} est la durée de photoassociation, tandis que t_{ion} est le délai avant détection des molécules, à compter de la fin de la photoassociation.

La séquence typique du piégeage des molécules dans ce dispositif consiste à charger le piège magnéto-optique d'atomes, puis à appliquer la photoassociation pendant une durée t_{PA} , et attendre après la fin de la photoassociation un temps t_{ion} avant de photoioniser et de détecter les molécules, comme montré en figure 2.8. Cette séquence est répétée à un taux de 1 Hz. Durant toute l'expérience, le gradient du champ magnétique reste inchangé, et pour l'instant les faisceaux du piège magnéto-optique restent allumés en permanence.

La figure 2.9 montre le signal de décroissance avec t_{ion} du nombre de molécules détectées, lorsque $t_{PA} \sim 150$ ms. Deux régimes y sont aisément distinguables. La première décroissance rapide du signal d'ions correspond à la chute des molécules formées dans des états non piégés par le champ magnétique. Comme je l'ai déjà écrit, celles-ci quittent la zone de détection en ~ 20 ms. Ensuite, le signal diminue lentement, et caractérise la décroissance du nombre de molécules dans le piège quadrupolaire magnétique. La durée de vie de ce piège est de l'ordre de 150 ms, comme le montre l'encart de la figure 2.9, qui reproduit un ajustement exponentiellement décroissant au signal expérimental, tracés tous deux en échelle logarithmique. Cette durée de vie sera étudiée en détail en section 2.4, où j'examinerai également les différents phénomènes susceptibles d'influencer cette durée de vie.

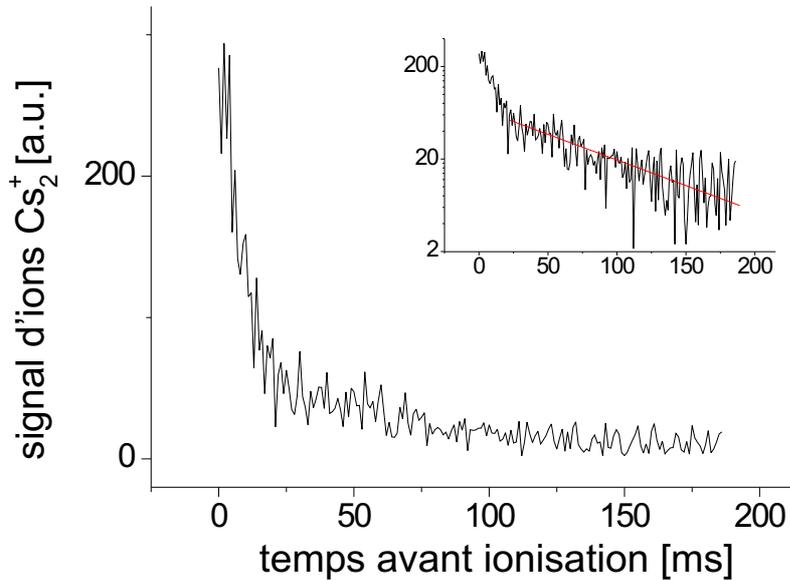


FIG. 2.9 – Signal du nombre d’ions moléculaires détectés après le temps de piégeage t_{ion} . La durée de la phase de photoassociation est fixée à 150 ms.

2.3.2 Interactions avec la lumière : une limitation du temps de piégeage

Reprenons la figure 2.9. Après la chute des molécules formées dans des états non piégés par le champ magnétique, la décroissance du signal d’ions moléculaires est exponentielle, comme le montre l’encart, tracé en échelle logarithmique. On trouve alors une durée de vie de ce piège de 150 ± 15 ms. Rappelons que le piège moléculaire étudié jusqu’ici est réalisé en présence des faisceaux du MOT. Suivant ce qui est subodoré pour expliquer la saturation du nombre de molécules accumulées dans le piège mixte, à savoir l’absorption de photons par les molécules piégées, on cherche à minimiser l’illumination du piège moléculaire. On modifie donc légèrement la séquence décrite en figure 2.8 en coupant mécaniquement les faisceaux du MOT^g à la fin de la phase de photoassociation. Le piégeage est alors bien plus efficace, comme le montre la comparaison en échelle logarithmique des deux situations (figure 2.10). La durée de vie de ce nouveau piège est de l’ordre de 600 ms, soit augmentée d’un facteur quatre. Nous avons pu vérifier un piégeage efficace au-delà de la demi seconde, comme le montre la figure 2.11.

Néanmoins, dans ce nouveau piège, les atomes ne sont pas piégés pour la plupart, puisqu’ils ne sont pas polarisés et ne sont donc pas transférés dans le piège magnétique lors de l’extinction des faisceaux du MOT. Ce nouveau piège s’affranchit donc aussi des collisions entre les molécules et les atomes froids du MOT. En fait, vue les densités, on peut concevoir, et ce sera confirmé plus loin, que ces collisions ont un rôle négligeable. La vérification expérimentale se déroule comme suit : on met en place une séquence où les faisceaux du pièges sont laissés

^gC’est-à-dire faisceaux du piège et faisceaux repompeur.

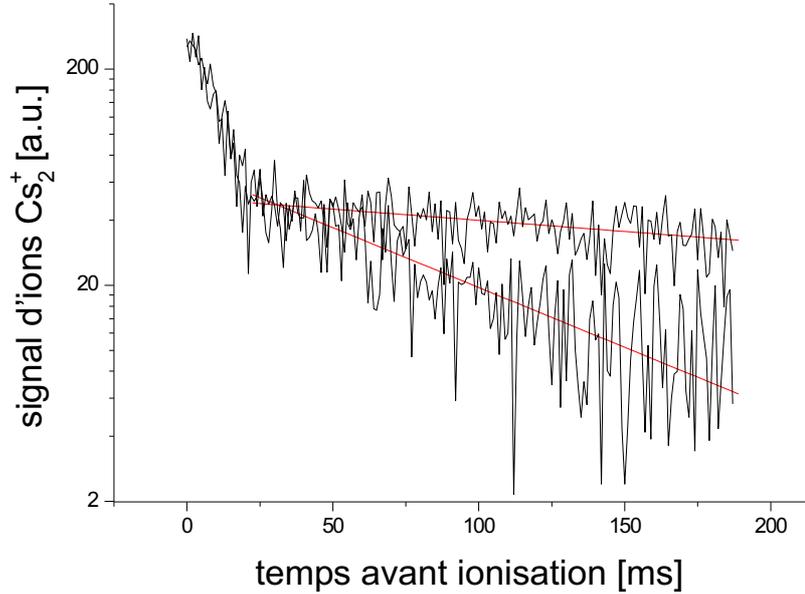


FIG. 2.10 – Comparaison des piégeages des molécules, en présence des faisceaux du MOT (courbe inférieure) et sans les faisceaux du MOT (courbe supérieure). L'échelle verticale est choisie logarithmique, afin de faire apparaître clairement les ajustements des temps de vie sous forme de droite.

allumés après la photoassociation, mais où l'on expulse les atomes à la fin de la PA avec un faisceau résonant avec la transition atomique $f=4 \rightarrow f=5$. Le signal d'ions moléculaires obtenu alors en fonction de t_{ion} conduit à la même durée de vie ~ 150 ms que lorsque les atomes sont présents.

Le principal effet responsable de l'augmentation de la durée de vie est donc la suppression de la réabsorption des faisceaux du MOT par les molécules piégées.

2.3.3 L'accumulation des molécules piégées

Le nombre de molécules détectées dans ce piège mixte semble largement supérieur à celui observé dans les pièges commutés. Il importe cependant de vérifier que les molécules s'accumulent bien dans le piège quadrupolaire magnétique tout au long de la phase de photoassociation.

Le schéma temporel de détection de cette accumulation doit s'affranchir des molécules formées dans les dernières millisecondes de photoassociation, molécules pour la plupart non piégées, mais qui n'ont pas encore eu le temps de chuter. Il ne faut donc pas les détecter. Pour ce faire, à la fin de la PA, on attend $t_{ion} \sim 60$ ms avant de déclencher le laser d'ionisation, de sorte que les molécules dans des états non piégeant ont quitté la zone de détection, comme le montrait déjà la figure 2.5. Le nombre de molécules détectées à ce moment correspond alors uniquement à des molécules piégées, en nombre un peu moindre qu'à la fin de la séquence de photoassociation, puisque le piège moléculaire s'est dépeuplé en t_{ion} du facteur :

$$e^{-t_{ion}/\tau_{vie}} \quad (2.5)$$

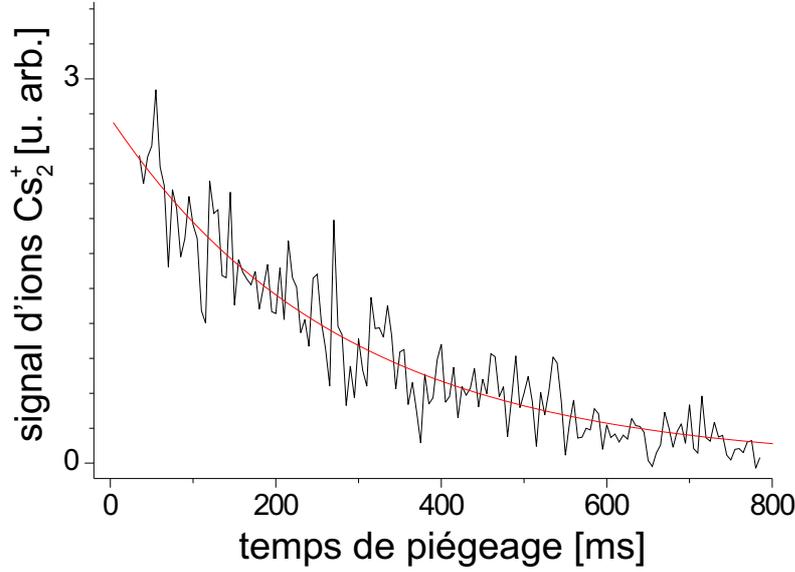


FIG. 2.11 – Piégeage des molécules détecté jusqu’à 800 ms après la fin de la photoassociation. Cette figure montre un temps caractéristique de piégeage de l’ordre de 400 ms, inférieur aux 600 ms déduites de la figure 2.10, car elle a été réalisée avec un vide moins poussé.

où τ_{vie} est le temps de vie du piège^h, qui sera étudié en section 2.4.

En utilisant un tel schéma de détection, on obtient la signature de l’accumulation des molécules pendant la photoassociation, reportée en figure 2.12. La saturation de l’accumulation y est évidente, d’un temps caractéristique de ~ 50 ms. En effet, lorsque le laser de photoassociation Ti:Sa est appliqué dans ce piège mixte, il y a compétition entre la formation de molécules froides par photoassociation, et le dépeuplement du piège moléculaire. Les intensités des lasers ont donc été optimisées afin de réduire cet effet de saturation, et ont conduit à utiliser des intensités relativement faibles, à savoir ~ 12 mW/cm² pour les faisceaux du piège, et ~ 35 W/cm² pour le laser de photoassociation. L’intensité optimisée du laser de photoassociation est bien faible, ce qui suggère que le phénomène principal qui induit la saturation de l’accumulation est certainement la réabsorption des photons du laser de photoassociation par les molécules piégées, qui sont alors dépolarisées et quittent le piège magnétique. J’évaluerai la validité de cette hypothèse après avoir examiné la durée de vie du piège dans le “noir” dans la section suivante. Dans toute la suite, et comme sur la figure 2.9, nous fixons la durée de photoassociation à 150 ms, afin que le nombre de molécules dans le piège mixte soit maximal à la fin de la phase de PA.

2.3.4 Interactions avec la lumière : la saturation de l’accumulation

L’interaction des molécules piégées avec les lumières présentes suggère que lors de l’accumulation des molécules dans le piège mixte, le phénomène de saturation

^hEn supposant une décroissance exponentielle du nombre de molécules dans le piège.

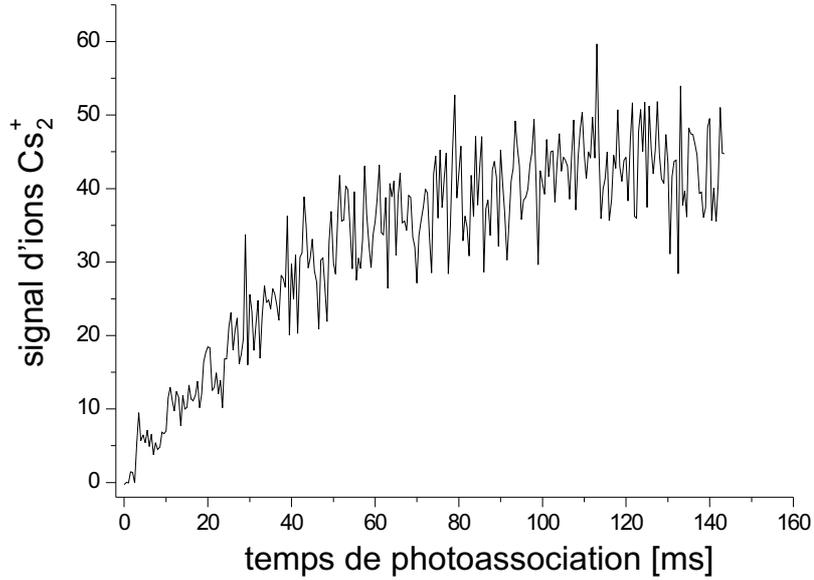


FIG. 2.12 – Signal du nombre de molécules en fonction du temps de photoassociation t_{PA} . La détection se fait après un temps fixé $t_{ion} \sim 60$ ms, afin de s'affranchir des molécules non piégées.

est dû à l'absorption des photons du laser de photoassociation ou des lasers du MOT par les molécules piégées. Nous disposons à ce stade de toutes les données nécessaires pour vérifier cette hypothèse, à savoir des différents temps de vie mesurés dans l'expérience.

Les phénomènes limitant la durée de vie du piège à 600 ms seront désignés par l'indice "autres", ils seront examinés en section 2.4. Le taux d'absorption des photons des lasers du piège sera noté Γ_{MOT} , tandis qu'en présence du laser de photoassociation, l'absorption de ses photons par les molécules sera décrite par le taux Γ_{PA} . Un ajustement exponentiel de l'accumulation décrite en figure 2.12 montre que le temps caractéristique de cette accumulation est 43 ± 3 ms. On peut résumer les différents temps de vie que nous avons obtenus par la table suivante :

situation	taux	temps de vie [ms]	figure
accumulation	$\Gamma_{autres} + \Gamma_{MOT} + \Gamma_{PA}$	43 ± 3	2.12
piégeage	$\Gamma_{autres} + \Gamma_{MOT}$	150 ± 15	2.9, 2.10
piégeage sans lasers MOT	Γ_{autres}	600 ± 50	2.10

Puisque dans chaque situation le temps de vie observé est l'inverse du taux, on peut en déduire les différents taux. On obtient donc :

$$\Gamma_{autres} = 1.7 \text{ s}^{-1} \quad (2.6)$$

$$\Gamma_{MOT} = 5.0 \text{ s}^{-1} \quad (2.7)$$

$$\Gamma_{PA} = 16.6 \text{ s}^{-1} \quad (2.8)$$

Le taux d'absorption Γ_{PA} de photons du laser de photoassociation semble être seulement un facteur ~ 3 plus élevé que le taux d'absorption Γ_{MOT} des faisceaux du piège. Pourtant, l'intensité du laser de PA est plus de 1000 fois celle

des faisceaux du piège magnéto-optique. D'un autre côté, les faisceaux du piège magnéto-optique couvrent un volume environ dix fois plus grand que le faisceau focalisé de PA, ce qui favorise l'absorption des faisceaux MOT.

Je vais dans la suite de cette section comparer ces deux taux d'absorption de photons Γ_{PA} et Γ_{MOT} . On va voir que l'on peut comprendre quantitativement les valeurs données en 2.7-2.8. Pour ce faire, évaluons le taux d'absorption de photons laser par une molécule, sachant que les lasers utilisés sont susceptibles d'exciter une molécule des états fondamentaux électroniques vers les niveaux des états électroniques excités asymptotiquement reliés aux limites de dissociation $6s+6p_{1/2,3/2}$. D'une façon générale, la probabilité de transition par unité de temps d'une molécule dans l'état initial noté i vers un état final noté f s'écrit :

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{1}{2} \frac{\Gamma_f \Omega_{if}^2 / 2}{\Gamma_f^2 / 4 + \delta_f^2} \quad \text{avec} \quad \Omega_{if} = \frac{1}{\hbar} \left| \langle f | \vec{D} \cdot \vec{E} | i \rangle \right| \quad (2.9)$$

où Γ_f est la largeur de l'état final, δ_f le décalage du laser avec la transition $i \rightarrow f$. La fréquence Ω_{if} est la fréquence de Rabi entre les deux états, \vec{D} étant l'opérateur dipôle électrique, et \vec{E} est le champ électrique du laser. On réécrit classiquement la formule 2.9 sous la forme

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{1}{8} \frac{\Gamma_f^3}{\Gamma_f^2 / 4 + \delta_f^2} \frac{I}{I_f^{\text{sat}}} \quad \text{où par définition} \quad \frac{I}{I_f^{\text{sat}}} = \frac{2\Omega_{if}^2}{\Gamma_f^2} \quad (2.10)$$

La durée de vie des états excités qui nous intéressent est de l'ordre de la durée de vie atomique de l'état $6p_{3/2}$ [Amiot et al., 2002], soit ~ 50 ns. Les niveaux excités que l'on doit considérer sont nombreux, et vérifient pour la plupart $\delta_f \gg \Gamma_f$. Le taux d'absorption de photon d'une molécule dans un niveau du fondamental est alors approximativement donné par

$$\sum_f \frac{1}{8} \frac{\Gamma_f^3}{\delta_f^2} \frac{I}{I_f^{\text{sat}}} \quad (2.11)$$

où la somme porte sur les états excités, et dans laquelle le décalage comme l'intensité de saturation *dépendent* de l'état excité. Il est donc très difficile d'évaluer cette expression avec précision. Néanmoins, elle permet de comprendre pourquoi les faisceaux du piège sont beaucoup plus absorbés (à même intensité laser) que le laser de photoassociation. Voici comment : la formule 2.11 fait intervenir trois termes dépendant du niveau moléculaire considéré. Tout d'abord la largeur du niveau moléculaire Γ_f , qui peut être considérée comme indépendante du niveau. Afin de simplifier le raisonnement, je considère également que l'intensité de saturation I_f^{sat} est indépendante du niveau excité. On s'intéresse donc seulement au décalage δ_f .

Je reproduis schématiquement en figure 2.13 l'application des faisceaux du MOT et de photoassociation sur une molécule typique de notre piège. Celle-ci est créée par désexcitation spontanée depuis le niveau vibrationnel $v=6$ du potentiel $0_g^-(6s+6p_{3/2})$. Comme l'ont montré les calculs de taux de formation de molécules froides effectués par Claude Dion au laboratoire Aimé Cotton, le niveau $v=6$ de

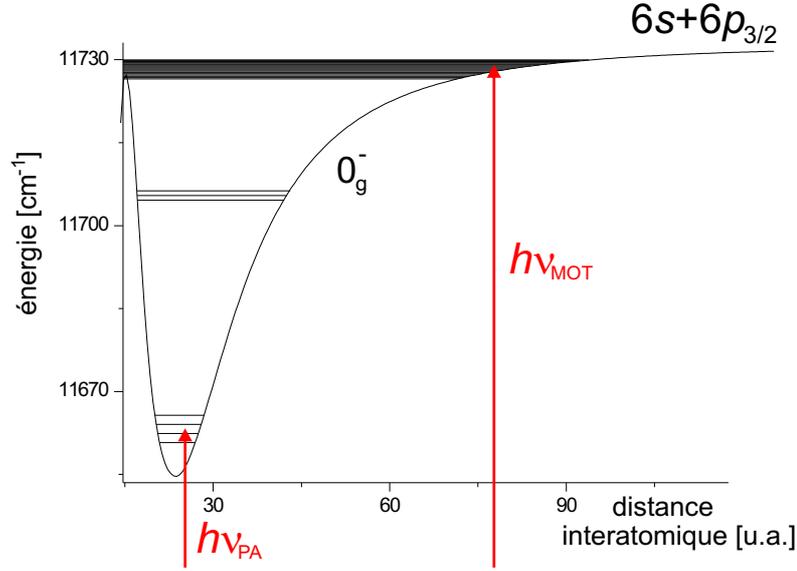


FIG. 2.13 – Schéma d’absorption des faisceaux du MOT et de photoassociation par une molécule du niveau $v=43$ du potentiel triplet fondamental. Seul est représenté ici le potentiel 0_g^- corrélé à l’asymptote $6s+6p_{3/2}$. Les niveaux vibrationnels de ce potentiel sont également représentés.

L’état électronique $0_g^-(6s+6p_{3/2})$ se désexcite typiquement vers les niveaux autour de $v \sim 43$ du potentiel fondamental ${}^3\Sigma_u^+$, situé seulement $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ sous la limite de dissociation $6s+6s$. La longueur d’onde des faisceaux du piège correspond à la transition atomique $D2$. Pour la molécule considérée dans ${}^3\Sigma_u^+, v=43$, cette longueur d’onde mène dans la région des derniers niveaux des puits excités, quelques cm^{-1} sous la limite de dissociation $6s+6p_{3/2}$. Dans cette région, les niveaux ro-vibrationnels sont très resserrés : par exemple, dans le potentiel $0_g^-(6s+6p_{3/2})$, l’énergie typique entre les niveaux vibrationnels dans cette région est de $\sim 4 \text{ GHz}$ [Fioretti et al., 1999]. En revanche, le laser de photoassociation conduit $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ sous le niveau $v=6$ du puits 0_g^- , c’est-à-dire $\sim 15 \text{ GHz}$ au dessus du niveau $v=4$ et $\sim 35 \text{ GHz}$ sous le niveau $v=5$.

La “densité” de niveaux de rotation-vibration proches de résonance pour les lasers du MOT joue donc en faveur d’une forte absorption des faisceaux du MOT, comparée (à intensités égales) à l’absorption du laser de photoassociation. En outre, les faisceaux du piège magnéto-optique, d’un diamètre de $\sim 1 \text{ mm}$, recouvre mieux le nuage de molécules piégées que le laser de photoassociation, focalisé sur le piège magnéto-optique. On a vu en effet en section 2.2.1 que le piège quadrupolaire magnétique de molécules est beaucoup plus large que le piège magnéto-optique.

Cela montre que la différence des temps caractéristiques entre l’accumulation et le temps de vie du piège en présence des faisceaux du MOT (figure 2.9) est due à la réexcitation des molécules par les photons du laser de photoassociation. Cela confirme en outre que le gain de temps de vie exposé en figure 2.10 est bien dû à la suppression de l’absorption des faisceaux du MOT.

2.4 La durée de vie du piège mixte

Dans la configuration optimale de piégeage, *i.e.* en l'absence des faisceaux du MOT, plusieurs phénomènes peuvent encore limiter la durée de vie du piège moléculaire. Je les ai désignés jusqu'ici par "autres", il est maintenant temps de les examiner en détail. Tout d'abord, puisque le piège quadrupolaire magnétique possède un zéro de champ magnétique, au voisinage de ce point les molécules peuvent se dépolariser par transition de type Majorana. D'autre part, la durée de vie finie des états moléculaires piégés provoque des transitions vers des états non piégés, et vide le piège. Enfin, les collisions avec le gaz résiduel dépeuple le piège, puisque le vide dans lequel nous travaillons n'est que de 10^{-9} mbar. Examinons ces différents phénomènes et évaluons la limitation qu'ils induisent sur la durée de vie de notre piège magnétique moléculaire.

2.4.1 Les transitions dépolarisantes

Le piège magnétique que nous utilisons ici est un piège quadrupolaire, et comporte donc un zéro de champ magnétique. De tels pièges ont déjà été réalisés pour piéger des atomes [Migdall et al., 1985], et ont révélé un taux de pertes par transitions de type Majorana, qui dépolarisent les atomes au voisinage du point de l'espace où le champ magnétique est nul. De la même façon, dans notre piège moléculaire, une molécule passant au voisinage de l'origine est susceptible de changer d'état de polarisation, et de n'être plus piégée ensuite. Ce phénomène apparaît lorsque le moment magnétique de la molécule ne peut plus suivre adiabatiquement la direction du champ magnétique local. Le moment magnétique de la molécule a pour temps d'évolution caractéristique l'inverse de la fréquence de Larmor. Comme on le verra en détail en section 2.5.2, une valeur typique de ce temps est $\hbar/\mu_B B$. Au voisinage de l'origine, le champ B est de l'ordre de $B'd$, où $B' = \partial B_Z / \partial Z$, et où d est la distance à l'origine. La direction du champ magnétique a quant à elle un temps d'évolution qui dépend de la vitesse v de la molécule, et qui est égal au temps nécessaire à cette direction pour tourner de π , soit typiquement d/v . La distance à l'origine typique telle que le moment magnétique de la molécule ne peut plus suivre adiabatiquement la direction du champ local est donc telle que :

$$\frac{\mu_B B' d}{\hbar} \approx \frac{v}{d} \quad (2.12)$$

soit encore

$$d \approx \sqrt{\frac{\hbar v}{\mu_B B'}} \approx 3 \mu\text{m} \quad (2.13)$$

pour une vitesse typique des molécules de 10 cm/s, et un champ de 60 Gauss/cm. Le taux de transition dépolarisante peut alors être estimé à $\pi v (d/2)^2 / V$ où V est le volume du piège moléculaire. Comme nous le verrons en section 2.5.2, V est supérieur à 1 mm^3 , mais en considérant cette valeur comme un bon ordre de grandeur, on trouve que le taux de perte par transitions Majorana correspond à

un temps caractéristique de 1000 s. Cela est bien plus grand que toutes nos observations, et l'on peut en conclure qu'en l'état actuel du dispositif, ces transitions ne sont ni limitantes ni observables.

2.4.2 La durée de vie des molécules

Un autre phénomène vient fournir une durée de vie intrinsèquement finie à un piège de molécules de césium dans les niveaux de rotation-vibration de l'état électronique fondamental $^3\Sigma_u^+$: la métastabilité de ces états due à l'interaction de spin-orbite du second ordre.

Les états que nous piégeons sont, du fait des règles de sélection et de l'état électronique photoassocié 0_g^- , de caractère essentiellement $^3\Sigma_u^+$. Le césium possède un large couplage spin-orbite du second ordre [Kotochigova et al., 2000, Mies et al., 1996], qui fournit à l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ une durée de vie finie. En effet, si l'on inclut ce couplage dans le hamiltonien moléculaire, le véritable état électronique est alors un mélange de l'état $^3\Sigma_u^+$ fondamental et des états électroniques de caractère u dont les courbes de potentiel sont corrélées aux limites de dissociation supérieures ($6s+6p$ par exemple). Parmi ces états, certains sont de caractère singulet, comme l'état $B^1\Pi_u$, depuis lesquels la désexcitation spontanée par transition dipolaire électrique est possible vers l'état fondamental singulet $X^1\Sigma_g^+$. Ce dernier (exprimé en cas (a) de Hund) n'étant pas sensible au champ magnétique, il est donc perdu pour notre piège. Le couplage spin-orbite du second ordre induit donc potentiellement un taux de perte du piège moléculaire, *via* la durée de vie finie des états piégés.

Je vais maintenant évaluer cet effet. La théorie des perturbations au premier ordre, que l'on peut trouver détaillée par exemple dans [Cohen-Tannoudji et al., 1996], donne pour l'état triplet fondamental $a^3\Sigma_u^+$:

$$|a(R)\rangle = |^3\Sigma_u^+\rangle + \frac{\langle ^3\Pi_u | H^{\text{SO}}(R) | ^3\Sigma_u^+\rangle}{V_{^3\Pi_u}(R) - V_{^3\Sigma_u^+}(R)} |^3\Pi_u\rangle + \frac{\langle ^1\Pi_u | H^{\text{SO}}(R) | ^3\Sigma_u^+\rangle}{V_{^1\Pi_u}(R) - V_{^3\Sigma_u^+}(R)} |^1\Pi_u\rangle \quad (2.14)$$

où R est la distance internucléaire. Dans cette équation, les coefficients des termes du premier ordre sont reliés à la levée de dégénérescence induite par le couplage spin-orbite du second ordre sur l'état fondamental triplet. En particulier, des calculs *ab initio* menés par [Mies et al., 1996] donnent le décalage dû au couplage avec l'état $^1\Pi_u$, qui est le seul à nous intéresser puisque seuls des états singulet peuvent effectuer une transition dipolaire électrique vers l'état singulet fondamental. Ainsi ces calculs fournissent pour le deuxième ordre de la théorie des perturbations

$$\begin{aligned} \Delta E_{^1\Pi_u}^{\text{SO}}(R) &= \frac{|\langle ^1\Pi_{u(6s+6p)} | H^{\text{SO}}(R) | ^3\Sigma_{u(6s+6s)}^+\rangle|^2}{V_{^1\Pi_u}(R) - V_{^3\Sigma_u^+}(R)} \\ &= C\alpha^2 \exp(-B(R - R_S)) \end{aligned} \quad (2.15)$$

Tout cela est pour l'instant purement électronique. La fonction d'onde de vibration, elle, est très peu modifiée par le faible couplage spin-orbite du second ordre.

On peut donc considérer que la fonction d'onde totale s'écrit pour un niveau v du potentiel triplet fondamental :

$$|a, v\rangle = |a(R)\rangle \psi_{3\Sigma_u^+,v}^{\text{vib}}(R)/R \quad (2.16)$$

L'élément de matrice de transition dipolaire électrique vers un état vibrationnel v' du fondamental singulet est donc

$$\int_0^\infty dR \psi_{1\Sigma_g^+,v'}^{\text{vib}}(R) \left(\frac{C\alpha^2 \exp(-B(R-R_S))}{V_{1\Pi_u}(R) - V_{3\Sigma_u^+}(R)} \right)^{1/2} D_{3\Sigma_u^+}^{1\Pi_u}(R) \psi_{3\Sigma_u^+,v}^{\text{vib}}(R) \quad (2.17)$$

Cette transition n'est bien sûr énergétiquement permise par émission spontanée que si le niveau de vibration final $|X, v'\rangle$ est plus bas en énergie que l'état initial $|a, v\rangle$. $D_{3\Sigma_u^+}^{1\Pi_u}(R)$ est le moment de transition dipolaire entre états électroniques. On peut trouver une expression asymptotique et donc une dépendance en R de cet élément de matrice dans [Marinescu and Dalgarno, 1995]. Asymptotiquement cet élément est égal au moment de transition dipolaire électrique entre les états atomiques $6S$ et $6P$, et la première correction avec la distance internucléaire est en R^{-3} . En respectant les notations de la référence [Marinescu and Dalgarno, 1995], on écrit

$$D_{3\Sigma_u^+}^{1\Pi_u}(R) = \sqrt{2} e a_0 \left(d^{(0)} + d_{\pm 1 1}^{(1)} (a_0/R)^3 \right) \quad (2.18)$$

Le facteur $\sqrt{2}$ est dû au fait que l'état $1\Pi_u$ est une superposition à poids égaux des projections $+1$ et -1 du moment cinétique orbital des électrons sur l'axe internucléaire.

Le taux d'émission spontanée depuis le niveau vibrationnel $|a, v\rangle$ vers l'état vibrationnel du fondamental $|X, v'\rangle$ est déduit de l'élément de matrice de transition 2.17 en intégrant sur les différentes polarisations et directions du photon émis [Sobelman, 1992, Friedrich, 1994]. Il s'écrit

$$\begin{aligned} \Gamma_{a,v \rightarrow X,v'} &= \frac{4 \omega_{a,v \rightarrow X,v'}^3}{3 \hbar c^3} \\ &\times \left| \int_0^\infty dR \psi_{1\Sigma_g^+,v'}^{\text{vib}}(R) \left(\frac{C\alpha^2 e^{-B(R-R_S)}}{V_{1\Pi_u}(R) - V_{3\Sigma_u^+}(R)} \right)^{1/2} D_{3\Sigma_u^+}^{1\Pi_u}(R) \psi_{3\Sigma_u^+,v}^{\text{vib}}(R) \right|^2 \end{aligned} \quad (2.19)$$

Je représente en figure 2.14 ce taux de désexcitation, en fonction des niveaux vibrationnels v et v' . J'ai implémenté ce calcul en utilisant les potentiels de [Krauss and Stevens, 1990], et grâce à la méthode de calcul sur grille de Fourier développée au laboratoire Aimé Cotton. On déduit aisément de la figure 2.14 que les transitions ont toujours lieu au point tournant externe de l'état $|a, v\rangle$. Cela justifie *a posteriori* d'utiliser une formule asymptotique pour le moment de transition dipolaire électrique 2.18.

Pour avoir le taux total de désexcitation d'un niveau vibrationnel donné de l'état triplet $|a, v\rangle$, il ne reste qu'à sommer sur les niveaux finaux $|X, v'\rangle$ les

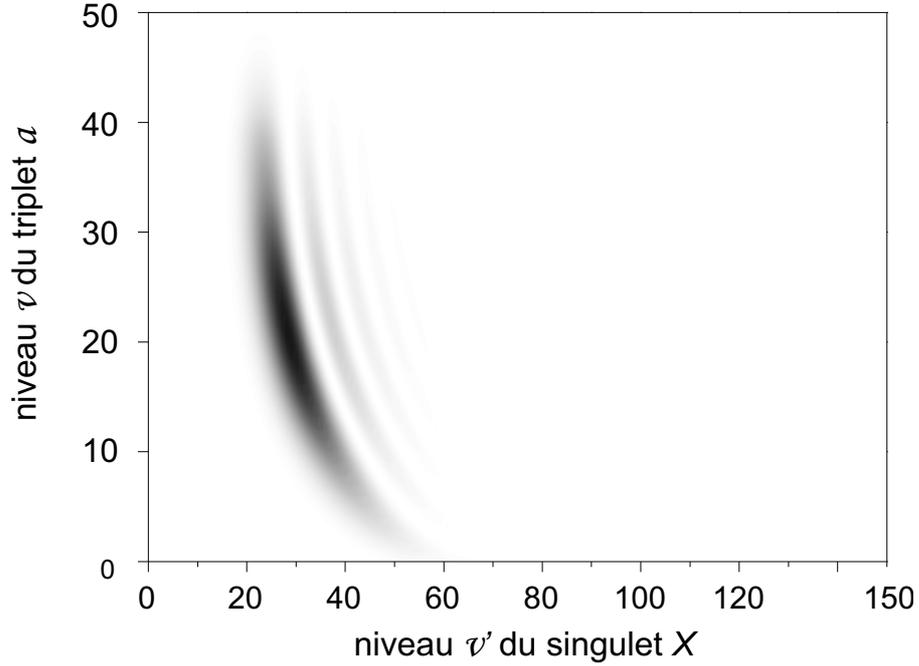


FIG. 2.14 – Taux de désexcitation spontanée de l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ vers l'état singulet $X^1\Sigma_g^+$, en fonction des niveaux de vibration initial et final. L'échelle des couleurs est une échelle de gris linéaire.

taux de l'équation 2.19. L'inverse de ce taux est bien sûr la durée de vie du niveau $|a, v\rangle$, que je reporte en figure 2.15.

Ces valeurs sont-elles raisonnables? Il n'y a pas, à ma connaissance, de tel calcul dans la littérature, ni pour le césium ni pour les autres alcalins. Néanmoins, la durée de vie de l'état triplet du dimère de Rubidium a été estimé à 100 s par [Kokkelmans et al., 2001], mais il s'agit d'une valeur donnée sans prendre en compte les différents niveaux vibrationnels. Les valeurs dérivées ici pour le césium sont néanmoins compatibles avec un tel ordre de grandeur. Notons cependant que le calcul ne tient pas compte du fait que l'état singulet X n'est lui non plus pas entièrement de symétrie $^1\Sigma_g^+$, mais contient également une partie de symétrie $^3\Pi_g$, toujours à cause de l'interaction spin-orbite du second ordre. Le calcul de ce mélange relève de la chimie quantique et sort bien sûr du cadre de cette thèse.

La figure 2.15 montre que la durée de vie des niveaux vibrationnels peut varier sur trois ordres de grandeur. Les plus courtes durées de vie sont de l'ordre de 5 s, pour les niveaux vibrationnels situés vers $v \sim 15$. Le temps de vie de notre piège quadrupolaire de molécules est inférieur à la seconde. Par conséquent, la métastabilité des états triplet piégés ne constitue pas la source principale de limitation de cette durée de vie. Cependant, l'effet de cette durée de vie sur une durée de vie de piège moléculaire n'est pas inaccessible et est probablement expérimentalement observable.

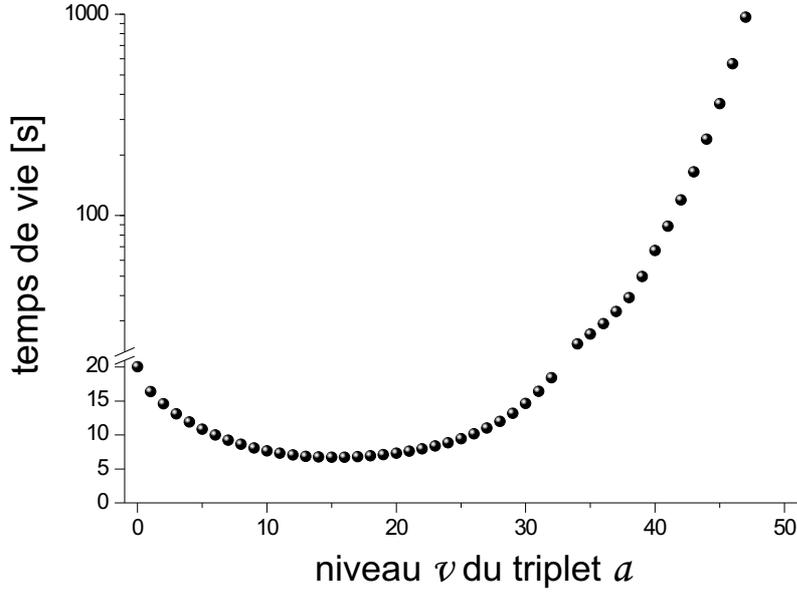


FIG. 2.15 – Temps de vie des niveaux vibrationnels de l'état triplet métastable $a^3\Sigma_u^+$, en secondes. Noter en ordonnées le changement d'échelle de linéaire à logarithmique après la césure.

2.4.3 Les collisions avec les atomes chauds

Les deux processus que je viens d'exposer ne permettent bien sûr pas d'expliquer le temps de vie du piège moléculaire qui est inférieur à la seconde. Reste donc l'interaction avec le gaz résiduel, qui rappelons-le, est relativement dense dans notre expérience, puisque le vide n'est que de 10^{-9} mbar. La densité n_{res} du gaz résiduel est de l'ordre de $5 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$, pour une température de 300 K. La vitesse moyenne \bar{v}_{res} des atomes du gaz résiduel est alors $\sim 200 \text{ m s}^{-1}$. Le taux de collision entre les molécules piégées et les atomes du gaz résiduels vaut donc

$$\Gamma_{\text{res}} = n_{\text{res}} \sigma_{\text{atome-molécule}} \bar{v}_{\text{res}}, \quad (2.20)$$

où $\sigma_{\text{atome-molécule}}$ est la section efficace de collision atome molécules. En prenant cette dernière égale à la section efficace de collision $\sigma_{\text{atome-atome}}$ entre atomes $\sim 3 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ [Massey, 1971], on obtient un taux de collision avec le gaz résiduel Γ_{res} de 0.3 s^{-1} . Les collisions avec le gaz résiduel semblent bien être le facteur limitant de la durée de vie du piège observée en figure 2.10.

Pour vérifier que la durée de vie du piège de molécules est bien due à ces collisions, nous avons fait varier la pression du gaz résiduel, en ouvrant plus ou moins la cellule de césium. Afin d'évaluer la densité du gaz résiduel, nous avons mesuré le temps de chargement du piège magnéto-optique. En effet, d'après la théorie du piège magnéto-optique [Monroe et al., 1990, Comparat, 1999], le temps de chargement du MOT est proportionnel à la densité de gaz résiduel, puisque l'équation qui régit le nombre d'atomes N dans le MOT est

$$\frac{dN}{dt} = R - \gamma N - \beta \bar{n} N \quad (2.21)$$

Je néglige ici le troisième terme du membre de droite qui décrit les pertes par collision binaire entre atomes froids [Sesko et al., 1989], et qui ne joue de rôle qu'à la fin du chargement, lorsque la densité moyenne d'atomes \bar{n} est élevée. Le second terme décrit quant à lui les pertes par collision avec les atomes du gaz résiduel chaud, et fait intervenir le taux de chargement du MOT γ qui s'écrit

$$\gamma = n_{\text{res}} \sigma_{\text{atome-atome}} \bar{v}_{\text{res}} \quad (2.22)$$

On a donc une relation simple entre les sections efficaces de collision :

$$\frac{\sigma_{\text{atome-molécule}}}{\sigma_{\text{atome-atome}}} = \frac{\Gamma_{\text{res}}}{\gamma} = \frac{t_{\text{chargement piège MOT}}}{t_{\text{vie piège moléculaire}}} \quad (2.23)$$

La dernière égalité suppose que la durée de vie du piège moléculaire est due aux collisions avec le gaz résiduel. Sont reportées en figure 2.16 les mesures du temps de vie du piège moléculaire en fonction du temps de chargement du MOT. Pour ces mesures, on utilise la séquence décrite en 2.8, en coupant les faisceaux

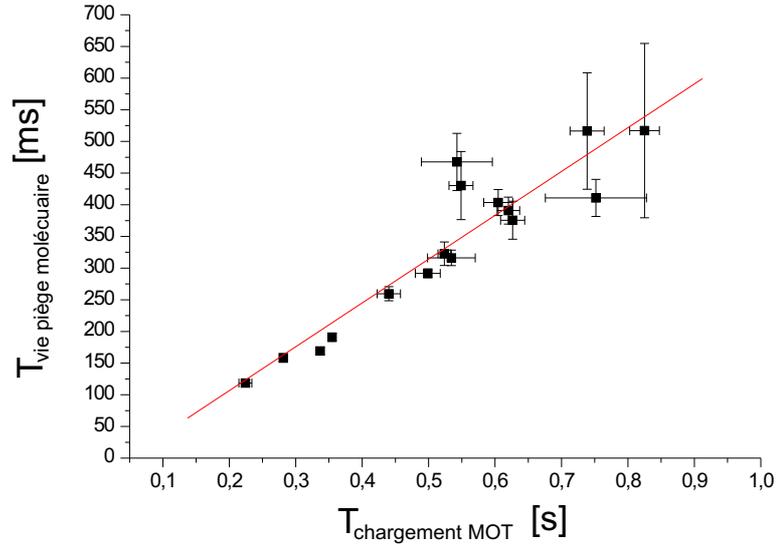


FIG. 2.16 – Temps de vie du piège moléculaire en fonction du temps de chargement du piège magnéto-optique, données obtenue en faisant varier la pression du gaz résiduel de césium. Est également reporté l'ajustement linéaire effectué sur ces mesures.

pièges à la fin de la phase de photoassociation. J'ai également tracé en figure 2.16 l'ajustement linéaire sur ces mesures. Le bon accord de cet ajustement linéaire est conforme à l'équation 2.23 et montre que le temps de vie du piège moléculaire est bien limité par les collisions avec les atomes chauds. De plus, *via* l'équation 2.23, le coefficient de cet ajustement permet de déterminer la section efficace de collision entre les molécules froides et les atomes chauds du gaz résiduel

$$1.4 \sigma_{\text{atome-atome}} \sim 4 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \quad (2.24)$$

2.5 Détermination de la température du piège moléculaire

L'objectif de cette section est de déterminer la température de piégeage des molécules dans le piège mixte. La température est bien sûr reliée au potentiel vu par les molécules, donc à leur effet Zeeman. Il faut donc cerner en premier lieu le type de molécules présentes dans le piège, ce qui est l'objet de la section 2.5.1. Ensuite, je montrerai en section 2.5.2 que l'on peut déduire une température de l'étude de la forme spatiale du piège moléculaire.

2.5.1 Les états moléculaires piégés

Nous avons vu que le phénomène responsable de la formation des molécules froides créées *via* la photoassociation de l'état excité $0_g^-(6s+6p_{3/2})$ auxquelles nous nous intéressons est l'émission spontanée. Ainsi, de nombreux états moléculaires peuvent être peuplés dans les potentiels fondamentaux. Il est très difficile de déterminer ces populations, mais l'état photoassocié conditionne néanmoins partiellement les molécules froides formées, *via* les règles de sélection de l'émission spontanée. Ainsi, quand on réalise un spectre de photoassociation, on détecte les molécules froides formées depuis les différents niveaux sondés de l'état excité. Puisque l'on ne peut pas choisir les états moléculaires stables et vérifier leur piégeage, on réalise un spectre de photoassociation pour tester le piégeage des différentes populations des états moléculaires créés à partir des états photoassociés.

En figure 2.17 sont comparés deux types de spectres de la structure rotationnelle des niveaux vibrationnels $v=6$ et $v=55$ de l'état électronique photoassocié 0_g^- . Le premier type de spectre (courbes supérieures) est réalisé en ionisant les molécules stables juste après la fin de la phase de photoassociation. On y détecte donc tous les états moléculaires créés par désexcitation spontanée, y compris les états non piégés par le champ magnétique. Dans le second cas (courbes inférieures), comme en section 2.3.3, on attend 60 ms après la fin de la photoassociation pour détecter les molécules piégées par le champ magnétique. Le résultat remarquable est que les molécules stables formées par désexcitation spontanée peuplent des états magnétiquement piégés pour *tous* les nombres quantiques de rotation J' de l'état excité.

D'autre part, nous avons vérifié expérimentalement que le piégeage de ces molécules ne disparaît complètement que lorsque le champ magnétique est inférieur à ~ 25 Gauss/cm. Cela correspond à la valeur du gradient nécessaire pour piéger un seul atome : $-m_{Cs}g/\mu_B \sim 23$ Gauss/cm. C'est aussi la valeur nécessaire pour piéger une molécule dont le moment magnétique est maximal, c'est-à-dire égal à deux fois le magnéton de Bohr, ce qui correspond dans une vision classique aux deux spins électroniques atomiques tous deux alignés avec le champ magnétique. Cela indique donc que la désexcitation spontanée depuis les états photoassociés peuple des molécules de moment magnétique $2\mu_B$.

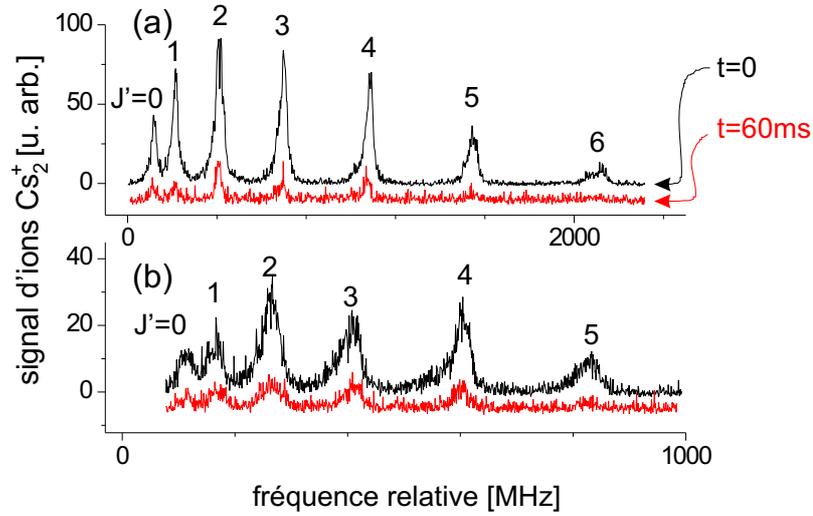


FIG. 2.17 – Piégeage des états créés par photoassociation vers les différents niveaux rotationnels J' des états vibrationnels $v=6$ (a) et $v=55$ (b) de 0_g^- . Le champ magnétique est ici de 60 Gauss/cm. Les courbes supérieures correspondent à la détection de tous les états moléculaires créés dans le fondamental, tandis que les courbes supérieures correspondent à la détection des états moléculaires magnétiquement piégés, détectés après $t_{ion} \sim 60$ ms.

L'effet Zeeman moléculaire

En physique moléculaire, l'expression de l'énergie Zeeman, c'est-à-dire du terme diagonal du hamiltonien Zeeman, dépend du cas de Hund dans lequel on considère la molécule. Pour évaluer l'énergie induite par le champ magnétique sur les molécules, il faut donc les décrire dans le cas de Hund le plus adapté aux autres interactions du hamiltonien moléculaireⁱ. Je rappelle ici l'effet Zeeman dans différents cas de Hund, ce qui nous permettra de comprendre d'une part les états moléculaires piégés, et en section 2.5.2 la forme spatiale du piège moléculaire.

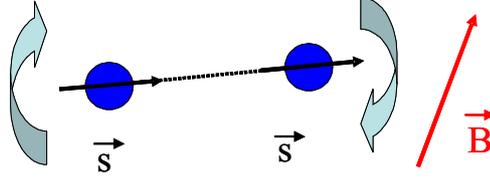
En cas (a) de Hund, le spin électronique S est couplé à la rotation de la molécule, et l'on quantifie donc la projection Σ du spin électronique sur l'axe internucléaire. Les éléments matriciels du hamiltonien Zeeman sont détaillés en annexe C. En ce qui concerne le terme diagonal, en base du cas (a), il est nul lorsque $J=0$, et s'écrit dans le cas contraire :

$$-\mu_B g_e B \frac{M_J \Omega \Sigma}{J(J+1)} \quad (2.25)$$

où B est le champ local, qui donne l'axe de quantification de \vec{J} dans le repère du laboratoire. La valeur maximal de ce terme est donc atteinte pour $\Sigma=\Omega=-M_J=J=1$ et vaut $\mu_B g_e B/2$. Dans le cas (a) de Hund, la valeur maximale accessible du moment magnétique moléculaire, à savoir $\mu_B g_e$ ne peut être atteinte. Cela se comprend aisément par un argument classique : puisque le spin est couplé à la rotation, lorsque la molécule tourne, le spin suit le mouvement de

ⁱDans la mesure bien sûr où le hamiltonien Zeeman reste perturbatif par rapport aux autres interactions.

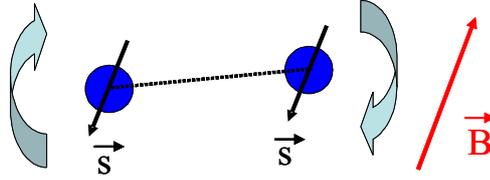
rotation, et ne peut rester aligné avec le champ magnétique, d'où en moyenne un moment magnétique moléculaire inférieur à celui correspondant à la situation où le spin électronique est aligné avec le champ magnétique :



En revanche, en cas (b) de Hund, le spin électronique est découplé de la rotation de la molécule. La rotation N de la molécule est alors un bon nombre quantique, et le terme diagonal du hamiltonien Zeeman s'écrit

$$-\mu_B g_e B \frac{M_J}{2} \frac{J(J+1) + S(S+1) - N(N+1)}{J(J+1)} \quad (2.26)$$

On peut dans ce cas décrire des états moléculaires dont le moment magnétique atteint la valeur maximale $\mu_B g_e$, lorsque $S=1$, $N=J-1$ et $M_J=-J$. En effet, en l'absence de couplage du spin électronique avec l'axe internucléaire, les spins électroniques sont en permanence antialignés avec le champ magnétique, et conduisent à la plus grande valeur possible du moment magnétique :



Bien sûr, que l'on décrive les molécules dans le cas (a) ou le cas (b) de Hund, les molécules dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g$ ne ressentent aucun effet Zeeman, puisqu'on a négligé tout moment magnétique nucléaire.

La brisure de symétrie *gerade/ungerade*

Dans le cas du césium, la symétrie *gerade/ungerade* des molécules, assurée par l'interaction d'échange, est brisée par la structure hyperfine atomique très importante, dès que la distance interatomique est suffisante. Dans le piège moléculaire, les molécules piégées ont été créées par désexcitation spontanée depuis le niveau $v=6$ de l'état $0_g^-(6s_{1/2}+6p_{3/2})$, qui a peuplé plusieurs niveaux de rotation-vibration situé quelques cm^{-1} sous la limite de dissociation $6s+6s$. De telles molécules possèdent un point tournant externe classique relativement grand, de l'ordre de $30 a_0$. A une telle distance, pour des dimères de Césium, l'influence de la structure hyperfine atomique est déjà importante. En effet au delà de $\sim 23 a_0$, l'interaction d'échange devient moins importante que la structure hyperfine atomique : la symétrie *g/u* n'est alors plus bonne [Weckenmeier et al., 1986]. On comprend qu'à de telles distances, l'existence du spin nucléaire entre en jeu, et

qu'il vient se coupler au spin électronique : c'est le principe de l'interaction hyperfine. Ainsi, le spin électronique moléculaire \vec{S} est plus fortement couplé au spin nucléaire moléculaire \vec{I} qu'à la rotation de la molécule \vec{N} . En d'autres termes, J n'est pas un bon nombre quantique, et la description de telle molécule en cas (b) de Hund n'est donc pas adaptée. On introduit donc un nouveau nombre quantique, que je noterai G , défini par le couplage entre les spins électroniques et nucléaires : $\vec{S} + \vec{I} = \vec{G}$. Ce dernier se couple à la rotation \vec{N} de la molécule pour former le moment cinétique total $\vec{F} = \vec{N} + \vec{G}$. On est donc dans un cas (b) de Hund modifié par l'interaction hyperfine, où le spin électronique est couplé au spin nucléaire, c'est le cas $b_{\beta S}$. Cette base est peu utilisée, mais est mentionnée par exemple dans [Townes and Schawlow, 1955, Femenias, 1977]. Dans cette base moléculaire, le terme diagonal (voir l'annexe C) du hamiltonien Zeeman s'écrit

$$-\mu_B g_e B M_F \frac{F(F+1) + G(G+1) - N(N+1)}{2F(F+1)} \frac{G(G+1) + S(S+1) - I(I+1)}{2G(G+1)} \quad (2.27)$$

Ici encore, le moment magnétique des molécules peut atteindre la valeur maximale $\mu_B g_e$, lorsque tous les moments angulaires sont "alignés" avec le champ magnétique, *i.e.* $S=1$, $G=I+S$, $F=N+G$ et $M_F=-F$.

Ce dernier cas de Hund, qui est la meilleure représentation de nos molécules stables, est assez lourd à utiliser car il met en jeu de nombreux nombres quantiques. Pourtant, il va nous permettre de décrire correctement les molécules que nous formons et que nous piégeons, même si les conclusions seront les mêmes que si nous utilisons le cas (b) de Hund, plus simple à manipuler quoique partiellement incorrect.

2.5.2 Etude spatiale et température

Comme je l'ai mentionné plus haut, le piège magnétique moléculaire semble être plus large que le piège magnéto-optique d'atomes. Je vais dans cette section étudier en détail la forme du piège moléculaire. Notons dès maintenant que la géométrie de l'enceinte, ainsi que l'extension importante du piège moléculaire empêche une mesure de la température par simple détection de l'expansion balistique des molécules piégées. Je montrerai donc que l'on peut déduire de la forme du nuage moléculaire la température des molécules piégées.

Mise en œuvre expérimentale

On peut sonder la forme du piège grâce au laser pulsé d'ionisation, qui est focalisé sur environ $300 \mu\text{m}$. On procède comme suit : par un jeu de deux miroirs, on fait varier l'abscisse et la hauteur du faisceau d'ionisation, tandis que sa direction reste inchangée. A hauteur fixée, en translatant le dernier miroir de ce laser avant le piège, on obtient les balayages horizontaux représentés en figure 2.18. Comme en section 2.3.3, la détection se fait après une phase de photoassociation de $t_{PA} \sim 150 \text{ ms}$, et un délai avant ionisation de $t_{\text{ion}} \sim 60 \text{ ms}$. La forme globale du piège est une poire, dont le pic de densité se situe environ 1 mm sous le MOT.

Les dimensions de ce piège moléculaire sont effectivement bien plus grandes que celles du MOT : la figure 2.18 permet en effet de lui attribuer^j un diamètre de ~ 2 mm et une hauteur de ~ 6 mm.

Évaluons le nombre de molécules dans le piège. Le signal d'ions obtenu doit être considéré comme l'intégration de l'ionisation dans la direction de propagation du laser Y , et puisque ce dernier est focalisé sur $300 \mu\text{m}$, ce signal doit être déconvolué par le profil gaussien du laser. En outre, il faut prendre en compte l'efficacité de l'ionisation, estimée à 3% [Drag et al., 2000a]. On ajuste le signal de chaque balayage selon la direction X par une fonction gaussienne, puis on déconvolue par le profil 2-D du laser pour avoir la densité de molécule intégrée selon Y . Le choix d'une fonction gaussienne n'est motivé que par l'allure des signaux expérimentaux, mais n'a pas de fondement théorique. L'intégrale sur les trois dimensions de l'espace de la densité moléculaire est le nombre de molécules dans le piège. Il ne reste donc qu'à sommer les signaux selon X et Z pour évaluer ce dernier. On obtient alors un nombre total de molécules de l'ordre de $2 \cdot 10^5$. Vu la taille du piège, la densité moyenne de molécules peut être estimée à $\bar{n} \approx 10^{14} \text{ m}^{-3}$.

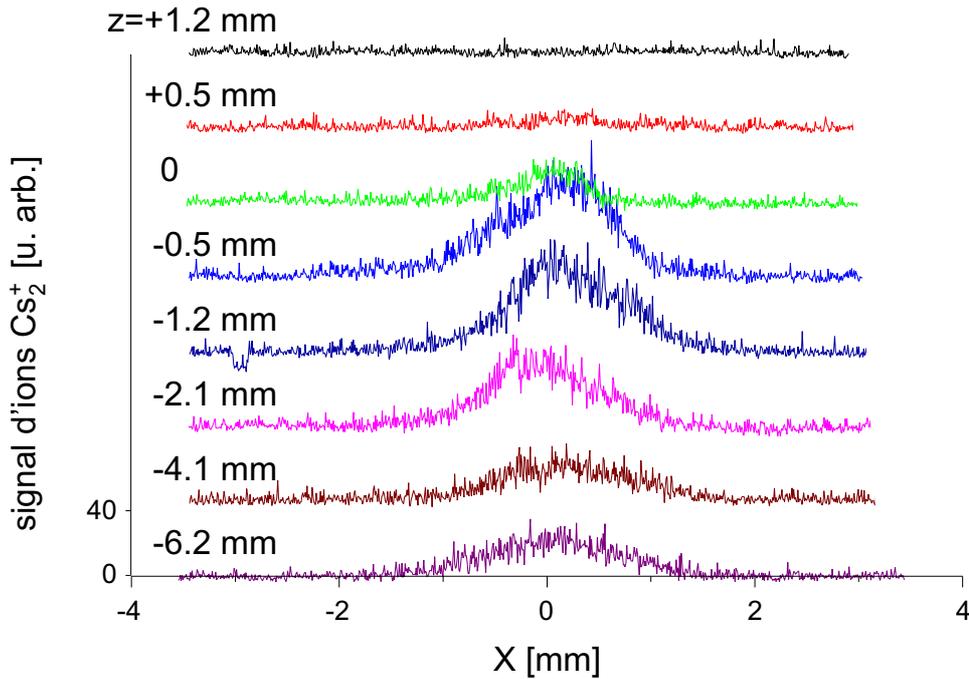


FIG. 2.18 – Analyse spatiale du piège moléculaire, réalisée en balayant horizontalement le laser d'ionisation, et ce pour les altitudes Z indiquées.

Analyse de la température

Peut-on analyser plus finement la forme du piège quadrupolaire magnétique de molécules, et peut-on en particulier en déduire la température des molécules

^jRappelons que le piège moléculaire possède la symétrie de révolution autour de l'axe vertical.

piégées? Nous allons voir que l'analyse précise de la forme du piège nécessite une bonne connaissance des états moléculaires piégés, mais que l'on peut tout de même tirer une température moléculaire de cette analyse.

Si l'on connaît le potentiel ressenti par les molécules, il est aisé de déduire le signal d'ions théorique et de comparer avec le signal expérimental de la figure 2.18. En ne considérant que le terme diagonal du hamiltonien Zeeman, le potentiel tridimensionnel s'écrit

$$V_{3D}(X, Y, Z) = \alpha\mu_B B' \sqrt{Z^2 + \frac{X^2 + Y^2}{4}} + 2m_{Cs}gZ \quad (2.28)$$

où $B' = \partial B_Z / \partial Z$ pris à l'origine est positif, et où α est le rapport entre le moment magnétique de l'état moléculaire considéré et le magnéton de Bohr μ_B . Le rapport α est au plus égal à deux, comme on l'a vu en section 2.5.1. D'autre part, le gradient de champ magnétique ~ 60 Gauss/cm que nous utilisons piège les états moléculaires dès que leur moment magnétique est supérieur à $\sim 0.8 \mu_B$.

En supposant que les molécules sont à l'équilibre thermodynamique à la température T dans le potentiel V_{3D} , la distribution spatiale de molécules est proportionnelle à $\exp(-V_{3D}/k_B T)$. Justifions en quelques mots cette hypothèse. L'équilibre thermodynamique n'est pas dû à la thermalisation des molécules dans le piège. En effet, le processus de thermalisation est déterminé par le taux de collisions élastiques à deux corps, Γ_c . La section efficace de collision σ entre atomes ou molécules froids est reliée à ce taux de collision par

$$\Gamma_c = \bar{n}\sigma\bar{v} \text{ où } \bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{Cs}/2}} \quad (2.29)$$

Une bonne estimation de la section efficace de collision entre molécules est donnée par la section efficace de collisions entre atomes froids : $\sigma \approx 10^{-18} \text{ m}^2$ [Newbury et al., 1995, Monroe et al., 1992], sans tenir compte ici du caractère quantique des collisions. Le temps de thermalisation t_{th} a été évalué numériquement pour des collisions d'atomes froids de césium dans les références [Monroe et al., 1992, Arndt et al., 1997] à respectivement $2.7\Gamma_c^{-1}$ et $10.7\Gamma_c^{-1}$. L'ordre de grandeur à retenir est donc qu'il faut une dizaine de collisions par particule piégée pour thermaliser l'ensemble. Le temps de thermalisation des molécules à $30 \mu\text{K}$ est alors de plus de 10^5 secondes! En réalité, l'équilibre thermodynamique des molécules est assuré par le fait que les atomes sont à l'équilibre thermodynamique dans le piège magnéto-optique, et que l'on peut négliger l'énergie de recul fournie aux molécules par une absorption et une émission de photon lors de la création des molécules froides dans l'état fondamental, et qui est de l'ordre de

$$\frac{\hbar^2 k^2}{4m_{Cs}} \approx 0.1 \mu\text{K} \text{ à } 850 \text{ nm} \quad (2.30)$$

Cela justifie l'existence d'une température du nuage moléculaire, et donc de considérer une distribution spatiale de molécules donnée par $\exp(-V_{3D}/k_B T)$. En prenant en compte le profil gaussien du laser d'ionisation et en intégrant cette densité selon sa direction de propagation Y , on obtient un signal d'ions théorique

qui a qualitativement la *forme* du signal expérimental. En particulier, la forme des signaux obtenus en effectuant les balayages du laser d'ionisation selon la direction horizontale X a bien la forme des signaux expérimentaux de la figure 2.18.

De nombreux états moléculaires effectivement piégés

En revanche, avec un seul état moléculaire *i.e.* une seule valeur de α , ajuster une unique température à l'ensemble des balayages expérimentaux se révèle impossible. L'explication en est la suivante. Supposons que plusieurs états moléculaires soient piégés, tous ne voient pas le même potentiel, et constituent donc chacun une densité spatiale, qui n'ont pas toutes la même forme ni la même extension. La somme des distributions spatiales de ces différents états moléculaires est différente d'une distribution calculée à partir d'un effet Zeeman moyen. Cela explique que l'on *ne peut pas* décrire la distribution spatiale des différents états moléculaires par un effet Zeeman moyen, d'où la nécessité de considérer plusieurs valeurs de α .

Remarquons ici que la présence de *plusieurs* états moléculaires dans le piège invalide encore une fois une description des molécules en cas (a) de Hund. En effet, comme je l'ai souligné en section 2.2.1, la description en cas (a) de Hund montre que le *seul* état piégé est l'état $\Sigma=\Omega=-M_J=J=1$, dont le moment magnétique est μ_B .

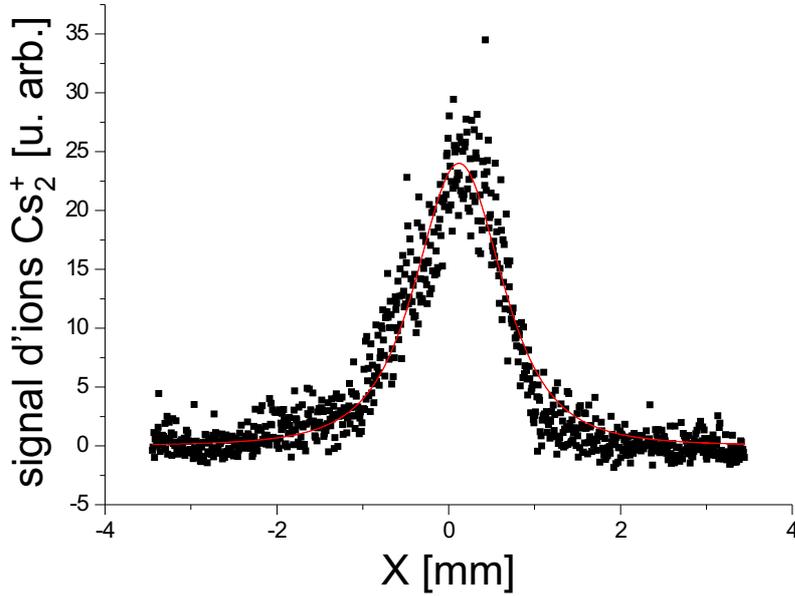


FIG. 2.19 – En ligne continue, ajustement de la température moléculaire au balayage horizontal du piège moléculaire, à l'altitude $Z \approx -0.5$ mm, en suivant l'échelle de la figure 2.18. Cet ajustement effectué avec l'effet Zeeman $2\mu_B$ conduit à la température maximale de $44 \pm 9 \mu\text{K}$.

En revanche, une molécule piégée décrite correctement par le cas $b_{\beta S}$ de Hund ressent un effet Zeeman

$$-\mu_B g_e B \frac{M_F}{F} \quad (2.31)$$

lorsque $F=G+N$ et $G=S+I$ dans l'état triplet $S=1$. Comme je l'ai expliqué en section 2.2.1, le champ magnétique choisi, de ~ 60 Gauss/cm est suffisant pour piéger les molécules ressentant une énergie Zeeman supérieure à $\sim 0.8\mu_B B$. En conséquence, pour les molécules typiques de notre piège, bien décrites par le cas $b_{\beta S}$ de Hund, les états M_F de l'état triplet sont piégés jusqu'à $-M_F \gtrsim F/2$. On piège donc de nombreux états, qui constituent chacun une distribution spatiale différente.

Un traitement complet de la formation et du piégeage ?

La désexcitation spontanée depuis le potentiel électronique excité 0_g^- met en jeu les règles de transitions dipolaires électriques, bien connues, et qui peuvent en théorie nous permettre de connaître les populations relatives des différents états moléculaires formés dans les potentiels fondamentaux. Ce traitement théorique peut en principe être mené, en supposant une répartition initiale des atomes dans le MOT équilibrée sur les différents états de polarisation, et en prenant en compte la polarisation du laser de photoassociation. On voit que ce traitement risque d'être lourd ; il risque en outre de se solder par un échec vue l'incertitude des mesures expérimentales.

Enfin : la température des molécules !

Comment dès lors déterminer la température du piège moléculaire sans passer par un tel calcul ? J'ai simulé les distributions spatiales pour des états moléculaires ressentant différents effets Zeeman. Elles ont montré qu'en haut du piège, c'est-à-dire pour $Z \approx 0$ avec l'échelle de la figure 2.18, l'extension *horizontale* du piège est indépendante de l'effet Zeeman, contrairement à son extension *verticale* (voir ci-dessus). On peut donc simuler la forme du signal pour par exemple $Z=-0.5$ mm, et comparer au signal expérimental afin d'en tirer une estimation de la température moléculaire. La valeur ajustée de la température est alors proportionnelle à l'effet Zeeman considéré. J'ai reporté en figure 2.19 un ajustement de la température des molécules, effectué pour l'effet Zeeman maximal $2\mu_B B$. On obtient alors une température de $44 \pm 9 \mu\text{K}$, ce qui constitue donc un majorant de la température. Avec le champ magnétique de 60 Gauss/cm que nous utilisons, les molécules sont piégées dès qu'elles ressentent un effet Zeeman supérieur à $0.8\mu_B B$. En considérant que la valeur moyenne des moments magnétiques des molécules du piège est centrée entre cette valeur minimale et la valeur maximale accessible $2\mu_B B$, donc qu'elle vaut $\sim 1.4\mu_B B$, on obtient une température moyenne des molécules de $\sim 35 \mu\text{K}$.

Nous n'avons pas effectué de mesure de température des atomes de notre piège magnéto-optique à fort gradient, mais la température des molécules est compatible avec les mesures de température atomique effectuées dans un piège magnéto-optique très confiné par le gradient de champ magnétique [Höpe et al., 1993, Townsend et al., 1995]. Ces températures sont bien inférieures à la température Doppler du piège magnéto-optique $T_D \sim 125 \mu\text{K}$. T_D est en piège magnéto-optique

standard^k la température typique des molécules formées, comme l’avaient mesuré mes prédécesseurs [Laburthe, 2001, Comparat, 1999].

L’utilisation d’un fort gradient de champ magnétique a donc le triple avantage de permettre le piégeage, l’accumulation des molécules, mais aussi de leur conférer une température de $\sim 35\mu\text{K}$, bien plus basse que la température Doppler.

2.6 Conclusion

L’expérience relatée dans ce chapitre a consisté à réaliser un piège magnétique de molécules froides, créées par photoassociation. Comme on l’a vu, la mise en place d’un piège mixte atomes-molécules permet d’accumuler jusqu’à $2 \cdot 10^5$ molécules froides par photoassociation d’atomes de césium froids. La température des molécules est sensiblement la même que celle des atomes dans ce piège magnéto-optique, c’est-à-dire de l’ordre de $35\mu\text{K}$. En couplant les lasers du piège magnéto-optique, ces molécules peuvent ensuite être confinées pendant plus de 600 ms dans le gradient de champ magnétique.

Comment la distribution des états moléculaires va-t-elle évoluer au cours du temps ? Les états les mieux piégés sont bien sûr ceux ressentant l’effet Zeeman le plus fort. Comme dans un piège atomique, les collisions dépolarisantes sont en principe susceptibles de dépeupler le piège moléculaire, par changement de l’état interne des molécules. En fait, dans le piège mixte que j’ai présenté dans ce chapitre, les collisions entre molécules ou entre molécules et atomes n’ont aucun effet sur les temps de piégeage. En effet, comme on l’a vu, aux faibles densités atteintes dans le piège moléculaire, le temps caractéristique entre deux collision est beaucoup plus grand que tous les temps de piégeage accessibles. Ainsi, la distribution des états moléculaires ne devrait pas varier au cours du piégeage. D’autre part, cela montre que l’étude des interactions entre molécules (ou entre molécules et atomes) ne peut pas être menée à une si faible densité. Pour augmenter celle-ci dans un piège quadrupolaire magnétique, une solution est de compresser adiabatiquement le piège. Cela n’est malheureusement pas envisageable sur notre dispositif : les grandes dimensions des bobines créant le champ quadrupolaire nécessitent des courants très importants pour obtenir des champs capables de compresser significativement le piège magnétique. Une autre solution est de chercher à piéger plus de molécules. Pour ce faire, on peut envisager de sélectionner les états formés dans les potentiels fondamentaux en utilisant par exemple un schéma à deux photons, de type Raman. Je reviendrai sur la faisabilité d’un tel transfert dans le chapitre 4. On peut bien sûr également envisager de partir d’un ensemble d’atomes plus dense, afin d’augmenter l’efficacité de la photoassociation. Ainsi, former des molécules dans un condensat de Bose-Einstein semble un moyen extrêmement efficace d’obtenir un grand nombre de molécules piégées. Cette idée a été exploitée par le groupe de D. Heinzein, qui a réalisé un schéma impulsional à deux photons, afin de transférer les atomes du condensat en molécules du fondamental. Dans cette expérience en revanche, les molécules ne sont pas ex-

^kC’est-à-dire avec un gradient de ~ 15 Gauss/cm et sans phase de mélasse.

plicitement détectées, seule la perte d'atomes dans le condensat constitue une signature de la formation de molécules.

Sur notre dispositif expérimental, l'avenir du piégeage quadrupolaire de molécules ne peut donc s'orienter vers l'étude des interactions entre molécules. En revanche, je pense que l'on peut envisager d'observer la métastabilité de l'état triplet fondamental ${}^3\Sigma_u^+$, ce qui n'a encore été observé pour aucun dimère d'alcalin. Pour ce faire, il faut augmenter la durée de vie du piège moléculaire, en réduisant le principal facteur limitant pour l'instant cette durée de vie : les collisions avec le gaz résiduel. Un simple examen du taux de collision avec les atomes chauds du gaz résiduel montre qu'en gagnant un facteur 10 sur le vide de notre enceinte, c'est-à-dire en obtenant un vide de $\sim 10^{-10}$ mbar, le temps caractéristique correspondant au taux de collision devient de l'ordre de 5 s, suffisant pour détecter la durée de vie finie des états vibrationnels du triplet situés vers $v \sim 7$, que l'on sait produire en photoassociant vers le niveau $v=103$ du potentiel 0_g^- corrélé à l'asymptote $6s_{1/2}+6p_{3/2}$.

Chapitre 3

Vers le piégeage dipolaire des molécules froides : réalisation du montage expérimental

Introduction

Au chapitre 2, nous avons montré qu'il est possible de piéger des molécules froides, formées *via* la photoassociation d'atomes froids, dans un piège conservatif, créé par un gradient de champ magnétique. Le nuage de molécules ainsi confiné est relativement large et peu dense. Afin d'augmenter la densité de molécules piégées, ainsi que leur nombre, il faut utiliser un piège plus raide. Ce chapitre est consacré à la mise en place d'un piège dipolaire pour les atomes et les molécules, réalisé en focalisant un laser CO₂. Un tel piège a été utilisé dans l'équipe de R. Knize, mais le piégeage des molécules est resté à l'état de démonstration de principe. [Takekoshi et al., 1998] reportent en effet le piégeage de seulement six molécules en moyenne dans un faisceau CO₂ focalisé. La fréquence d'un tel laser est si désaccordée par rapport à la transition atomique qu'il constitue un piège quasi-électrostatique, et s'affranchit de toute absorption de photon. Après avoir présenté les pièges dipolaires en général et particulièrement le piège quasi-électrostatique, je montre que la fréquence d'un laser CO₂ est également adaptée pour la réalisation d'un piège quasi-électrostatique de molécules Cs₂. Je détaille ensuite la mise en place du dispositif, qui a constitué une part importante de conception dans ce travail de thèse. Enfin, j'expose les simulations numériques réalisées en vue de déterminer les expériences les plus prometteuses quant au piégeage de molécules, et les résultats que l'on peut attendre de telles expériences.

3.1 Principe du piégeage dipolaire

Je présente dans cette section les grandes lignes du piégeage dipolaire. Les généralités sont pour la plupart tirées des références [Grimm and Weidemüller, 2000] et [Weidemüller,], qui passent en revue le

piégeage dipolaire d'atomes neutres. Je montre ensuite comment ce piégeage dipolaire peut s'étendre aux molécules de césium.

3.1.1 La force dipolaire : quelques généralités

Un atome plongé dans un champ électrique oscillant à une fréquence optique subit essentiellement deux phénomènes : l'absorption de photons du champ, responsable de la force de pression de radiation, et la force dipolaire, reliée au gradient de l'intensité lumineuse. Ces deux forces résultent de l'interaction dispersive entre l'atome et le champ électrique oscillant.

Le potentiel de piégeage

Le champ électrique \vec{E} induit sur l'atome dans son état fondamental un moment dipolaire induit \vec{d} , qui oscille à la fréquence d'excitation ω du champ électrique. \vec{d} et \vec{E} sont reliés par la polarisabilité :

$$\vec{d}(\vec{r}) = \alpha \vec{E}(\vec{r}) \quad (3.1)$$

où ces trois quantités sont complexes, et où \vec{r} désigne la position de l'atome. Le potentiel d'interaction de l'atome dans le champ s'écrit

$$V_{\text{dip}}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \langle \vec{d} \cdot \vec{E} \rangle_t \quad (3.2)$$

$$= -\frac{1}{2\epsilon_0 c} \Re(\alpha) I(\vec{r}) \quad (3.3)$$

$\langle \cdot \rangle_t$ désigne une moyenne temporelle, et le facteur 1/2 tient compte du fait que le moment dipolaire \vec{d} est induit, et non permanent. La force dipolaire dérive de ce potentiel V_{dip} et s'écrit donc

$$\vec{F}_{\text{dip}}(\vec{r}) = \frac{1}{2\epsilon_0 c} \Re(\alpha) \vec{\nabla} I(\vec{r}) \quad (3.4)$$

Le taux de diffusion

Le phénomène d'absorption de photons du champ par l'atome est relié à la partie imaginaire de la polarisabilité complexe. Ainsi la puissance absorbée s'écrit

$$P_{\text{abs}}(\vec{r}) = \left\langle \left(\partial_t \vec{d} \right) \cdot \vec{E} \right\rangle_t \quad (3.5)$$

$$= \frac{\omega}{\epsilon_0 c} \Im(\alpha) I(\vec{r}) \quad (3.6)$$

d'où le taux de diffusion

$$\Gamma_{\text{diff}}(\vec{r}) = \frac{1}{\hbar \epsilon_0 c} \Im(\alpha) I(\vec{r}) \quad (3.7)$$

3.1.2 Le calcul de la polarisabilité

Modèle classique de Lorentz

Pour calculer la polarisabilité, le plus simple des modèles est celui de l'électron élastiquement lié au cœur atomique, de fréquence propre ω_0 . On considère que l'atome a seulement deux niveaux, et cette fréquence ω_0 correspond à la transition optique entre les deux niveaux. L'équation classique du mouvement de l'électron, de charge q et de masse m_e , s'écrit

$$\ddot{d} + \Gamma_\omega \dot{d} + \omega_0^2 d = \frac{q^2}{m_e} E(t) \quad (3.8)$$

où Γ_ω est le taux de relaxation classique, traduisant la perte d'énergie par le rayonnement de l'électron, donné par

$$\Gamma_\omega = \frac{q^2 a_0^2 \omega^3}{6\pi\epsilon_0 \hbar c^3} \quad (3.9)$$

où a_0 est le rayon de Bohr. On exprime alors la polarisabilité définie par l'équation 3.1 en résolvant ce régime forcé. Il vient la polarisabilité complexe

$$\alpha(\omega) = \frac{q^2/m_e}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma_\omega \omega} \quad (3.10)$$

Le résultat n'est valable qu'en l'absence de saturation de la transition, c'est-à-dire tant que le niveau excité n'est pas notablement peuplé. Cependant, pour réaliser un piège dipolaire, on se place largement hors résonance, et la saturation reste faible malgré les fortes intensités employées.

Calcul semi-quantique : multi-niveaux

Une approche semi-classique permet de prendre en compte la structure atomique plus complexe que les deux niveaux considérés précédemment, comme par exemple la structure fine atomique des niveaux excités. On note génériquement g l'état fondamental, et e les différents niveaux excités, qui possèdent chacun une largeur naturelle Γ_e , dérivant l'émission spontanée du niveau e vers l'état fondamental. Si ε est le vecteur polarisation du laser, on montre par un calcul perturbatif dépendant du temps ([Cohen-Tannoudji et al., 1996] *A-XIII*) que la polarisabilité s'exprime par

$$\alpha(\omega) = \frac{2}{\hbar} \sum_e \frac{|\langle e | \vec{d} \cdot \vec{\varepsilon} | g \rangle|^2 \omega_e}{\omega_e^2 - \omega^2 - i\Gamma_e \omega_e} \quad (3.11)$$

Cette formule suppose en outre que $\Gamma_e \ll \omega, \omega_e$, ce qui est bien entendu licite dans un piège dipolaire optique. Pour un atome à deux niveaux, on retrouve l'expression classique issue du modèle de Lorentz.

En général, l'approche classique est suffisante pour décrire les pièges dipolaires. En revanche, il faut faire appel au calcul semi-classique pour traiter correctement les phénomènes de diffusion Rayleigh et Raman.

3.1.3 Les pièges dipolaires

On distingue essentiellement deux types de pièges dipolaires, suivant l'approximation que l'on peut faire en fonction du décalage du laser de piégeage. Ainsi, de désaccord modéré, le piège FORT (Far Off Resonant Trap) peut être attractif ou répulsif. Le piège QUEST (QUasi-ElectroStatic Trap) est quant à lui toujours attractif, extrêmement décalé vers le rouge.

Le piège FORT

Le piège FORT est un piège dipolaire réalisé par un champ lumineux tel que le décalage à résonance est négligeable devant la fréquence de la transition optique :

$$|\omega - \omega_0| \ll \omega_0 \quad (3.12)$$

On peut alors appliquer l'approximation du champ tournant à l'équation 3.11, et, tous calculs faits on obtient pour un système à deux niveaux

$$V_{\text{dip}}^{\text{FORT}}(\vec{r}) = \frac{3\pi c^2}{2\omega_0^3} \frac{\Gamma}{\omega - \omega_0} I(\vec{r}) \quad (3.13)$$

$$\Gamma_{\text{diff}}^{\text{FORT}}(\vec{r}) = \frac{3\pi c^2}{2\hbar\omega_0^3} \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^3 \frac{\Gamma^2}{(\omega - \omega_0)^2} I(\vec{r}) \quad (3.14)$$

puisque

$$\Gamma = \frac{\omega_0^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3} \left| \langle e \| \vec{d} \| g \rangle \right|^2 \quad (3.15)$$

est le taux d'émission spontanée (voir par exemple [Friedrich, 1994]).

Ainsi, le signe du désaccord fixe les caractéristiques du potentiel. Si le laser est décalé vers le bleu de la transition, le potentiel est répulsif, les atomes sont expulsés de la région de forte intensité lumineuse. Au contraire, si le laser est décalé vers le rouge de la transition, le potentiel est piégeant. On peut aussi relier le potentiel et le taux de diffusion par

$$\hbar\Gamma_{\text{diff}}^{\text{FORT}}(\vec{r}) = \frac{\Gamma}{\delta} V_{\text{dip}}^{\text{FORT}}(\vec{r}) \quad (3.16)$$

Ainsi, pour limiter la diffusion, il faut se placer à fort décalage vers le rouge et utiliser une forte intensité. Mentionnons ici la réalisation d'un piège GOST (Gravito-Optical Surface Trap) utilisant les deux types de décalages. Le faisceau bleu réalise une onde évanescente effectuée par réflexion interne dans un prisme [Engler et al., 1998], qui a pour effet de faire léviter les atomes au dessus du prisme en réalisant un mur répulsif. Le faisceau rouge est lui collimaté, confinant horizontalement les atomes dans une large zone. Ce potentiel de piégeage constitue un potentiel 2D, intéressant en particulier pour y étudier le refroidissement évaporatif.

Le piège QUEST

Le piège QUEST est réalisé avec un désaccord du faisceau vers le rouge extrêmement fort. On se place donc dans le cas où $\omega \ll \omega_0$. Le champ électrique est alors quasi-statique, et induit un déplacement lumineux par effet Stark

$$V_{\text{dip}}^{\text{QUEST}}(\vec{r}) = -\frac{1}{2\epsilon_0 c} \Re(\alpha(\omega = 0)) I(\vec{r}) \quad (3.17)$$

$$= -\frac{3\pi c^2}{\omega_0^3} \frac{\Gamma}{\omega_0} I(\vec{r}) \quad (3.18)$$

Ce potentiel de piégeage est indépendant du décalage à résonance, et les zones de forte intensité sont toujours attractives. Le taux de diffusion s'écrit

$$\Gamma_{\text{diff}}^{\text{QUEST}}(\vec{r}) = \frac{1}{\hbar\epsilon_0 c} \Im(\alpha(\omega = 0)) I(\vec{r}) \quad (3.19)$$

$$= \frac{6\pi c^2}{\hbar\omega_0^3} \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^3 \left(\frac{\Gamma}{\omega_0}\right)^2 I(\vec{r}) \quad (3.20)$$

Pour les alcalins, la fréquence d'un laser CO₂, de longueur d'onde 10.6 μm , convient parfaitement à la réalisation d'un piège QUEST. De plus, les intensités disponibles pour de tels lasers sont facilement de plusieurs dizaines de Watts (et peuvent atteindre plusieurs dizaines de kiloWatts pour les lasers de découpe industrielle de métaux).

3.1.4 Utilisation d'un faisceau gaussien

Dans cette courte section, je détaille quelques formules d'optique gaussienne, utiles pour la suite du chapitre, en particulier pour déduire les potentiels de piégeage.

Le piège dipolaire que nous avons mis en place est réalisé par un faisceau gaussien focalisé dans l'enceinte à vide. On choisit la direction de propagation du faisceau comme l'axe x , l'axe z étant réservé à l'axe vertical. Le champ électrique s'écrit alors pour ce faisceau gaussien

$$E(x, y, z) = E_0 \exp \left[-\frac{y^2 + z^2}{w(x)^2} + ik \frac{y^2 + z^2}{2x \left(\frac{w(x)}{w_0^2}\right)^2} \right] \quad (3.21)$$

La taille transverse $w(x)$ du faisceau est donnée par

$$w(x)^2 = w_0^2 \left[1 + \left(\frac{x}{x_R}\right)^2 \right] \quad (3.22)$$

où $x_R = w_0^2 \omega_{\text{CO}_2} / 2c$ est la longueur de Rayleigh, w_0 le waist du faisceau focalisé, et ω_{CO_2} la pulsation optique du laser CO₂. On peut alors écrire l'intensité lumineuse sous la forme

$$I(\vec{r}) = \frac{2P}{\pi w(x)^2} \exp \left[-2 \frac{y^2 + z^2}{w(x)^2} \right] \quad (3.23)$$

où P est la puissance du laser.

3.2 Application aux molécules

L'utilisation du piège dipolaire est répandue dans le domaine du piégeage d'atomes, sous sa variante FORT depuis longtemps, et plus récemment sous la forme de QUEST. Je vais dans cette section examiner comment le piégeage dipolaire peut s'étendre aux molécules. La principale complication vient du fait que les molécules possèdent de très nombreux niveaux, rendant hasardeux l'emploi de formules à deux niveaux. D'autre part, la polarisabilité statique des molécules est très peu connue, c'est un problème difficile de chimie quantique.

3.2.1 Le piège FORT

L'objectif de l'expérience développée dans ce chapitre est de piéger les molécules froides dans un piège dipolaire. Ces molécules sont dans des niveaux de rotation-vibration des états électroniques fondamentaux singulet ou triplet. Vu le nombre de courbes de potentiel excités corrélées aux asymptotes $s+p$, la réalisation d'un piège FORT semble difficile. En effet, considérons par exemple un piège réalisé avec un laser Nd :YAG, qui constitue un piège FORT pour les atomes de césium. La longueur d'onde du laser étant $1.064 \mu\text{m}$, l'énergie d'un photon est de 9400 cm^{-1} . Ceci rend accessible par transition dipolaire électrique plusieurs potentiels excités corrélés à la limite $6s+6p$, comme $^1\Sigma_u$, $^3\Pi_u$, $^1\Sigma_g$ ou $^3\Sigma_g$ (voir figure 3.1). Ces états sont décrits en cas (a) de Hund car la possible transition dipolaire électrique intervient à courte distance internucléaire ($\lesssim 16 a_0$). Parmi ces potentiels se trouvent des potentiels de symétrie *gerade* et *ungerade*, ce qui montre que ni l'état singulet $^1\Sigma_g^+$ ni l'état triplet $^3\Sigma_u^+$ du fondamental ne sont à l'abri d'une telle transition. Le taux de diffusion dans un tel piège est donc potentiellement très grand. La réalisation d'un piège FORT pour les molécules a déjà été tentée au laboratoire, et a été décrite en annexe de la thèse de C. Drag [Drag, 2000]. Son étude a montré que les molécules formées par photoassociation et émission spontanée dans l'état triplet $^3\Sigma_u^+$ absorbent les photons du faisceau Nd :YAG vers l'état $^3\Sigma_g$. Il semble qu'ensuite, le laser pulsé d'ionisation, décrit au chapitre 2, fournit deux photons à cette molécule excitée qui se dissocie en un atome et un ion atomique.

D'autre part, il est très difficile de prévoir si le potentiel dipolaire va être répulsif ou attractif pour les molécules. En effet, pour les niveaux des potentiels excités, le laser de piégeage peut être situé vers le bleu ou vers le rouge, ce qui de plus dépend du niveau peuplé dans l'état fondamental.

Enfin, le potentiel de piégeage des molécules fait intervenir leur polarisabilité à la fréquence du laser Nd :YAG. Cette polarisabilité n'est pas connue, les seules connaissances sur la polarisabilité des dimères d'alcalin concernent en effet la polarisabilité *statique* des molécules [Tarnovsky et al., 1993, Müller and Meyer, 1986].

3.2.2 Le piège QUEST

Pour toutes les raisons invoquées ci-dessus, il est plus raisonnable d'envisager pour les molécules un piège de type QUEST. Comme je l'ai évoqué plus haut, un laser CO_2 constitue un outil idéal pour la réalisation d'un piège QUEST à atomes.

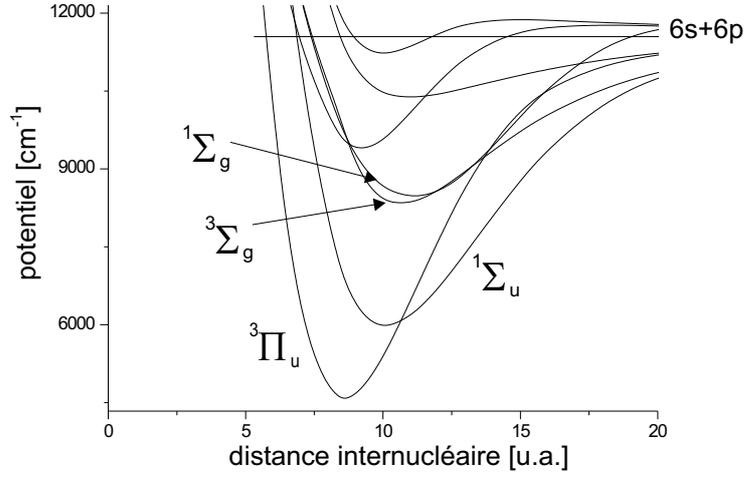


FIG. 3.1 – Potentiels électroniques moléculaires corrélés aux limites $6s+6p_{1/2,3/2}$, l'origine des énergies étant la limite de dissociation $6s+6s$. La fréquence d'un laser Nd :YAG mène, pour des molécules situées proche de la limite $6s+6s$, vers 9400 cm^{-1} . Cela montre que la réalisation d'un piège FORT pour les molécules est extrêmement limitée par l'absorption des faisceaux du laser Nd :Yag de piégeage.

Sa longueur d'onde est de $10.6 \mu\text{m}$, ce qui confère aux photons une énergie de seulement 943 cm^{-1} . Une énergie si faible rend très improbable toute transition dipolaire électrique vers des états électroniques excités, pour une molécule dans un état fondamental électronique. Examinons plus en détail les caractéristiques du piège QUEST. Il est réalisé par un faisceau horizontal focalisé, et le piège se situe au point de focalisation. Le potentiel quasi-électrostatique peut s'écrire grâce à la polarisabilité statique $\alpha_{\text{stat}}^{\text{Cs}_2}$ du dimère de césium sous la forme

$$V_{\text{dip}}^{\text{QUEST}} = -\frac{1}{2\epsilon_0 c} \alpha_{\text{stat}}^{\text{Cs}_2} \frac{2P}{\pi w(x)^2} \exp\left[-2\frac{y^2 + z^2}{w(x)^2}\right] \quad (3.24)$$

Evaluer la profondeur du puits de potentiel nécessite de connaître la polarisabilité $\alpha_{\text{stat}}^{\text{Cs}_2}$. Je reviendrai sur la polarisabilité de la molécule en section 3.2.3. [Tarnovsky et al., 1993] ont mesuré à 480 K dans un jet moléculaire

$$\alpha_{\text{stat}}^{\text{Cs}_2} = (104 \pm 8) 4\pi\epsilon_0 10^{-30} \text{m}^3 \quad (3.25)$$

Pour un laser CO_2 de 30 W comme celui dont nous disposons, focalisé sur $60 \mu\text{m}$, la profondeur du piège QUEST est de $840 \mu\text{K}$. En figure 3.2, je reproduis le potentiel de piégeage en coupe dans le plan $x=y=0$, en fonction de l'altitude z , et en prenant en compte le potentiel de gravité.

Ce piège QUEST est approximativement harmonique au fond du potentiel, et l'on peut, afin de le caractériser spatialement, évaluer les fréquences de ce piège harmonique. Un simple développement limité permet de déduire les pulsations

radiales et axiales

$$\Omega_z^2 = \frac{\alpha_{\text{stat}}^{\text{Cs}_2}}{m_{\text{Cs}_2}} \frac{4P}{\pi \epsilon_0 c w_0^4} \quad (3.26a)$$

$$\Omega_x^2 = \Omega_y^2 = \frac{\alpha_{\text{stat}}^{\text{Cs}_2}}{m_{\text{Cs}_2}} \frac{8cP}{\pi \epsilon_0 w_0^6 \omega_{\text{CO}_2}^2} \quad (3.26b)$$

Toujours pour un laser de 30 W focalisé sur 60 μm , on obtient $\Omega_x = (2\pi) \times 860$ Hz et $\Omega_z = (2\pi) \times 34$ Hz. Le piège dipolaire est donc extrêmement anisotrope, ce qu'illustre la figure 3.3.

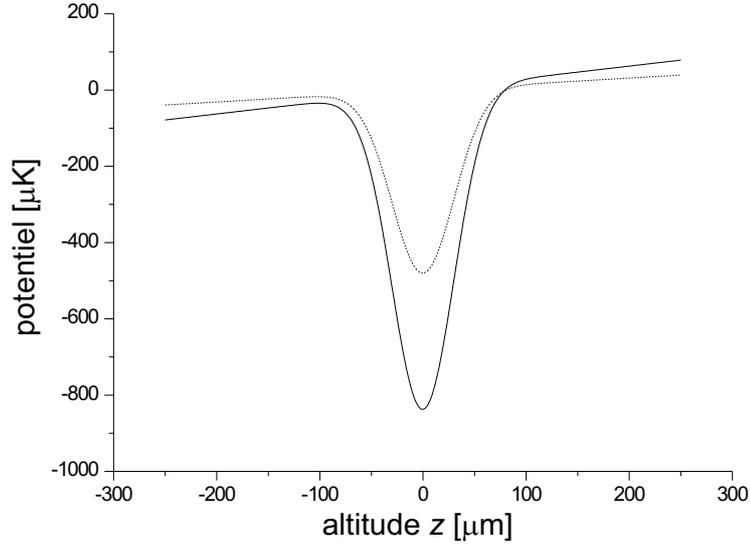


FIG. 3.2 – Potentiel de piégeage, incluant la gravité, au waist du faisceau focalisé, pour un laser CO_2 de 30 W, focalisé sur 60 μm . En trait plein est représenté le potentiel vu par les molécules, et en pointillés le potentiel atomique.

D'autre part, on peut tenter d'évaluer le taux de diffusion dans ce piège. On s'inspire pour cela de l'équation 3.20 pour un système à deux niveaux, pour lequel on a

$$\Gamma_{\text{diff}}^{\text{QUEST}}(\vec{r}) = \frac{2\omega^3}{3\pi c^2 \hbar} \frac{V_{\text{dip}}^{\text{QUEST}}}{I(\vec{r})} \quad (3.27)$$

Par analogie, on peut donc proposer comme taux *efficace* de diffusion

$$\Gamma_{\text{diff}}^{\text{QUEST}}(\vec{r}) = \frac{\omega^3 \left(\alpha_{\text{stat}}^{\text{Cs}_2}\right)^2}{6\pi \epsilon_0^2 c^4 \hbar} \frac{2P}{\pi w(x)^2} \exp\left[-2\frac{y^2 + z^2}{w(x)^2}\right] \quad (3.28)$$

Puis, pour $\vec{r} = \vec{0}$, cela donne un taux de diffusion de $3 \cdot 10^{-3}$ photons par seconde. Habituellement, pour un piège atomique, on en déduit le taux de chauffage, que l'on peut ici évaluer en considérant qu'après absorption d'un photon du laser, la fréquence du photon émis par émission spontanée est de l'ordre de la fréquence

de la transition $s \leftrightarrow p$ atomique, d'où le taux de chauffage

$$\Gamma_{\text{diff}}^{\text{QUEST}}(\vec{0}) \frac{\hbar^2 \omega_{s \leftrightarrow p}^2}{2c^2 m_{\text{Cs}_2}} \lesssim 0.3 \text{ nK s}^{-1} \quad (3.29)$$

Deux remarques s'imposent à ce stade. D'abord ce taux de chauffage, extrêmement faible, est en fait très inférieur à ce que l'on peut attendre comme taux de chauffage induit par les fluctuations en puissance un laser, comme souligné par [Savard et al., 1997]^a. Ensuite, dans le cas de la diffusion de photons par des molécules, il n'est pas assuré que les molécules excitées retombent radiativement dans un état fondamental moléculaire, car elles peuvent aussi se photodissocier lors de cette désexcitation. Dans une vision classique des transitions dipolaires, ceci est possible si la désexcitation n'intervient pas à la même distance internucléaire que l'excitation, et si la désexcitation intervient à grande distance.

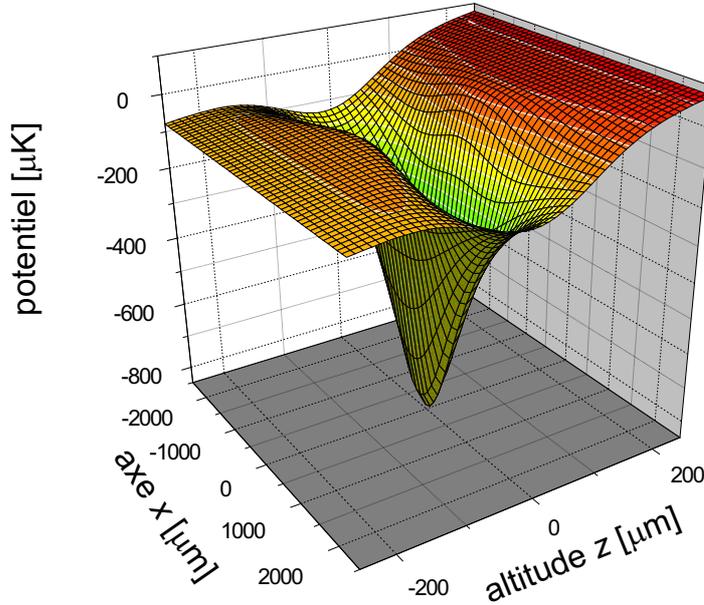


FIG. 3.3 – Potentiel de piégeage pour les molécules, incluant la gravité, pour un laser CO_2 de 30 W, focalisé sur $60 \mu\text{m}$. Le potentiel est tracé en fonction de l'altitude z et de l'abscisse x , qui est la direction de propagation du faisceau. Noter les échelles différentes en x et en z , qui soulignent que l'anisotropie apparente de la représentation est bien en dessous de la réalité.

3.2.3 De la polarisabilité de Cs_2

La polarisabilité statique de la molécule est un tenseur d'ordre deux, qui dépend de l'état électronique de la molécule, comme du niveau de rotation-

^a[Savard et al., 1997] étudient également le chauffage des particules piégées induit par les fluctuations du pointé du laser.

vibration considéré. On se limite généralement à l'état fondamental électronique. On définit ainsi la polarisabilité de cet état fondamental par

$$\alpha_{ij} = 2 \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \psi_0^{\text{elec}} | \mathbf{d}_i | \psi_n^{\text{elec}} \rangle \langle \psi_n^{\text{elec}} | \mathbf{d}_j | \psi_0^{\text{elec}} \rangle}{E_n - E_0} \quad (3.30)$$

où \mathbf{d} est l'opérateur dipôle électrique. Les fonctions d'onde ψ_n^{elec} sont les fonctions électroniques, évaluées lorsque les deux noyaux sont à la distance R , de sorte que le tenseur polarisabilité dépend de la distance internucléaire. Pour avoir la polarisabilité statique d'un niveau de rotation-vibration, il suffit alors d'évaluer

$$\alpha(v, J) = \langle \psi_{v,J}^{\text{vib,rot}}(R) | \alpha_{ij}(R) | \psi_{v,J}^{\text{vib,rot}}(R) \rangle \quad (3.31)$$

D'autre part, ce tenseur est évalué dans un repère tournant lié à la molécule, mais en l'absence d'orientation de la molécule dans le champ électrique, la quantité pertinente pour le champ électrique externe doit faire intervenir une moyenne tenant compte de la rotation de la molécule. On est donc amené à considérer la moyenne suivante

$$\alpha(R) = \frac{\alpha_{xx}(R) + \alpha_{yy}(R) + \alpha_{zz}(R)}{3} \quad (3.32)$$

où x, y, z est un repère lié à la molécule. On note parfois $\alpha_{\parallel} \equiv \alpha_{zz}$ et $\alpha_{\perp} \equiv \alpha_{xx} = \alpha_{yy}$ lorsque l'axe z est l'axe internucléaire.

Enfin, expérimentalement, les mesures de polarisabilité des molécules sont effectuées dans des jets moléculaires [Molof et al., 1974], d'une température typique de quelques centaines de kelvins. La quantité mesurée est donc une moyenne $\langle \bar{\alpha} \rangle_{v,J}$ sur les niveaux de rotation-vibration présents dans le jet :

$$\langle \bar{\alpha} \rangle_{v,J} = \frac{\sum_{v,J} (2J+1) \alpha(v, J) \exp[-E_{v,J}/k_B T]}{\sum_{v,J} (2J+1) \exp[-E_{v,J}/k_B T]} \quad (3.33)$$

Dans le cas du césium, la seule mesure de la polarisabilité statique est due à [Tarnovsky et al., 1993]. La mesure a été effectuée à 480 K. Je reproduis en figure 3.4 l'allure des courbes théoriques des polarisabilités α_{\parallel} et α_{\perp} données par [Müller and Meyer, 1986]. En comparaison avec les valeurs expérimentales de [Tarnovsky et al., 1993] pour les dimères Li_2 , Na_2 et K_2 , ces courbes sont compatibles en ordre de grandeur. On peut donc raisonnablement utiliser la valeur mesurée par [Tarnovsky et al., 1993] pour Cs_2 , tout en gardant en tête que la polarisabilité d'un niveau v, J donné peut être assez différente.

En outre, pour Li_2 , Na_2 et K_2 , les calculs de [Müller and Meyer, 1986] montrent que pour des états proches du fond du puits de l'état triplet $^3\Sigma_u^+$, la polarisabilité α_{\parallel} est notablement augmentée. Ainsi transférer ou créer de telles molécules dans le piège QUEST pourra se révéler particulièrement efficace.

3.3 Mise en place de l'expérience

Le travail de conception, de construction, et de montage d'une nouvelle cellule a constitué une partie importante de mon travail de thèse. L'objectif était de

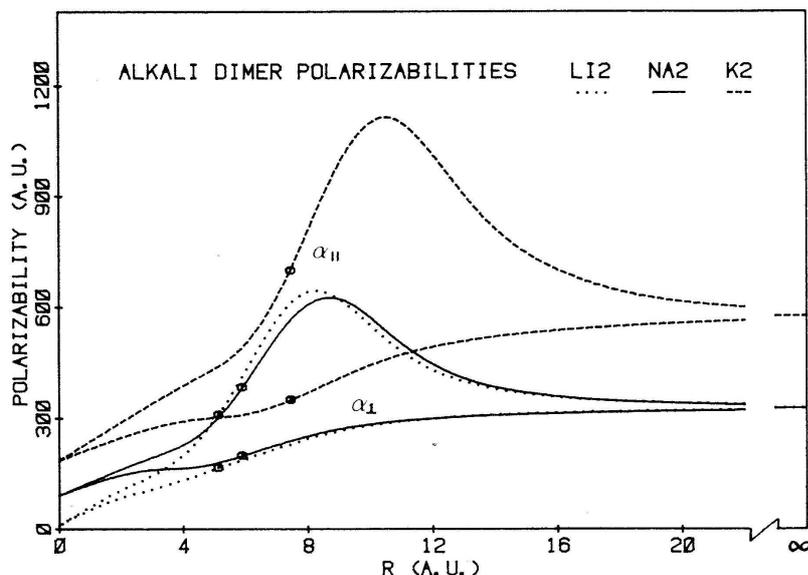


FIG. 3.4 – Polarisabilités statiques calculées pour les dimères Li₂, Na₂ et K₂. La figure est extraite de [Müller and Meyer, 1986].

réaliser un montage expérimental nouveau, adapté à la mise en place d'un piège dipolaire optique, tout en respectant bon nombre de contraintes. J'explicite dans un premier temps ces contraintes sous la forme d'un cahier des charges, puis je détaille les solutions mises en œuvre. Enfin, je présente les simulations numériques réalisées et les expériences que l'on peut envisager avec ce montage.

3.3.1 Cahier des charges

D'une manière générale, la modification du schéma expérimental doit offrir la possibilité de mettre en place un piège dipolaire, mais sans restreindre le choix des expériences possibles avec le montage préexistant. La première contrainte imposée est de conserver la pièce centrale de l'expérience, qui abrite le piège magnéto-optique, les grilles accélératrices^b. De plus, pour réaliser le piège dipolaire quasi-électrostatique, on choisit une configuration de faisceau dipolaire horizontal, car c'est la plus apte à compenser la gravité, vu l'anisotropie du potentiel QUEST (voir figure 3.3). Les autres contraintes sont données par les accès optiques à ménager, les champs magnétiques à assurer, le système de détection des molécules froides^b.

Accès optiques

L'enceinte à vide doit supporter de nombreux accès optiques. Tout d'abord, on doit bien entendu garder six accès pour les faisceaux du piège magnéto-optique, et garder un angle solide non négligeable pour imager le piège par fluorescence.

^bVoir chapitre 2.

Ensuite, une entrée optique doit être ménagée pour la photoassociation, et doit également permettre le passage d'un faisceau de pompage optique des atomes, de préférence suivant le même axe que le faisceau de photoassociation. De plus, l'enceinte doit posséder un accès optique pour le faisceau d'ionisation des molécules froides formées dans le piège. Enfin, le laser CO₂ réalisant le piège dipolaire QUEST optique doit entrer horizontalement. Tous ces faisceaux doivent entrer *et* sortir de l'enceinte. Il n'est pas possible en effet de laisser les faisceaux de photoassociation, d'ionisation ou de piégeage dipolaire frapper l'intérieur de l'enceinte : outre les dangereuses réflexions incontrôlées sur le métal, ces faisceaux font dégazer les parois de l'enceinte, détériorant dramatiquement le vide.

Champs magnétiques

Il faut bien sûr assurer le gradient de champ magnétique du piège magnéto-optique, ce qui était réalisé par deux bobines horizontales, distantes de 65 mm, de bord intérieur à bord intérieur. On souhaite également conserver la possibilité de polariser les atomes dans un sous-niveau Zeeman donné, ainsi que de réaliser avec ces atomes polarisés une photoassociation en champ magnétique. Il est donc nécessaire de garder la possibilité d'ajouter deux bobines en configuration Helmholtz pour réaliser un champ magnétique homogène dans la région du piège magnéto-optique. Il faut également compenser les champs magnétiques parasites : champ magnétique terrestre, champs magnétiques des aimants des pompes ioniques...

Détection d'ions

On doit conserver sur le nouveau montage expérimental la détection des ions atomiques et moléculaires, c'est à dire conserver les galettes micro-canaux existantes. De même, les deux grilles, de part et d'autre de la zone du piège, qui servent à accélérer les ions et les électrons pour les expulser de cette zone, doivent être conservées. Ces grilles métalliques sont percées de deux trous pour laisser passer les faisceaux horizontaux du piège magnéto-optique, assurant malgré ces trous un champ électrique homogène dans la zone de piégeage. Ces deux grilles, distantes de 15.5 mm, limitent énormément les angles d'accès optique. Mis à part les faisceaux du piège magnéto-optique pour lesquels les trous ont été ménagés, tous les autres faisceaux doivent accéder à la zone de piégeage dans un plan parallèle aux grilles.

Vide

Nous avons également comme objectif d'améliorer le vide à l'occasion de cette modification importante du dispositif expérimental. Le but poursuivi est bien sûr d'être capable de déterminer au sein du piège de molécules d'autres mécanismes collisionnels que les collisions avec le gaz chaud résiduel. En outre, un meilleur vide doit rendre possible l'observation de la durée de vie finie due à l'état triplet fondamental (voir chapitre 2 section 2.4.2).

3.3.2 Réalisation

Examinons maintenant les choix physiques et technologiques qui ont été faits pour satisfaire ce cahier des charges. Une photographie d'ensemble de l'enceinte contenant la zone de piégeage est reportée en figure 3.5, tandis que le schéma 3.6 représente le nouvel agencement des principaux éléments de l'expérience. En particulier, on peut se reporter à ces deux figures pour bien comprendre la disposition des différents faisceaux. Comme je l'ai dit, pour des raisons d'anisotropie du piège QUEST, on choisit pour réaliser ce dernier une configuration de faisceau dipolaire horizontal. Le faisceau piégeant est pourvu par un laser Millemium ML30, d'une puissance de 30 W.

Les faisceaux et le champ magnétique

Le séléniure de zinc (ZnSe) a été choisi comme substrat des fenêtres d'accès du faisceau CO₂, le verre et le quartz étant opaques à cette longueur d'onde. D'autres substrats sont également très transparents à 10.6 μm, comme NaCl ou BaF₂, mais sont difficiles d'utilisation car hydrophiles! Pour les mêmes raisons d'opacité des matériaux, il est impossible de faire entrer un autre faisceau que le piège QUEST par ces fenêtres en ZnSe.

De façon à permettre de nouveaux accès optiques, nous avons dessiné une pièce ménageant trois accès coplanaires : un vertical et deux à 24° de la verticale. Cette pièce a été usinée à l'atelier mécanique du laboratoire, en deux exemplaires qui ont été placés sur et sous la pièce centrale (celle où passe le faisceau QUEST : voir figure 3.5). On assure ainsi les accès optiques pour les faisceaux de photoassociation, pour l'ionisation des atomes et des molécules, pour la visualisation du piège d'atomes par fluorescence, et enfin pour le faisceau vertical de piège magnéto-optique. Remarquer sur la figure 3.5 que tous ces faisceaux sont dans un même plan, parallèle aux grilles utilisées pour appliquer le champ électrique expulsant les ions vers les galettes micro-canaux. Ces dernières sont maintenues et isolées par une céramique, le Macor[®], qui est particulièrement adapté à l'ultra-vidé^c, mais friable et difficile à usiner.

Les bobines assurant le gradient du piège magnéto-optique ont été conservées, et nous avons ménagé la possibilité d'ajouter une paire de bobines pour assurer un champ homogène dans l'axe du faisceau de photoassociation, pour une éventuelle polarisation des atomes selon cet axe.

Le vide

Pour améliorer le vide, qui était dans l'ancienne configuration d'environ 10⁻⁹ mbar, il faut éliminer toutes les sources de dégazages possibles. Ainsi les vannes à vides contenant du Viton[®], une sorte de caoutchouc, ont été délaissées au profit de vannes entièrement métalliques (all-metal). Le vide dynamique est assuré par deux pompes ioniques Varian, tandis que nous ajoutons également une pompe à sublimation de titane, dont le rôle est de renouveler le pouvoir d'adsorption des parois en les tapissant de titane (qui quant à lui ne désorbe

^cVoir le site <http://www.ceramic-substrates.co.uk>.

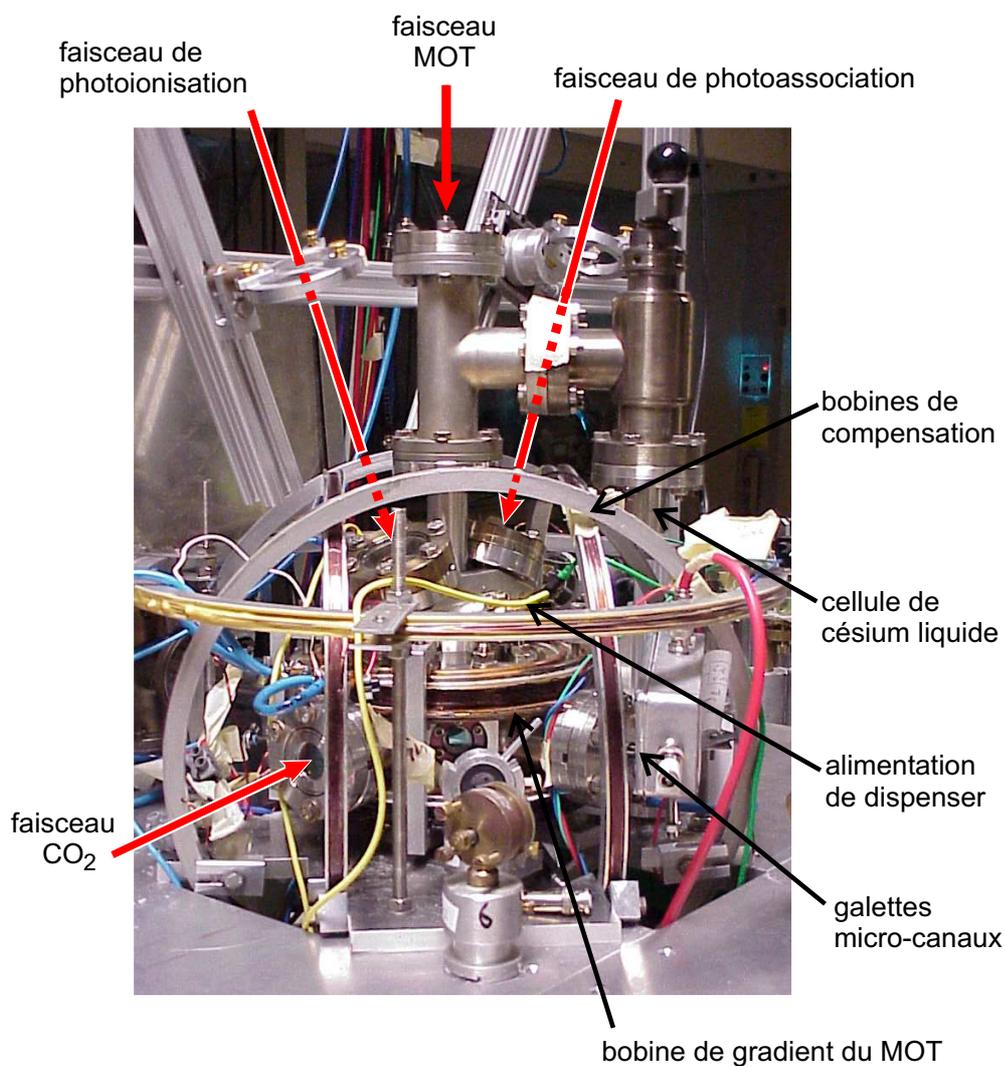


FIG. 3.5 – Vue d'ensemble de la cellule à vide. Les faisceaux de piégeage dipolaire, de photoassociation et de photoionisation sont représentés. Le faisceau dipolaire CO₂ est horizontal. Les faisceaux de photoassociation et de photoionisation entrent avec un angle de 24° par rapport à la verticale. On aperçoit en arrière plan à gauche une pompe ionique.

pas). D'autre part, si nous conservons le chargement du piège magnéto-optique à partir de la vapeur de césium résiduelle, il est difficile d'envisager un très bon vide, qui est alors incompatible avec un chargement efficace du piège. Nous avons donc ajouté trois dispensers de césium, dont le rôle est de projeter du césium vers la zone de piégeage, de façon contrôlée en intensité et en temps. Ces dispensers, de la société SAES Getters, contiennent des chromates de césium, que l'on dissocie en faisant passer un courant dans le dispenser. De tels "cracheurs" d'alcalins ont déjà été éprouvés dans le chargement de piège magnéto-optiques [Rapol et al., 2001, Fortagh et al., 1998]. Il suffit donc de contrôler ce courant, mais il faut bien sûr ménager une connexion en courant vers l'ultra-vide. Ces connecteurs servent également à alimenter les grilles en tension, et ont été acquis chez la société Neyco.

Après étuvage, le vide obtenu est de $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Les résultats du chapitre 2 concernant la section efficace de collision entre molécules froides et atomes du gaz résiduel, $\sim 4 \cdot 10^{-17}$ m² permettent d'évaluer le taux de collision correspondant. Si ce processus collisionnel est le facteur limitant de la durée de vie d'un piège conservatif de molécules froides, cette durée de vie est de l'ordre de 50 s.

3.4 Simulations et expériences envisagées

Dans cette section, je détaille les simulations numériques que nous avons menées, tant pour étayer la faisabilité de l'expérience de piégeage dipolaire des molécules, que pour déduire les stratégies optimales à adopter, concernant en particulier l'agencement temporel des phases de formation et de piégeage des molécules.

3.4.1 Principe de la simulation

Le principe de la simulation est le suivant. On part d'une distribution initiale d'atomes ou de molécules, donnée par la répartition des atomes dans le piège magnéto-optique, ou par la distribution des molécules après leur formation par photoassociation et émission spontanée. Ensuite, on plonge ces atomes et ces molécules dans le potentiel créé par le champ quasi-électrostatique. On intègre leur trajectoire classique dans ce potentiel, sans prendre en compte aucune collision entre particules. Au bout d'un temps raisonnable, les particules qui n'ont pas encore quitté la zone de piégeage sont considérées comme piégées par le potentiel.

La distribution initiale est une distribution dans l'espace des positions des vitesses, isotrope pour les vitesses, et éventuellement non isotrope pour les positions, donnée par

$$f(\vec{r}, \vec{p}) = N \frac{1}{V_{\vec{r}}} \exp \left[-\frac{x^2}{2\sigma_x^2} - \frac{y^2}{2\sigma_y^2} - \frac{z^2}{2\sigma_z^2} \right] \frac{1}{V_{\vec{p}}} \exp \left[-\frac{\vec{p}^2}{2mk_B T} \right] \quad (3.34)$$

avec la normalisation

$$N = \int f(\vec{r}, \vec{p}) d^3r d^3p \quad (3.35)$$

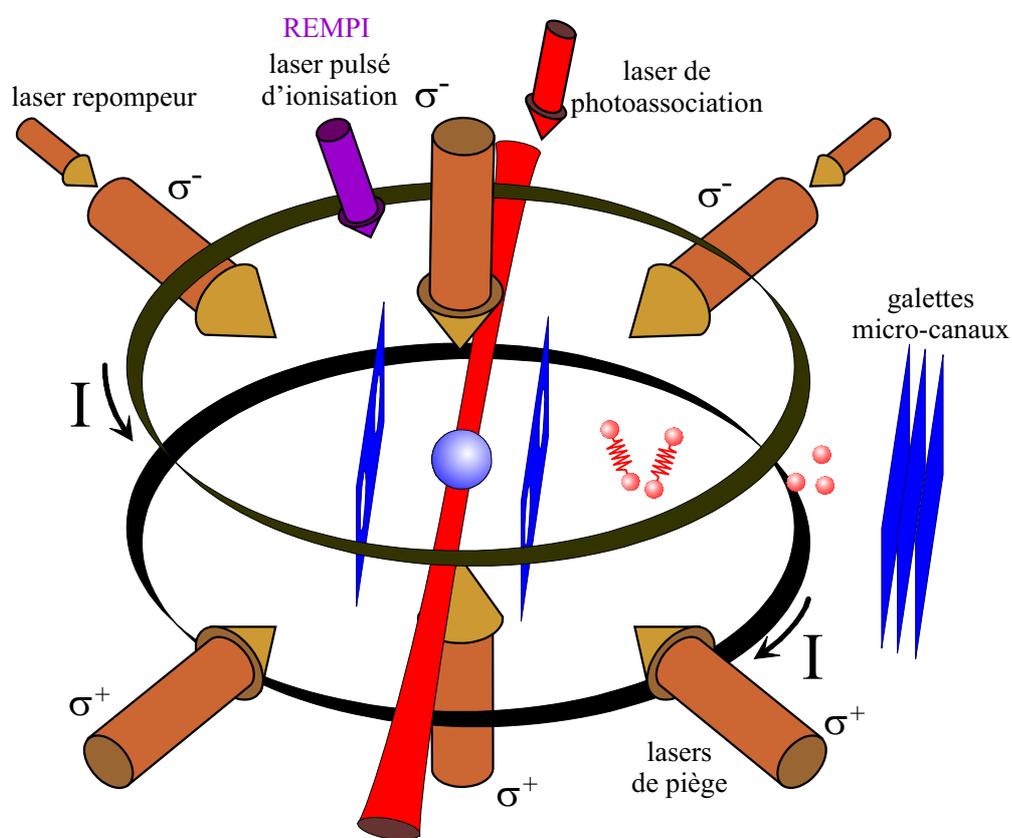


FIG. 3.6 – Schéma synthétique des éléments du nouveau dispositif expérimental. Les faisceaux de photoassociation et de photoionisation entrent dans la cellule avec un angle de 24° par rapport à la verticale. Le faisceau de piégeage dipolaire est horizontal, focalisé à l'endroit du piège magnéto-optique d'atomes.

où N est le nombre de particules. σ_x , σ_y et σ_z sont caractéristiques de l'extension spatiale initiale, et m est la masse de la particule. La température initiale de l'échantillon est T .

Un atome ou une molécule est transférée si

$$V(\vec{r}) + \frac{\vec{p}^2}{2m} \leq U_{max} \quad (3.36)$$

et si la trajectoire de la particule reste au voisinage du piège. U_{max} est l'énergie maximale possible pour une particule piégée. Cette inéquation détermine une surface dans l'espace des positions-impulsions. Il suffit en principe de compter le nombre de particules à l'intérieur de cette surface^d pour avoir le nombre de particules piégées. Cette solution peut être adoptée lorsque que le potentiel est isotrope, mais pour un potentiel contenant la gravité, la détermination analytique de U_{max} est difficile voire impossible. On préfère donc une intégration numérique du mouvement classique des particules dans le potentiel.

3.4.2 Résultats

Je reporte ici les résultats des simulations menées sur des transferts de nuages d'atomes Cs et de molécules Cs₂ dans le piège dipolaire. Ce piège est toujours réalisé par un faisceau à 10.6 μm , focalisé pour réaliser le piège QUEST. L'efficacité de la capture d'un nuage d'atome ou de molécules dépend bien sûr de la profondeur du piège, mais aussi de son extension spatiale (*i.e.* de la focalisation du faisceau CO₂) et de l'extension spatiale du nuage initial. Il faut ainsi que le piège et le nuage initial se recouvrent correctement. Bien sûr, plus l'échantillon est froid plus le transfert est efficace.

Le potentiel de piégeage des atomes est presque deux fois moins profond que le potentiel ressenti par les molécules, comme le montrait la figure 3.2. Ainsi le transfert des molécules, pour une même distribution initiale et un même faisceau dipolaire, est plus efficace que le transfert d'atomes. D'autre part, le piège magnéto-optique est plus large qu'un nuage de molécules froides après leur formation. En effet, le rayon du piège magnéto-optique est de l'ordre de 250 μm , tandis que le nuage de molécules a une extension plutôt cylindrique, de rayon caractéristique $\sim 150 \mu\text{m}$. Cette géométrie cylindrique correspond au volume dans lequel a lieu la photoassociation, c'est-à-dire le recouvrement entre le piège magnéto-optique et le faisceau de photoassociation.

Je reporte en figure 3.7 l'efficacité du transfert d'un nuage de molécules à 20 μK dans le piège dipolaire. Malgré sa distribution plutôt cylindrique, le nuage est modélisé par une distribution gaussienne isotrope de rayon 150 μm . La figure 3.7 montre également l'efficacité du transfert d'atomes d'un piège magnéto-optique, de rayon 250 μm , vers le piège dipolaire.

Cette température de 20 μK est accessible pour les atomes comme pour les molécules [Laburthe, 2001], en effectuant une phase de mélasse de quelques milli-secondes, comme décrit au chapitre 2, en section 2.2.2.

^dLa surface déterminée par l'équation 3.36 détermine en fait un volume fermé, qui correspond aux particules piégées, et un volume ouvert, qui correspond aux particules qui chutent hors du piège dans le champ de pesanteur.

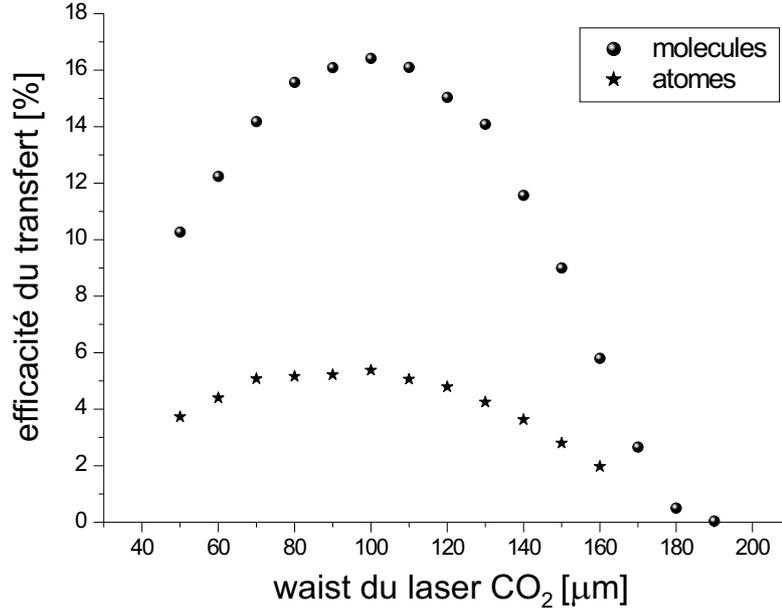


FIG. 3.7 – Efficacité du transfert en fonction du waist du faisceau dipolaire, pour des atomes (étoiles) et pour des molécules (points). La simulation a été menée pour 10^4 particules. Pour les atomes la distribution initiale est celle du piège magnéto-optique, pour les molécules elle représente la distribution des molécules juste après leur formation dans le piège magnéto-optique.

Il apparaît donc qu’il est nettement plus efficace de charger le piège QUEST en molécules qu’en atomes. Cela doit orienter notre approche expérimentale, et nous permettre de déterminer les expériences les plus pertinentes à réaliser, ce que j’aborde dans la section qui suit.

3.4.3 Expériences

Fort des simulations ci-dessus, il semble plus intéressant pour piéger les molécules froides dans le QUEST de le charger directement en molécules, puisque leur transfert est bien plus efficace que les atomes. C’est ce que je détaille dans un premier temps. Cependant, même si le transfert des atomes est peu efficace, si la densité d’atomes dans le QUEST est plus importante que dans le piège magnéto-optique, la photoassociation sera favorisée dans le QUEST, puisque proportionnelle à la densité atomique (voir chapitre 1 formule 1.2). Enfin, j’examine si la formation de molécules froides dans le QUEST est susceptible d’être perturbée par la présence du laser CO₂, agissant directement sur les états moléculaires excités.

Formation et transfert de molécules

L’expérience proposée ici consiste à former les molécules dans le piège magnéto-optique, après une phase de mélasse conférant aux atomes et aux molécules froides formées une température de $\sim 20 \mu\text{K}$, comme le schématise la figure 3.8. A la fin de la phase de photoassociation, le piège QUEST est allumé.

La phase de photoassociation ne peut pas être trop longue car durant la photoassociation, les molécules formées chutent. Elles acquièrent donc de l'énergie cinétique, et une photoassociation trop longue a pour effet de réchauffer le nuage moléculaire transféré dans le QUEST. Une phase de photoassociation de 2 ms peut créer environ 10^5 molécules stables dans les états fondamentaux. Cela est fondé sur un taux de formation de molécules froides de l'ordre de 1 molécule par seconde et par atome [Drag, 2000]. Pour un piège QUEST réalisé avec un waist de $80 \mu\text{m}$ et un laser CO_2 de 30 W, les simulations donnent un taux de transfert de 15%. Environ $1.5 \cdot 10^4$ molécules sont donc piégées dans le QUEST, à $20 \mu\text{K}$, si l'allumage du piège QUEST est propre et ne réchauffe pas l'ensemble. Ceci permet d'en déduire les caractéristiques du nuage de molécules piégées dans le QUEST. Celui-ci a une extension spatiale de $280 \times 12 \times 12$ microns^e. Le pic de densité au centre du nuage est alors de l'ordre de $2.5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$, soit une densité moyenne de $5 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$.

Une telle densité est d'un facteur 10 à 100 supérieure à celle du piège magnétique décrit au chapitre 2. Cependant, elle est encore bien trop faible pour étudier les collisions entre molécules froides, ou avec les atomes froids.

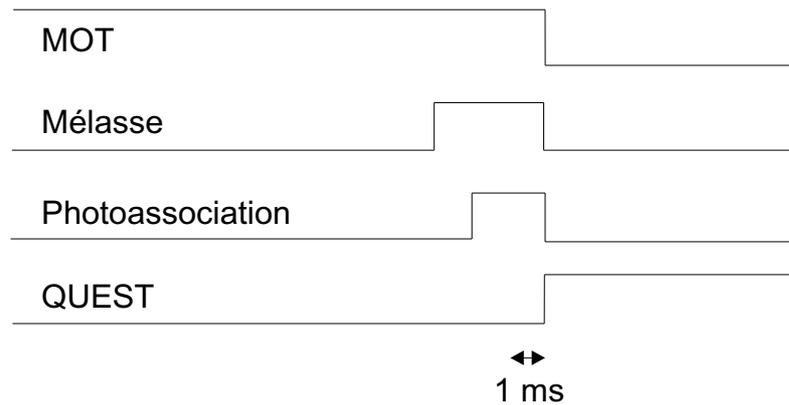


FIG. 3.8 – Schéma de séquence temporelle proposée pour créer les molécules *via* photoassociation avant transfert dans le piège QUEST. L'échelle de temps est donnée en bas de la figure par une flèche symbolisant 1 ms.

Formation des molécules dans le QUEST

Bien que le transfert d'atomes du piège magnéto-optique dans le QUEST soit peu efficace, on part d'un nombre d'atomes bien plus élevé que le nombre de molécules formées en 2 ms de photoassociation. Ainsi la densité d'atomes dans le QUEST peut être significativement plus élevée que dans le piège magnéto-optique, y favorisant la photoassociation.

Si l'on transfère 5% des $5 \cdot 10^7$ atomes du piège magnéto-optique dans un QUEST réalisé avec un waist de $80 \mu\text{m}$, environ $2 \cdot 10^6$ atomes sont piégés dans

^eCe sont les extensions spatiales selon x , y et z . Rappelons que la direction de propagation du faisceau QUEST est x .

le QUEST. Le nuage a alors une extension spatiale de $360 \times 15 \times 15$ microns, et donc un pic de densité spatiale de l'ordre de $2 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$, soit une densité moyenne de $4 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$.

On peut alors réaliser une phase de photoassociation dans ce nuage, et celle-ci n'est pas limitée en temps par l'expansion du nuage de molécules. De plus la densité d'atomes plus forte que dans le piège magnéto-optique rend la photoassociation et la formation de molécules froides plus efficaces. Ainsi en 2 ms on crée $\sim 10^5$ molécules, ce qui donne un échantillon de molécules de densité moyenne $5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$. En 10 ms de photoassociation, on peut créer un échantillon de molécules avec une densité au centre dépassant^f 10^{18} m^{-3} .

Une telle densité constitue grossièrement la densité minimale pour commencer l'étude des collisions entre molécules froides, et entre atomes et molécules froids. En effet, on peut prendre comme estimation de l'ordre de grandeur des sections efficaces de collision atomes-molécules et molécules-molécules la section efficace de collision entre atomes froids $\sim 10^{-18} \text{ m}^2$. Cela conduit, à une température de $20 \mu\text{K}$, à un temps moyen entre collisions de l'ordre de la dizaine de secondes.

Effet du laser CO_2 sur les potentiels excités

Jusqu'à maintenant, nous n'avons considéré le rôle du laser de piégeage uniquement sur les molécules dans l'état fondamental. Mais pour former les molécules froides *via* la photoassociation, on a recours également à des molécules excitées. Si l'on forme ces molécules à partir d'atomes piégés dans le QUEST, les molécules excitées sont susceptibles de ressentir également l'effet du laser CO_2 . Le premier effet, et le plus désastreux, serait l'absorption des photons du laser CO_2 par les molécules excitées, vers des potentiels plus excités comme ceux corrélés à l'asymptote $6s+5d$. En fait, pour perturber le processus d'émission spontanée des molécules excitées vers les états fondamentaux électroniques, il faudrait que cette absorption soit du même ordre que l'émission spontanée, ce qui n'est possible que si le laser CO_2 correspond à une transition moléculaire liée-liée. Cela a très peu de chance de se produire entre les potentiels $(6s+6p)$ et ceux corrélés aux asymptotes $(6s+5d)$. En effet, si l'on tire parti des potentiels à double puits^g, les distances internucléaires intervenant dans le processus de formation de molécules froides sont toutes supérieures à $15 a_0$, tandis que les potentiels $(6s+5d)$ ne sont accessibles de façon résonante pour la fréquence de laser CO_2 que vers $9 a_0$. Cependant, un tel processus résonant n'est pas impossible si l'on utilise par exemple un couplage à plus courte distance pour former des molécules froides *via* la photoassociation [Dion et al., 2001].

D'autre part, les niveaux moléculaires excités des potentiels corrélés aux limites $(6s+6p)$ sont eux aussi susceptibles de ressentir un déplacement lumineux induit par le laser CO_2 . En effet, pour des états à grande distance internucléaire, comme $0_g^-(6s_{1/2}+6p_{3/2})$, la distance aux potentiels corrélés à $(6s+5d)$ est environ de 3000 cm^{-1} , et le laser CO_2 induit donc un effet Stark de la même nature que

^fIl n'est pas étonnant d'obtenir un nuage de molécules aussi dense que le nuage d'atomes initial : les molécules voient un potentiel différent et forment un nuage plus étroit.

^gVoir par exemple le chapitre 1.

celui qui crée le QUEST pour les états fondamentaux. Il n'est pas question ici d'évaluer un tel déplacement, vu le nombre de transitions possibles. Soulignons seulement que les raies de photoassociation sont susceptibles d'être déplacées sous l'effet d'un tel déplacement lumineux, probablement de quelques MHz, voire quelques dizaines.

Si la présence du laser CO₂ lors de la photoassociation se révèle problématique pour une des raisons que je viens d'exposer, on pourra alors mettre en place une expérience "pulsée". Dans une cette expérience, le laser de piégeage QUEST est coupé le temps de la photoassociation. Ceci limite le temps de photoassociation, car lorsque l'on coupe et qu'on rallume le QUEST, l'ensemble des atomes et des molécules se réchauffe, de sorte qu'il ne sera pas raisonnable de faire une phase de photoassociation de plus d'une milliseconde. Cependant, il est possible de répéter cette phase de façon à accumuler les molécules dans le QUEST.

3.5 Conclusion

Ce chapitre a détaillé la mise en œuvre d'un piège conservatif pour les molécules froides : un piège quasi-électrostatique réalisé en focalisant un faisceau laser CO₂ sur quelques dizaines de microns. La conception, le dessin et l'usinage de ce nouveau dispositif ont été menés en collaboration avec les différents services techniques du laboratoire. Nous avons mis en place ce nouveau montage expérimental, et les premières expériences de piégeage dipolaire des molécules froides peuvent commencer. Elles s'appuieront sur les études réalisées dans ce chapitre. Essentiellement deux voies seront explorées dans un premier temps : d'une part la photoassociation suivie du transfert des molécules froides formées par désexcitation spontanée, et d'autre part le transfert des atomes, suivi immédiatement par la phase de photoassociation, qui est une voie prometteuse pour l'obtention d'une grande densité de molécules piégées. Cette densité doit être suffisante pour débiter l'étude des collisions entre atomes et molécules froids, et entre molécules froides. Ce domaine de recherche est en plein essor, tant expérimentalement que théoriquement, et trouve au laboratoire Aimé Cotton le soutien théorique nécessaire à l'investigation de telles collisions froides.

Deuxième partie

Spectroscopie de
photoassociation à deux
couleurs

Chapitre 4

La spectroscopie photoassociative à deux photons : étude des formes de raie

Introduction

La spectroscopie de photoassociation à un photon est un outil extrêmement puissant pour étudier les potentiels moléculaires excités à grande distance inter-nucléaire. Cette spectroscopie a été très soigneusement étudiée, dans le but d'affiner sa précision et donc de pouvoir étudier des effets très sensibles, par exemple les résonances d'ondes de collision et les longueurs de diffusion des potentiels fondamentaux [Lett et al., 1995]. Les formes des raies de photoassociation ont été particulièrement étudiées [Jones et al., 1999], afin d'inclure dans les études tous les effets tels que les déplacements lumineux, la distribution des énergies initiales, les contributions des différentes ondes partielles de collision.

La spectroscopie de photoassociation à deux couleurs a déjà été utilisée pour déterminer les positions des niveaux liés de l'état fondamental. La spectroscopie dite de frustration de photoassociation a permis de déterminer des niveaux faiblement liés de Rb_2 [Tsai et al., 1997] et de Li_2 [Abraham et al., 1995a]. Quant au schéma de type Raman, décalé en fréquence du niveau relais, il a été utilisé avec succès dans un condensat de Bose-Einstein de $^{87}\text{Rb}_2$ par [Wynar et al., 2000]. Cependant ces travaux ont été réalisés sans une étude très approfondies des raies à deux photons.

Le chapitre 5 de ce manuscrit sera consacré à un important travail de spectroscopie, qui demandera de connaître très précisément les énergies des niveaux moléculaires détectés. La précision à laquelle nous nous proposons de réaliser cette spectroscopie nécessite d'être très précautionneux dans la mesure de ces énergies. Ainsi, une étude scrupuleuse des raies de photoassociation à deux photons est nécessaire afin de mettre en évidence tous les effets pouvant influencer la détermination de ces énergies. Nous avons donc mené une étude détaillée des

formes de raie de photoassociation à deux photons, qui fait l'objet de ce chapitre, et a donné lieu à une publication [Lisdar et al., 2002]. Cette étude a été réalisée dans l'esprit des travaux qui ont été effectués sur les formes de raie de photoassociation à un photon, de manière à déterminer les paramètres optimaux pour la réalisation d'une spectroscopie des niveaux liés des potentiels fondamentaux. Pour cela, nous avons réalisé un schéma de photoassociation à deux photons dans un piège magnéto-optique de césium, ce que je détaille dans la section 4.1. Nous comparons ces raies expérimentales aux simulations, fondées sur une théorie de collisions froides binaires en présence de plusieurs champs lumineux, développée par Bohn et Julienne [Bohn and Julienne, 1996, Bohn and Julienne, 1999]. En section 4.3, je commencerai par présenter cette théorie telle qu'elle a été développée, puis je détaillerai la généralisation que nous en avons faite, afin de prendre en compte les différents niveaux rotationnels présents dans nos spectres à deux photons. Ensuite, la forme des raies et leur dépendance en décalage et en intensité des lasers seront analysées dans la section 4.5, et comparées aux simulations. Nous dégagerons ainsi le procédé le plus adapté à la spectroscopie de précision que nous réaliserons au chapitre 5. Nous mettrons également en évidence un effet de décalage systématique des raies, faible dans sa valeur (quelques mégahertz), mais important pour la spectroscopie qui suivra. Je discuterai également en section 4.5.4 la possibilité de réaliser dans nos conditions expérimentales une transition de type Raman stimulée vers un état lié moléculaire.

4.1 Dispositif expérimental

Dans tout ce chapitre, nous utilisons deux lasers, L_1 et L_2 , comme décrit dans la figure 4.1. Lors d'un spectre de photoassociation à deux photons, le laser L_1 est de fréquence fixe, tandis que le laser L_2 est balayé en fréquence.

Le montage utilisé pour cette spectroscopie à deux photons est un MOT standard, tel qu'il a été décrit au chapitre 2. Le laser L_1 couple l'état de collision de deux atomes froids avec un état dit "état relais", qui est pour nous un état du niveau $v = 1$ du potentiel électronique excité attractif 1_u , corrélé à l'asymptote $6^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$. Celui-ci sera décrit en détail en 4.2.2. L'état de collision choisi correspond à deux atomes dans le niveau hyperfin le plus bas ($f = 3$). Celui-ci est réalisé en coupant le laser repompeur quelques millisecondes avant la photoassociation (voir figure 4.2). On peut aussi utiliser un piège en configuration dark SPOT, mais ce dernier a l'inconvénient d'augmenter le nombre de molécules formées *via* photoassociation par les faisceaux du piège, et ajoute ainsi probablement un bruit supplémentaire aux spectres enregistrés. Le laser L_1 est un laser Saphir :Titane (Coherent Ring 899), tandis que le laser L_2 est une diode DBR (SDL 5712 H1). Ainsi, L_1 peut fournir jusqu'à 1 W de puissance ($\approx 500 \text{ W/cm}^2$), et L_2 jusqu'à 100 mW. Notons encore que ces deux lasers sont appliqués pendant plusieurs millisecondes, et qu'ils sont donc tous deux indépendants du temps du point de vue des différentes fréquences de Rabi intervenant dans le système.

Les spectres que nous présentons dans ce chapitre sont toujours réalisés en détectant les molécules stables formées dans les états fondamentaux électroniques.

Ces molécules sont ionisées par un laser pulsé, déjà décrit au chapitre 2, et les ions sont ensuite collectés par des galettes micro-canaux (voir figure 2.1).

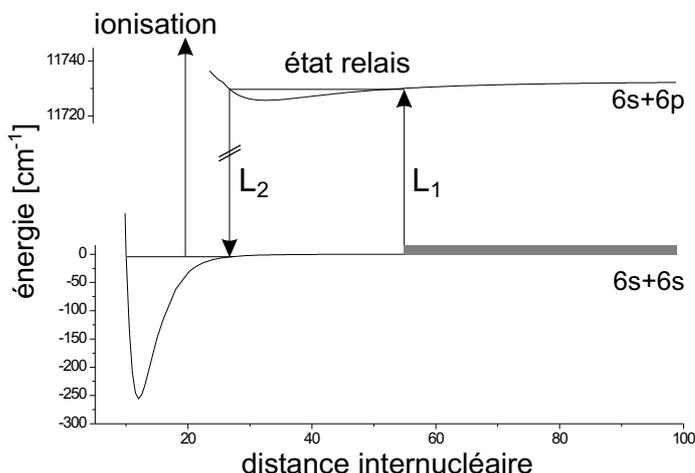


FIG. 4.1 – Principe de la photoassociation à deux photons. La zone grisée au-dessus de l'asymptote $6s+6p$ symbolise la distribution thermique des atomes dans le piège magnéto-optique. Le laser L_1 couple les états de collision à un état relais appartenant à un potentiel moléculaire excité. Le second laser, L_2 , couple cet état relais à un niveau lié d'un potentiel fondamental. Lors d'un spectre de photoassociation à deux photons, L_1 est de fréquence fixe, tandis que L_2 est balayé en fréquence.

4.1.1 Deux types de spectroscopie possibles

Notons dès à présent que deux situations expérimentales distinctes peuvent se présenter. La première lorsque L_1 excite le niveau $|1\rangle$ de façon résonante, et l'on attend une formation de molécules froides dans le niveau fondamental *via* l'émission spontanée. Le fait de balayer le laser L_2 induit alors un couplage entre $|1\rangle$ et $|2\rangle$, susceptible de modifier le signal de photoassociation, et donc celui des molécules froides formées (cf 4.3(a)). On parlera alors de spectroscopie de frustration de photoassociation, obtenue en balayant L_2 . L'autre situation expérimentale correspond à un laser L_1 hors résonance (cf 4.3(b)), et l'on peut alors attendre une formation de molécules froides non plus seulement par émission spontanée, mais par transfert de type Raman. Cela sera discuté en détail dans la section 4.5.4. La détection ionique des molécules permet de détecter *toutes* les molécules stables formées. En effet, que ces dernières soient formées par émission spontanée depuis l'état relais, ou qu'elles proviennent d'un processus de type Raman stimulé, elles peuplent des états de vibration très excitée, efficacement ionisées. Les signaux formant les spectres résultent ainsi de la contribution de ces deux processus.

Nous avons enregistré de nombreux spectres en faisant systématiquement varier le décalage à résonance Δ du laser L_1 et les intensités des lasers L_1 et L_2 .

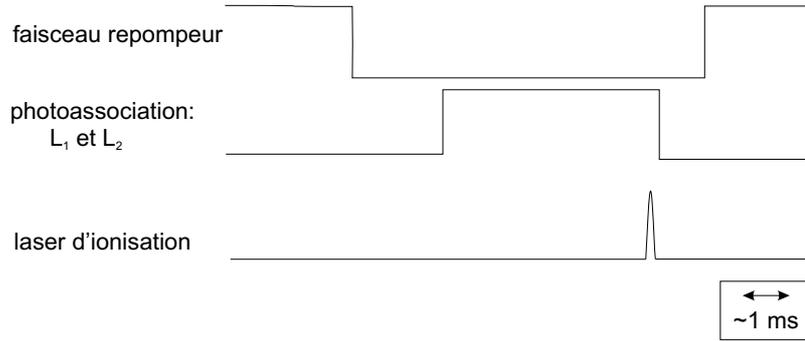


FIG. 4.2 – Séquence temporelle utilisée pour la réalisation des spectres à deux photons. Le laser repompeur est coupé quelques millisecondes avant la photoassociation, qui dure entre 3 et 5 millisecondes. L'échelle des temps est donnée en bas à droite. Le laser pulsé ionise les molécules, les ions moléculaires sont ensuite collectés par les galettes micro-canaux.

Notons d'ores et déjà que qualitativement, la forme des raies observées dépend manifestement du décalage Δ , comme on le voit sur la figure 4.3. Avec L_1 à résonance, les raies sont approximativement symétriques et ne présentent qu'un minimum. En revanche, lorsque Δ est significativement non nul, les raies présentent un profil de type Fano, comportant un minimum et un maximum.

4.1.2 Asservissements des fréquences

Entrons maintenant dans le détail du dispositif expérimental. Pour accéder à une mesure précise de l'énergie des niveaux $|2\rangle$ faiblement liés des potentiels fondamentaux, il est nécessaire de connaître sinon les fréquences absolues, au moins la différence des fréquences des deux lasers (voir figure 4.1).

La différence de fréquence entre les deux lasers L_1 et L_2 est mesurée grâce à un interféromètre Fabry-Pérot confocal, noté FP_2 sur la figure 4.4, d'intervalle spectral libre 750 MHz. Comme indiqué en figure 4.4, le laser L_1 est asservi sur le Fabry-Pérot FP_2 , et L_2 passe dans FP_2 avec une polarisation linéaire orthogonale à celle de L_1 . Lors de la réalisation d'un spectre, L_1 est de fréquence fixe, tandis que l'on balaie L_2 . Le système de franges engendré par L_2 à la sortie de FP_2 constitue alors un étalon de fréquence pour la calibration du spectre. La calibration du Fabry-Pérot FP_2 a été soigneusement réalisée et est détaillée dans la section suivante.

Pour éviter que la mesure de cette différence de fréquence ne soit entachée d'erreur à cause d'un désalignement des faisceaux issus de L_1 et L_2 à l'entrée de FP_2 , ceux-ci ont été fibrés avant d'être introduit dans FP_2 . On utilise une fibre monomode à maintien de polarisation de façon à garder les deux polarisations linéaires bien croisées, afin d'obtenir deux systèmes de franges indépendants. Cela est essentiel puisque le laser L_1 est asservi^a sur FP_2 . Si une partie du faisceau

^aIl s'agit d'un asservissement par différence sur le flan d'une raie de transmission de L_1 à travers FP_2 .

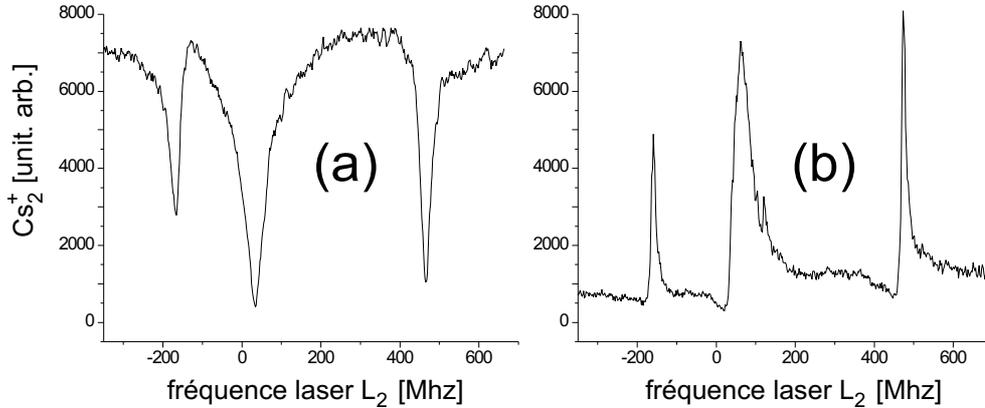


FIG. 4.3 – Les deux profils typiques de spectre de photoassociation à deux photons. A gauche le laser L_1 est résonnant avec le niveau relais. Le couplage dû au laser L_2 se manifeste par une baisse du signal de molécules froides détectées. A droite L_1 est hors résonance, le spectre présente un profil de type Fano. L'origine des fréquences est arbitraire, mais la même pour les deux spectres.

issue de L_2 est détectée par le système d'asservissement, comme L_2 est balayé au cours des spectres, on risque de perdre l'asservissement de L_1 .

Cependant, l'intervalle spectral libre de l'interféromètre FP_2 est susceptible de varier au cours d'un spectre ou à plus long terme, par exemple sous l'effet de la température ou de contraintes mécaniques. Pour éviter ces dérives, nous avons asservi FP_2 sur un autre interféromètre Fabry-Pérot noté FP_1 en figure 4.4, *via* un faisceau issu de L_1 . FP_1 est asservi sur une raie de transmission d'un nouveau faisceau, issu d'une diode laser (notée Laser Cs sur la figure), elle-même asservie sur une raie d'absorption saturée^b du césium. La fréquence de ce faisceau est ajustée grâce à un double passage dans un modulateur acousto-optique (120-250MHz) noté AOM₁ en figure 4.4, de façon à pouvoir atteindre toute fréquence avec L_1 . On règle ainsi le décalage de L_1 à la résonance avec $|1\rangle$. La référence ultime de toutes les fréquences est donc le césium, ce qui assure la valeur absolue des fréquences utilisées, et évite toute dérive.

4.1.3 La précision spectroscopique

L'objectif ultime de notre travail de spectroscopie est de déterminer le comportement asymptotique des potentiels fondamentaux du césium, ce qui sera l'objet du chapitre 5. Comme nous le verrons, l'étude de ces potentiels à partir de données expérimentales requiert une connaissance très précise de ces derniers niveaux liés. Pour de faibles différences de fréquence, on peut utiliser des techniques de radiofréquence, comme par exemple [Wynar et al., 2000], mais pour des différences de fréquence de l'ordre du cm^{-1} , il faut procéder autrement. Nous mesurons donc la différence $\nu_1 - \nu_2$ grâce au Fabry-Pérot confocal noté FP_2 .

^bLa utilisée est la transition $f=4 \rightarrow f=5$ de la raie D_2 du césium. Cet asservissement est réalisé par une détection synchrone.

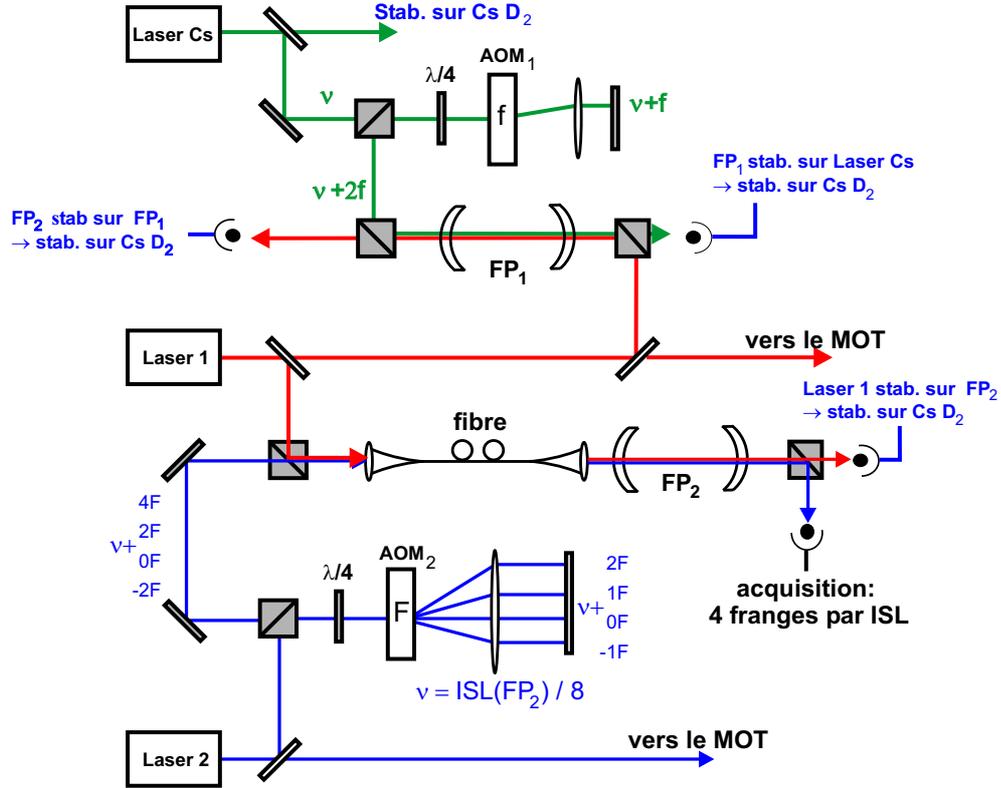


FIG. 4.4 – Ensemble des asservissements des lasers utilisés pour la spectroscopie à deux photons. Les détails des chaînes d’asservissement sont donnés dans le texte.

Nous avons réalisé précisément la calibration de l’intervalle spectral libre (ISL) de l’interféromètre FP_2 , en utilisant le spectre de la molécule d’iode [Gerstenkorn et al., 1982] réalisé au laboratoire : nous avons de proche en proche déterminé le nombre exact d’intervalles spectraux libres entre deux raies de l’iode distantes de plus de 300 cm^{-1} . Détaillons la procédure. Elle consiste à compter une première fois le nombre (non entier) d’ISL entre deux raies de l’iode lors d’un spectre de l’iode effectué avec le laser Saphir:Titane, sur environ 6 cm^{-1} . Puisque les raies de l’iode sont données dans [Gerstenkorn et al., 1982] généralement avec une erreur standard de 10^{-3} cm^{-1} , on connaît alors l’ISL avec une déviation standard $\approx 2 \cdot 10^{-4}$. On peut alors extrapoler le nombre d’ISL de FP_2 , sans se tromper d’une seule unité, jusqu’à une raie plus lointaine de l’iode. Connaissant la fréquence absolue de cette raie par [Gerstenkorn et al., 1982], on affine alors la connaissance de l’intervalle spectral libre de FP_2 . Nous avons répété cette opération une dizaine de fois. Finalement, l’incertitude relative sur l’intervalle spectral libre de FP_2 est de l’ordre de $8 \cdot 10^{-7}$. Nous pouvons ainsi déterminer la différence $\nu_1 - \nu_2$ avec une précision de 3 MHz sur toute la gamme $|\nu_1 - \nu_2| < 3 \text{ cm}^{-1}$.

Une calibration plus précise serait illusoire et inutile. Premièrement, d’un jour à l’autre, nous pouvons asservir le laser L_1 sur deux raies consécutives de FP_2 , ce qui donne une variation relative de l’ISL de FP_2 de l’ordre de 10^{-6} . Ensuite, les interféromètres que nous utilisons sont à l’air libre, et les variations d’indice de

l'air avec la température sont aussi de cet ordre de grandeur. Pour être encore plus précis, il faudrait envisager un système sous vide et soigneusement thermalisé.

L'incertitude sur les énergies mesurées provient non seulement de l'incertitude sur l'intervalle spectral libre de FP_2 , mais aussi de l'éventuelle non-linéarité des balayages en fréquence du laser L_2 . Pour détecter et corriger de telles non-linéarités, nous avons diminué artificiellement l'intervalle spectral libre de FP_2 . Pour ce faire, le faisceau issu de L_2 passe d'abord dans un montage en double passage dans un modulateur accousto-optique noté AOM_2 sur la figure 4.4. Ainsi, le faisceau introduit dans FP_2 compte quatre fréquences, correspondant aux ordres -1 à +2 de AOM_2 . En fixant la fréquence de ce modulateur AOM_2 à un huitième de l'intervalle spectral libre de FP_2 (≈ 187.5 MHz), le signal de transmission de FP_2 , utilisé comme échelle de fréquence pour calibrer les spectres, fournira un étalon quatre fois plus précis.

4.2 Les états moléculaires en jeu

Dans cette section je présente rapidement les différents états moléculaires mis en jeu lors d'une photoassociation à deux photons telle que celle décrite en figure 4.1. L'objet du chapitre étant l'étude des formes de raies de photoassociation à deux photons, je ne rentre pas ici dans les détails des nombres quantiques décrivant des états. L'étude de ces états sera menée plus en détail au chapitre 5. J'introduis ici simplement les notions permettant de comprendre le couplage entre l'état de collision, l'état relais, et le niveau fondamental.

4.2.1 Les états fondamentaux

L'atome de césium possède une structure hyperfine atomique particulièrement large (9.192 631 770 GHz) dans l'état électronique fondamental. Une conséquence bien connue est la brisure de symétrie *gerade/ungerade* des états moléculaires à longue distance internucléaire [Weckenmeier et al., 1986]. Ainsi les états moléculaires proches des asymptotes ne peuvent être décrits dans le cas (a) de Hund, les états $X^1\Sigma_g^+$ et $a^3\Sigma_u^+$ sont couplés par l'interaction hyperfine atomique. Mentionnons seulement ici que les (presque!) bons nombres quantiques utilisés pour caractériser ces états sont f le moment angulaire moléculaire total sans rotation des noyaux, ainsi que ℓ la rotation des noyaux et bien sûr le moment cinétique total F . Ainsi, ℓ se trouve découplé des autres moments angulaires. Notons encore que pour des raisons de symétrie qui seront détaillées au chapitre 5, section 4.3, ces états se scindent en deux groupes, ceux de ℓ pairs et ceux de ℓ impairs.

4.2.2 L'état relais

Nous avons choisi comme état relais pour ces études de spectroscopie l'état excité 1_u , corrélé à l'asymptote $6^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$, eu égard au fort signal de molécules froides déjà obtenu *via* cet état. L'étude de cet état a été menée en détail par [Comparat et al., 2000], et a montré que les états vibrationnels de ce potentiel

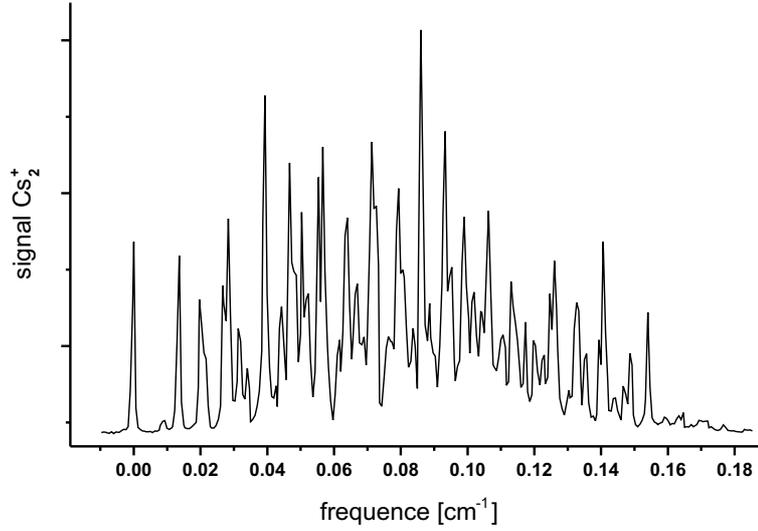


FIG. 4.5 – Vue d'ensemble du spectre de photoassociation vers le niveau vibrationnel $v=1$ du potentiel 1_u , corrélé asymptotiquement à la limite de dissociation $6s_{1/2}+6p_{3/2}$. L'origine des fréquences du laser de photoassociation est relative à la raie la plus rouge. Cette raie, isolée vers le rouge (à gauche) est utilisée comme état relais dans le schéma à deux photons. Les nombres quantiques qui la caractérisent sont précisés dans le texte.

sont des séries de niveaux couplés par la rotation et par la structure hyperfine. L'état $v = 1$ est reproduit en figure 4.5, et montre une raie particulièrement isolée vers le rouge, que nous avons choisi pour l'étude exposée dans ce chapitre, afin d'éviter d'avoir à traiter le couplage des lasers avec l'ensemble de la série vibrationnelle $v = 1$. Ainsi le niveau relais n'est composé que d'un seul état. Celui-ci est bien caractérisé par les nombres quantiques $F' = 7$, $f' = 7$ et $m'_f = 7$, où m'_f désigne la projection sur l'axe internucléaire du moment angulaire f' . De plus, pour les mêmes raisons de symétrie mentionnées ci-dessus (voir chapitre 5), cet état ne comporte que des contribution de ℓ pairs. Sauf mention contraire, le symbole ' désigne un nombre quantique relatif à l'état excité.

4.2.3 Les règles de sélection

Les nombres quantiques décrivant les états fondamentaux détectés dans notre expérience sont directement dépendants de l'état relais choisi, *via* les règles de sélection régissant les transitions dipolaires électriques entre états moléculaires. Lors d'une transition électronique, le nombre quantique ℓ est conservé. Ainsi les états $|2\rangle$ couplés avec $|1\rangle$ ont des nombres quantiques de rotation ℓ pairs, comme $|1\rangle$. Puisque le moment angulaire f est un bon nombre quantique pour l'état relais et pour les états du fondamental, la règle de sélection sur les moments angulaires s'exprime facilement sur f :

$$\Delta f = f' - f = 0, \pm 1 \quad (4.1)$$

Ainsi les états du fondamental couplés avec $|1\rangle$ ne peuvent vérifier que $f = 6, 7$ ou 8 . On doit éliminer $f = 7$ et 8 car ces derniers sont de caractère complètement

ungerade pour des ℓ pairs, et le couplage dipolaire avec l'état $|1\rangle$, lui aussi de symétrie *ungerade*, est interdit. En revanche, les états vérifiant $f=6$ sont accessibles, puisqu'ils sont des mélanges d'états moléculaires $X^1\Sigma_g^+$ et $a^3\Sigma_u^+$ grâce au couplage hyperfin. Enfin, $|1\rangle$ vérifie $m'_f=7$, et comme $\Delta m_f=0, \pm 1$, les états accessibles dans le fondamental se restreignent à $m_f=6$.

En conclusion, les états du fondamental électronique couplés avec l'état relais par le laser L_2 vérifient $f=m_f=6$, et ont des nombres quantiques de rotation (découplés de f) ℓ pairs. Ceci est de la plus grande importance pour pouvoir identifier les progressions rotationnelles dans les spectres, comme par exemple dans ceux représentés en figure 4.3, où $\ell=0, 2$ et 4 sont observés.

4.3 Une théorie à deux photons

Je présente ici le cheminement général suivi dans [Bohn and Julienne, 1999], qui conduit à l'expression du taux de molécules formées par les atomes froids en collision en présence de deux champs lumineux. Cette théorie est adaptée à notre système si l'on suppose que le niveau fondamental ne présente qu'un niveau, *i.e.* si l'on considère que les différents niveaux rotationnels du fondamental sont assez éloignés énergétiquement pour supposer que le laser L_2 ne couple qu'un de ces niveaux rotationnels avec l'état relais $|1\rangle$. Je commence donc par exposer la théorie dans ce cas, puis nous verrons en 4.4.1 comment prendre en compte le fait que nous avons observé dans le potentiel électronique fondamental plusieurs niveaux rotationnels trop proches en énergie pour être traités séparément.

Une théorie à trois niveaux

Sont considérés dans cette section trois états physiques : l'état de collision d'énergie cinétique relative E , et noté $|0(E)\rangle$, l'état dit état relais $|1\rangle$, appartenant à un potentiel électronique excité $V_{b,1}$, et enfin l'état $|2\rangle$ du potentiel fondamental $V_{b,2}$, puisque c'est là le schéma de notre expérience. L'ensemble des notations, nombreuses, est synthétisé par la figure 4.6.

Le système comporte donc trois niveaux, mais est ouvert. On autorise donc les niveaux $|1\rangle$ et $|2\rangle$ à subir des pertes hors du système à trois niveaux, dont les taux seront respectivement γ_1 et γ_2 . Dans la théorie, ces pertes sont prises en compte en introduisant deux potentiels artificiels purement répulsifs, notés $V_{a,i}$ et couplés au potentiel $V_{b,i}$ par le couplage $V_{i,i}^{\text{artif}}$, où pour nous $i=1$ ou 2 . On a ainsi cinq potentiels, *i.e.* $N=5$ états électroniques différents à chaque distance interatomique.

Les autres couplages pris en compte dans la théorie sont les couplages radiatifs induits par les champs lasers $V_{i,i+1}^{\text{rad}}$. Le laser L_1 couple les états $|0(E)\rangle$ et l'état $|1\rangle$. Le laser L_2 couple quant à lui les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ (voir figure 4.6). Ainsi l'équation de Schrödinger radiale s'écrit sous forme matricielle :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R) + V^{\text{rad}}(R) + V^{\text{artif}}(R) - E \right] F(R) = 0 \quad (4.2)$$

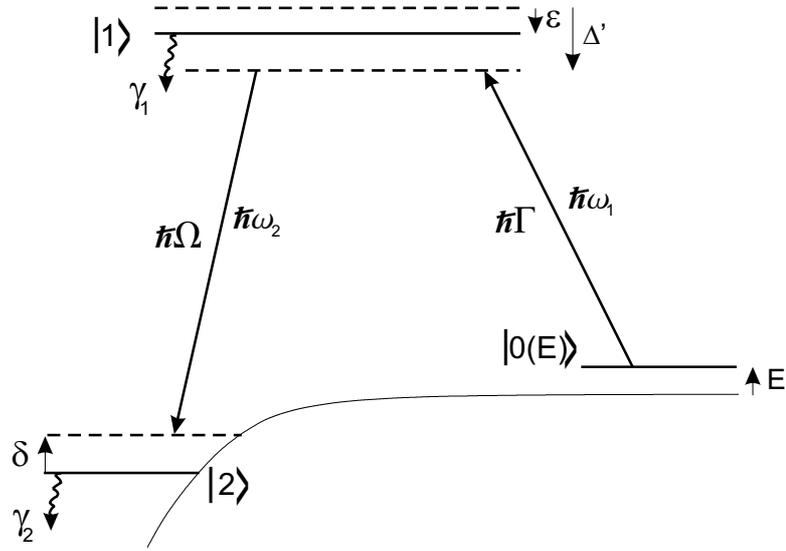


FIG. 4.6 – Schéma explicatif de la théorie à deux photons, et des nombreuses notations introduites en section 4.3. Les différences d'énergie sont symbolisées par des flèches, dont la direction respecte les définitions données dans le texte. En revanche, aucune échelle d'énergie n'est bien entendue respectée.

où E est l'énergie cinétique de collision des deux atomes. F est une *matrice* dont les colonnes désignent des solutions linéairement indépendantes de 4.2, et dont le nombre de colonnes sera précisé plus bas. Le nombre de lignes de F est bien sûr le nombre d'états électroniques N pris en compte dans le problème. Le potentiel matriciel, dont les éléments dépendent de R , s'écrit :

$$\begin{pmatrix} V_0 & 0 & 0 & V_{01}^{\text{rad}} & 0 \\ 0 & V_{a1} & 0 & V_{11}^{\text{artif}} & 0 \\ 0 & 0 & V_{a2} & 0 & V_{22}^{\text{artif}} \\ V_{01}^{\text{rad}} & V_{11}^{\text{artif}} & 0 & V_{b1} & V_{12}^{\text{rad}} \\ 0 & 0 & V_{22}^{\text{artif}} & V_{12}^{\text{rad}} & V_{b2} \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

L'approche suivie dans [Bohn and Julienne, 1999] est celle de la théorie du défaut quantique à plusieurs voies (MQDT) [Seaton, 1983, Jungen, 1996, Aymar et al., 1996]. Le traitement du problème se fait donc en séparant deux zones : une zone asymptotique dans laquelle les fonctions d'ondes sont décrites par les voies de fragmentation, et une zone interne, dans laquelle interviennent les couplages entre ces différentes voies. Comme dans un traitement MQDT, toutes les solutions considérées à l'énergie de collision E sont régulières à l'origine. Cela implique donc N conditions aux limites. Puisque l'équation de Schrödinger radiale 4.2 est linéaire d'ordre 2, le nombre de solutions linéairement indépendantes à l'énergie E est $2N$, et le nombre de solutions bornées à l'origine est donc N . La matrice F est donc carrée de dimension $N = 5$.

Les conditions de raccordement des solutions entre la zone interne et la zone asymptotique permettent de définir la matrice de diffusion à courte portée et

la matrice de réaction à courte portée K , à partir des solutions incluses dans la matrice F . La matrice de diffusion à courte portée est définie en décrivant les fonctions d'onde dans la zone asymptotique sous forme d'ondes entrantes et sortantes, et en imposant que chaque solution n'ait qu'une composante entrante. La matrice K est définie en décrivant les fonctions d'onde dans cette même zone sous forme de solutions régulières et irrégulières [Millet, 2001], et en imposant que chaque solution n'ait qu'une composante régulière.

Dans [Bohn and Julienne, 1999], au lieu de résoudre numériquement l'équation de Schrödinger 4.2 en zone interne, on évalue la matrice K de façon perturbative, afin de l'exprimer analytiquement et de faire apparaître les grandeurs observables en physique atomique, telles que les fréquences de Rabi des couplages radiatifs, les taux de pertes γ_1 et γ_2 définis ci-dessus. Cette matrice K s'écrit par blocs, en regroupant les (3) voies ouvertes (o : open) d'une part, les (2) voies fermées (c : closed) d'autre part :

$$K = \begin{pmatrix} K^{oo} & K^{oc} \\ K^{co} & K^{cc} \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

Détaillons pour notre problème les différents blocs de la matrice K . Tout d'abord, on a

$$K^{oo} = 0 \quad (4.5)$$

car il n'y a pas de couplage direct entre les trois voies ouvertes.

$$K^{oc} = K^{co\dagger} = \begin{pmatrix} \sqrt{\hbar\Gamma/2} & 0 \\ \sqrt{\hbar\gamma_1/2} & 0 \\ 0 & \sqrt{\hbar\gamma_2/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{\partial\nu_1}{\partial E}} & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{\partial\nu_2}{\partial E}} \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

où ν_i sont les nombres quantiques effectifs des voies fermées. Les termes en $\sqrt{\partial\nu/\partial E}$ sont dus aux différences de normalisation des fonctions d'ondes. En effet, en théorie du défaut quantique, on utilise une normalisation des fonctions d'onde de type normalisation "à l'énergie", tandis que les fonctions d'onde des états liés propres du Hamiltonien sont normalisées à 1 par intégration sur R . Ce sont ces dernières que l'on utilise usuellement pour définir les différents taux, tels que Γ , γ_1 , γ_2 , ainsi que les fréquences de Rabi. Il faut donc pour exprimer la matrice K utiliser le coefficient de proportionnalité entre ces deux normalisations, qui est $\sqrt{\partial\nu/\partial E}$.

Dans l'équation 4.6, Γ est le taux de photoassociation par le champ \mathbf{E}_1 du laser L_1 vers l'état $|1\rangle$ depuis l'état du continuum $|0(E)\rangle$ des deux atomes en collision et d'énergie cinétique relative E . Il s'écrit

$$\hbar\Gamma = 2\pi |\langle 1 | \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_1 | 0(E) \rangle|^2 \quad (4.7)$$

en prenant soin de normaliser les états de collision en tenant compte de la densité d'états du continuum. Ce point sera détaillé en section 4.4.2.

La dernière matrice à évaluer est K^{cc} . Elle s'écrit :

$$K^{cc} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{\partial\nu_1}{\partial E}} & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{\partial\nu_2}{\partial E}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\epsilon & \hbar\Omega \\ \hbar\Omega & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{\partial\nu_1}{\partial E}} & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{\partial\nu_2}{\partial E}} \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

où ϵ est le déplacement lumineux induit par le couplage entre $|1\rangle$ et l'état de collision du continuum $|0(E)\rangle$. Dans l'expression 4.8 a été négligé le décalage lumineux du niveau $|2\rangle$. En effet, celui-ci est dû au couplage avec le continuum du potentiel artificiel répulsif $V_{2,2}^{\text{artif}}$, qui est un artéfact de cette théorie et qui n'a rien de physique. Les termes en $\sqrt{\partial\nu/\partial E}$ apparaissent pour les mêmes raisons de normalisation que ci-dessus. Ω est la pulsation de Rabi associée au couplage induit par \mathbf{E}_2 entre les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$:

$$\hbar\Omega = |\langle 1 | \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_2 | 2 \rangle| \quad (4.9)$$

Pour décrire les réactions provenant des collisions, il faut maintenant dans le traitement MQDT éliminer les voies fermées. Cela est fait en imposant aux fonctions d'onde des voies fermées de rester bornées à toute distance interatomique. On introduit ainsi autant de conditions aux limites que de voies fermées. Il reste donc autant de solutions linéairement indépendantes que de voies ouvertes. Les solutions satisfaisant à ces dernières conditions sont des combinaisons linéaires des précédentes, et conduisent à définir en suivant [Seaton, 1983] la matrice de réaction réduite K^{red} par :

$$K^{\text{red}} = K^{oo} - K^{oc}(\tan \pi\nu + K^{cc})^{-1}K^{co} \quad (4.10)$$

où ν est une matrice diagonale de la dimension de K^{cc} , contenant les nombres quantiques effectifs des voies fermées. L'apparition de $\tan \pi\nu$ est liée au comportement asymptotique de ces voies fermées. Lorsque l'énergie de collision "coïncide" avec celle d'un niveau lié, le nombre quantique effectif de ce niveau est entier, de sorte que $\tan \pi\nu = 0$. Au premier ordre en énergie, on a donc :

$$\tan \pi\nu_1 \approx \pi \frac{\partial\nu_1}{\partial E} (E + \hbar\omega_1 - E_{|1\rangle}) \quad (4.11)$$

$$\tan \pi\nu_2 \approx \pi \frac{\partial\nu_2}{\partial E} (E + \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2 - E_{|2\rangle}) \quad (4.12)$$

Il vient alors :

$$\tan \pi\nu + K^{cc} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{\partial\nu_1}{\partial E}} & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{\partial\nu_2}{\partial E}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta' & \hbar\Omega \\ \hbar\Omega & \delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{\partial\nu_1}{\partial E}} & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{\partial\nu_2}{\partial E}} \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

où Δ est le décalage à résonance^c du laser L_1

$$\Delta = E_{|1\rangle} - \hbar\omega_1 \quad (4.14)$$

et

$$\Delta' = E - (\Delta + \epsilon), \quad \delta = E - E_{|2\rangle} + \hbar(\omega_1 - \omega_2) \quad (4.15)$$

^c Δ n'est en fait le décalage à résonance de L_1 avec $|1\rangle$ que pour un état de collision d'énergie nulle.

Tous calculs faits, les dérivées des nombres quantiques effectifs par rapport à l'énergie disparaissent, et vient alors la matrice K^{red} :

$$K^{\text{red}} = \frac{-1/2}{\Delta'\delta - \hbar^2\Omega^2} \begin{pmatrix} \Gamma\delta & \sqrt{\gamma_1}\Gamma\delta & -\sqrt{\gamma_2}\Gamma\hbar\Omega \\ \sqrt{\gamma_1}\Gamma\delta & \gamma_1\delta & -\sqrt{\gamma_1\gamma_2}\hbar\Omega \\ -\sqrt{\gamma_2}\Gamma\hbar\Omega & -\sqrt{\gamma_1\gamma_2}\hbar\Omega & \gamma_2\Delta' \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

La matrice de diffusion physique S se déduit de K via la relation :

$$S = e^{i\eta} \frac{1 + iK^{\text{red}}}{1 - iK^{\text{red}}} e^{i\eta} \quad (4.17)$$

où η est une matrice diagonale, contenant les déphasages élastiques de chacune des voies ouvertes. Dans le cas où l'état électronique $|2\rangle$ ne présente qu'un niveau^d, on obtient les amplitudes de diffusion S_{01} et S_{02} .

$$S_{01} = \frac{-i\hbar\sqrt{\gamma_1}\Gamma(\delta + i\hbar\gamma_2/2)}{(\Delta' + i\hbar(\gamma_1 + \Gamma)/2)(\delta + i\hbar\gamma_2/2) - \hbar^2\Omega^2} e^{i(\eta_0 + \eta_1)} \quad (4.18)$$

$$S_{02} = \frac{i\hbar\sqrt{\gamma_2}\Gamma\hbar\Omega}{(\Delta' + i\hbar(\gamma_1 + \Gamma)/2)(\delta + i\hbar\gamma_2/2) - \hbar^2\Omega^2} e^{i(\eta_0 + \eta_2)} \quad (4.19)$$

Rappelons que S_{01} représente les molécules ayant quitté le système des trois niveaux $|0\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$ par émission spontanée depuis le niveau $|1\rangle$, tandis que S_{02} représente les molécules créées dans le niveau $|2\rangle$. Nous allons voir dans le paragraphe suivant comment ces dernières sortent du système à trois niveaux.

Le taux de perte γ_2

En toute rigueur, le nombre de molécules détectées dans notre expérience est la somme des carrés des amplitudes de diffusion S_{01} et S_{02} . Néanmoins, les deux taux de perte γ_1 et γ_2 ne sont pas du tout du même ordre de grandeur. Pour le niveau relais $|1\rangle$, les pertes sont essentiellement constituées de désexcitations spontanées du niveau moléculaire vers des états du niveau fondamental, ou menant à la dissociation des deux atomes. Ainsi, le taux γ_1 est essentiellement déterminé par la durée de vie de l'état excité, de l'ordre de $2\pi \times 18$ MHz [Julienne and Vigué, 1991]. Pour le niveau fondamental $|2\rangle$, les pertes sont dues à la perte de ces molécules par chute due à la gravité, à la durée de vie finie de l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$, ou encore à la réabsorption de photons par les molécules^e. Le taux γ_2 est donc au maximum de l'ordre de la centaine de hertz.

Ainsi nous allons négliger le taux de perte γ_2 pour simuler la forme des raies expérimentales, de sorte que l'amplitude S_{02} est alors nulle, tandis que S_{01} prend la forme

$$S_{01} = \frac{-i\hbar\sqrt{\gamma_1}\Gamma\delta}{(\Delta' + i\hbar(\gamma_1 + \Gamma)/2)\delta - \hbar^2\Omega^2} e^{i(\eta_0 + \eta_1)} \quad (4.20)$$

^di.e. les autres sont d'énergie très différente et peuvent être traités dans un autre système à trois niveaux.

^eNoter que la réabsorption de photons du laser L_2 vers le niveau $|1\rangle$ est déjà incluse dans la théorie.

Allure des spectres et interprétation physique

Anticipant sur les valeurs déduites de l'expérience (voir la section 4.5 ainsi que les tables 4.2 et 4.1), il est possible d'étudier l'allure de $|S_{01}|^2$ pour des valeurs typiques des couplages. $\Omega \approx 150 \text{ s}^{-1} \approx 2\pi \times 25 \text{ MHz}$ et $\Gamma \approx 40 \text{ s}^{-1} \approx 2\pi \times 6 \text{ MHz}$ constituent des valeurs appropriées à notre expérience. On prend de plus $\gamma_1 = 2\pi \times 18 \text{ MHz}$ et $\gamma_2 = 2\pi \times 100 \text{ kHz}$. La figure 4.7 reproduit les formes des spectres pour les valeurs de couplage et de largeur ci-dessus, pour $\Delta = 0$ et pour $\Delta = 27 \text{ MHz}$, en ne considérant que l'énergie de collision nulle ($E = 0$). Elle prend en compte les termes $|S_{01}|^2$ et $|S_{02}|^2$. Cependant, trois ordres de grandeurs séparent ces deux termes, et l'on vérifie ainsi numériquement que S_{02} est bien négligeable. Nous verrons en section 4.5.4 dans quelles conditions le terme S_{02} peut devenir significatif. D'autre part, la valeur de $|S_{01}|^2$ à grand décalage du laser L_2 , *i.e.* pour δ grand, correspond bien à la situation où seule la photoassociation directe a lieu, ce que l'on retrouve également en supprimant le laser L_2 , *i.e.* en posant $\Omega = 0$.

Examinons tout d'abord la situation pour $\Delta' \approx 0$. En nous restreignant à une énergie de collision nulle ($E = 0$), et en négligeant γ_2 , la raie est essentiellement donnée par $|S_{01}|^2$, que l'on réécrit sous la forme

$$|S_{01}|^2 = \frac{\hbar\gamma_1\hbar\Gamma}{(\hbar(\gamma_1 + \Gamma)/2)^2 + (\hbar^2\Omega^2/\delta)^2} \quad (4.21)$$

qui fait apparaître la largeur (à mi-profondeur) de la résonance, donnée par $4\hbar^2\Omega^2/\hbar(\gamma_1 + \Gamma)$. Pour les valeurs typiques ci-dessus, l'ordre de grandeur de la largeur est 100 MHz, ce qui correspond bien aux largeurs expérimentales (voir figure 4.3).

D'autre part, lorsque le laser L_2 est résonant ($\delta = 0$), l'amplitude S_{01} est nulle (presque nulle si l'on ne néglige pas γ_2), comme le montrent les deux cas reproduits par la figure 4.7. Dans la situation où $\Delta' = 0$, on peut comprendre simplement ce fait, en terme de molécule habillée. La fréquence du laser L_2 est en effet exactement la fréquence de résonance entre les niveaux moléculaires $|2\rangle$ et $|1\rangle$. Ainsi les niveaux moléculaires $|+\rangle$ et $|-\rangle$ "habillés" par les photons du laser L_2 sont des superpositions à poids égaux (mais dont les signes diffèrent^f) des états non habillés. Puisque $\Delta' = 0$, l'état de collision $|0\rangle$ habillé par le laser de photoassociation L_1 a une énergie qui est exactement à égale distance de l'énergie du niveau $|+\rangle$ et de l'énergie du niveau $|-\rangle$. Mais l'état $|0\rangle$ n'est couplé qu'à l'état $|1\rangle$, qui est mélangé dans les deux états habillés $|+\rangle$ et $|-\rangle$. C'est le mélange, ici symétrique, qui crée le phénomène d'interférence destructive responsable du zéro dans l'amplitude S_{01} , qui porte le nom de résonance noire.

Lorsque Δ' est non nul, la situation est moins facile à aborder simplement, puisque la situation n'est plus aussi symétrique. Cependant, le phénomène reste le même : l'état $|0\rangle$ est couplé à l'état $|1\rangle$, mélangé dans les deux états habillés $|+\rangle$ et $|-\rangle$. Dans cet esprit, un calcul complet du phénomène est mené en annexe D, dans le cadre de l'approximation du champ faible. Le couplage dépend de Δ' , le mélange de $\delta - \Delta'$, et pour $\delta = 0$ l'interférence est parfaitement destructive, et la

^fPuisque les états habillés sont orthogonaux.

résonance noire existe donc quel que soit le décalage Δ' . L'allure de $|S_{01}|^2$, visible pour Δ non nul sur la figure 4.7 résulte donc d'un effet d'interférence. La présence du continuum d'émission spontanée est essentielle, c'est en effet ce continuum qui est responsable des profils de Fano observés dans l'expérience (voir l'annexe D pour un calcul et une interprétation complète en ce sens).

D'autre part, on peut aisément expliquer en termes de pertes du système pourquoi la fuite principale des molécules se fait *via* l'émission spontanée. Les molécules subissent constamment l'absorption et l'émission de photons des champs lasers, oscillant entre l'état initial $|0\rangle$ et l'état $|2\rangle$. Les taux de pertes γ_1 et γ_2 sont si disproportionnés que l'état $|1\rangle$, qui ne devrait (intuitivement) pas être peuplé, réalise cependant la fuite majeure du système à trois niveaux. Ainsi la contribution majoritaire à la formation de molécules fondamentales est donnée par le terme $|S_{01}|^2$. Pour favoriser la fuite *via* γ_2 , il faut augmenter le décalage à résonance Δ , et diminuer les intensités des lasers. Nous verrons en section 4.5.4 que l'expérience effectuée par [Wynar et al., 2000] dans un condensat de Bose-Einstein réalise de telles conditions et obtient une contribution de $|S_{02}|^2$ prédominante sur celle de $|S_{01}|^2$.

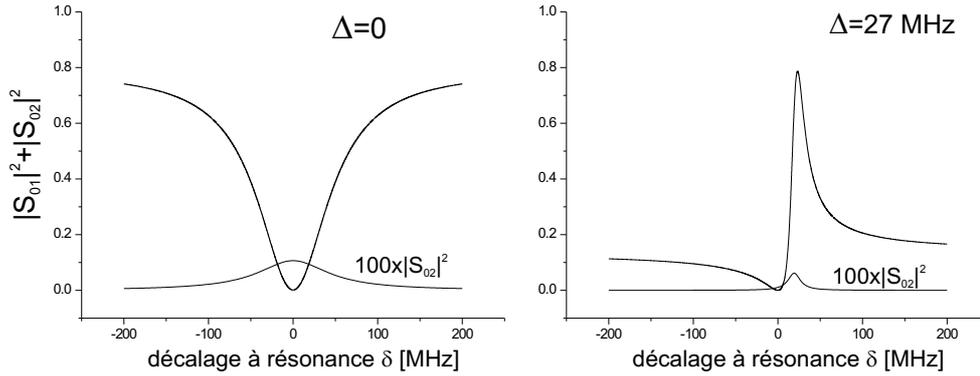


FIG. 4.7 – Allure des spectres expérimentaux pour le laser L_1 à résonance ($\Delta=0$) et hors résonance ($\Delta=27$ MHz). Les valeurs numériques utilisées sont représentatives de notre expérience et sont données dans le texte. On se restreint ici à l'énergie de collision nulle et l'on néglige le déplacement lumineux induit par le laser de photoassociation ϵ . Je reporte également $100 \times |S_{02}|^2$, qui montre que cette contribution peut très bien être négligée dans ces conditions.

4.4 La mise en place des simulations

Dans le cas des spectres que nous avons mesurés, la largeur des raies est du même ordre de grandeur que l'espacement entre les niveaux rotationnels observés dans l'état électronique fondamental. Ainsi, la formule 4.18 ne suffit pas à décrire la forme des raies observées, et la présence de plusieurs niveaux $|2\rangle$ doit être prise en compte dans la simulation, ce qui nous conduit à étendre la théorie exposée ci-dessus. D'autre part, un soin particulier doit être apporté à la description des états de collision, puisque ces collisions ont lieu à faible énergie. Enfin, nous

aurons tous les outils pour mener les simulations, et j'exposerai le principe des ajustements effectués.

4.4.1 Extension de la théorie

Chacun des niveaux rotationnels $|2_i\rangle$ de l'état fondamental électronique est couplé à un potentiel artificiel, décrivant la perte de molécules *via* ce niveau. $i = 1, 2$ et 3 pour les nombres quantiques de rotation $\ell = 0, 2$ et 4 . Chaque niveau rotationnel possède son propre taux de perte γ_{2_i} , et ces taux, comme expliqué ci-dessus, sont de plusieurs ordres de grandeurs inférieurs au taux γ_1 .

Le potentiel matriciel devient alors :

$$V = \begin{pmatrix} V_0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{01}^{\text{rad}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & V_{a1} & 0 & 0 & 0 & V_{11}^{\text{artif}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V_{a2_1} & 0 & 0 & 0 & V_{22_1}^{\text{artif}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V_{a2_1} & 0 & 0 & 0 & V_{22_2}^{\text{artif}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & V_{a2_3} & 0 & 0 & 0 & V_{22_3}^{\text{artif}} \\ V_{01}^{\text{rad}} & V_{11}^{\text{artif}} & 0 & 0 & 0 & V_{b1} & V_{12_1}^{\text{rad}} & V_{12_2}^{\text{rad}} & V_{12_3}^{\text{rad}} \\ 0 & 0 & V_{22_1}^{\text{artif}} & 0 & 0 & V_{12_1}^{\text{rad}} & V_{b2_1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V_{22_2}^{\text{artif}} & 0 & V_{12_2}^{\text{rad}} & 0 & V_{b2_2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & V_{22_3}^{\text{artif}} & V_{12_3}^{\text{rad}} & 0 & 0 & V_{b2_3} \end{pmatrix} \quad (4.22)$$

Pour alléger les écritures, on définit la matrice

$$\frac{\partial \nu}{\partial E} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \nu_1}{\partial E} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial \nu_{2_1}}{\partial E} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial \nu_{2_2}}{\partial E} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\partial \nu_{2_3}}{\partial E} \end{pmatrix} \quad (4.23)$$

Les blocs de la matrice de réaction à courte portée K (cf 4.4) s'écrivent alors

$$K^{oc} = K^{co\dagger} = \begin{pmatrix} \sqrt{\hbar\Gamma/2} & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{\hbar\gamma_1/2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\hbar\gamma_{2_1}/2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\hbar\gamma_{2_2}/2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{\hbar\gamma_{2_3}/2} \end{pmatrix} \frac{\partial \nu}{\partial E} \quad (4.24)$$

et d'autre part, en définissant δ_i par analogie avec 4.15 :

$$\tan \pi \nu + K^{cc} = \frac{\partial \nu}{\partial E} \begin{pmatrix} \Delta' & \hbar\Omega_1 & \hbar\Omega_2 & \hbar\Omega_3 \\ \hbar\Omega_1 & \delta_1 & 0 & 0 \\ \hbar\Omega_2 & 0 & \delta_2 & 0 \\ \hbar\Omega_3 & 0 & 0 & \delta_3 \end{pmatrix} \frac{\partial \nu}{\partial E} \quad (4.25)$$

La matrice de diffusion physique S se déduit de ces expressions en utilisant 4.10 et 4.17. En négligeant les pertes γ_{2_i} , les amplitudes de diffusion S_{02_i} sont toutes nulles, tandis que

$$S_{01} = \frac{-i\hbar\sqrt{\gamma_1\Gamma} \delta_1\delta_2\delta_3}{(\Delta' + i\hbar(\gamma_1 + \Gamma)/2)\delta_1\delta_2\delta_3 - \hbar^2(\Omega_1^2\delta_2\delta_3 + \delta_1\Omega_2^2\delta_3 + \delta_1\delta_2\Omega_3^2)} \quad (4.26)$$

où

$$\Delta' = E - (\Delta + \epsilon), \quad \delta_i = E + h\Delta\nu - e_i \quad (4.27)$$

$\Delta\nu$ est ici et pour toute la suite^g la différence de fréquence entre les lasers L_1 et L_2 : $h\Delta\nu = \hbar(\omega_1 - \omega_2)$. Nous avons donc obtenu l'expression de nombre de molécules $|S_{01}|^2$ perdues par le système à cinq niveaux, induit par le taux de perte γ_1 depuis le niveau $|1\rangle$. Cela a été fait en négligeant les pertes γ_{2_i} depuis les niveaux $|2_i\rangle$. Un écart des spectres expérimentaux aux formes de raies simulées grâce à la formule 4.26 devra donc être analysé en gardant en tête cette approximation, ce que nous ferons lors de la discussion des résultats en 4.5.4.

4.4.2 La distribution des états de collision

Pour simuler les formes des raies expérimentales, on doit tenir compte de la distribution des états de collision. Dans le piège magnéto-optique, les atomes sont à l'équilibre thermodynamique. On suppose donc une répartition de E selon une loi de Maxwell : $\exp(-E/k_B T)$, où T est la température du piège^h. Ensuite, plusieurs ondes partielles peuvent en principe participer aux collisions, puisque la température du piège magnéto-optique est relativement élevée $\approx 200 \mu\text{K}$. Rappelons qu'à cause des symétries de l'état relais (voir section 4.2.3), seules des ondes partielles paires peuvent être couplées au niveau relais $|1\rangle$. Ainsi nous ne prenons en compte que les ondes partielles s et d . En tenant compte de la dégénérescence $2\ell + 1$ des ondes partielles, le nombre de molécules créées par désexcitation du niveau $|1\rangle$ est proportionnel à

$$\sum_{\ell=0,2} (2\ell + 1) \int_0^\infty dE e^{-E/k_B T} |S_{01}(\ell, E)|^2 \quad (4.28)$$

L'élément de matrice de diffusion S_{01} dépend de l'onde partielle ℓ et de l'énergie de collision *via* le taux $\Gamma \equiv \Gamma_\ell(E)$, c'est à dire comme le montre la définition 4.7 *via* l'élément de matrice de transition dipolaire entre l'état de collision et le niveau $|1\rangle$. Ce dernier est décrit en considérant une densité de facteur de Franck-Condon entre $|0(E)\rangle$ et $|1\rangle$ dépendant de l'énergie. A la limite des faibles énergies, cette dépendance est donnée par la loi de seuil de Wigner [Wigner, 1948], donc en $E^{\ell+1/2}$.

Malheureusement, dans le cas de potentiels présentant une grande longueur de diffusion, la validité de cette loi de seuil s'arrête à très faible énergie [Jones et al., 1999]. En particulier pour les collisions en onde s entre atomes de césium, la loi de seuil de Wigner cesse d'être applicable au delà d'une dizaine de nanokelvins. Pour des phénomènes extrêmement sensibles comme les décalages d'horloge par collision, [Leo et al., 2001] ont montré que la loi de Wigner tombe au delà du dixième de nanokelvin. Comme le montre la figure 4.8, pour les ondes d , la validité de la loi de Wigner n'est pas affectée par la grande longueur de

^gNe pas confondre avec le défaut quantique introduit en 4.3.

^hRappelons que la distribution des énergies des atomes du piège est la même que celle des énergies des particules réduites servant à décrire les collisions binaires, et c'est en fait de cette dernière dont on a besoin ici.

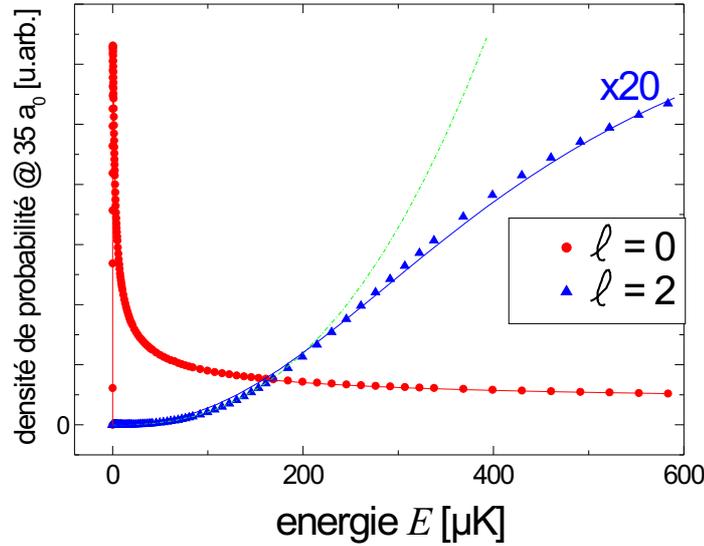


FIG. 4.8 – Points et triangles : carré de l’amplitude des fonctions d’onde de collision s et d au dessus de l’asymptote $(f_1 = 3) + (f_2 = 3)$, à la distance internucléaire de $35 a_0$. Les lignes continues sont les fonctions analytiques ajustées utilisées dans les simulations. On a représenté aussi la loi de Wigner pour l’onde d . Toutes les valeurs sont multipliées par un facteur 20 pour l’onde d pour plus de lisibilité.

diffusion. Elle s’écroule en revanche au delà de $200 \mu\text{K}$, ce qui est comparable à la température de notre piège magnéto-optique. Il est donc impossible dans notre étude d’utiliser les densités d’états données par la loi de seuil de Wigner, ni pour l’onde s , ni pour l’onde d . Nous avons donc évalué la densité de facteur de Franck-Condon en fonction de l’énergie de collision par un calcul de l’amplitude de la fonction d’onde de collision, au point de Condon externe du niveau $|1\rangle$, qui est situé à environ $35 a_0$.

Le calcul du module carré de la fonction d’onde de collision a été mené grâce à un programme de voies couplées, mais une simple routine de Numerov permet d’obtenir sensiblement les mêmes résultats. Les potentiels qui y ont été introduits possèdent en particulier un coefficient de dispersion C_6 compatible à 1% près avec les valeurs de [Leo et al., 2000, Amiot and Dulieu, 2002]. Ils conduisent également à des longueurs de diffusion compatibles avec ces même références. Aux valeurs calculées sur toute la zone d’énergie utile $0 - 600 \mu\text{K}$, nous avons ajusté de simples fonctions analytiques. Pour un gain de temps évident, ces fonctions ont ensuite été introduites dans la moyenne sur l’énergie de l’équation 4.28 pour simuler la dépendance en énergie de la densité de facteur de Franck-Condon. En regard des valeurs calculées par le programme de potentiels couplés, la figure 4.8 reproduit ces fonctions :

Pour $\ell = 0$, et $E < 0.8 \mu\text{K}$:

$$f_0(E) = -69.98456 \exp(-E^{0.65575}/0.15241) + 72.22824 - 18.86039E \quad (4.29)$$

Pour $\ell = 0$, et $E > 0.8\mu\text{K}$:

$$f_0(E) = 2.80085 + 71.20469(E + 8.84336)^{-0.53218} \quad (4.30)$$

Pour $\ell = 2$:

$$f_2(E) = 4.04428 \left(1 - \frac{1}{1 + 9.7731 \cdot 10^{-7} E^{2.28174}} \right) \quad (4.31)$$

En principe, le nombre exact d'ions Cs_2^+ détectés peut être évalué, mais cela suppose de connaître l'efficacité de l'ionisation et de la détection des ions par les galettes micro-canaux. Ce n'est pas l'objet de cette étude, nous nous contentons donc d'appliquer un facteur global de proportionnalité à l'équation 4.28 pour simuler les formes des raies expérimentales.

4.4.3 La procédure d'ajustement

Nous sommes maintenant en mesure de simuler les spectres à deux photons, et de les ajuster aux données expérimentales. Ces ajustements ont été menés par une procédure de moindres carrés, ajustant les paramètres de l'équation 4.26, de façon à minimiser

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(M_i - S_i)^2}{\sigma_i^2} \quad (4.32)$$

où N est le nombre de points du spectre, dans la zone digne d'intérêt pour l'ajustement en question. N est typiquement de l'ordre de 700. M_i et S_i sont respectivement les amplitudes mesurées et simulées au point i , de fréquence ν_i . Le bruit sur le signal mesuré étant essentiellement statistique, puisque dû à de nombreuses causes indépendantes, l'erreur absolue sur le signal mesuré à la fréquence ν_i est pris égal à $\sqrt{M_i}$, *i.e.* $\sigma_i \equiv \sqrt{M_i}$.

4.4.4 Discussion des paramètres ajustés

Exposons maintenant comment les différents paramètres entrant dans l'équation 4.26 ont été ajustés. L'idée générale est que pour plusieurs conditions expérimentales différentes, certaines grandeurs physiques du modèle sont les mêmes pour toutes ces conditions, mais d'autres dépendent de ces conditions. Ainsi pour un groupe de plusieurs spectres, on définit des paramètres dits communs, et d'autres dits individuels, dont les valeurs changent à l'intérieur de ce jeu de spectres.

Les paramètres du piège

Tout d'abord, la température T du piège magnéto-optique et la taille des faisceaux lasers w ont été déterminés grâce à une seule routine portant sur un groupe de quatre spectres, réalisés avec différentes intensités de L_2 . La taille finie du piège magnéto-optique et des faisceaux intervient dans les calculs *via* la densité d'atomesⁱ et l'amplitude des champs électriques, conduisant à des éléments

ⁱvoir calcul

de matrice de diffusion dépendant de la position. Conformément au dispositif expérimental, nous avons considéré que les deux faisceaux lasers sont gaussiens de même taille w . En fait, seul le rapport des tailles des faisceaux et du piège entre en jeu. Le piège magnéto-optique a donc été considéré comme gaussien, de rayon $300 \mu\text{m}$. L'exécution de cette routine d'ajustement a conduit aux valeurs $T \approx 200 \mu\text{K}$ et $w \approx 225 \mu\text{m}$. Ces grandeurs ont été fixées à ces valeurs dans toute la suite des simulations.

Le déplacement lumineux

Le décalage lumineux induit par le couplage de $|1\rangle$ avec le continuum des états de collision par le laser L_1 dépend *a priori* de l'énergie de collision considérée. En fait, la figure (3) de [Bohn and Julienne, 1999] montre que dans la gamme des énergies de collision à considérer dans notre piège magnéto-optique, où $k_B T/h \approx 2 \text{MHz}$, le décalage ϵ est essentiellement constant. Cette même figure décrit la photoassociation avec un champ E_1 d'une puissance de l'ordre de 500W/cm^2 , et aboutit à un décalage de 15MHz . Dans notre expérience à deux photons, le laser L_1 a une puissance plus de dix fois inférieure, et comme le décalage est proportionnel à l'intensité du laser L_1 , le décalage lumineux attendu est de l'ordre du MHz, bien inférieur à l'incertitude expérimentale. De plus, l'objet de cette étude n'est pas de déterminer ce décalage lumineux ϵ . C'est pourquoi dans toute la suite, le terme $\Delta + \epsilon$ sera remplacé par Δ , et c'est ce dernier qui sera ajusté dans les simulations. Cependant, nous n'ajusterons jamais *ensemble* des données obtenues avec des intensités I_1 différentes, pour éviter toute influence incontrôlée du déplacement lumineux sur les ajustements.

Les couplages lumineux

Par définition les fréquences de Rabi s'écrivent

$$\hbar\Omega_i = |\langle 1 | \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_2 | 2_i \rangle|, \quad i = 1, 2, 3, \quad (4.33)$$

Si seule l'énergie des niveaux est affectée par le couplage, et pas les fonctions d'onde elles-mêmes, *i.e.* on se place dans une vision perturbative à l'ordre 0, alors les fréquences de Rabi Ω_i sont linéaires en l'amplitude du champ \mathbf{E}_2 . Ainsi, les rapports Ω_2/Ω_1 et Ω_3/Ω_1 sont des grandeurs qui ne dépendent que des fonctions d'ondes. Contrairement aux apparences, ces rapports ne sont pas parfaitement déterminés par l'algèbre angulaire. En effet, l'énergie de rotation $\ell(\ell+1)/2\mu R^2$ introduite dans le potentiel fondamental^j modifie suffisamment les fonctions d'ondes radiales d'un nombre quantique de rotation ℓ à l'autre pour modifier sensiblement le facteur de Franck-Condon avec $|1\rangle$. Les rapports Ω_2/Ω_1 et Ω_3/Ω_1 devront donc être des paramètres dans les ajustements. Ces paramètres seront communs à toutes les routines, tandis que Ω_1 sera l'unique paramètre qui traduira la dépendance des fréquences de Rabi en l'intensité du laser L_2 .

De la même façon, les taux de photoassociation Γ_ℓ depuis les états de collision sont des paramètres communs à tous les ajustements.

^jAttention : ici ℓ désigne la rotation des niveaux *liés*, et non celle des états de collision !

4.5 Résultats

Je vais maintenant exposer les résultats obtenus pour deux types d'études. D'abord une étude des formes de raies en fonction des intensités des lasers, puis une étude du comportement des raies en fonction du décalage à résonance Δ du laser L_1 . Le but ultime de ces études est de déterminer les conditions expérimentales les plus adaptées à une spectroscopie de grande précision. Nous déterminons également en section 4.5.3 un effet de décalage systématique, important dans un objectif de spectroscopie.

4.5.1 Etudes en intensité

Laser L_1 à résonance

Tout d'abord, dix spectres ont été effectués avec le laser L_1 à résonance ($\Delta \approx 0$), avec les intensités suivantes : $I_1 = 25$ et 74 W/cm^2 , et $I_2 = 4, 13, 24, 34$ et 43 W/cm^2 . Quatre de ces spectres sont présentés en figure 4.9, ainsi que la forme des raies simulées avec les paramètres optimisés.

Le premier ajustement que nous avons mené a servi à déterminer les paramètres communs : Ω_2/Ω_1 , Ω_3/Ω_1 et Γ_ℓ pour $\ell=0$ et 2. On effectue pour cela deux ajustements, un pour chaque valeur de l'intensité I_1 , qui prennent en compte cinq spectres chacun. Pour chaque ajustement, les paramètres communs aux cinq spectres sont les énergies des niveaux rotationnels e_i , le décalage à résonance Δ , ainsi que les taux de photoassociation Γ_ℓ avec $\ell=0$ et 2, et les rapports de fréquences de Rabi Ω_2/Ω_1 et Ω_3/Ω_1 . Toutes ces grandeurs sont en effet les mêmes dans les cinq spectres correspondant aux cinq valeurs de I_2 . En revanche, l'intensité I_2 varie d'un spectre à l'autre, donc dans chaque ajustement il faut considérer cinq paramètres Ω_1 , un pour chaque spectre.

NB : Bien que L_1 soit à résonance, on considère Δ comme un paramètre ajustable. La raison en est qu'expérimentalement, être à résonance se traduit par un maximum de signal de photoassociation en l'absence de L_2 , et que ce maximum est jugé par l'oeil de l'expérimentateur, qui peut donc tout de même asservir le laser sur le flan de la raie de photoassociation. De plus, à cause de la distribution thermique des atomes, le maximum de la raie n'est pas obtenu pour Δ strictement nul.

Les résultats de ces deux ajustements sont résumés dans les tables 4.2 et 4.1. D'une part l'accord entre les optimisations et l'expérience est excellent. Comme le montre la figure 4.9, la largeur de la raie est extrêmement bien reproduite par les simulations, tout comme la profondeur des raies. A faible intensité I_2 , les raies expérimentales ne sont pas tout à fait aussi profondes que les raies simulées. Nous avons attribué cette différence aux fluctuations en fréquence des lasers, particulièrement du laser L_2 , la diode DBR. D'autre part, l'accord entre les deux optimisations est remarquable : les rapports Ω_2/Ω_1 , Ω_3/Ω_1 et Γ_2/Γ_0 sont extrêmement similaires, comme le montre la table 4.1. En table 4.2 sont reportées les cinq valeurs de Ω_1 pour chacun des ajustements.

Après avoir obtenu un premier bon ajustement, nous avons relancé la procédure d'ajustement, mais cette fois en autorisant la variation d'un spectre

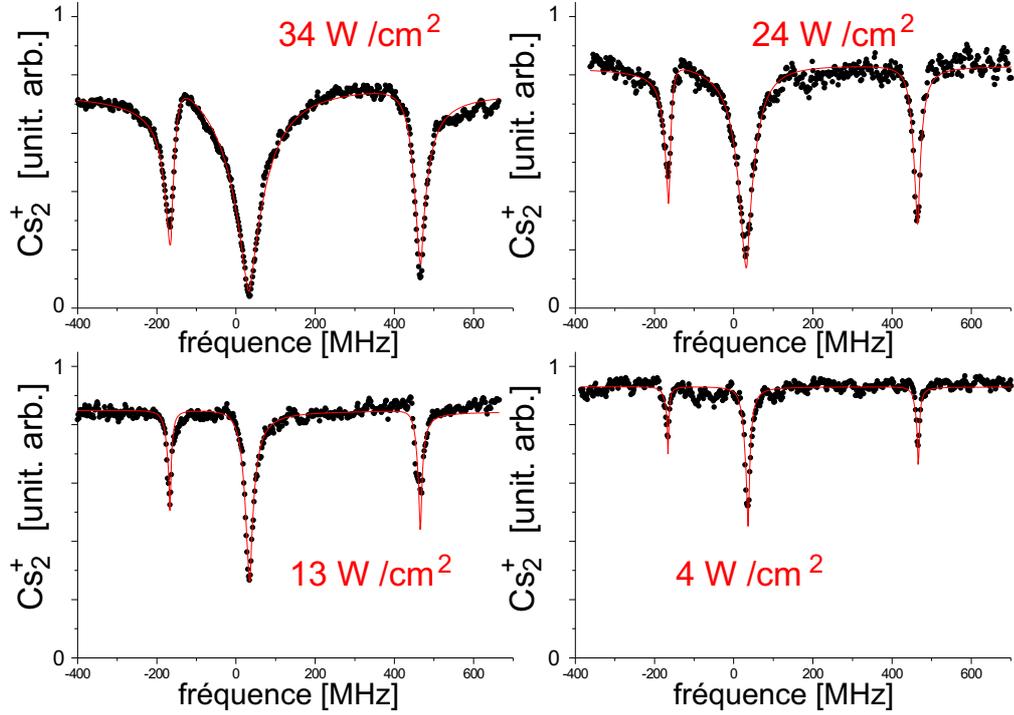


FIG. 4.9 – Spectres expérimentaux (points) et ajustements (lignes continues) pour différentes intensités I_2 du laser L_2 . Le laser L_1 est à résonance, et d'intensité constante à $\sim 74 \text{ W/cm}^2$. En abscisse, l'origine des fréquences est arbitraire, mais commune aux quatre spectres.

à l'autre des énergies e_i et du décalage Δ , mais en fixant les paramètres Γ_ℓ , Ω_1 et les rapports Ω_2/Ω_1 et Ω_3/Ω_1 aux valeurs trouvées précédemment. Ces nouveaux ajustements sont généralement un peu meilleurs que les précédents. Ceci est dû au fait que la reproductibilité de l'expérience n'est pas parfaite, en particulier le décalage Δ du laser L_1 . Cela conduit à des énergies ajustées e_i légèrement différentes d'un spectre à l'autre. Néanmoins, le premier ajustement était déjà extrêmement satisfaisant, puisque ces différences sont de l'ordre de 1 MHz pour Δ/h et de l'ordre de 2 MHz pour e_i/h .

Laser L_1 hors résonance : la position des raies

Avec le laser L_1 hors résonance, nous avons enregistré trois spectres, en utilisant $I_1 = 43 \text{ W/cm}^2$ et $I_2 = 4, 19$ et 38 W/cm^2 . Le décalage choisi pour le laser L_1 est environ 35 MHz, décalage pour lequel au profil de Fano se substitue une simple raie ne présentant qu'un maximum, sur un fond de molécules presque nul. Le point nouveau concerne la *position* des raies, c'est à dire la fréquence où apparaît le maximum de signal. Avec le laser L_1 à résonance ou proche de résonance, nous n'avons pas observé de changement de la position des raies de frustration de photoassociation avec les intensités I_1 ou I_2 . La situation où L_1 n'est plus à résonance est radicalement différente. En figure 4.10, on a reporté la différence entre l'énergie ajustée e_i et la position du maximum de signal, pour un décalage

	$\Delta=0$		$\Delta \neq 0$
	$I_1=74 \text{ W/cm}^2$	$I_1=25 \text{ W/cm}^2$	$I_1=43 \text{ W/cm}^2$
Ω_2/Ω_1	2.0	2.1	2.0
Ω_3/Ω_1	1.2	1.2	1.1
Γ_0	$47.2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	$34.7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	
Γ_2/Γ_0	0.62	0.62	0.10

TAB. 4.1 – Les deux premières colonnes concernent les séries de cinq spectres réalisés avec le laser L_1 à résonance nul ($\Delta \approx 0$). Les valeurs ajustées de Ω_2/Ω_1 , Ω_3/Ω_1 et Γ_2/Γ_0 sont en accord parfait. En revanche, la valeur ajustée de Γ_0 n'est pas proportionnelle à I_1 , ici encore, on peut attribuer cela à un défaut d'alignement du laser L_1 sur le piège magnéto-optique, et à l'imprécision de la mesure de I_1 . La troisième colonne concerne la série de trois spectres effectués avec $\Delta \approx 35 \text{ MHz}$. Le rapport Γ_2/Γ_0 peut sembler incompatible dans les deux situations $\Delta=0$ et $\Delta \neq 0$. Cela n'est pas crucial, car la contribution des ondes partielles de collision d au signal ne dépasse en fait jamais 10% de celle des ondes s .

de L_1 d'environ 35 MHz. La position des raies dépend crucialement de l'intensité I_2 .

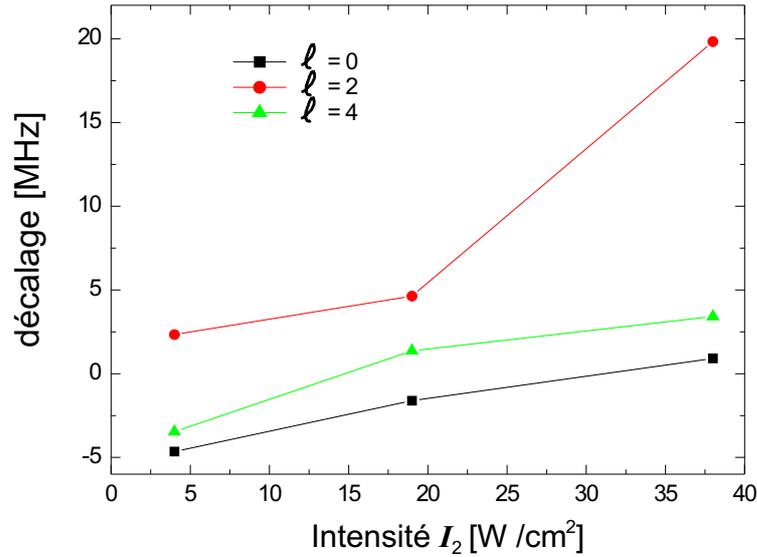


FIG. 4.10 – Décalage en fréquence du maximum de signal d'ions Cs_2^+ , lorsque le laser L_1 est décalé de $\sim 35 \text{ MHz}$ vers le rouge de la résonance.

Le décalage des maxima des raies est particulièrement important pour le niveau $l = 2$. Ceci est aisément explicable : comme le montre la table 4.1 (première ligne), le niveau $l = 2$ est celui qui possède le plus fort couplage avec le niveau relais $|1\rangle$. Cela est même directement observable sur les spectres, puisque la raie la plus élargie correspond à $l = 2$. L'existence d'un tel décalage est une première indication que le processus menant à la détection de molécules froides stables (ou métastables) n'est pas un processus de type Raman. Je reviendrai sur ce point dans la section 4.5.4.

Conséquence sur la spectroscopie

La conséquence immédiate de l'existence d'un décalage des maxima des raies lorsque le laser L_1 est fortement hors résonance, est qu'une telle situation ne doit pas être adoptée pour réaliser une spectroscopie de niveau. En effet, pour déterminer la véritable énergie des niveaux détectés, on ne peut s'affranchir d'une simulation, prenant en compte le décalage Δ ainsi que les intensités des lasers. Introduire ces paramètres dans une spectroscopie conduit nécessairement à augmenter l'incertitude sur les énergies recherchées. *A contrario*, la situation où le laser L_1 est à résonance donne une position des raies^k indépendante des intensités des lasers, donc à moins d'un décalage systématique, on connaît *sans médiation* l'énergie des niveaux détectés.

I_2	$I_1=74 \text{ W/cm}^2$	$I_1=25 \text{ W/cm}^2$
4	25.8	24.7
13	27.2	49.4
24	43.4	78.8
34	64.7	82.0
43	94.4	90.4

TAB. 4.2 – Je reporte ici les cinq paramètres Ω_1 de chacun des deux ajustements, pour les deux valeurs de I_1 . Les intensités sont en W/cm^2 , et Ω_1 est exprimé en 10^6 s^{-1} . Les autres paramètres optimisés sont communs à tous les spectres donc aux deux ajustements, et sont reportés en table 4.1. On s'attend à ce que les fréquences de Rabi ajustées Ω_1 varient proportionnellement à $\sqrt{I_2}$. Cette table est en désaccord avec cette variation, nous attribuons ces différences aux erreurs de mesures des puissances, mais aussi à de légers désalignements des faisceaux avec le piège magnéto-optique.

4.5.2 Etudes en fréquence

On examine dans cette section les spectres en fonction de la fréquence du laser L_1 , c'est-à-dire en fonction du décalage Δ . Ainsi, on fixe cette fois les intensités des lasers L_1 et L_2 , et l'on fait varier Δ . Les résultats présentés en figure 4.11. Lorsque le décalage à résonance de L_1 est faible, on n'observe qu'un minimum pour chaque raie rotationnelle. On a un signal de fond qui correspond à un grand nombre d'ions Cs_2^+ détectés. A décalage non nul, ce signal de fond est bien sûr très diminué, les raies sont fortement asymétriques. Elles présentent minimum et maximum, *i.e.* des profils de type profils de Fano apparaissent, qui sont inversés pour Δ positif et Δ négatif, comme le reproduit la figure 4.11. A plus fort décalage, la structure minimum-maximum est moins évidente, mais est toujours présente, le maximum étant beaucoup plus évident que le minimum vu le très faible signal de fond.

Les profils de Fano résultent du phénomène d'interférence induit par la présence des deux lasers. Cette interférence peut être abordée en terme de niveau habillés par les photons d'un des deux lasers. On peut aussi interpréter ces interférences en terme de chemins menant au niveau lié $|2\rangle$. Ces chemins consistent

^kRappelons que cette fois ce sont des minima.

en l'absorption et l'émission de photons des lasers, avant l'émission spontanée depuis le niveau relais $|1\rangle$. L'approche théorique de la matrice S adoptée ici permet de prendre en compte *tous* ces chemins.

Les formes des profils de Fano sont très bien reproduites par les simulations numériques, comme le reproduit la figure 4.11. Les procédures d'ajustement appliquées sont les mêmes que celles décrites dans la section 4.5.1, à la différence près que maintenant Ω_1 est traité comme un paramètre commun à tous les spectres, tandis que Δ est lui un paramètre individuel. Ces spectres ont été réalisés avec une puissance des lasers L_1 et L_2 d'environ 44 W/cm^2 et 28 W/cm^2 , respectivement.

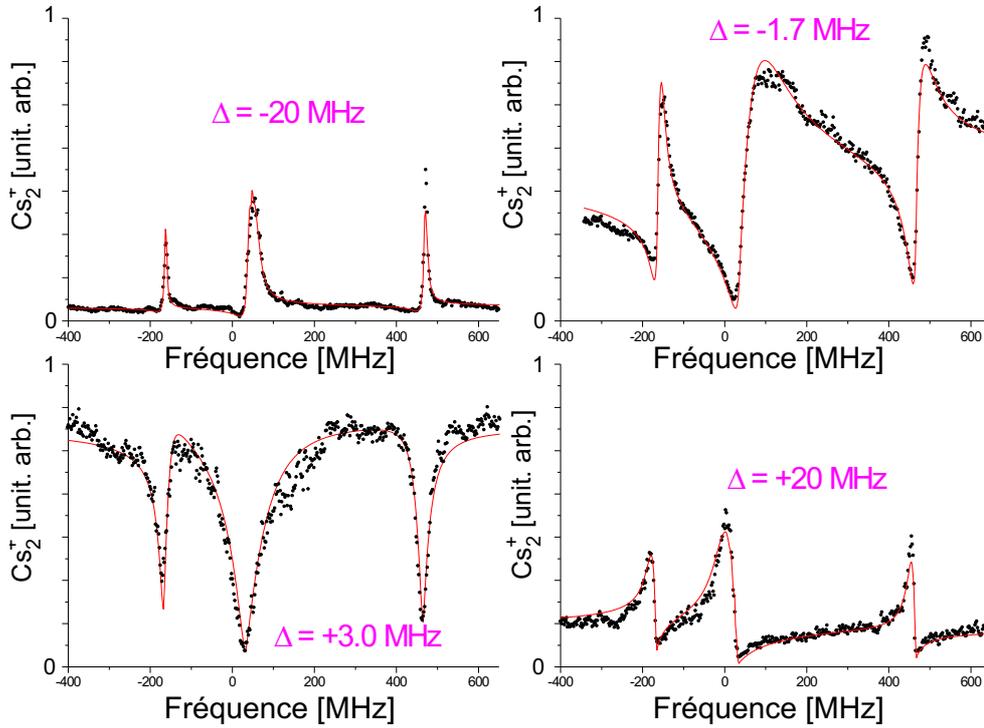


FIG. 4.11 – Spectres expérimentaux (points) et ajustements simulés (lignes continues) pour différents décalages du laser L_1 , les intensités étant fixées ($I_1 \approx 44 \text{ W/cm}^2$, et $I_2 \approx 28 \text{ W/cm}^2$). Les décalages reportés sont les paramètres ajustés issus de la procédure d'ajustement.

4.5.3 Le décalage en énergie dû à la température

En figure 4.12 sont reportées les positions des minima et maxima mesurés, en fonction du décalage Δ du laser L_1 , pour les différents nombres quantiques de rotation ℓ . Le décalage de la raie correspond à la différence entre la position observée du minimum $h\Delta\nu_{min}$ et l'énergie e_i du niveau lié du potentiel fondamental extraite des ajustements. L'origine des fréquences en ordonnées correspond donc à la position de l'énergie du niveau rotationnel déterminée par la procédure d'ajustement, et ce pour chaque rotation ℓ . Le décalage Δ du laser L_1 reporté en abscisses provient lui aussi de la procédure d'ajustement.

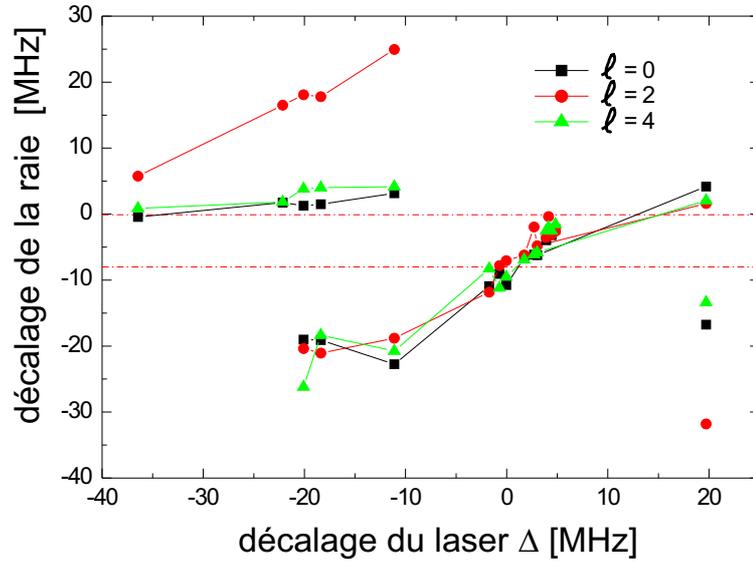


FIG. 4.12 – Positions des minima et des maxima des raies, en fonction du décalage à résonance du laser L_1 . En partie supérieure se trouvent les maxima, en partie inférieure les minima, sauf pour la série la plus à droite, correspondant à un fort décalage de L_1 vers le rouge.

On remarque que pour un décalage Δ donné, les minima des raies sont systématiquement décalés. Le sens de ce décalage est indépendant de ℓ , mais son amplitude dépend de ℓ et de Δ . Pourtant, l'équation 4.26 prévoit la position des minima pour $\delta_i = 0$, correspondant aux résonances noires à deux photons. On le voit bien en réécrivant l'équation 4.26 sous la forme :

$$S_{01} = \frac{-i\hbar\sqrt{\gamma_1}\Gamma}{(\Delta' + i\hbar(\gamma_1 + \Gamma)/2) - \hbar^2(\Omega_1^2/\delta_1 + \Omega_2^2/\delta_2 + \Omega_3^2/\delta_3)} \quad (4.34)$$

L'origine de ce décalage systématique ne peut être l'amplitude S_{02} négligée jusqu'alors, puisque son dénominateur est le même que celui de S_{01} . Il faut en fait chercher la raison de ces décalages dans le fait que les résonances noires n'apparaissent pas pour les mêmes fréquences du laser L_2 pour toutes les paires d'atomes, en raison de la distribution thermique des atomes dans le piège. En effet, lorsque le décalage Δ varie, l'énergie de collision la plus couplée à l'état $|1\rangle$ varie aussi. Ainsi, puisque d'après l'équation 4.27 E et $h\Delta\nu$ entrent dans la définition de δ_i , la moyenne 4.28 sur la distribution de E , qui n'est pas centrée sur l'énergie nulle (!), entraîne un décalage des positions δ_i des minima du signal de Cs_2^+ . L'amplitude de ce décalage dépend de la rotation ℓ par la force du couplage entre le niveau relais et le niveau rotationnel ℓ : c'est pourquoi la raie la plus large¹, $\ell = 2$ est la plus fortement décalée.

D'autre part, les décalages des raies reportés en figure 4.12 ne sont pas centrés sur $\Delta = 0$: même pour $\Delta = 0$, le décalage des minima n'est pas nul. La raison

¹Voir section 4.5.1.

est sensiblement la même que ci-dessus. Un état de collision d'énergie $E > 0$ est plus facilement couplé au niveau relais qu'un état d'énergie nulle $E \approx 0$, à cause de la distribution énergétique des états de collisions^m. Ainsi, même lors de la spectroscopie par frustration de photoassociation, *i.e.* lorsqu'on asservit le laser L_1 sur le maximum de photoassociation, les valeurs de $\Delta\nu_{min}$ mesurées seront systématiquement *plus grandes* en valeur absolue que les énergies réelles des niveaux liés :

$$\hbar\Delta_{min}^{mesuré} < e_i^{réel} < 0 \quad (4.35)$$

Evaluons maintenant ce décalage systématique lorsque $\Delta = 0$. En spectroscopie par frustration de photoassociation, la fréquence du laser L_1 est fixée sur un maximum du signal de photoassociationⁿ. On attend donc un décalage des minima égal à Δ , dû à la distribution thermique des atomes. En appliquant une procédure d'ajustement sur les spectres de frustration de photoassociation, on obtient un paramètre Δ de l'ordre de 4 MHz, ce qui correspond bien à la température de notre piège magnéto-optique. Cette valeur est totalement compatible avec la simulation de la photoassociation directe (L_1 seul). En effet, [Bohn and Julienne, 1999] donnent les équations correspondant à la théorie exposée en 4.3 en présence d'un seul champ laser, ce qui conduit à un paramètre ajusté Δ d'environ 3.5 MHz. Cela signifie que le maximum de signal de photoassociation directe est décalé vers le rouge de 3.5 MHz par rapport à la véritable énergie du niveau photoassocié. Ce décalage vers le rouge est cohérent avec les allures des spectres de la figure 4.11 : le spectre réalisé pour $\Delta \approx 3$ MHz (laser L_1 décalé vers le rouge) est beaucoup plus symétrique que celui réalisé pour $\Delta \approx -1.6$ MHz (décalé vers le bleu).

Ainsi, les minima relevés par frustration de photoassociation devront être corrigés à la baisse pour donner les vraies énergies des niveaux des potentiels électroniques fondamentaux. Cela sera de la plus grande importance dans le chapitre 5, où nous mesurerons systématiquement un grand nombre de niveaux, pour déterminer le comportement asymptotique des potentiels fondamentaux.

4.5.4 Peuplement d'un seul niveau

Un schéma à deux photons, non résonants, semble prometteur pour former des molécules froides stables dans un seul niveau de rotation-vibration. Les études que nous avons menées sur les formes des raies de photoassociation à deux photons nous permettent de donner quelques conclusions quant à la réalisation d'une telle transition, bien que le but initial de l'étude était spectroscopique.

Lorsque le laser L_1 est hors résonance, le signal de formation de molécules froides présente des raies très fines, comme le montre par exemple la figure 4.12. Pourtant, dans nos conditions expérimentales, ces raies ne sont pas la signature d'un processus Raman stimulé à deux photons. A cela plusieurs raisons.

^mCet effet est un effet conjoint de la distribution statistique des états de collision et de la forme de Γ_ℓ au voisinage du seuil d'énergie nulle (voir figure 4.8).

ⁿLa fréquence du laser L_1 fixée sur le maximum de photoassociation mais non asservie sur ce maximum : les fluctuations du laser d'ionisation et de la détection des ions Cs_2^+ empêchent un asservissement sur ce signal de Cs_2^+ .

Tout d'abord, les simulations et les ajustements que nous avons menés montrent un excellent accord avec l'expérience, et nous y avons toujours négligé la contribution des termes dû aux éléments S_{02_i} de la matrice de diffusion. Nous avons vu en section 4.3 que dans les conditions de notre expérience, la contribution des termes S_{02_i} est trois ordres de grandeur plus faible que la contribution de S_{01} . Puisque γ_2 est un taux de perte, ces termes représentent justement les molécules formées dans le niveau $|2_i\rangle$, et qui n'appartiennent plus au système en interaction avec les lasers. Par conséquent, les molécules formées dans le niveau $|2_i\rangle$ sont en nombre négligeable.

Ensuite, dans le cas d'une transition Raman stimulée, à deux photons cohérents, la largeur de la raie est limitée par la largeur naturelle du niveau final, et par la distribution énergétique des états initiaux. Dans notre expérience, la largeur de la raie est limitée par la distribution thermique des atomes dans le piège magnéto-optique (~ 2 MHz), mais aussi par les largeurs des lasers. Ceci ne sont en effet pas cohérents. Toutes les largeurs de raies que nous avons pu observer sont toujours supérieures à la dizaine de mégahertz, les raies sont donc élargies par l'émission spontanée depuis le niveau relais. Reconnaissons cependant que nous n'avons pas porté nos efforts sur l'obtention d'une largeur la plus fine possible, le signal d'ions moléculaires disparaissant rapidement dans le bruit lorsque les intensités sont réduites ou que le décalage Δ est augmenté.

Enfin, nous avons effectué des tests complémentaires visant à évaluer la distribution d'états peuplés dans les potentiels fondamentaux. Nous avons comparé les spectres obtenus en balayant le laser pulsé d'ionisation, en photoassociation directe (L_1 seul), et avec le schéma non résonant à deux photons (L_1 et L_2 présents, et $\Delta \approx 40$ MHz). La figure 4.13 montre ces deux spectres pour un balayage du laser d'ionisation sur 200 cm^{-1} . Le spectre supérieur, réalisé avec L_1 seul, montre que les molécules du fondamental, peuplées par désexcitation spontanée depuis le niveau électronique excité, sont réparties dans plusieurs niveaux de rotation-vibration. Cette distribution est déterminée par les recouvrements entre les fonctions d'ondes radiales excitées et fondamentales, et par les règles de sélection moléculaires [Dion et al., 2002]. Ces molécules spontanément formées peuplent des états vibrationnels peu liés des potentiels fondamentaux, moins de quelques cm^{-1} sous la limite de dissociation. Ces niveaux sont distants de moins de 1 cm^{-1} , et la largeur du laser est de quelques GHz. D'autre part, ce laser n'est pas monomode, et fluctue en fréquence d'une impulsion à l'autre. Les structures d'une dizaine de cm^{-1} visibles sur le spectre sont la signature d'une distribution de niveaux peuplés. Le spectre inférieur de la figure 4.13 est effectué en présence du schéma non résonant ($\Delta \approx 40$ MHz) à deux photons. Il présente également ces structures d'une dizaine cm^{-1} , signe que plusieurs niveaux vibrationnels sont peuplés dans les potentiels fondamentaux.

Tout cela montre que dans notre expérience, on ne peuple pas un niveau moléculaire unique, et le schéma à deux photons en Λ ne permet pas une transition Raman stimulée du continuum de collision vers un niveau de rotation-vibration bien défini.

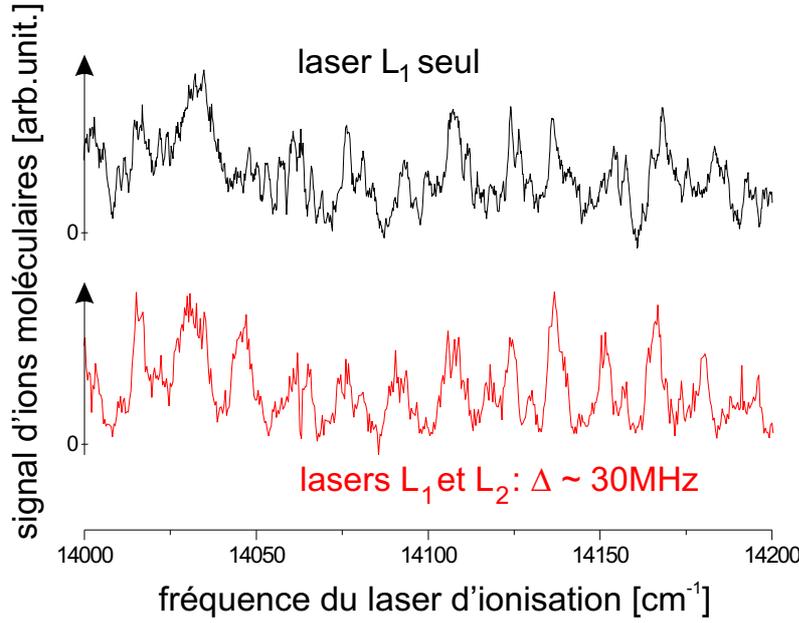


FIG. 4.13 – Spectres du laser d’ionisation produisant les ions moléculaires, signature des molécules stables dans les potentiels fondamentaux. Le spectre supérieur est réalisé lors d’une expérience de photoassociation à un photon, les molécules stables sont donc créées par émission spontanée. Le spectre inférieur est réalisé lors d’une expérience à deux photons non-résonants, et présente sensiblement les mêmes structures (voir texte), caractéristiques de nombreux niveaux de vibration-rotation peuplés dans les potentiels fondamentaux. Les échelles verticales sont les mêmes pour les deux spectres. Ceux-ci ont été décalés verticalement pour plus de lisibilité.

Situation dans un condensat de Bose-Einstein

Les résultats obtenus sur notre expérience sont à comparer avec ceux de l’équipe de D. Heinzen à Austin (Texas), qui montrent une transition Raman vers un état moléculaire, par photoassociation à deux couleurs dans un condensat de Bose-Einstein de ^{87}Rb [Wynar et al., 2000]. Comme le montre [Wynar, 2000], toute leur expérience peut également être décrite par la théorie de [Bohn and Julienne, 1999]. Leurs conditions expérimentales sont bien entendues très différentes des nôtres. Tout d’abord, le fait d’opérer dans un condensat de Bose-Einstein élimine tout élargissement par moyenne sur les énergies de collision, et tout est décrit à énergie nulle. D’autre part, pour former des molécules par transition Raman stimulée, il faut s’affranchir du terme S_{01} de la matrice de diffusion, et privilégier le terme S_{02} . Pour ce faire, le couplage entre l’état de collision et le niveau relais est réduit de façon à être négligeable devant le taux d’émission spontanée γ_1 . Le couplage Ω doit lui aussi être faible devant γ_1 , puisqu’il recouple le niveau fondamental au niveau excité. Pour ce faire, les intensités choisies sont relativement faibles, et le décalage à résonance avec le niveau relais est grand. Dans l’expérience d’Austin, les intensités sont de $I_1 = 5.6 \text{ W/cm}^2$ et $I_2 = 0.5 \text{ W/cm}^2$, ce qui permet d’évaluer^o $\Gamma \approx 800 \text{ kHz}$ et $\Omega \approx 250 \text{ kHz}$. D’autre part, le décalage à

^oCette évaluation est grossière, elle considère que le produit du facteur Franck-Condon par le moment dipolaire électrique de transition vaut 1 unité atomique. Elle est cependant tout à

résonance^P Δ On peut alors reproduire la formation de molécules due aux contributions S_{01} et S_{02} , ce que fait la figure 4.14. On reproduit alors une largeur de raie de l'ordre du kHz, et la contribution de $|S_{01}|^2$ est au maximum de l'ordre de 10% de celle de $|S_{02}|^2$ (voir figure 4.14). Le processus dominant est donc dans ce cas la transition Raman stimulée. La figure 4.14 montre aussi que $|S_{02}|^2$ est très faible, signe que la formation de molécules par transition Raman stimulée doit être peu efficace. Cela est conforme à l'expérience d'Austin, dans laquelle le nombre de molécules a été évalué à seulement quelques milliers.

Peut-on espérer réaliser une telle transition Raman stimulée dans un piège magnéto-optique? Les densités des pièges magnéto-optiques sont plus de trois ordres de grandeurs inférieures aux densités des condensats de Bose-Einstein. Elles ne permettent donc pas d'envisager par un processus Raman stimulé la formation de plus de quelques molécules. Un nombre si faible rend sinon leur détection au moins la caractérisation de ces molécules bien improbable.

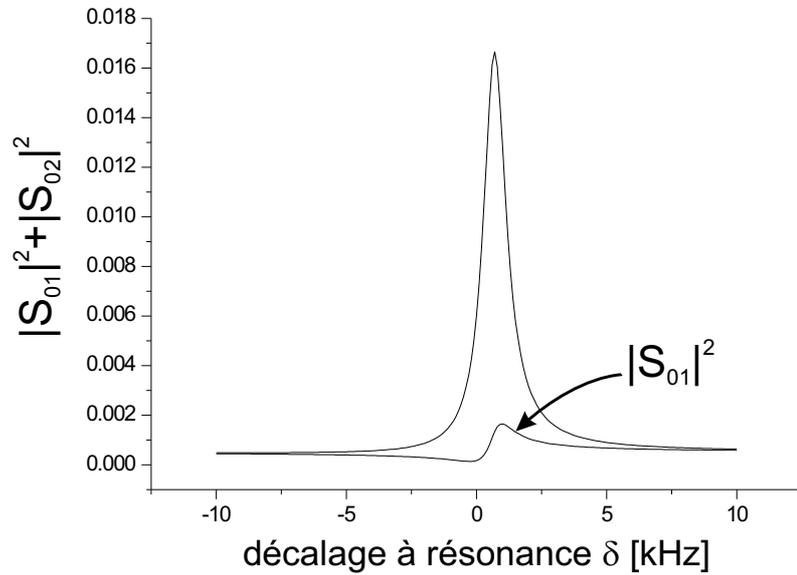


FIG. 4.14 – Simulation d'une raie dans les conditions de l'expérience d'Austin [Wynar et al., 2000]. La raie reproduit convenablement la largeur typique observée (1.5 kHz). Le décalage à résonance Δ est suffisamment grand et les intensités des lasers suffisamment faibles pour que la quasi-totalité des molécules soient formées par transition Raman stimulée, et que l'émission spontanée depuis le niveau $|1\rangle$ soit négligeable.

4.6 Conclusion

Nous avons dans ce chapitre étudié de façon systématique les formes des raies de photoassociation à deux couleurs. Du point de vue spectroscopique, la conclu-

fait réaliste, [Marinescu and Dalgarno, 1995] donnent pour le rubidium un moment dipolaire de transition $5S-5P$ de -4.29 unités atomiques.

^PJe ne discute pas ici l'effet du déplacement lumineux sur le niveau $|1\rangle$. [Wynar et al., 2000] ont étudié en détail le déplacement lumineux de la raie et son élargissement.

sion la plus importante réside dans le choix du type de spectroscopie à adopter pour une spectroscopie de précision dans un piège magnéto-optique. Le travail présenté dans ce chapitre montre que la spectroscopie par frustration de photoassociation permet une mesure *sans médiation* des niveaux moléculaires. Au contraire le schéma de type Raman stimulé doit être évité, à moins d'ajuster pour chaque expérience les différents paramètres de l'expérience à la forme de la raie mesurée. Cet ajustement vient bien sûr détériorer la précision finale dans la détermination de l'énergie du niveau moléculaire. Dans un piège magnéto-optique, la frustration de photoassociation permet une détermination précise et rapide de ces énergies. Elle sera systématiquement utilisée dans le chapitre suivant, en tenant compte du déplacement systématique de la raie dû à la distribution thermique des atomes dans le piège.

D'autre part, nous avons montré que dans les conditions de notre expérience, les molécules formées de façon stimulée dans le niveau fondamental contribuent extrêmement peu à la raie de photoassociation dans le schéma de type Raman stimulé. De plus, il ne semble pas envisageable de réaliser une telle expérience de transition Raman stimulée dans un piège magnéto-optique, vu les trop faibles densités.

Chapitre 5

Détermination du coefficient de van der Waals C_6 par spectroscopie de photoassociation à deux couleurs

Introduction

Les collisions binaires entre atomes froids sont depuis quinze ans un moyen extrêmement riche d'explorer les interactions entre atomes. Elles ont connues de nombreux aboutissements, tant théoriques qu'expérimentaux. Cependant, les collisions froides binaires entre atomes de *césium* ont joué pendant de longues années avec les nerfs des physiciens expérimentateurs, barrant plusieurs fois la route à la condensation de Bose-Einstein du césium. Une longueur de diffusion très grande rend en effet l'ensemble des processus collisionnels sensibles : des interactions de très faible amplitude voient leurs effets devenir très important lorsque les collisions entre atomes froids présentent une grande longueur de diffusion. Les collisions inélastiques peuvent alors devenir dramatiquement importantes et dépolariiser le nuage atomique [Söding et al., 1998]. L'année dernière, l'équipe de R. Grimm a su contourner ces difficultés, d'abord par le choix de l'état quantique des atomes de césium, mais surtout en contrôlant les collisions binaires entre ces atomes : en exploitant les variations de la longueur de diffusion au voisinage d'une résonance de Feshbach grâce à un champ magnétique, les collisions élastiques sont précisément contrôlées [Weber et al., 2003].

Avant ce succès, de nombreuses études se sont penchées sur les longueurs de diffusion du césium, qui sont très liées au coefficient de van der Waals, qui décrit la partie à longue distance des potentiels, mais aussi aux détails des potentiels moléculaires internes [Kokkelmans et al., 1998]. Pour obtenir une détermination précise du coefficient de van der Waals, la spectroscopie de l'état moléculaire fondamental constitue un outil très adapté. Ce type de détermination, déjà ef-

fectuée dans le rubidium [Tsai et al., 1997] et de potassium [Wang et al., 2000], a fourni pour ces alcalins une valeur précise du coefficient de van der Waals. L'objet des expériences et de leur interprétation décrites dans ce chapitre est la détermination très précise du coefficient de van der Waals du dimère de césium, à partir de la mesure des énergies des derniers niveaux moléculaires des états fondamentaux [Vanhaecke et al., 2003]. Ces niveaux sont détectés par spectroscopie de photoassociation à deux photons en Λ , plus précisément par frustration de photoassociation, étudiée en détail au chapitre 4. L'étude de ces niveaux moléculaires, situés essentiellement à grande distance internucléaire, met en œuvre un modèle théorique à grande distance.

Outre les enjeux de physique atomique, le dimère de césium présente dans son état fondamental une forte brisure de symétrie moléculaire *gerade/ungerade*. Comparée aux autres alcalins, cette brisure intervient à distance particulièrement faible à cause de l'énorme structure hyperfine atomique, et mélange fortement triplet et singulet pour les derniers niveaux fondamentaux [Weickenmeier et al., 1986]. D'autre part, aucune spectroscopie de l'état triplet n'a jamais été réalisée. Les niveaux de notre spectroscopie sont donc les seuls mesurés dans l'état fondamental triplet métastable, même s'ils sont encore mélangés par la structure hyperfine atomique.

Dans ce chapitre, je présenterai tout d'abord de façon théorique la description des derniers niveaux liés des potentiels fondamentaux, de manière à cerner les nombres quantiques pertinents et à avoir une idée précise des interactions à grande distance internucléaire. Ainsi on pourra aborder la spectroscopie de ces niveaux à grande distance, à mi-chemin entre des états moléculaires et des états d'atomes séparés. Nous avons observé ces états par un schéma de photoassociation à deux photons en Λ , déjà exposé dans le chapitre précédent. Je présenterai ensuite le modèle théorique asymptotique, développé au laboratoire Aimé Cotton, dont l'idée générale est de ne pas décrire le détail des interactions à courte distance, et de remplacer leurs effets par des hypothèses sur les fonctions d'onde de vibration elles-mêmes. J'expliquerai en section 5.4 la façon de mener numériquement l'ajustement des paramètres du modèle, en particulier la façon de calculer les énergies théoriques, et de les comparer aux énergies expérimentales mesurées. En section 5.5, nous verrons comment on peut réduire le nombre de paramètres ajustables du modèle, pour des raisons physiques et statistiques. Nous atteindrons ainsi les limites du modèle asymptotique, qui peine à décrire seul les termes influents à plus courte distance. On prendra donc en compte des données à plus courte distance en section 5.6, qui permettront enfin de déterminer l'ensemble des paramètres et en particulier le coefficient de van der Waals C_6 .

5.1 Présentation théorique du problème

Je m'attelle dans cette section à présenter simplement le problème posé par deux atomes identiques dans leur état fondamental, en interaction à grande distance interatomique. C'est le cas lorsqu'une molécule dans un état fondamental électronique occupe l'un des derniers états vibrationnels liés des potentiels. Le point tournant externe de la molécule est alors situé à grande distance. Autre-

ment dit, la distance moyenne entre les noyaux est très grande, ce qui signifie exactement que la molécule est peu liée dans une vision classique. Ainsi, ce sont les interactions à grande distance internucléaire qui permettent de décrire correctement une telle molécule. Je vais dans un premier temps exposer la façon de décrire quantiquement ces états moléculaires, en présentant les bases d'états et les nombres quantiques pertinents. Ensuite, je détaillerai les interactions à grande distance, et l'écriture de l'équation de Schrödinger. Puis, moyennant une hypothèse importante, et qui sous-tend tout le modèle théorique développé dans ce chapitre, à savoir le découplage de la rotation et des nombres quantiques électroniques, je dériverai la formulation de l'équation de Schrödinger pour ces états à grande distance internucléaire.

5.1.1 Les bases électroniques à grande distance

Dans tout ce chapitre, on considère une molécule, formée de deux atomes à grande distance internucléaire. Il n'est pas question ici d'exposer la construction des bases d'états électroniques, mais plutôt d'en donner les éléments essentiels, à savoir les nombres quantiques qui les caractérisent, et les relations entre ces nombres quantiques, imposées par les symétries moléculaires. Je vais distinguer deux bases électroniques, qui constituent deux schémas de couplage des différents moments cinétiques. Dans ces deux bases, la rotation de la molécule n'est couplée qu'en dernier lieu avec les autres moments cinétiques. Autrement dit, la rotation de la molécule se caractérise par son très faible couplage avec les autres moments cinétiques : on a bien affaire à une molécule décrite à grande distance internucléaire.

La base "atomique"

A la limite des très grandes distances internucléaires, les deux atomes sont séparés, et les nombres quantiques internes à chaque atome sont bons. Ce choix de base consiste à privilégier les interactions à l'intérieur de chaque atome, c'est-à-dire l'interaction spin-orbite puis l'interaction hyperfine. Pour décrire l'ensemble des deux atomes, ou une molécule à très grande distance internucléaire, il suffit ensuite de coupler les deux moments cinétiques atomiques totaux, et de prendre en compte la rotation relative des deux atomes. Ainsi les nombres quantiques internes aux atomes seront respectivement :

- le moment cinétique orbital de l'électron \vec{l}_α
- le spin électronique \vec{s}_α
- le moment cinétique électronique total $\vec{j}_\alpha = \vec{l}_\alpha + \vec{s}_\alpha$
- le spin nucléaire \vec{i}_α
- le moment cinétique atomique total $\vec{f}_\alpha = \vec{j}_\alpha + \vec{i}_\alpha$

Tous ces nombres quantiques sont indicés par $\alpha=1,2$ pour décrire les deux atomes. Le moment cinétique total sans rotation relative des atomes est par définition $\vec{f} = \vec{f}_1 + \vec{f}_2$. La rotation relative des deux atomes est, pour des états non liés, exactement l'onde partielle de collision, notée $\vec{\ell}$. Si \vec{f} et $\vec{\ell}$ ne sont pas couplés, leurs projections respectives M_f et M_ℓ sur un axe fixe du laboratoire termine la description des nombres quantiques de cette base. Si \vec{f} et $\vec{\ell}$ sont couplés, on

définit le moment cinétique total comme $\vec{F} = \vec{f} + \vec{\ell}$, et sa projection sur un axe fixe du laboratoire M_F . Si l'on se limite aux états fondamentaux électroniques, on a bien sûr $l_\alpha=0$, et donc $\vec{j}_\alpha=\vec{s}_\alpha$. D'autre part, on adopte ici un point de vue moléculaire, et non collisionnel. Il n'est donc pas question d'étudier les collisions entre deux atomes libres, éventuellement préparés dans un état hyperfin donné, comme c'est couramment le cas dans les expériences d'atomes froids. Au contraire, la vision moléculaire nous incite à considérer les symétries moléculaires du système. Tout d'abord, la réflexion des coordonnées spatiales électroniques par rapport à un plan contenant l'axe interatomique commute avec le Hamiltonien, et laisse invariant tous les états électroniques fondamentaux. Ceux-ci sont donc tous états propres de cette symétrie pour la même valeur propre 1, et je ne ferai donc plus référence à cette symétrie dans la suite. Le Hamiltonien commute également avec l'opération d'inversion de toutes les coordonnées spatiales des électrons et des noyaux, introduisant une nouvelle symétrie, la parité totale, notée $p=\pm 1$. Le caractère bosonique des atomes de ^{133}Cs impose de plus à la fonction d'onde totale, c'est-à-dire avec la rotation relative des atomes $\vec{\ell}$, d'être complètement symétrique. Ainsi la parité totale sélectionne les nombres quantiques de rotation accessibles par la règle

$$p = (-1)^\ell \quad (5.1)$$

Une telle base est particulièrement adaptée à la description d'états de collision ou de dissociation, on parle encore de base en couplage f - f , ou de base de fragmentation [Gao, 1996].

Notons encore que dans le cas plus général où les atomes sont éventuellement électroniquement excités, la règle de sélection 5.1 ci-dessus s'écrit [Gao, 1996]

$$p = p_1 p_2 (-1)^\ell \quad (5.2)$$

où p_1 et p_2 sont les parités des états atomiques séparés.

La base “moléculaire”

La base dite “atomique” décrite ci-dessus constitue un schéma de couplage des différents moments cinétiques. Dans le cas d'atomes dans l'état fondamental électronique, un autre schéma consiste à coupler d'une part les deux spins électroniques \vec{s}_α pour donner un spin électronique moléculaire \vec{S} , et d'autre part les deux spins nucléaires ensemble pour donner un spin nucléaire moléculaire \vec{I} . On a alors $\vec{f} = \vec{S} + \vec{I}$. De plus, comme les atomes sont dans leur état fondamental, la rotation relative des atomes ℓ s'identifie au moment cinétique angulaire total de la molécule, usuellement noté en physique moléculaire \vec{N} . Enfin le moment cinétique total est donnée par $\vec{F} = \vec{\ell} + \vec{f}$ ^a. La base “moléculaire” que je décris ici est alors exactement la base moléculaire du cas $b_{\beta S}$ de Hund, particulièrement adaptée à la description des molécules de Césium dans les niveaux les plus élevés des potentiels électroniques fondamentaux, où le spin électronique est fortement couplé au spin nucléaire, mais peu à la rotation de la molécule.

^aLorsque les atomes ne sont pas dans l'état fondamental électronique, on couple les moments angulaires \vec{l}_α pour obtenir \vec{L} , puis $\vec{N} = \vec{l} + \vec{L}$ et enfin $\vec{F} = \vec{N} + \vec{f}$.

Cette base “moléculaire” doit également refléter les symétries de la molécule diatomique, *i.e.* les symétries du Hamiltonien de Born-Oppenheimer. Ainsi, la fonction d’onde doit être état propre de l’inversion de toutes les coordonnées électroniques^b par rapport au centre de la molécule, de valeur propre $\omega = \pm 1$ (*gerade/ungerade*). Les deux atomes étant dans l’état fondamental, on a d’après [Gao, 1996](eq. 27)

$$\omega = (-1)^S \quad (5.3a)$$

$$= p(-1)^{i_1+i_2-I+1} \quad (5.3b)$$

Enfin, le caractère fermionique des deux noyaux impose à la fonction d’onde d’être antisymétrique sous l’échange des deux noyaux. Il vient alors pour des atomes dans l’état fondamental électronique la condition

$$S + I + \ell \text{ pair} \quad (5.4)$$

5.1.2 Le Hamiltonien et la fonction d’onde totale

Après séparation du mouvement du centre de masse de la molécule, la particule réduite (de masse μ) est régie par le Hamiltonien suivant :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\vec{\ell}^2}{2\mu R^2} + H^{\text{élec}}(R) \quad (5.5)$$

où $H^{\text{élec}}$ est le Hamiltonien électronique, dépendant explicitement de la distance internucléaire R .

A priori, la fonction d’onde totale solution de l’équation de Schrödinger indépendante du temps est un élément non décomposable de l’espace formé par le produit tensoriel des espaces décrivant noyaux et électrons :

$$\psi_{\beta}^{\text{totale}} = \sum_{\gamma} \psi_{\gamma,\beta}^{\text{noyaux}} \otimes \psi_{\gamma,\beta}^{\text{électrons}} \quad (5.6)$$

où β représente l’ensemble des nombres quantiques qui sont conservés par le Hamiltonien total 5.5. Autrement dit, le Hamiltonien 5.5 est diagonal en β . Quant à γ , il représente les autres nombres quantiques, qui sont couplés par le Hamiltonien 5.5.

En physique moléculaire, la rotation de la molécule est généralement couplée aux autres nombres quantiques. Elle est alors décrite par une fonction de Wigner $\mathcal{D}_{M_J,\Omega}^J$ (cas (a) de Hund) ou $\mathcal{D}_{M_N,\Lambda}^N$ (cas (b) de Hund) [Varshalovich et al., 1989]. Ces fonctions de rotation rendent bien compte des couplages moléculaires des différents cas de Hund, mais ne sont pas états propres de l’opérateur $\vec{\ell}^2$, ce qui introduit de nouvelles interactions (comme le couplage dit de Coriolis), qui sont traitées en physique moléculaire comme des perturbations. Ici, au contraire, les états moléculaires sont situés à grande distance internucléaire, et la rotation est

^bC’est-à-dire les coordonnées spatiales et de spin.

peu ou pas couplée aux autres nombres quantiques. On décrit donc la rotation de la molécule par une harmonique sphérique^c.

Quant à la vibration des noyaux, elle est décrite par $\psi_{\gamma,\beta,\ell}^{\text{vib}}(R)/R$. La fonction d'onde totale s'écrit donc

$$\psi_{\beta}^{\text{totale}} = \frac{1}{R} \sum_{\gamma} \psi_{\gamma,\beta,\ell}^{\text{vib}}(R) \psi_{\ell}^{\text{rot}} \left| \psi_{\gamma,\beta}^{\text{elec}}(R) \right\rangle \quad (5.7)$$

Il est commode d'utiliser un indice muet γ car les nombres quantiques qu'il désigne dépendent de la base électronique. A très grande distance interatomique, $\{\gamma, \beta\}$ désigne un état de la base "atomique", mais γ n'est pas toujours explicite, comme on le verra avec la base adiabatique.

Le Hamiltonien électronique

Le Hamiltonien électronique $H^{\text{elec}}(R)$ contient plusieurs termes. Je vais les détailler dans leur ordre de prédominance lorsque la distance interatomique diminue.

Lorsque les deux atomes sont considérés comme infiniment éloignés l'un de l'autre, les seules interactions existantes sont les interactions internes à chaque atome. Pour deux atomes dans l'état fondamental électronique, l'interaction hyperfine atomique autorise deux niveaux hyperfins. Pour le césium, le spin nucléaire étant $7/2$, les niveaux $f_{\alpha}=3$ et $f_{\alpha}=4$ sont accessibles pour chaque atome.

Voyons maintenant les interactions entre atomes. Lorsque les noyaux sont très éloignés, l'interaction prépondérante est l'interaction électrostatique. Elle s'exprime de façon générale sous la forme d'un couplage dipôle-dipôle. L'expression de cette interaction à grande distance internucléaire a fait l'objet de nombreux et importants travaux théoriques, initiés par [Dalgarno and Davison, 1966]. L'idée essentielle est de développer l'interaction dipôle-dipôle suivant les puissances de R^{-1} . Dans les états fondamentaux électroniques, le premier ordre de ce développement multipolaire est nul, puisqu'à grande distance les deux atomes sont dans l'état fondamental, et ne possèdent pas de dipôle permanent. Le second ordre fait apparaître le terme en R^{-6} , *i.e.* la force de van der Waals. Ce développement multipolaire fait ainsi apparaître un hamiltonien scalaire pour les potentiels fondamentaux, qui prend donc la forme d'un potentiel $V^{\text{disp}}(R)$. Il s'écrit avec les premiers coefficients de dispersion^d C_n :

$$V^{\text{disp}}(R) = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} - \frac{C_{12}}{R^{12}} - \dots \quad (5.8)$$

Lorsque les atomes sont à plus courte distance, il est important d'atténuer les coefficients de dispersion, qui font diverger trop violemment le potentiel V^{disp} . Pour deux atomes de césium dans l'état fondamental, le potentiel V^{disp} prend alors la forme

$$V^{\text{disp}}(R) = - \sum_n f_n(R) \frac{C_n}{R^n} \quad (5.9)$$

^cPour voir le lien avec la description de la rotation en physique moléculaire, il suffit de remarquer que cette harmonique sphérique est aussi la fonction de Wigner $\mathcal{D}_{M_{\ell},0}^{\ell}$.

^dDans tout ce manuscrit les coefficients de dispersion sont par définition positifs, mais d'autres définitions existent.

où les fonctions d'atténuation $f_n(R)$ s'expriment par exemple [Koide et al., 1981, Weickenmeier et al., 1985] par

$$f_n(R) = \left(1 - e^{-\alpha(R-n\beta)}\right)^n. \quad (5.10)$$

α et β sont deux coefficients, que je n'ajuste pas. Je les prend égaux aux valeurs déterminées par [Amiot and Dulieu, 2002] :

$$\alpha = 0.48306 \text{ a}_0^{-1} \quad (5.11)$$

$$\beta = 0.71044 \text{ a}_0 \quad (5.12)$$

A plus courte distance internucléaire, les fonctions d'onde électroniques se recouvrent spatialement. La théorie des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO) fait alors intervenir l'intégrale d'échange. La diagonalisation du Hamiltonien effectif tenant compte de cette intégrale fait alors apparaître des états moléculaires de caractères *gerade* et *ungerade*, séparés par l'énergie d'échange (deux fois). Cette dernière reflétant le recouvrement des fonctions d'onde électroniques, elle décroît exponentiellement à grande distance. Différentes expressions asymptotiques ont été établies théoriquement [Hadinger et al., 1996, Smirnov and Chibisov, 1965]. Elles reproduisent cette décroissance exponentielle, et leur plus grande incertitude réside dans l'amplitude D de cette interaction d'échange :

$$DR^\gamma e^{-2\alpha R}$$

Puisque les états électroniques fondamentaux sont $^1\Sigma_g^+$ et $^3\Sigma_u^+$, le spin électronique moléculaire S est univoquement déterminé par le caractère *gerade/ungerade* de la fonction d'onde électronique à courte distance. Il est ainsi aisé d'écrire l'énergie d'échange en fonction du spin S par

$$H_S^{\text{ech}}(R) = (-1 + 2S)DR^\gamma e^{-2\alpha R} \quad (5.13)$$

Finalement, le Hamiltonien électronique s'écrit :

$$H^{\text{elec}}(R) = V^{\text{disp}}(R) + H_S^{\text{ech}}(R) + H^{\text{hfs}} \quad (5.14)$$

Hypothèse importante sur le Hamiltonien électronique

Le Hamiltonien électronique que je viens de présenter n'agit pas sur la rotation de la molécule. En effet, son action se limite à l'espace des électrons, il n'agit donc que sur les nombres quantiques internes aux électrons, inclus dans f . Ce n'est bien sûr pas le cas en physique moléculaire usuelle, où les moments cinétiques électroniques sont quantifiés sur l'axe moléculaire, ce qui signifie que ces moments cinétiques sont couplés à la rotation des noyaux. De plus, d'autres termes peuvent être pris en compte, comme des termes de spin-rotation, qui fait explicitement intervenir la rotation, mais aussi des termes d'interaction directe spin-spin, dans laquelle le rôle de la rotation est moins évident. Dans ce cas, la rotation ℓ et le moment cinétique total électronique f sont couplés, et le seul bon nombre quantique est F .

Pour l'instant, par souci de clarté, et puisque le modèle théorique que je présenterai en section 5.3 repose sur cette hypothèse, je considère que le hamiltonien électronique n'agit pas sur la rotation. Comme de plus les deux premiers termes de l'équation de Schrödinger 5.5 n'agissent pas sur la fonction d'onde électronique :

$$\boxed{\text{Les nombres quantiques } f \text{ et } \ell \text{ sont découplés, et sont bons à toute distance internucléaire.}} \quad (5.15)$$

Leur somme F sera donc délaissée, puisqu'elle figure un couplage entre f et ℓ . D'autre part, en l'absence de champ extérieur, les projections M_f et M_ℓ sur un axe fixe du laboratoire seront elles aussi omises puisque dégénérées.

Cette hypothèse de découplage de f et ℓ à toute distance internucléaire ne reflète bien sûr pas fidèlement toute la réalité, en particulier en ce qui concerne les collisions binaires entre atomes froids, dans lesquelles la dépolarisation par changement de spin est bien connue [Söding et al., 1998]. Je reviendrai sur ce point lors de l'analyse de nos résultats en section 5.6.5, où nous verrons que l'hypothèse de découplage de la rotation est valable pour tous les niveaux moléculaires que nous étudions.

Conséquence sur la description des bases : notations

Le Hamiltonien total 5.5 laissant f et ℓ découplés, et la parité p étant elle aussi conservée, ces trois nombres quantiques sont bons à toute distance, et caractérisent la fonction d'onde totale, à un nombre quantique de vibration près.

En table 5.1, je présente les notations utilisées pour décrire les états dans les bases diabatiques atomique et moléculaire, ainsi que la notation correspondante en cas (a) de Hund. Dans la base adiabatique, l'ensemble γ des nombres quantiques couplés est représenté par un indice $(1,2,\dots)$ croissant avec les énergies propres du Hamiltonien $H^{\text{elec}}(R)$.

En base atomique, les nombres quantiques f_1 et f_2 sont couplés pour donner f . On peut donc préciser, en fonction de f , quelles valeurs les ensembles $\{f_1, f_2\}$ peuvent prendre :

- Si $f \leq 6$, (f_1, f_2) décrit les valeurs $(3, 3)$, $(3, 4)$, et $(4, 4)$, dans cet ordre^e,
- Si $f = 7$, (f_1, f_2) décrit les valeurs $(3, 4)$, $(4, 4)$,
- Si $f = 8$, (f_1, f_2) ne prend que la valeur $(4, 4)$.

Ainsi la fonction d'onde totale s'écrira

$$\psi_{f,\ell,p}^{\text{totale}} = \frac{1}{R} \sum_{f_1, f_2} \psi_{f_1, f_2, f, \ell, p}^{\text{vib}}(R) \psi_\ell^{\text{rot}} \left| \psi_{f_1, f_2, f, p}^{\text{elec}} \right\rangle \quad (5.16)$$

En base moléculaire, outre les nombres quantiques p , f et ℓ , le spin électronique S est également bon. L'état triplet $S=1$ contient deux états, distingués par le spin nucléaire I . A ce dernier je préfère un indice \pm pour signifier

^eCet ordre sera désormais adopté pour la suite de l'exposé. Noter également que malgré la notation apparemment dissymétrique, la fonction d'onde est correctement symétrisée dans l'échange de f_1 et f_2 , comme le montre la formule de changement de base B.13 de l'annexe B.

le potentiel triplet auquel on se réfère : - pour le plus bas des deux potentiels triplet et + pour le plus haut. En effet, le lien entre I et le potentiel désigné est moins direct : il ne peut se faire qu'en calculant l'interaction hyperfine en base moléculaire. Aussi γ représente en base moléculaire l'ensemble $\{S, \pm\}$, et la fonction d'onde totale prend la forme

$$\psi_{f,\ell,p}^{\text{totale}} = \frac{1}{R} \sum_{S,\pm} \psi_{S,\pm,f,\ell,p}^{\text{vib}}(R) \psi_{\ell}^{\text{rot}} \left| \psi_{S,\pm,f,p}^{\text{élec}} \right\rangle \quad (5.17)$$

N.B. On précise parfois en cas (a) de Hund la projection du spin électronique Ω sur l'axe moléculaire, par l'écriture ${}^3\Sigma_{u,\Omega}^+$. Cette projection Ω reste ici *dégénérée*. On se gardera en effet de penser que la différence entre les deux potentiels triplet est due à une interaction de type spin-spin, ou spin-orbite du second ordre, qui lèverait la dégénérescence en Ω . De telles interactions ne sont pas prises en compte pour l'instant, et la différence entre les potentiels triplet est uniquement due à l'influence de la structure hyperfine atomique.

p	f	"atomique"		adiabatique	"moléculaire"			
		f_1	f_2	γ	S	\pm	I	cas(a)
+1	4	3	3	1	0		4	${}^1\Sigma_g^+$
+1	4	3	4	2	1	-	5	${}^3\Sigma_u^+$
+1	4	4	4	3	1	+	3	${}^3\Sigma_u^+$
-1	5	3	3	1	0		5	${}^1\Sigma_g^+$
-1	5	3	4	2	1	-	6	${}^3\Sigma_u^+$
-1	5	4	4	3	1	+	4	${}^3\Sigma_u^+$
+1	6	3	3	1	0		6	${}^1\Sigma_g^+$
+1	6	3	4	2	1	-	7	${}^3\Sigma_u^+$
+1	6	4	4	3	1	+	5	${}^3\Sigma_u^+$
-1	7	3	4	1	0		7	${}^1\Sigma_g^+$
-1	7	4	4	2	1		6	${}^3\Sigma_u^+$

TAB. 5.1 – Notations des différents états des sous-espaces $f=4, p=+1, f=5, p=-1, f=6, p=+1$ et $f=7, p=-1$, dans les différentes bases utiles : en base diabatique "atomique", en base adiabatique et en base diabatique "moléculaire". Les nombres quantiques de rotation sont omis, et vérifient la relation $p = (-1)^\ell$ (5.1).

D'une façon générale, résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps consiste à trouver les fonctions d'onde totales $\psi_{f,\ell,p}^{\text{totale}}$, fonctions propres du Hamiltonien 5.5. Le traitement dépend de la base électronique choisie. C'est pourquoi je vais d'abord décrire ce traitement dans la base adiabatique, puis dans la base "atomique", qui sera celle utilisée dans l'ensemble du travail numérique qui suivra dans ce chapitre.

5.1.3 La formulation du problème en base adiabatique

Un choix classique de base électronique est la base adiabatique, qui dépend bien sûr de R , constituée des états propres de $H^{\text{élec}}(R)$. Pour un Hamiltonien tel

que celui décrit en section 5.1.2, seules les fonctions d'onde électroniques sont affectées par l'action de $H^{\text{élec}}(R)$, ce qui autorise à parler des fonctions électroniques propres de $H^{\text{élec}}(R)$.

La base électronique adiabatique est la base dans laquelle à toute distance R , le Hamiltonien électronique est diagonal. Les énergies propres constituent les potentiels électroniques adiabatiques. Ainsi on a

$$H^{\text{élec}}(R) \left| \psi_{\gamma,f,p}^{\text{élec,adiab}}(R) \right\rangle = V_{\gamma,f,p}^{\text{élec,adiab}}(R) \left| \psi_{\gamma,f,p}^{\text{élec,adiab}}(R) \right\rangle \quad (5.18)$$

où γ parcourt les différents indices (1,2,...) possibles à p et f fixés, donnés par exemple en table 5.1. J'ai représenté en figure 5.1 les potentiels adiabatiques du sous-espace électronique $p=+1$, $f=6$, de dimension 3. Cette figure fait apparaître clairement la prédominance de la structure hyperfine à longue distance, tandis qu'à plus courte distance l'échange sépare nettement les états singulet et triplet. La structure hyperfine atomique y garde une influence importante, comme le montre l'agrandissement des deux courbes de potentiel triplet. L'ensemble des courbes adiabatiques est représentée en figure 5.2, pour les deux sous-espaces $p=+1$ et $p=-1$, qui comportent respectivement 16 et 14 courbes de potentiel.

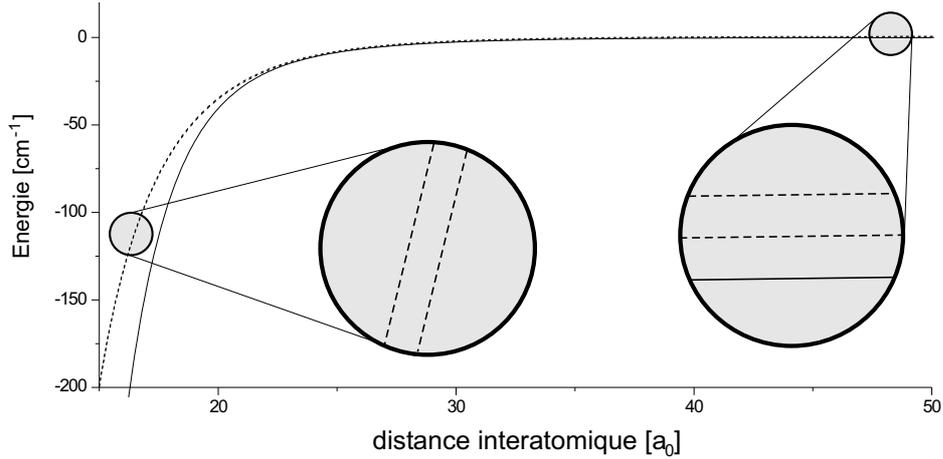


FIG. 5.1 – Potentiels électroniques adiabatiques à grande distance pour le sous-espace $p=+1$, $f=6$. Y sont inclus les coefficients de dispersion C_6 , C_8 et C_{10} , l'interaction d'échange, ainsi que la structure hyperfine atomique, clairement visible sur l'agrandissement de droite, et responsable de la présence de deux courbes triplet sur l'agrandissement de gauche.

En utilisant la fonction d'onde totale définie par l'équation 5.7, où β désigne l'ensemble $\{f, \ell, p\}$, l'équation aux valeurs propres $H\psi_\beta = E\psi_\beta$ peut alors se réécrire sous la forme

$$\sum_{\gamma} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\vec{\ell}^2}{2\mu R^2} + \left(V_{\gamma,f,p}^{\text{élec,adiab}}(R) - E \right) \right] \psi_{\ell}^{\text{rot}} \psi_{\gamma,f,\ell,p}^{\text{vib}}(R) \left| \psi_{\gamma,f,p}^{\text{élec,adiab}}(R) \right\rangle = 0 \quad (5.19)$$

que l'on réécrit sous forme d'un système d'équations couplées : pour chaque

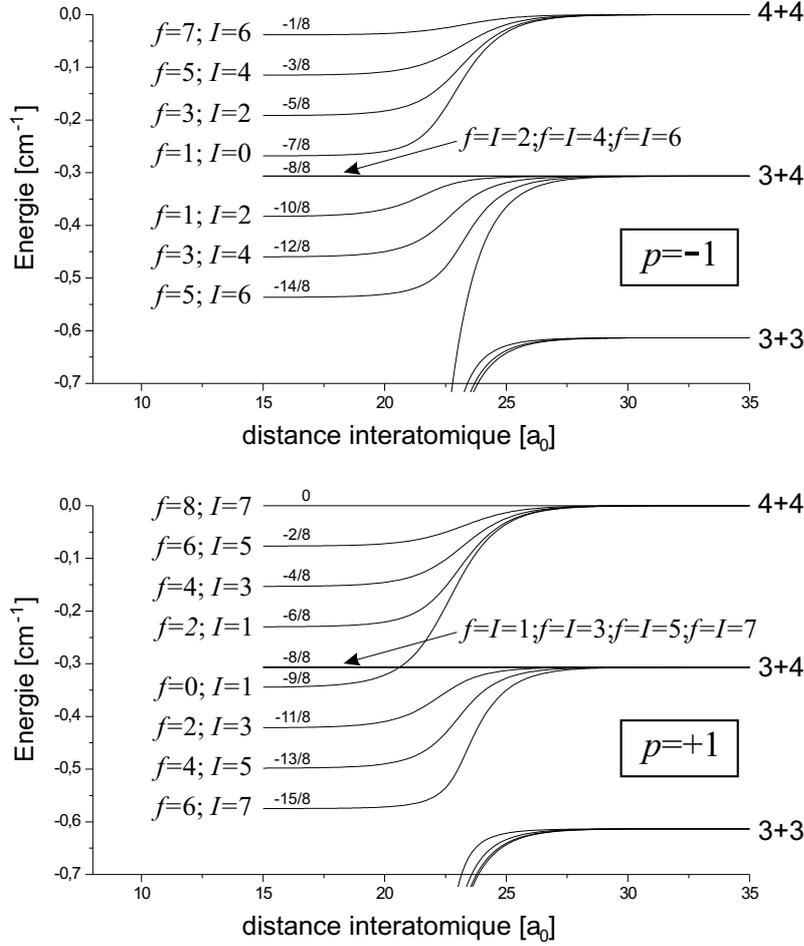


FIG. 5.2 – Détails des potentiels électroniques triplet en zone de couplage cinétique. En haut, les sous-espaces $p=-1$, et en bas, $p=+1$. A toutes les énergies est retranchée l'énergie du niveau $f=8$, $p=+1$, qui est le seul potentiel triplet pur. A gauche sont reportés les nombres quantiques correspondant à chaque courbe, en base moléculaire. Sur la partie interne des courbes j'ai reporté les limites des potentiels à courte distance, en fraction de la structure hyperfine atomique, toujours par rapport au potentiel $f=8$, $p=+1$.

ensemble de nombres quantiques $\{\gamma, f, \ell, p\}$, on écrit l'équation scalaire

$$\begin{aligned}
 & \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R^2} + \left(V_{\gamma, f, p}^{\text{élec, adiab}}(R) - E \right) \right] \psi_{\gamma, f, \ell, p}^{\text{vib}}(R) \\
 &= \frac{\hbar^2}{\mu} \sum_{\gamma'} \left\langle \psi_{\gamma, f, p}^{\text{élec, adiab}}(R) \left| \frac{\partial}{\partial R} \psi_{\gamma', f, p}^{\text{élec, adiab}}(R) \right. \right\rangle \frac{d}{dR} \psi_{\gamma, f, \ell, p}^{\text{vib}}(R) \\
 & \quad + \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{\gamma'} \left\langle \psi_{\gamma, f, p}^{\text{élec, adiab}}(R) \left| \frac{\partial^2}{\partial R^2} \psi_{\gamma', f, p}^{\text{élec, adiab}}(R) \right. \right\rangle \psi_{\gamma, f, \ell, p}^{\text{vib}}(R) \quad (5.20)
 \end{aligned}$$

Les deux termes du second membre de cette équation constituent les termes de couplage dits “cinétiques”, traduisant l'influence de la dépendance des fonctions

d'onde électroniques en la distance internucléaire^f. Le premier est couramment appelé couplage cinétique du premier ordre, et le second du second ordre, au regard des dérivées des fonctions électroniques qu'ils font intervenir.

Comme le reproduit la figure 5.3, ces couplages cinétiques sont localisés typiquement entre 20 et 30 a_0 , qui est la zone où les fonction d'onde électroniques passent d'un caractère moléculaire (où l'interaction d'échange domine) à un caractère atomique (où la structure hyperfine atomique domine).

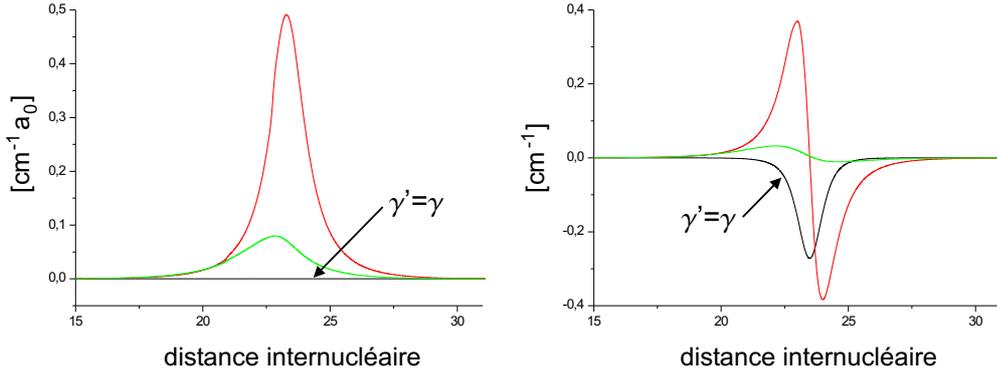


FIG. 5.3 – Allure des couplages cinétiques du premier ordre (à gauche) et du second ordre (à droite). Noter le comportement des termes “diagonaux” ($\gamma'=\gamma$) de ces couplages : le couplage diagonal du premier ordre est nul, ce qui est une conséquence de la normalisation des fonctions d'onde électroniques.

Lorsque le second membre des équations couplées 5.20 est négligé, on fait exactement l'approximation adiabatique [Messiah, 1964], et dans ce cas la fonction d'onde totale solution de l'équation 5.19 ne comporte qu'un seul caractère électronique, qui change néanmoins bien sûr avec R . La fonction d'onde retrouve alors sa forme de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Pour des états peu liés des potentiels fondamentaux, le point tournant externe de la fonction d'onde est situé au delà de la zone de couplage. Les couplages cinétiques induisent donc un mélange des différentes composantes électroniques, exprimées en base électronique adiabatique. Ainsi, pour prendre un exemple concret, une fonction d'onde de caractère purement singulet à courte distance n'est pas nécessairement de caractère 3+3 à très longue distance, qui est pourtant le caractère auquel l'état singulet est *adiabatement* corrélé.

La résolution de l'équation 5.19 en incluant les couplages cinétiques impose de calculer ces termes cinétiques, et donc de calculer pour toute distance internucléaire non seulement les potentiels adiabatiques, mais aussi les fonctions d'onde électroniques, ainsi que leurs dérivées premières et secondes par rapport à R .

^fNotons ici que les “dérivées partielles” premières et secondes ne doivent pas être comprises comme des opérateurs dans l'espace des électrons, et agissent donc uniquement à *droite* dans l'équation 5.20.

5.1.4 La formulation du problème en base diabatique

En base diabatique “atomique”

Afin de s’affranchir du calcul des termes de couplage cinétiques, extrêmement coûteux en temps de calcul, on peut choisir de travailler dans une base électronique indépendante de R , par exemple la base “atomique”.

Dans cette base, on écrit la fonction d’onde totale sous la forme

$$\psi_{f,\ell,p}^{\text{totale}} = \frac{1}{R} \sum_{f_1, f_2} \psi_{f_1, f_2, f, \ell, p}^{\text{vib}}(R) \psi_{\ell}^{\text{rot}} \left| \psi_{f_1, f_2, f, p}^{\text{elec}} \right\rangle \quad (5.21)$$

Pour fixer les idées, et puisque ce sera le cas pour tous les niveaux moléculaires auxquels nous nous intéresserons, considérons que $f \leq 6$. Le sous-espace électronique correspondant est alors toujours de dimension 3.

Ainsi, dans la base $\psi_{\ell}^{\text{rot}} \otimes \left| \psi_{p, f_1, f_2, f}^{\text{elec}} \right\rangle$, les composantes de la fonction d’onde totale s’écrivent sous la forme vectorielle

$$\psi_{f,\ell,p}^{\text{totale}}(R) = \begin{pmatrix} \psi_{3,3,f,l,p}^{\text{vib}}(R) \\ \psi_{3,4,f,l,p}^{\text{vib}}(R) \\ \psi_{4,4,f,l,p}^{\text{vib}}(R) \end{pmatrix} \quad (5.22)$$

Détaillons maintenant les différents termes du Hamiltonien électronique dans la base “atomique”, dont chaque terme s’écrit de façon matricielle. Dans la base $\psi_{\ell}^{\text{rot}} \otimes \left| \psi_{p, f_1, f_2, f}^{\text{elec}} \right\rangle$, l’interaction hyperfine atomique est diagonale et s’écrit très simplement

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_{\text{hfs}} & 0 \\ 0 & 0 & 2E_{\text{hfs}} \end{pmatrix} \quad (5.23)$$

où E_{hfs} est l’écart en énergie des niveaux hyperfins de l’atome de césium : 9.192631770 GHz.

Quant au développement multipolaire de l’interaction électrostatique, il est scalaire, c’est donc simplement $V^{\text{disp}}(R)$ (5.8).

L’interaction d’échange est un peu plus complexe à exprimer. En effet, c’est dans une base moléculaire qu’elle est diagonale. Il faut donc l’exprimer en base “moléculaire” décrite en 5.1.1. Le changement de base de la base “moléculaire” à la base “atomique”, détaillé en annexe B (section B.3), permet ensuite d’exprimer sous forme matricielle l’interaction d’échange.

L’écriture de l’équation de Schrödinger indépendante du temps est alors matricielle mais très simple

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R^2} + H^{\text{elec}}(R) - E \right) \begin{pmatrix} \psi_{p,3,3,f,l}^{\text{vib}}(R) \\ \psi_{p,3,4,f,l}^{\text{vib}}(R) \\ \psi_{p,4,4,f,l}^{\text{vib}}(R) \end{pmatrix} = 0 \quad (5.24)$$

La notation des composantes radiales en fonction des nombres quantiques f_1 et f_2 peut être trompeuse. Il faut en effet bien garder en tête que ces composantes ne représentent correctement la fonction d’onde que là où la base adiabatique

est confondue avec la base atomique, c'est-à-dire à très grande distance. Pour avoir les composantes de la fonction d'onde en base adiabatique à une distance quelconque, il faut effectuer un changement de base de la base "atomique" vers la base adiabatique à la distance considérée, pour y exprimer le vecteur ci-dessus.

Notons encore que les formulations de l'équation de Schrödinger sous forme d'équations couplées en base adiabatique 5.19 et sous forme matricielle en base "atomique" 5.24 sont parfaitement équivalentes, moyennant le changement de base que je viens de mentionner.

En base diabatique "moléculaire"

L'équation de Schrödinger 5.24 peut aussi s'écrire dans la base "moléculaire" présentée en section 5.1.1, grâce à un changement de base depuis la base diabatique "atomique". La forme de l'équation de Schrödinger est alors exactement la même que l'équation 5.24, mais l'expression de chaque matrice est bien sûr différente. Je ne reporte pas ici l'écriture des différentes matrices composant le Hamiltonien électronique, puisque le traitement numérique détaillé en section 5.4 se fera en base diabatique atomique.

5.2 Résultats spectroscopiques

5.2.1 Principe de l'expérience

Rappelons les résultats du chapitre 4 concernant l'étude systématique des formes de raies des spectres de photoassociation à deux photons. Nous y avons déterminé que le meilleur outil de photoassociation à deux couleurs pour sonder les niveaux vibrationnels des potentiels électroniques fondamentaux est la spectroscopie par frustration de photoassociation. Rappelons ici brièvement son principe. On fixe tout d'abord la fréquence d'un premier laser sur un maximum de photoassociation vers un état dit "état relais" menant à la production de molécules froides stables par émission spontanée. Le choix de cet état relais est détaillé dans la section suivante. On a donc continûment formation de molécules froides par ce laser de photoassociation. Un second laser est ensuite balayé en fréquence de façon à coupler l'état relais avec des niveaux liés (ou quasi-liés) des potentiels fondamentaux. Lorsqu'un tel couplage a lieu, le signal de molécules froides stables est modifié : le balayage en fréquence du second laser donne lieu à un minimum dans le signal de molécules froides détectées. En terme d'analyse de résultats spectroscopiques, la commodité de la frustration de photoassociation réside dans le fait que la position de ce minimum est indépendante des intensités des deux lasers utilisés.

5.2.2 Le choix de l'état relais

Pour détecter, par spectroscopie de frustration de photoassociation, des états peu liés des potentiels fondamentaux, il faut choisir un niveau relais fortement couplé à ces états. Un tel niveau doit donc se situer essentiellement à grande distance internucléaire, afin que les fonctions d'onde radiales excitées (*i.e.* de l'état

relais) et fondamentales se recouvrent efficacement, c'est-à-dire aient un facteur de Franck-Condon non négligeable. D'autre part, les caractères électroniques des fonctions d'onde excitées, et fondamentales doivent bien sûr être couplés par l'interaction dipolaire électrique. Enfin, comme je l'ai souligné plus haut, puisqu'expérimentalement on détecte des molécules formées par émission spontanée dans les états moléculaires fondamentaux, il faut que le niveau relais forme efficacement de telles molécules par émission spontanée.

Les nombreuses études de photoassociation et de formation de molécules froides menées dans notre équipe permettent de sélectionner deux états prometteurs, formant très efficacement des molécules froides dans les états fondamentaux. Il s'agit des états $1_u(6s_{1/2}+6p_{3/2})$ et $0_g^-(6s_{1/2}+6p_{3/2})$. Je vais donc détailler d'abord l'état $1_u(6s_{1/2}+6p_{3/2})$ et son interaction possible avec les états fondamentaux par interaction dipolaire électrique, du point de vue des couplages électroniques et du point de vue des couplages radiaux. Ensuite, j'examinerai rapidement la possibilité d'utiliser l'état $0_g^-(6s_{1/2}+6p_{3/2})$ comme état relais.

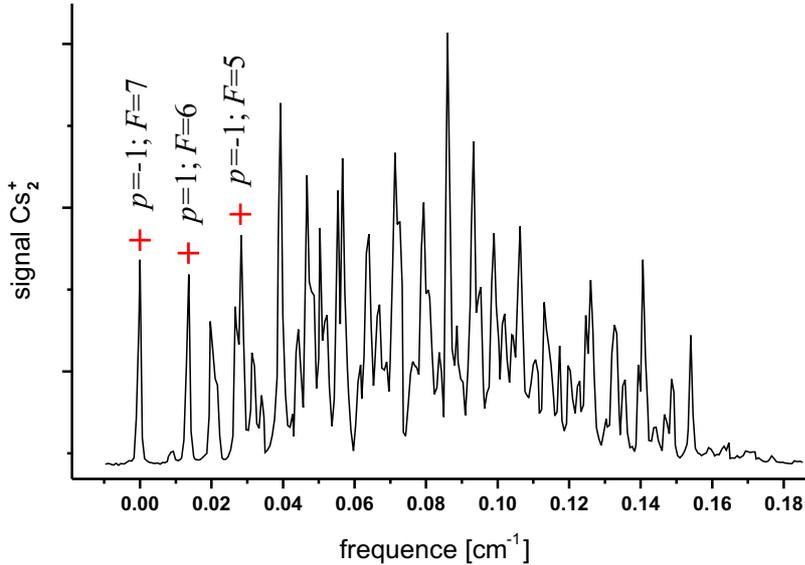


FIG. 5.4 – Signal de photoassociation directe vers le niveau vibrationnel $v=1$ de l'état 1_u corrélé à l'asymptote $6s_{1/2}+6p_{3/2}$. Les croix figurent les états relais que nous avons utilisés expérimentalement et dont la composition est partiellement détaillée en table 5.2. Les bons nombres quantiques p et F qui les caractérisent sont également reportés.

L'état 1_u : couplage électronique

Le potentiel externe de l'état relais 1_u corrélé à la limite de dissociation $6s_{1/2}+6p_{3/2}$ a été étudié théoriquement en détail par Anne Crubellier [Comparat et al., 2000] en comparant les positions expérimentales et calculées des raies de photoassociation. Cette étude a été menée en décrivant l'état 1_u grâce à la base "atomique" décrite en section 5.1.1. Cet état se prête particulièrement bien à une telle description, puisque de telles molécules sont entièrement situées à grande distance internucléaire. La rotation de la molécule et la structure hyper-

fine atomique y sont extrêmement couplées, et les spectres de photoassociation de tels états diffèrent grandement d'un spectre classique de vibration-rotation, comme on le voit sur la figure 5.4.

La base électronique décrivant les différents niveaux visibles sur la figure 5.4 traduit donc le couplage entre la rotation et la structure hyperfine. Le nombre quantique de rotation ℓ n'apparaît plus dans cette base. En revanche, il apparaît $m_F \equiv m_f$ la projection de F (ou de f) sur l'axe internucléaire. Un simple changement de base, décrit en annexe B (section B.2), permet de passer en base où la rotation est découplée, qui est la base "atomique" décrite en section 5.1.1. Un état de cette base "couplée" s'écrit donc

$$|s_1, l_1, j_1, f_1, s_2, l_2, j_2, f_2, f, F, m_F\rangle \equiv |f_1, j_2, f_2, f, F, m_F\rangle \quad (5.25)$$

puisque $s_1=j_1=s_2=1/2$, $l_1=0$, et $l_2=1$.

En toute rigueur, chaque niveau de la figure 5.4 ne possède que deux bons nombres quantiques, F et sa projection M_F sur un axe fixe du laboratoire (omis dans l'équation 5.25 car dégénéré en énergie en l'absence de champ externe). Il a donc plusieurs caractères électroniques exprimés dans la base 5.25. Néanmoins, lorsque l'on examine les coefficients traduisant la présence de ces différents caractères, un caractère est toujours prédominant. Par exemple, la raie correspondant au niveau le plus bas en énergie (la plus à gauche sur la figure 5.4) correspond à $F=7$, de parité $p=-1$, et est à plus de 57% de caractère électronique $|f_1, j_2, f_2, f, F, m_F\rangle = |3, 3/2, 5, 7, 7, 7\rangle$. D'après la relation 5.2, les seules rotations entrant dans la composition de cet état correspondent à des nombres quantiques ℓ pairs. Ainsi, la rotation de la molécule ℓ n'étant pas affectée par la transition dipolaire, cet état excité n'est couplé qu'à des états de rotation paire dans l'état fondamental. De plus, cet état est couplé par l'interaction dipolaire électrique aux états électroniques fondamentaux tels que $f=6, 7$ ou 8 , imposés par la règle de sélection $\Delta f=0, \pm 1$. Les états fondamentaux tels que $f=8$ et tels que ℓ est pair ne sont corrélés qu'à l'état triplet, et sont donc de caractère complètement *ungerade*. Ils ne sont donc pas couplés par l'interaction dipolaire électrique à l'état excité 1_u , lui aussi de caractère *ungerade*. D'autre part, il n'existe pas d'état fondamental électronique vérifiant $f=7$, ℓ pair, et satisfaisant la relation 5.4.

Ainsi, la pureté du caractère électronique de cette raie de l'état 1_u et les règles de sélections des transitions dipolaires électriques permettent en choisissant expérimentalement cette raie comme relais du schéma à deux photons de sonder de façon exclusive les niveaux des potentiels fondamentaux vérifiant $f=6$, et ℓ pair.

Le raisonnement ci-dessus peut être mené à nouveau pour d'autres raies de l'état $1_u(6s_{1/2}+6p_{3/2})$. En utilisant la composition de l'état excité correspondant, les règles de transitions de l'interaction dipolaire électrique et les règles 5.1, 5.2 et 5.4, on déduit les états fondamentaux détectables par frustration de photoassociation de l'état $1_u(6s_{1/2}+6p_{3/2})$. Les situations que nous avons utilisées sur l'expérience sont reportées en table 5.2.

L'état 1_u : recouvrement radial

Du point de vue des recouvrement radiaux, les états vibrationnels les plus bas de l'état $1_u(6s_{1/2}+6p_{3/2})$ sont relativement bien couplés avec les niveaux fondamentaux situés près des limites de dissociation. A cause de la proximité de ces limites de dissociation, les points tournants externes des fonctions d'onde radiales des derniers niveaux sont susceptibles de varier notablement d'un niveau à l'autre, faisant aussi varier les facteurs de Franck-Condon. Néanmoins, les facteurs de Franck-Condon entre de tels niveaux et les niveaux vibrationnels 0 ou 1 de l'état $1_u(6s_{1/2}+6p_{3/2})$ peuvent dépasser 0.2. Ceci permet un couplage efficace, et donc une bonne détection des derniers niveaux des états fondamentaux par frustration de photoassociation de l'état $1_u(6s_{1/2}+6p_{3/2})$.

L'état 0_g^-

L'état 0_g^- , corrélé à l'asymptote $6s_{1/2}+6p_{3/2}$ constitue également un état relais prometteur, du point de vue des couplages électroniques. En effet, son caractère *gerade* nous permet d'envisager un couplage dipolaire électrique avec des niveaux fondamentaux corrélés uniquement aux états triplet $^3\Sigma_u^+$. Malheureusement, aucune des tentatives que nous avons menées avec les différents niveaux vibrationnels de cet état relais n'a permis l'observation du moindre niveau des potentiels électroniques fondamentaux. L'explication réside probablement dans l'absence de structure hyperfine dans l'état 0_g^- . Le nombre d'états fondamentaux couplés à l'état relais est donc grand, mais l'amplitude des couplages est faible, à cause du mélange de l'état relais. Cette faible amplitude plonge les raies de frustration de photoassociation dans le bruit de la détection des molécules froides stables.

5.2.3 Mesures spectroscopiques**Précision spectroscopique et décalage systématique**

La mesure de la différence de fréquence entre les deux lasers utilisés dans cette expérience de photoassociation à deux photons a été soigneusement réalisée. Comme je l'ai présenté dans le chapitre 4, nous avons réalisé un spectromètre laser, en utilisant différents asservissements afin de nous référer à une fréquence ultime donnée par une transition de la raie D2 du césium. Nous avons ainsi atteint une précision sur la différence de fréquence des lasers de l'ordre de 3 MHz, pour une différence de fréquence inférieure à 3 cm^{-1} . L'incertitude principale sur la détermination des positions des minima des spectres de frustration de photoassociation vient de l'erreur de pointé de ces minima. On peut réduire cette incertitude en réalisant plusieurs spectres, puis en les moyennant, ce qui réduit le bruit statistique de la mesure et permet d'affiner le pointé des raies. En prenant en compte les incertitudes concernant le pointé et la mesure de la différence de fréquence des lasers, on atteint une incertitude totale sur la position des raies de 12 MHz si l'on prend la peine de moyenner une dizaine de spectres, et 16 MHz en ne prenant qu'un spectre.

D'autre part, dans le chapitre 4, j'ai montré l'existence d'un décalage systématique de la position du minimum du spectre de frustration de photoas-

sociation, par rapport à la véritable énergie du niveau lié des potentiels fondamentaux. Ce décalage est dû à l'énergie moyenne de collision qui est non-nulle à cause de la distribution thermique des atomes dans le piège magnéto-optique. Ce décalage systématique a été évalué à 3.5 MHz, et sera inclus dans les mesures d'énergies de niveau présentées dans ce chapitre.

Résultats expérimentaux

En utilisant différentes raies du niveau $v=1$ de l'état $1_u(6s_{1/2}+6p_{3/2})$, nous avons mesuré les énergies de niveaux appartenant à trois sous-espaces de f différents. Les raies de l'état relais sont choisies pour la pureté de leur caractère électronique, et nous avons vu que les règles de sélection de l'interaction dipolaire électrique et les symétries moléculaires permettent de déterminer les états détectés. La table 5.2 résume donc les états relais que nous avons utilisés, et les niveaux fondamentaux observés par frustration de photoassociation.

raie 1_u									état fondamental	
p	F	%	f_1	j_2	f_2	f	m_f		p	f
-1	7	57	3	3/2	5	7	7	\longleftrightarrow	+1	6
-1	5	38	3	3/2	5	5	5	\longleftrightarrow	+1	4
									+1	6
+1	6	47	3	3/2	5	6	6	\longleftrightarrow	-1	5
									-1	7

TAB. 5.2 – Résumé des couplages utilisés expérimentalement, entre les raies de l'état 1_u et les états fondamentaux. A l'extrême gauche se trouvent les deux bons nombres quantiques de la raie utilisée, puis le pourcentage du caractère électronique prédominant de cette raie, et sa composition. A droite, sont reportés les états fondamentaux couplés par l'interaction dipolaire électrique à cette raie. Expérimentalement, nous n'avons observé aucun état $f=7$.

En figure 5.5 est présenté un large spectre de frustration de photoassociation, réalisé avec le niveau vibrationnel $v=1$ de l'état relais 1_u , en utilisant la raie de plus basse énergie (voir figure 5.4), caractérisée par $F=7$, $p=-1$. Les niveaux détectés par frustration de photoassociation correspondent donc, comme expliqué en section 5.2.2 aux nombres quantiques $f=6$ et à des nombres quantiques de rotation ℓ pairs.

On détermine l'existence de niveaux dans le spectre en examinant les progressions rotationnelles, également représentées sur la figure 5.5. Cet examen se fait à l'oeil, en extrayant les minima du spectre et en comparant leurs énergies à une progression rotationnelle en $\ell(\ell+1)$ avec $\ell=0, 2, 4$ et 6 . L'accord remarquable des énergies des niveaux et de cette progression confirme que pour de tels niveaux la rotation est bien découplée de f , ou si l'on préfère, que le Hamiltonien électronique $H^{\text{élec}}$ n'agit pas sur la rotation, à la précision bien sûr de la détermination des énergies de ces niveaux.

Les niveaux des potentiels électroniques fondamentaux correspondent bien sûr à des "trous" dans le fond continu de molécules froides formées *via* l'état relais et l'émission spontanée. Il apparaît également dans le spectre 5.5 de nombreuses raies "positives". Elles sont dues à la photoassociation d'atomes effectuée par le

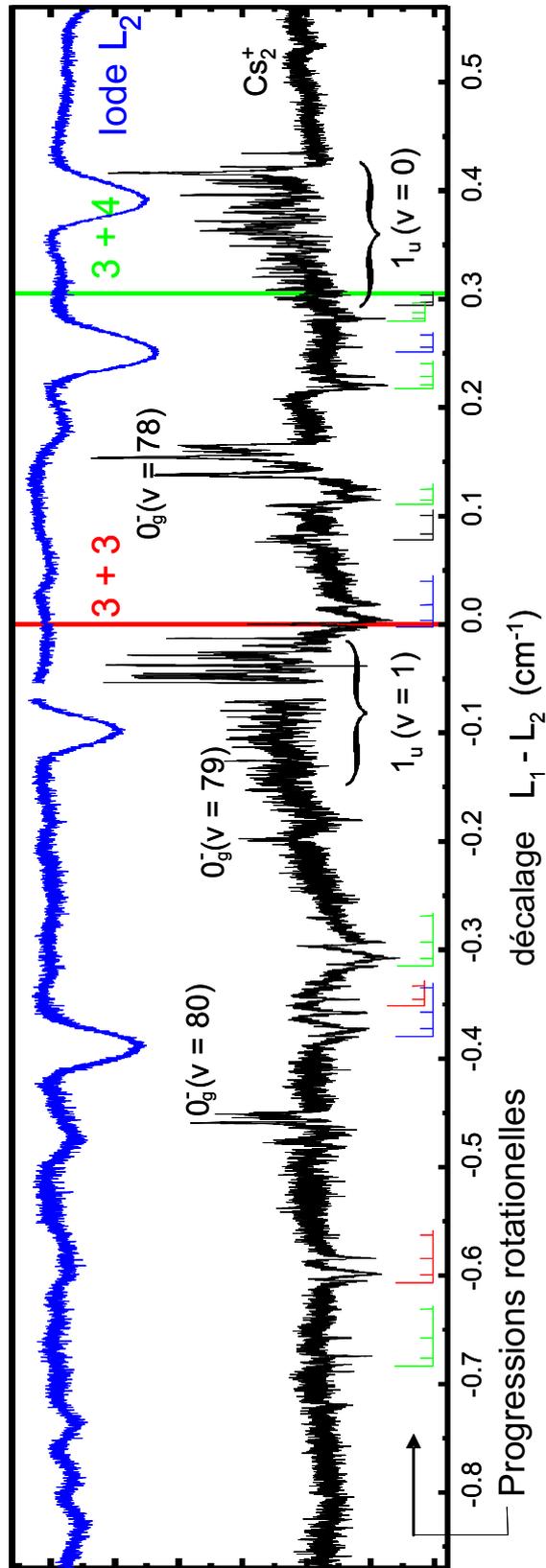


FIG. 5.5 – Spectre de frustration de photoassociation réalisé en utilisant la raie la plus basse en énergie du niveau $v=1$ de l'état excité 1_u . On détecte ainsi par des raies négatives les niveaux fondamentaux de symétrie $f=6$, $p=-+1$. Les raies positives correspondent à la photoassociation directe des atomes par le laser L_2 , vers les états excités 1_u ou 0_g^- . Sont également reportées les asymptotes hyperfines. En haut du spectre est reporté l'absorption du laser L_2 par une cellule d'iode, qui permet d'une part de calibrer grossièrement la longueur d'onde absolue des lasers, et de calibrer un Fabry-Pérot, afin de connaître la différence de fréquence entre les lasers (voir chapitre 4). Sous le spectre sont reportées les progressions rotationnelles en $\ell(\ell+1)$, pour les progressions attribuées.

laser de couplage L_2 . Ainsi, puisque sa fréquence est voisine de celle du laser de photoassociation L_1 , on peut distinguer les états vibrationnels $v=0$ et 1 de l'état 1_u , ainsi que plusieurs niveaux de vibration-rotation de l'état 0_g^- corrélé à l'asymptote $6s_{1/2}+6p_{3/2}$. Il n'est pas possible de s'affranchir d'un tel signal de photoassociation directe. En particulier, moins de 0.2 cm^{-1} sous l'asymptote $3+3$, aucun niveau lié n'a pu être détecté par frustration de photoassociation.

Sur la figure 5.5 sont reportées les positions des deux limites de dissociation les plus basses les potentiels fondamentaux : $3+3$ et $3+4$. Nous avons mesuré des niveaux liés, d'énergie plus basse que l'asymptote $3+3$, mais aussi des niveaux quasi-liés, encore appelés résonances, entre les asymptotes. Je reporte dans la table 5.3 l'ensemble des niveaux et résonances dont nous avons mesuré les énergies. Celles-ci ont été corrigées du décalage systématique de 3.5 MHz dû à la distribution thermique des atomes en collision.

De l'impossibilité de mesurer les largeurs des résonances

Les niveaux quasi-liés possèdent des largeurs naturelles, dont le calcul théorique est possible (voir section 5.4.2). On peut donc comparer ces largeurs à des largeurs expérimentales. Malheureusement, les résonances qui apparaissent dans le spectre 5.5 sont élargies par la largeur des lasers, par leur puissance, et mettent également en jeu la force du couplage avec l'état relais. On pourrait estimer tous ces paramètres pour extraire expérimentalement la largeur naturelle des résonances, mais l'imprécision ainsi introduite serait en contradiction avec la finesse du traitement que l'on se propose de faire dans ce chapitre. On verra en section 5.4.2 que l'on peut s'affranchir des mesures des largeurs de résonances dans le traitement théorique et se contenter des mesures des énergies.

5.3 Le modèle théorique

5.3.1 Un modèle à grande distance

Comme je l'ai mentionné en introduction de ce chapitre, pour les dimères d'alcalins les plus lourds, comme Rb et Cs, non seulement il n'existe pas de spectroscopie moléculaire de l'état fondamental triplet, mais les potentiels calculés *ab initio* sont trop peu précis pour être dignes de confiance dans le traitement des collisions froides binaires, ou des derniers niveaux liés de ces potentiels. Pour remédier à ce manque d'information à courte distance internucléaire, on utilise un modèle à grande distance, dans lequel l'influence de la partie interne des potentiels est traduite par des conditions sur les fonctions d'onde vibrationnelles elles-mêmes. Ces conditions peuvent être fournies par un calcul annexe du Hamiltonien à courte distance, c'est l'idée générale développée dans la théorie du défaut quantique (voir par exemple [Millet, 2001] pour une introduction).

On peut aussi tenter de déterminer des caractéristiques générales des fonctions d'onde à une distance internucléaire intermédiaire, sans faire de calcul en zone interne, en laissant dans ce comportement des paramètres ajustables. Au moyen d'une comparaison entre le calcul théorique et des données expérimentales,

4	+1	4	0.288135072	4	+1	0	-1.48674728	6	+1	0	0.27964629	6	+1	0	-0.37972711
4	+1	2	0.282818371	4	+1	4	-1.71541437	6	+1	2	0.28213727	6	+1	2	-0.37269057
4	+1	0	0.280478993	4	+1	2	-1.73624663	6	+1	4	0.28774643	6	+1	4	-0.35768548
4	+1	4	0.231489486	4	+1	0	-1.74639976	6	+1	6	0.29630453	6	+1	6	-0.33447785
4	+1	2	0.2237457	4	+1	4	-1.98734397	6	+1	0	0.25131373	6	+1	0	-0.60505360
4	+1	0	0.220761631	4	+1	2	-2.00862152	6	+1	2	0.25615343	6	+1	2	-0.59849137
4	+1	4	0.131474948	4	+1	0	-2.01994184	6	+1	4	0.26738546	6	+1	4	-0.58413938
4	+1	2	0.121977753	4	+1	4	-2.46568133	6	+1	0	0.21751490	6	+1	6	-0.56263294
4	+1	0	0.117662072	4	+1	2	-2.48870254	6	+1	2	0.22103494	6	+1	0	-0.68872985
4	+1	4	-0.170640672	4	+1	0	-2.4999544	6	+1	4	0.22891397	6	+1	2	-0.68054602
4	+1	2	-0.181866539	4	+1	4	-2.74127967	6	+1	6	0.24125625	6	+1	4	-0.66400420
4	+1	0	-0.186191715	4	+1	2	-2.76472992	6	+1	0	0.11077658	6	+1	0	-1.1740562
4	+1	4	-0.283948835	4	+1	0	-2.77440703	6	+1	2	0.11524513	6	+1	2	-1.1653349
4	+1	2	-0.29874424	5	-1	1	0.11612306	6	+1	4	0.12493961	6	+1	4	-1.1466183
4	+1	0	-0.305566719	5	-1	3	0.12266592	6	+1	0	-0.00223737	6	+1	0	-1.4432119
4	+1	4	-0.371977621	5	-1	1	-0.18369941	6	+1	2	0.004432911	6	+1	2	-1.4330535
4	+1	2	-0.386977178	5	-1	3	-0.17674575	6	+1	4	0.018298446	6	+1	2	-1.4133063
4	+1	0	-0.392467046	5	-1	1	-0.30641881	6	+1	6	0.040116143	6	+1	4	
4	+1	4	-0.587732156	5	-1	3	-0.29576417	6	+1	0	-0.18436615	6	+1	0	
4	+1	2	-0.602126753	5	-1	5	-0.27685574	6	+1	2	-0.17991198	6	+1	2	
4	+1	0	-0.609009453	5	-1	1	-0.34740241	6	+1	4	-0.17039771	6	+1	4	
4	+1	4	-0.643434194	5	-1	3	-0.33978131	6	+1	6	-0.15393518	6	+1	6	
4	+1	2	-0.659975012	5	-1	1	-0.38442465	6	+1	0	-0.31470579	6	+1	0	
4	+1	0	-0.667341979	5	-1	3	-0.37411884	6	+1	2	-0.30750404	6	+1	2	
4	+1	4	-1.11320916	5	-1	5	-0.35482585	6	+1	6	-0.26894445	6	+1	6	
4	+1	2	-1.13152488	5	-1	1	-0.60552837	6	+1	0	-0.35127097	6	+1	0	
4	+1	0	-1.14029955	5	-1	3	-0.59405287	6	+1	2	-0.34545705	6	+1	2	
4	+1	4	-1.4566677	5	-1	1	-0.67321641	6	+1	4	-0.33287604	6	+1	4	
4	+1	2	-1.47686502	5	-1	3	-0.66120742	6	+1	6		6	+1	6	

TAB. 5.3 – Energies des niveaux mesurés par frustration de photoassociation. Les énergies sont corrigées du décalage systématique de 3.5 MHz dû à la distribution thermique des atomes dans le piège magnéto-optique. Les énergies sont reportées avec le nombre de décimales obtenues lors de l'attribution des raies, ce qui ne signifie bien sûr pas que la précision de la mesure garantit l'ensemble des décimales. Ainsi pour les niveaux appartenant aux espaces $f=4$ et $f=5$, l'incertitude expérimentale a été évaluée à 0.0008 cm^{-1} , et pour les niveaux $f=6$ à 0.0004 cm^{-1} .

on peut extraire, outre ces paramètres ajustables du modèle, les informations sur le Hamiltonien à grande distance. Dans cet esprit, l'équipe de B. Verhaar à Eindhoven a développé un modèle de phase accumulée à courte distance, pour traiter les collisions froides et les niveaux proches des asymptotes. Cette phase accumulée est traduite à une distance fixe R_0 sur les fonctions régulières WKB [Kokkelmans, 2000]. Cette équipe a ainsi interprété les travaux de spectroscopie photoassociative à deux photons de l'état fondamental du groupe de D. Heinzen [Tsai et al., 1997, Vogels et al., 2000].

Je présente ici un modèle développé initialement au Laboratoire Aimé Cotton par Anne Crubellier, dont l'idée est très similaire à celle du groupe de B. Verhaar, et qui consiste à travailler sur la *position* des zéros des fonctions de vibration. Ainsi, les conditions posées sur les fonctions d'onde vibrationnelles à distance intermédiaire s'expriment par la donnée de distances correspondant aux nœuds de ces fonctions d'onde.

Le principe du calcul

Considérons tout d'abord un état lié des potentiels électroniques fondamentaux dans la molécule Cs_2 . Ces potentiels sont couplés, comme l'a fait ressortir l'étude menée en section 5.1. L'équation 5.24, exprimée en base "atomique" fixe, fait apparaître non une fonction d'onde vibrationnelle scalaire, mais vectorielle, dont les composantes sont les coefficients[§] de la fonction d'onde totale sur les différents états électroniques de cette base fixe. Le problème consiste à déterminer ces composantes, connaissant les conditions aux limites qu'elles doivent respecter aux bornes du problème, à savoir pour R tendant vers l'infini, et à la distance internucléaire où sont traduites les interactions inconnues à courte distance. Se pose donc un *problème de conditions aux limites*, régi par l'équation de Schrödinger matricielle 5.24. Puisqu'on a vu que tous les niveaux que nous avons mesurés expérimentalement vérifient $f \leq 6$ et font donc intervenir trois potentiels couplés, je prendrai dans toute cette partie la dimension du problème égale à 3.

5.3.2 Les conditions aux limites

A l'extérieur

Lorsque $R \rightarrow \infty$, tous les termes du Hamiltonien électronique tendent vers 0, sauf l'interaction hyperfine atomique, qui donne les limites à l'infini des potentiels adiabatiques électroniques *i.e.* les différentes énergies hyperfines des atomes séparés. Je note $E_{3,3}^\infty$, $E_{3,4}^\infty$ et $E_{4,4}^\infty$ ces énergies, relativement aux moment cinétiques totaux f_1 et f_2 de chacun des atomes. Rappelons qu'en base électronique "atomique", la fonction d'onde totale s'écrit pour $f \leq 6$

$$\psi_{f,\ell,p}^{\text{totale}} = \begin{pmatrix} \psi_{3,3,f,\ell,p}^{\text{vib}}(R) \\ \psi_{3,4,f,\ell,p}^{\text{vib}}(R) \\ \psi_{4,4,f,\ell,p}^{\text{vib}}(R) \end{pmatrix} \quad (5.26)$$

[§]dépendant bien sûr de R !

La figure 5.6 reproduit le comportement asymptotique des composantes d'une fonction d'onde liée et d'une fonction d'onde quasi-liée.

Pour un niveau lié, d'énergie E , toutes les composantes de la fonction d'onde doivent s'annuler lorsque $R \rightarrow \infty$. Plus précisément, lorsque les valeurs du Hamiltonien électronique deviennent négligeables devant l'énergie du niveau, le régime asymptotique est atteint, et chaque composante se comporte comme une exponentielle décroissante avec R , dont la constante de décroissance dépend de l'énergie du niveau. Le comportement asymptotique de ces composantes lorsque $R \rightarrow \infty$ s'exprime par

$$\psi_{f_1, f_2, f, l, p}^{\text{vib}}(R) \propto \exp(-k_{f_1, f_2} R) \quad (5.27)$$

où

$$k_{f_1, f_2} = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} (E_{f_1, f_2}^\infty - E)} \quad (5.28)$$

avec bien sûr $k_{f_1, f_2} > 0$.

Pour un état quasi-lié, dont la position se situe entre les asymptotes, les conditions s'expriment de façon analogue. En effet pour une résonance, le comportement asymptotique est donné par les états de Siegert [Siegert, 1939], qui impose aux composantes libres d'être des ondes libres purement sortantes, tandis que les composantes liées doivent toujours tendre vers 0 à l'infini. Cela fixe les déphasages à l'infini des composantes libres de la fonction d'onde. Le formalisme des états de Siegert utilise une énergie complexe $E - i\Gamma/2$, où Γ est la largeur de la résonance, où si l'on préfère la largeur naturelle du niveau quasi-lié. L'énergie E de l'équation de Schrödinger 5.24 est donc remplacée par $E - i\Gamma/2$. La partie imaginaire négative de cette énergie signifie, si l'on considère l'équation de Schrödinger *dépendante* du temps, que le carré de la norme de la fonction d'onde diminue avec le temps en $\exp(-\Gamma t)$. C'est donc une vision moléculaire que l'on adopte ici, où le niveau quasi-lié se "vide" par prédissociation. Cela permet de comprendre intuitivement l'emploi d'une onde purement sortante, qui correspond à cette fuite vers le continuum.

Les différentes composantes de la fonction d'onde radiale, exprimée par exemple en base "atomique", sont elles aussi complexes. Leur comportement asymptotique est toujours déterminé par les équations 5.27-5.28, mais les énergies et les vecteurs d'onde k y sont complexes. Pour les composantes libres, on impose donc au vecteur d'onde d'être de partie imaginaire négative, tandis que pour les composantes liées du vecteur 5.26, on impose à la partie réelle du vecteur d'onde d'être positive. Ces conditions sur les vecteurs d'onde sont équivalentes à prendre une convention sur la façon de prendre la racine carrée dans les équations 5.28. Il est en effet bien connu qu'il faut fixer une coupure dans le plan complexe pour y définir univoquement la fonction racine carrée. Ici, les conditions sur les vecteurs d'onde reviennent à choisir cette coupure sur la demi-droite imaginaire positive. On voit avec cette convention que les signes des parties réelles et imaginaires des vecteurs d'onde sont parfaitement déterminées. En particulier, les amplitudes des composantes libres de la fonction d'onde explosent à l'infini.

A l'intérieur

Les conditions aux limites “à l'intérieur” sont moins directes à exprimer que celles à l'extérieur. En effet, celles-ci doivent reproduire les nœuds des fonctions d'onde en zone interne. A de telles distances, typiquement $\sim 15 a_0$, les composantes pertinentes du point de vue du Hamiltonien sont les composantes de la fonction d'onde totale exprimées dans la base moléculaire, et non plus atomique. Ainsi les conditions aux limites doivent être posées sur les composantes en base *moléculaire*^h.

On impose donc à la distance internucléaire R_i , pour $i=1..3$:

$$\left\langle \psi_{S\pm,f,\ell,p}^{\text{elec}}(R_{S\pm,f,\ell,p}) \middle| \psi_{f,\ell,p}^{\text{totale}}(R_{S\pm,f,\ell,p}) \right\rangle = 0 \quad (5.29)$$

Bien sûr, les distances $R_{S\pm,f,\ell,p}$ dépendent de la composante considérée, mais aussi de l'énergie du niveau que l'on traite. Toutes ces distances ne sont heureusement pas indépendantes, sans quoi le modèle aurait beaucoup trop de paramètres ajustables. Ces liens sont exprimés au travers de relations simples issues d'hypothèses physiques sur le Hamiltonien à courte distance interatomique, que j'explique dans la prochaine section.

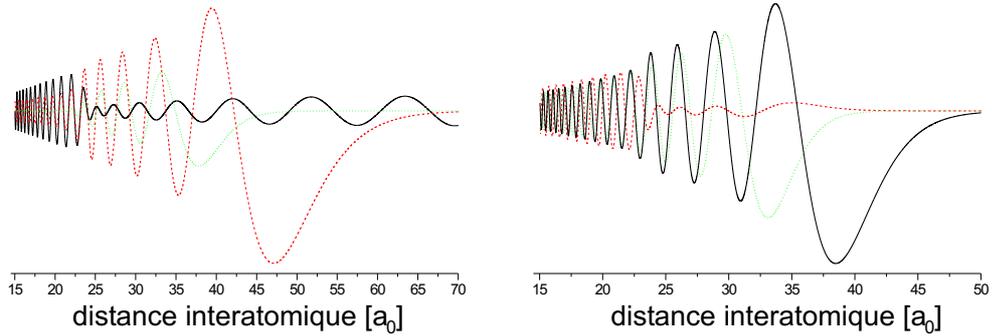


FIG. 5.6 – Composantes des fonctions d'onde radiales à l'extérieur des lignes de nœuds, représentées en base électroniques adiabatiques. A gauche l'état quasi-lié $p=+1$, $f=6$, $\ell=0$, d'énergie $\sim 0.2175 \text{ cm}^{-1}$, à droite l'état lié $p=+1$, $f=6$, $\ell=0$ d'énergie $\sim -0.3513 \text{ cm}^{-1}$.

5.3.3 La ligne de nœuds

Comme je l'ai mentionné, l'idée générale du traitement à longue distance est d'exprimer la contribution du Hamiltonien à courte distance par des relations simples, presque phénoménologiques, fondées sur des hypothèses sur le comportement des fonctions d'onde à courte distance internucléaire.

^hEn fait, à $15 a_0$ la base adiabatique est si proche de la base moléculaire qu'on peut utiliser indifféremment l'une ou l'autre, mais conceptuellement, c'est de la base moléculaire qu'il s'agit, puisque les nœuds considérés doivent être hors de la zone de couplage cinétique.

L'idée générale

L'ensemble des niveaux que nous considérons sont situés quelques cm^{-1} sous les limites de dissociation $6s+6s$. Considérons la partie interne des fonctions d'onde radiales associées à ces niveaux. La différence d'énergie entre deux niveaux consécutifs est très petite devant les valeurs des potentiels moléculaires à de telles distances interatomiques. On peut donc raisonnablement penser que les comportements des fonctions d'onde radiales, à de telles distances internucléaires, sont *très similaires* d'un niveau à l'autre. En particulier, les positions des nœuds des fonctions d'onde sont, en toute première approximation, les mêmes pour le niveau n et le niveau $n+1$, et donc indépendantes de l'énergie : $R_n = R_0$. Si l'on cherche à raffiner cette approximation, on a de fortes chances, comme dans l'immense majorité des problèmes physiques, d'obtenir une linéarisation de la position des nœuds en fonction de l'énergie du niveau :

$$R_n = R_0 + \alpha E_n \quad (5.30)$$

où l'énergie E_n est prise par rapport à la limite de dissociation du potentiel, et reste donc petite devant les valeurs prises par le potentiel. Les positions des nœuds des différentes fonctions d'onde forment alors des droites, presque verticales, comme montré en figure 5.7.

Afin de ne pas alourdir la lecture de ce chapitre avec de longs calculs, la démonstration de la relation 5.30 est reportée en annexe E.

D'autre part, à un niveau vibrationnel correspond une série de niveaux de rotation, et comme on l'a vu, les énergies de ces niveaux varient en $\ell(\ell + 1)$, tant expérimentalement que théoriquement dans la mesure où la rotation de la molécule est considérée comme découplée des nombres quantiques électroniques. On cherche donc également, dans l'optique de limiter le nombre de degrés de liberté du problème à introduire une relation liant les nœuds des fonctions d'onde des différents niveaux rotationnels d'une même série. On peut encore une fois décrire cette dépendance dans une approximation linéaire, *i.e.*

$$R_n = R_0 + \alpha E_n + \beta \ell(\ell + 1) \quad (5.31)$$

En particulier, comme démontré en annexe E, le coefficient β est indépendant de l'énergie. Ainsi la relation 5.31 correspond bien à un développement de Taylor au premier ordre d'une fonction R de deux variables E et $\ell(\ell + 1)$.

Cas de plusieurs potentiels

Nous connaissons maintenant comment décrire une ligne de nœuds pour un potentiel électronique, n'agissant pas sur la rotation de la molécule, et pour des niveaux faiblement liés : trois paramètres sont nécessaires. Ainsi le $n^{\text{ième}}$ nœud s'écrit :

$$R_n = R_0 + \alpha E_n + \beta \ell(\ell + 1) \quad (5.32)$$

Le problème que l'on a à résoudre dans les états fondamentaux de la molécule de césium Cs_2 est bien sûr plus ardu, puisque la présence de plusieurs potentiels

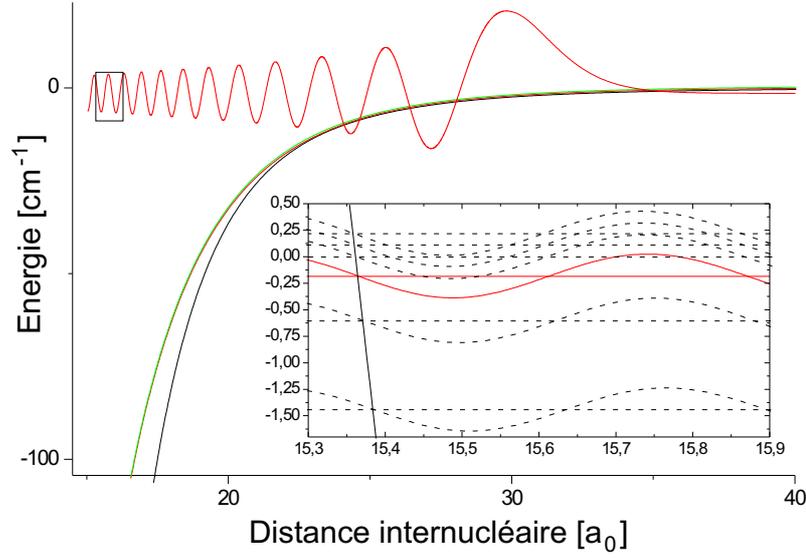


FIG. 5.7 – Représentée dans la base adiabatique, composante de fonction d’onde radiale adiabatiquement reliée à l’asymptote hyperfine la plus haute. La fonction d’onde est celle du niveau d’énergie -0.18453 cm^{-1} , caractérisé par $f=6$, $\ell=0$ et $p=+1$. L’encart reproduit l’alignement des nœuds de la composante triplet 1^+ des différentes fonctions d’onde radiales du sous-espace $f=6$, $\ell=0$, $p=+1$.

couplés est à prendre en compte. Ici encore, puisque les niveaux que nous avons mesurés expérimentalement vérifient $f \leq 6$, le nombre de potentiel à prendre en compte dans chaque sous-espace sera toujours 3.

Pour chacun des potentiels à courte distance (un singulet et deux triplet), on définit une ligne de nœuds :

$$R_{S\pm, f, \ell, p}(E) = R_{S\pm, f, p}^0 + \alpha_{S\pm, f, p} \cdot E + \beta_{S\pm, f, p} \cdot \ell(\ell + 1) \quad (5.33)$$

conformément aux notations des différents potentiels moléculaires à courte distance, données en table 5.1.

Il s’agit donc pour nous de résoudre l’équation de Schrödinger à plusieurs dimensions dans les potentiels moléculaires à grande distance, et dont les solutions sont contraintes par les conditions aux limites. Celles-ci sont données à l’intérieur sur les composantes moléculaires par les lignes de nœuds, et à l’extérieur par les conditions asymptotiques portant sur les composantes atomiques.

5.4 Le traitement numérique

Dans cette section je donne les détails du traitement numérique effectué, en particulier la façon d’intégrer l’équation de Schrödinger en respectant toutes les conditions aux limites.

5.4.1 Généralités

L'objectif général du calcul est de parvenir à la détermination des paramètres du modèle, en comparant les énergies calculées aux énergies expérimentales. Le choix d'un jeu de paramètres (Hamiltonien électronique, lignes de nœuds) permet le calcul des niveaux théoriques, comme expliqué en section 5.4.2. La comparaison des énergies théoriques avec les énergies mesurées s'effectue grâce à la fonction de moindres carrés χ^2 , définie par

$$\chi^2(\Theta) = \sum_i \frac{(E_i^{\text{exp}} - E_i^{\text{th}}(\Theta))^2}{(\sigma_i^{\text{exp}})^2} \quad (5.34)$$

où i parcourt l'ensemble des niveaux expérimentalement mesurés, avec une incertitude sur la mesure σ_i^{exp} . Cette fonction χ^2 dépend de l'ensemble des paramètres Θ du modèle, *via* le calcul des énergies théoriques $E_i^{\text{th}}(\Theta)$. Toutes les énergies sont ici réelles, *i.e.* pour les niveaux quasi-liés, E_i^{th} désigne la partie réelle de l'énergie.

L'ajustement des paramètres Θ consiste à minimiser la fonction χ^2 , par itération. Cette fonction χ^2 est *a priori* non linéaire, spécialement si la zone de paramètres explorée est large. Cette non-linéarité complique sensiblement le problème, tant dans la méthode d'optimisation à adopter que dans le temps mis par les algorithmes pour converger.

L'ensemble du calcul s'effectue dans une base fixe, qui évite le calcul des termes cinétiques de l'équation 5.20. La base atomique a été privilégiée car elle permet l'expression simple des conditions aux limites à grande distance. A courte distance, les conditions aux limites sur les lignes de nœuds sont exprimées en base moléculaire, et traduits en base atomique par un simple changement de base.

5.4.2 Le calcul théorique des niveaux

Je suppose dans cette section que les paramètres du modèle sont fixés, *i.e.* on a fait un choix pour les constantes intervenant dans les différentes interactions du Hamiltonien, et les paramètres des lignes de nœuds sont eux aussi connus. Je vais ici détailler la façon de calculer les niveaux théoriques du problème. L'idée générale est de construire, à partir de conditions aux limites à grande distance, plusieurs solutions linéairement indépendantes de l'équation de Schrödinger. La donnée des conditions aux limites à courte distance permet de déterminer la combinaison linéaire de ces solutions qui vérifie *toutes* les conditions aux limites.

L'intégration

L'équation de Schrödinger est une équation différentielle linéaire du second ordre. On travaille ici en dimension 3 (voir l'équation 5.24), la dimension de l'espace vectoriel des solutions est donc de dimension 6. Les conditions asymptotiques que doivent respecter les fonctions d'onde lorsque $R \rightarrow \infty$ posent trois conditions en éliminant toutes les solutions divergeant à l'infini ; la dimension de l'espace de travail est donc ramenée à 3. On cherche donc à construire trois solutions, linéairement indépendantes, vérifiant chacune les conditions asymptotiques.

Cela est réalisé en intégrant des grandes distances internucléaires vers les petites, en imposant à chaque solution de présenter un caractère atomique *pur* à l'infini. Ainsi, la première solution $\psi_{f,\ell,p}^I$ est purement 3+3 à l'infini, la deuxième $\psi_{f,\ell,p}^{II}$ purement 3+4, et la troisième $\psi_{f,\ell,p}^{III}$ purement 4+4. L'équation de Schrödinger étant d'ordre 2, il faut pour l'intégrerⁱ poser les conditions sur les fonctions d'onde radiale et sur leurs dérivées premières. On définit la première solution $\psi_{f,\ell,p}^I$ par :

$$\begin{cases} \psi_{3,3,f,\ell,p}^I(R^\infty) = \exp(-k_{3,3}R^\infty) \\ \psi_{3,4,f,\ell,p}^I(R^\infty) = 0 \\ \psi_{4,4,f,\ell,p}^I(R^\infty) = 0 \end{cases} \begin{cases} \partial_R \psi_{3,3,f,\ell,p}^I(R^\infty) = -k_{3,3} \exp(-k_{3,3}R^\infty) \\ \partial_R \psi_{3,4,f,\ell,p}^I(R^\infty) = 0 \\ \partial_R \psi_{4,4,f,\ell,p}^I(R^\infty) = 0 \end{cases} \quad (5.35)$$

où $k_{3,3}$ est défini par l'équation 5.28. Par souci de légèreté de notation, j'ometts désormais le label ^{vib} qui figurait dans l'équation 5.27. D'autre part, le symbole ∂_R est utilisé par souci de lisibilité pour signifier la dérivation par rapport à R , même s'il ne s'agit bien sûr pas ici d'une dérivée partielle. De la même façon, on définit :

$$\begin{cases} \psi_{3,3,f,\ell,p}^{II}(R^\infty) = 0 \\ \psi_{3,4,f,\ell,p}^{II}(R^\infty) = \exp(-k_{3,4}R^\infty) \\ \psi_{4,4,f,\ell,p}^{II}(R^\infty) = 0 \end{cases} \begin{cases} \partial_R \psi_{3,3,f,\ell,p}^{II,p}(R^\infty) = 0 \\ \partial_R \psi_{3,4,f,\ell,p}^{II,p}(R^\infty) = -k_{3,4} \exp(-k_{3,4}R^\infty) \\ \partial_R \psi_{4,4,f,\ell,p}^{II,p}(R^\infty) = 0 \end{cases} \quad (5.36)$$

et

$$\begin{cases} \psi_{3,3,f,\ell,p}^{III}(R^\infty) = 0 \\ \psi_{3,4,f,\ell,p}^{III}(R^\infty) = 0 \\ \psi_{4,4,f,\ell,p}^{III}(R^\infty) = \exp(-k_{4,4}R^\infty) \end{cases} \begin{cases} \partial_R \psi_{3,3,f,\ell,p}^{III}(R^\infty) = 0 \\ \partial_R \psi_{3,4,f,\ell,p}^{III}(R^\infty) = 0 \\ \partial_R \psi_{4,4,f,\ell,p}^{III}(R^\infty) = -k_{4,4} \exp(-k_{4,4}R^\infty) \end{cases} \quad (5.37)$$

Il est clair que toute combinaison linéaire des solutions $\psi_{f,\ell,p}^I$, $\psi_{f,\ell,p}^{II}$ et $\psi_{f,\ell,p}^{III}$ vérifie le comportement asymptotique donné par l'équation 5.27.

En pratique, la distance internucléaire R^∞ où l'on débute l'intégration n'est bien sûr pas infinie. Il est important qu'elle se situe à l'extérieur de la zone de couplage cinétique, de façon à assurer que la base adiabatique se résume bien à la base atomique, et que par conséquent les potentiels ne sont plus couplés. De plus, cette distance doit être assez grande pour que le comportement asymptotique des fonctions d'onde soit atteint, *i.e.* que le potentiel soit négligeable devant l'énergie du niveau. En pratique, ces conditions sont bien vérifiées pour tous les niveaux qui nous intéressent, en prenant une distance R^∞ là où le potentiel ne vaut plus que 1% de l'énergie. On vérifie également que l'ensemble du calcul est invariant par changement de R^∞ .

On effectue ensuite l'intégration l'équation de Schrödinger pour chacune de ces fonctions d'onde vers les petites distances internucléaires, en exprimant toujours

ⁱC'est-à-dire poser correctement un problème de Cauchy.

chaque fonction d'onde dans la base fixe "atomique". Au nœud $R_{S\pm, f, \ell, p}^n(E)$, la composante moléculaire $S\pm$ de la fonction d'onde $\psi_{f, \ell, p}^j$ prend la valeur

$$\left\langle \psi_{S\pm, f, \ell, p}^{\text{élec}}(R_{S\pm, f, \ell, p}^n(E)) \mid \psi_{f, \ell, p}^j(R_{S\pm, f, \ell, p}^n(E)) \right\rangle \quad (5.38)$$

où $j=I, II, III$.

La fonction d'onde totale est, je l'ai dit, une combinaison linéaire des trois fonctions linéairement indépendantes $\psi_{f, \ell, p}^I$, $\psi_{f, \ell, p}^{II}$ et $\psi_{f, \ell, p}^{III}$, qui s'écrit sous la forme

$$\psi_{f, \ell}^{\text{totale}} = \sum_{j=I, II, III} \alpha_j \psi_{f, \ell, p}^j \quad (5.39)$$

Les conditions sur les lignes de nœuds 5.29 s'écrivent donc pour la fonction d'onde totale

$$\left\langle \psi_{S\pm, f, \ell, p}^{\text{élec}}(R_{S\pm, f, \ell, p}^n(E)) \mid \psi_{S\pm, f, \ell, p}^{\text{totale}}(R_{S\pm, f, \ell, p}^n(E)) \right\rangle = 0 \quad (5.40)$$

Ces conditions définissent un système linéaire homogène de trois équations dont les inconnues sont les α_j . On le voit mieux en utilisant l'écriture matricielle explicite

$$\left(\left\langle \psi_{S\pm, f, \ell, p}^{\text{élec}}(R_{S\pm, f, \ell, p}^n(E)) \mid \psi_{f, \ell, p}^j(R_{S\pm, f, \ell, p}^n(E)) \right\rangle \right)_{i,j} \begin{pmatrix} \vdots \\ \alpha_j \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.41)$$

Pour qu'une combinaison linéaire non triviale définissant la fonction d'onde totale existe, il faut que le système linéaire ne soit pas inversible, *i.e.* que le déterminant de la matrice de 5.41 soit nul. Dans le cas contraire, c'est que l'énergie choisie pour intégrer l'équation de Schrödinger n'est pas une énergie propre du problème avec conditions aux limites. En figure 5.8, j'ai reporté le comportement d'un tel déterminant avec l'énergie, pour le sous-espace $f=6$, $\ell=0$, $p=+1$. Les zéros du déterminant $\mathcal{D}(E)$ définissent ainsi les niveaux théoriques. Les énergies expérimentales sont également reportées, et correspondent bien à des zéros de \mathcal{D} , ce dernier ayant été calculé pour des valeurs de paramètre réalistes.

Précisons ici que presque tout ce qui a été dit dans cette section vaut aussi bien pour les niveaux liés que pour les niveaux quasi-liés, les conditions aux limites comme la dimension de l'espace vectoriel des solutions, à condition de travailler dans \mathbb{C} pour les niveaux quasi-liés et dans \mathbb{R} pour les niveaux liés. L'unique point à détailler est que dans le cas de niveaux quasi-liés, le déterminant complexe de 5.41 est issu de conditions sur les lignes de nœuds portant à la fois sur la partie réelle et la partie complexe de la fonction d'onde. Cela suppose donc que dans la partie interne du potentiel, les parties réelles et imaginaires de la fonction d'onde sont en phase. Moyennant cette hypothèse, lorsque le déterminant complexe s'annule, l'énergie complexe est énergie propre du problème aux conditions aux limites.

La détermination pratique des énergies

Comme on l'a vu dans la section précédente, lorsque tous les paramètres du modèle sont fixés, on est capable, par le calcul, de déterminer si une énergie E

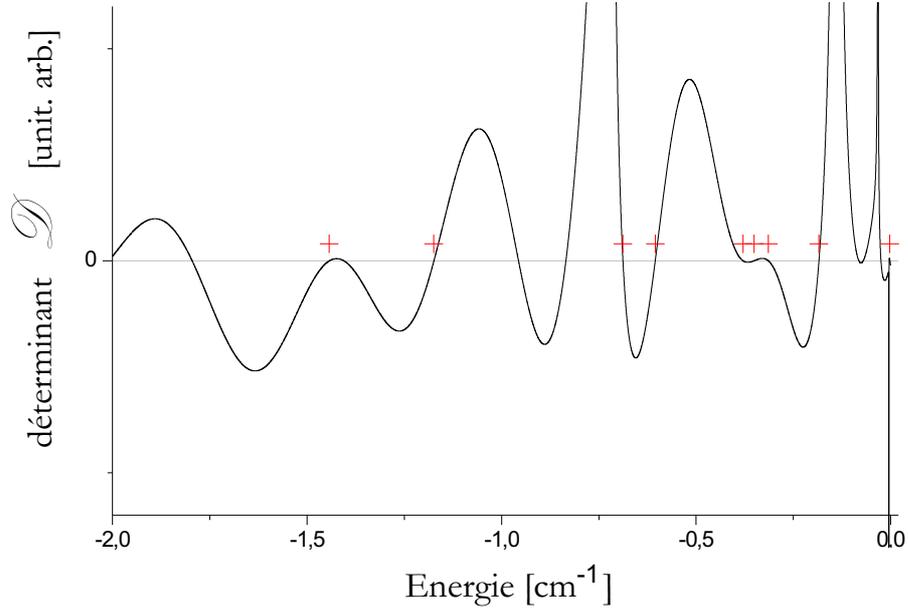


FIG. 5.8 – Comportement du déterminant $\mathcal{D}(E)$ en fonction de l'énergie, pour le sous-espace $f=6$, $\ell=0$, $p=+1$. Les mesures expérimentales sont représentées par des croix. La large échelle d'énergie représentée ne permet pas d'apprécier l'accord entre les zéros du déterminant \mathcal{D} et les énergies expérimentales.

donnée (complexe pour les états quasi-liés) correspond ou non à l'énergie d'un niveau théorique du modèle.

Ainsi, pour calculer les positions théoriques des niveaux correspondant à un jeu de paramètres du modèle, il faut réaliser un ajustement des énergies de façon à obtenir une série d'énergies qui annulent tous les déterminants associés. Un tel ajustement paraît nécessaire dès que changent les paramètres du modèle. Dans l'optique d'ajuster ces paramètres, l'ajustement des énergies n'est qu'un pré-ajustement ! De plus, pour les états quasi-liés, la partie réelle et la partie imaginaire du déterminant doivent s'annuler simultanément, ce qui oblige à pré-ajuster une énergie complexe, c'est à dire deux paramètres ! D'autre part, tous les niveaux expérimentaux n'ont pas été observés, comme on le voit en figure 5.8, ce qui implique de vérifier que les énergies théoriques déterminées peuvent bien être comparées à un niveau expérimental, et ce de façon automatique et infaillible, si l'on veut pouvoir ajuster les paramètres du modèle ! Vu sous cet angle, le problème semble donc inextricable ou du moins voué à prendre un temps considérable...

En fait, on peut utiliser une astuce dès lors que les paramètres du modèle fournissent des énergies relativement proche des énergies expérimentales. Cette astuce va se révéler particulièrement puissante pour le traitement des états quasi-liés.

Il s'agit de développer le déterminant \mathcal{D} , qui varie avec l'énergie E , au voisinage de l'énergie E^{exp} d'un niveau expérimental. Cela s'écrit

$$\mathcal{D}(E) = \mathcal{D}(E^{\text{exp}}) + (E - E^{\text{exp}}) \frac{d\mathcal{D}}{dE}(E^{\text{exp}}) \quad (5.42)$$

Par définition de l'énergie E^{th} du niveau théorique, $\mathcal{D}(E^{\text{th}}) = 0$, ce qui donne en appliquant l'équation précédente à l'énergie E^{th}

$$E^{\text{th}} - E^{\text{exp}} = -\frac{\mathcal{D}(E^{\text{exp}})}{\frac{d\mathcal{D}}{dE}(E^{\text{exp}})} \quad (5.43)$$

Ainsi, il suffit d'évaluer le déterminant à la position de l'énergie expérimentale ainsi que sa dérivée pour avoir une évaluation de la différence entre les énergies théoriques et expérimentales. En fait, j'ai implémenté cette astuce de façon systématique, sans faire de test pour savoir si l'énergie théorique n'est pas trop loin de l'énergie expérimentale pour pouvoir appliquer le développement au premier ordre du déterminant. La raison en est que si les paramètres du modèle sont loin des optima, les énergies théoriques sont loin des énergies expérimentales, et une bonne précision dans le calcul des énergies théoriques n'est pas crucial.

Cette astuce constitue un gain de temps énorme, dans la mesure où l'évaluation des énergies théoriques ne demande plus que deux évaluations du déterminant $\mathcal{D}(E)$ pour évaluer sa dérivée par différences finies, tandis que la plus rapide des méthodes de recherche de zéro de fonction, la méthode dite de la sécante, demande au minimum trois évaluations mais conduit souvent vers un autre zéro que celui qu'on voulait déterminer ! D'autres méthodes de recherche de zéro de fonction sont plus performantes, comme la méthode de Ridders, où l'on peut contraindre la recherche dans une zone donnée, mais elle conduit rapidement à une dizaine d'évaluations de $\mathcal{D}(E)$.

Pour le calcul des énergies des niveaux quasi-liés, la formule 5.43 est applicable directement, avec des énergies complexes. En effet, le développement de Taylor 5.43 est valable pour des fonction complexes, à condition d'entendre la dérivée de \mathcal{D} par rapport à E comme une dérivée complexe au sens des fonctions holomorphes. Pour que cette approximation linéaire soit valable, il faut également que l'énergie complexe théorique soit proche de l'énergie complexe expérimentale. Or on ne dispose pas de mesure de la largeur des raies (voir section 5.2.3). Néanmoins, les raies des spectres à deux couleurs montrent que ces largeurs ne peuvent excéder quelques MHz. Ainsi, en prenant une largeur expérimentale nulle dans la formule 5.43, on reste dans la zone où l'approximation linéaire est juste. On a alors

$$E^{\text{th}} - i\frac{\Gamma^{\text{th}}}{2} - E^{\text{exp}} = -\frac{\mathcal{D}(E^{\text{exp}})}{\frac{d\mathcal{D}}{dE}(E^{\text{exp}})} \quad (5.44)$$

ou encore :

$$E^{\text{th}} - E^{\text{exp}} = -\Re\left(\frac{\mathcal{D}(E^{\text{exp}})}{\frac{d\mathcal{D}}{dE}(E^{\text{exp}})}\right) \quad (5.45)$$

et

$$\Gamma^{\text{th}} = 2\Im\left(\frac{\mathcal{D}(E^{\text{exp}})}{\frac{d\mathcal{D}}{dE}(E^{\text{exp}})}\right) \quad (5.46)$$

Ainsi l'équation 5.45 peut être introduite dans la recherche des paramètres optimaux du modèle théorique, tandis qu'indépendamment, l'équation 5.46 fournit la largeur des résonances. Notons que l'évaluation de 5.45 et 5.46 ne demande que deux évaluations de \mathcal{D} , puisque la dérivée au sens complexe, par différences finies, s'évalue comme une dérivée réelle, par deux points.

5.4.3 La recherche de l'optimum

Le nombre de paramètres à ajuster est potentiellement grand, et l'on manque de valeur *ab initio* pour les paramètres de ligne de nœud. De plus la fonction de moindres carrés 5.34 est *a priori* chahutée, et présente sûrement de nombreux minima locaux. Tout cela incite à utiliser un algorithme génétique pour la recherche des paramètres optimum. Un algorithme déterministe a aussi été utilisé pour remédier à la lenteur de la convergence finale de l'algorithme génétique. Je présente dans cette section les deux types d'algorithme que j'ai utilisés. Le temps de calcul est aussi un facteur important dans la mise en œuvre de la méthode.

Les algorithmes génétiques

Les algorithmes évolutionnaires (dits encore génétiques) sont des algorithmes stochastiques qui s'inspirent grossièrement de la théorie de l'évolution des espèces de Darwin. Les fondateurs en sont J. Holland en 1975 aux Etats Unis et Rechenberg en 1965 en Allemagne (voir par exemple [Schwefel, 1995, Michalewicz, 1997] pour une revue très complète). On retrouve dans ces algorithmes le principe de la sélection naturelle des individus ainsi que la transmission du patrimoine génétique à la descendance par croisement et par mutation. Les algorithmes évolutionnaires sont connus pour être robustes aux minima locaux, c'est-à-dire qu'ils ne se laissent pas piéger indéfiniment par un minimum local de la fonction à minimiser. De plus, les algorithmes évolutionnaires sont d'ordre 0, c'est-à-dire qu'ils ne nécessitent de connaître en un point donné de l'espace des paramètres que la valeur de la fonction à optimiser, mais ne font appel à aucune de ses dérivées. Le prix à payer pour cette robustesse et l'ordre 0 est que ces algorithmes sont coûteux : ils demandent généralement un grand nombre d'itérations pour parvenir à la solution.

La figure 5.9 décrit le principe de base des algorithmes evolutionnaires : faire évoluer une population d'individus, génération après génération. Un individu désigne un ensemble de gènes, qui sont les paramètres à ajuster. Un individu se caractérise également par la valeur de la fonction à optimiser au point de l'espace des paramètres en question. A chaque génération, certains individus sont sélectionnés parmi les parents pour être les géniteurs d'un processus de reproduction qui fournit une nouvelle génération. Ce processus met en jeu deux types d'opérateurs stochastiques : tout d'abord les mutations qui modifient les gènes d'un individu pour en créer un nouveau, et ensuite les recombinaisons (crossover) qui à partir de plusieurs individus en génèrent un nouveau. Une fois déterminé l'ensemble des enfants, il reste à sélectionner parmi eux (ou parmi les enfants *et* les parents, de manière déterministe ou stochastique) les individus qui forment la nouvelle génération.

Parmi ces algorithmes évolutionnaires, on distingue les Stratégies d'Evolution, qui concernent l'optimisation de paramètres réels^j. On distingue dans les Stratégies d'Evolution les stratégies dites *auto-adaptatives*, qui sont reconnues pour être numériquement les plus performantes [Schoenauer, 1995]. Dans ces stratégies, chaque individu possède ses propres paramètres de mutation, qui

^jAutrement dit, la fonction à optimiser est une fonction $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$.

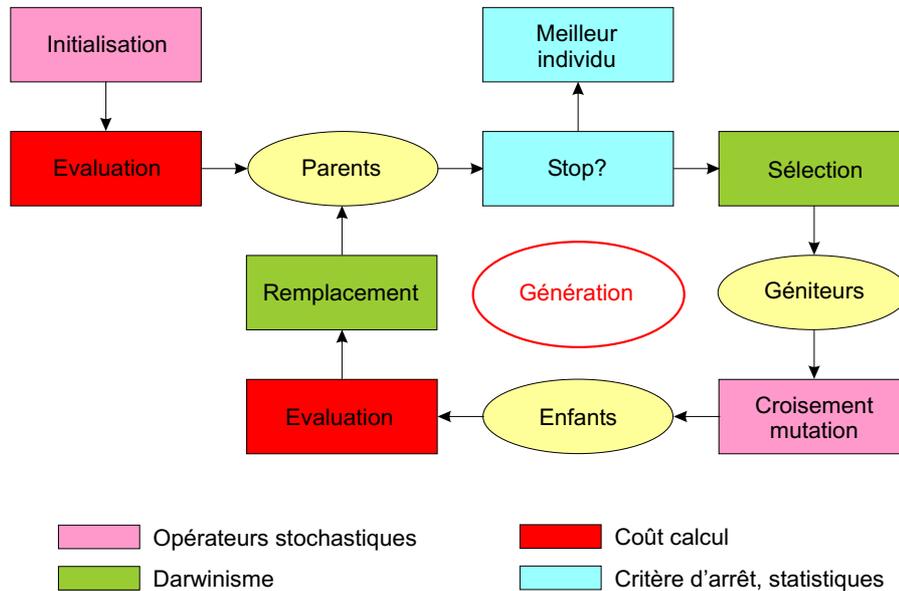


FIG. 5.9 – Schéma de principe d'un algorithme évolutionnaire : les détails de l'évolution sont donnés dans le texte.

s'adaptent également au cours de l'évolution. Ainsi, la sélection des individus détermine aussi les paramètres de mutation les plus adaptés à leur environnement. Cela permet de maintenir une diversité génétique suffisante pour explorer de larges zones de l'espace des paramètres, tout en permettant une convergence locale efficace. Cependant, cette convergence locale vers l'optimum reste extrêmement lente. Pour remédier à cette lenteur se sont développés des algorithmes hybrides, les algorithmes *mémétiques*, qui utilisent également une convergence locale de type déterministe pour optimiser le ou les meilleurs individus.

Plusieurs bibliothèques d'algorithmes évolutionnaires sont disponibles, comme GALib[Wall] ou EO. J'ai choisi cette dernière, la plus récente, car elle comprend l'implémentation d'un algorithme évolutionnaire auto-adaptatif, privilégié eu égard à son efficacité sur l'optimisation réelle. Les codes sources C++ sont disponibles sur Internet [Keijzer et al.].

Les algorithmes déterministes

Le nombre d'algorithmes d'optimisation est si grand qu'il est hors de question d'en faire ici une présentation exhaustive, ni même représentative. Le lecteur intéressé par une vue d'ensemble pourra consulter l'ouvrage très complet de [Bonnans et al., 1997].

L'ajustement que l'on effectue sur la fonction χ^2 (5.34) a pour première caractéristique d'être non contraint. Il l'est bien sûr en toute rigueur, en particulier les coefficients de dispersion et les distances internucléaires restent positives. Mais à l'échelle des variations des paramètres induites par l'algorithme d'optimisation, ces contraintes ne jouent aucun rôle.

D'autre part, la fonction χ^2 (5.34) se présente comme une somme de carrés,

et des méthodes spéciales ont été développées pour tirer parti de cette forme spécifique. En particulier, la méthode de Levenberg-Marquardt (1963), la plus connue, est communément utilisée et implémentée (Mathematica[®], Origin[®]). Cependant, son utilisation sur un problème dit “mal conditionné” est dangereuse, et peut mettre en cause la convergence même de l’algorithme. Les premiers modèles que je vais utiliser auront un grand nombre de paramètres ajustables, et ce nombre sera réduit ensuite pour affiner la détermination des paramètres restants. Il est donc très probable qu’au moins les premiers modèles seront mal conditionnés, à cause d’un trop grand nombre de paramètres.

L’approche que j’ai adoptée n’utilise donc pas la forme spécifique de la fonction de moindres carrés, et fait appel à un algorithme d’optimisation de type quasi-Newton. Ce type d’algorithme consiste à déterminer une direction de descente optimale (linesearch), puis à faire avancer les paramètres selon cette direction. Celle-ci n’est pas nécessairement la ligne de plus grande pente (donnée par le gradient de la fonction χ^2 (5.34)), puisque l’algorithme apprend la courbure locale de la surface à optimiser *via* une matrice \mathbf{H} définie positive, qui joue le rôle de matrice hessienne de la fonction χ^2 . Une formule de “mise à jour” de cette matrice \mathbf{H} est nécessaire [Culioli, 1994]. La formule de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) a été choisie, c’est en effet l’une des plus performantes numériquement [Bonnans et al., 1997]. De plus, afin d’optimiser cette recherche, les tests de Goldstein et d’Armijo ont été implémentés. Ils consistent tous deux à déterminer, une fois que l’on a choisi la direction de descente, le meilleur pas à appliquer dans cette direction. Le premier test effectué, le test de Goldstein, consiste à ne pas prendre un pas trop petit, tandis que le test d’Armijo choisit le plus grand des pas acceptables.

La programmation et le temps de calcul

L’ensemble de l’algorithme d’optimisation des paramètres a été programmé en C++, sur un ordinateur PC sous Linux. Le calcul de la fonction de moindres carrés a d’abord été branché sur l’algorithme évolutionnaire fourni par la librairie EO. Une fois trouvés des points de l’espace des paramètres de χ^2 relativement faible, l’algorithme évolutionnaire devient très lent. Un algorithme BFGS a donc été implémenté pour achever la recherche des minima.

Les temps de calcul sont particulièrement longs. Pour donner un ordre d’idée, lorsque le pas d’intégration des fonctions d’onde est du plus précis, le calcul d’une énergie prend environ 0.5 s, et un calcul de moindres carrés environ une minute. Pour l’algorithme évolutionnaire, la taille des populations et le nombre d’enfants à générer peuvent varier, mais une optimisation de plusieurs centaines de générations peut aisément atteindre le millier d’heures. Pour l’algorithme de quasi-Newton BFGS, le nombre d’évaluation dépend de la dimension de l’espace des paramètres, mais typiquement on atteint quelques centaines d’heures. Pour remédier à cette lenteur, les deux algorithmes utilisés ont aussi été parallélisés pour tourner sur une grappe d’ordinateurs PC.

5.5 Le modèle asymptotique seul : résultats et analyse

5.5.1 Réduction du nombre de paramètres ajustables

Examinons les paramètres ajustables du modèle. Sont ajustables les coefficients de dispersion C_6 , C_8 et C_{10} , ainsi que l'amplitude de l'interaction d'échange D . Ce sont les paramètres physiquement intéressants. Mais le modèle contient aussi les paramètres décrivant les lignes de nœuds, qui sont plus des intermédiaires de calcul (en particulier ils sont très difficiles à comparer aux autres travaux existant sur le sujet). Ils sont au nombre de 27, puisqu'on a mesuré des niveaux appartenant aux sous-espaces $\{f=4, p=+1\}$, $\{f=5, p=-1\}$ et $\{f=6, p=+1\}$, et que trois lignes de nœuds interviennent dans chaque sous-espace (voir section 5.3). Il y a ainsi beaucoup trop de paramètres de ligne de nœud pour espérer déterminer avec une grande précision des paramètres physiques : le premier travail consiste à réduire le nombre de paramètres décrivant les lignes de nœuds.

Pour ce faire, l'approche que je développe est double. La restriction du nombre de paramètres se fait non seulement par des arguments physiques, qu'on aurait éventuellement pu imposer *ab initio*, mais aussi par une justification statistique rigoureuse. Celle-ci porte en particulier sur la sous-détermination dans un modèle statistique donné, qui conduit à "réduire" le modèle, *i.e.* à réduire son nombre de paramètres.

Une ligne de nœuds commune pour les états singulet

Tout d'abord, on peut réduire très efficacement le nombre de paramètres en posant la même ligne de nœuds pour tous les états singulet. De façon explicite, avec les notations de l'équation 5.33 :

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{S=0, f=4, p=+1}^0 = R_{S=0, f=5, p=-1}^0 = R_{S=0, f=6, p=+1}^0 \\ \alpha_{S=0, f=4, p=+1} = \alpha_{S=0, f=5, p=-1} = \alpha_{S=0, f=6, p=+1} \\ \beta_{S=0, f=4, p=+1} = \beta_{S=0, f=5, p=-1} = \beta_{S=0, f=6, p=+1} \end{array} \right.$$

Ceci est justifié par la très faible différence en énergie entre les courbes du potentiel singulet des différents sous-espaces $f=4$, 5 et 6. Pour donner un ordre de grandeur, à $15 a_0$, la différence entre deux courbes du singulet est de $\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. En comparaison, entre deux courbes de caractère triplet, $f=4$ et $f=6$ par exemple, la différence est de 0.076 cm^{-1} , soit presque mille fois plus élevée qu'entre deux courbes singulet. De plus, la profondeur totale du potentiel singulet est de l'ordre de 3600 cm^{-1} , et à $15 a_0$, il est toujours profond de $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$. Ainsi, la phase accumulée par une fonction d'onde radiale dans le potentiel singulet est complètement insensible au sous-espace "hyperfine" auquel elle appartient.

Ce faisant, on réduit le nombre de paramètres décrivant les lignes de nœuds de 27 à 21.

Suppression des données expérimentales $\{f=5, p=-1\}$

Parmi les niveaux que nous avons mesurés expérimentalement, seuls seize appartiennent au sous-espace $\{f=5, p=-1\}$. Or les lignes de nœuds des potentiels triplet associée à ce sous-espace sont décrit par six paramètres. Bien sûr, ces six paramètres sont corrélés à tous les autres *via* les interactions et *via* la ligne de nœuds singulet, désormais commune aux sous-espaces $f=4, 5$ et 6 . Néanmoins, il semble difficile que ces six paramètres soient correctement contraints par seulement seize niveaux expérimentaux.

Par conséquent, ces niveaux ne sont plus pris en compte dans l’ajustement, réduisant le nombre de paramètres de ligne de nœuds à 15, tandis que le nombre d’énergies expérimentales utilisées passe de 103 à 87.

Contraintes sur les lignes de nœuds triplet : vers des lignes de nœuds parallèles

Pour des distances internucléaires inférieures à $15 a_0$, les écarts en énergie des différents potentiels triplet sont donnés en figure 5.2. Une grandeur caractéristique de ces différences est le huitième de la structure hyperfine atomique : 0.038325 cm^{-1} . Aussi ces différences sont-elles très petites devant le potentiel triplet, dont la profondeur est d’environ 400 cm^{-1} , et qui vaut encore $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ à $15 a_0$. De plus, ces différences d’énergie sont dans la gamme des énergies expérimentales, et le modèle suppose la description 5.33 de la ligne de nœuds valable sur toute cette gamme. Aussi dans un premier temps, les pentes $\alpha_{S^\pm, f, p}$ et les dépendances dans la rotation $\beta_{S^\pm, f, p}$ sont considérées indépendantes de f , mais dépendantes du label \pm . Reportons nous en effet à la figure 5.2 et à la table 5.1 : comme les niveaux expérimentaux concernent $f=4$ et $f=6$, deux “groupes” de triplet se forment. Les deux potentiels triplet $S^\pm=1^+$ ne sont distants que de 0.0765 cm^{-1} , tout comme les deux potentiels $S^\pm=1^-$, tandis que les potentiels $S^\pm=1^+$ et $S^\pm=1^-$ sont distants de 0.345 cm^{-1} pour $f=4$ et de 0.498 cm^{-1} pour $f=6$. On réduit donc le nombre de paramètres en prenant

$$\alpha_{S^\pm, f, p} = \alpha_{S^\pm} \quad \forall f, p \quad (5.47)$$

$$\beta_{S^\pm, f, p} = \beta_{S^\pm} \quad \forall f, p \quad (5.48)$$

Le modèle ainsi réduit ne comporte plus que 11 paramètres pour décrire les lignes de nœuds.

L’optimisation de ce modèle se révèle longue et difficile, révélant toujours un trop grand nombre de paramètres, et conduisant à des incertitudes très grandes. Délaissons pour l’instant ces barres d’erreurs, pour nous intéresser aux tests d’hypothèses que l’on peut faire sur le modèle. La théorie statistique de la régression linéaire multiple offre la possibilité de réaliser sur un modèle donné de nombreux tests, concernant le modèle lui-même, mais aussi concernant les paramètres du modèle. Ce genre de test est particulièrement bien adapté à la réduction d’un modèle : on cherche non seulement à minimiser la fonction de moindres carrés, mais aussi à utiliser un nombre optimal de paramètres.

Je m’intéresse ici à tester des hypothèses exprimées sous forme d’équations linéaires sur les paramètres. Le lecteur pourra se reporter à l’annexe F pour

avoir un aperçu de la justification théorique des tests effectués ici. Ces tests ont été effectués avec des valeurs des paramètres prises au cours de la convergence de l'optimisation, alors que l'algorithme semble avoir convenablement convergé, mais n'a pas réellement terminé cette optimisation.

- Le premier test effectué sur une sortie du modèle à 11 paramètres de lignes de nœuds est de tester les relations entre les origines $R_{S^\pm, f, p}^0$ et les pentes α_{S^\pm} . Le nombre total de paramètres est donc 14. La différence entre les deux potentiels $S^\pm=1^+$ est presque constante à courte distance, et faible devant la profondeur des potentiels triplet. Ainsi la composante moléculaire de caractère $\{S^\pm=1^+, f=4\}$ d'énergie E ressent à courte distance le même potentiel que la composante moléculaire $\{S^\pm=1^+, f=6\}$ d'un niveau qui serait situé à l'énergie $E+2E_{\text{hfs}}/8$, où E_{hfs} est la structure hyperfine atomique. $2E_{\text{hfs}}/8$ est en effet la différence entre les courbes de potentiels à courte distance, comme représenté en figure 5.2.

Il est ainsi naturel de tester pour le groupe de potentiels triplet $S^\pm=1^+$ l'hypothèse :

$$R_{S^\pm=1^+, f=6}^0 = R_{S^\pm=1^+, f=4}^0 - \alpha_{S^\pm=1^+} \times \frac{2}{8} E_{\text{hfs}} \quad (5.49)$$

Comme expliqué en annexe F, le test d'hypothèse consiste ici à évaluer le risque $\alpha\%$ qu'on prendrait de rejeter l'hypothèse 5.49, alors qu'elle est en réalité vraie. Dans notre cas, on peut exprimer synthétiquement l'hypothèse 5.49 comme un système linéaire sous la forme matricielle

$$\mathbf{T} \cdot \boldsymbol{\Theta} - \mathbf{a} = \mathbf{0} \quad (5.50)$$

où $\boldsymbol{\Theta}$ est le vecteur colonne contenant l'ensemble des paramètres et le vecteur \mathbf{a} est nul, l'équation 5.49 sur les paramètres étant linéaire homogène. On sait alors que sous cette hypothèse, la statistique

$$(\mathbf{T} \cdot \boldsymbol{\Theta} - \mathbf{a})^T [\mathbf{T} \cdot \mathbf{V} \cdot \mathbf{T}^T]^{-1} (\mathbf{T} \cdot \boldsymbol{\Theta} - \mathbf{a}) \quad (5.51)$$

suit une loi de Fisher à 1 et $n-p=87-15=72$ degrés de liberté. On trouve ainsi que l'hypothèse (5.49) est acceptable, dans le sens où la rejeter serait prendre un risque de plus de 85% de la rejeter alors qu'elle est vraie.

Il est également possible de réaliser ce test d'hypothèse pour le groupe de potentiels triplet $S^\pm=1^-$, à savoir

$$R_{S^\pm=1^-, f=6}^0 = R_{S^\pm=1^-, f=4}^0 + \alpha_{S^\pm=1^-} \times \frac{2}{8} E_{\text{hfs}} \quad (5.52)$$

ou encore de tester conjointement^k les hypothèses (5.49) et (5.52). Puisqu'on a deux hypothèses, le système linéaire 5.50 comporte deux équations, et la statistique 5.51 suit une loi de Fisher à 2 et $n-p=87-15=72$ degrés de liberté. On trouve qu'il est raisonnable d'accepter conjointement les deux hypothèses (5.49)

^kUn test conjoint constitue la bonne façon de prendre en compte les corrélations entre les paramètres induites par plusieurs hypothèses.

et (5.52), dans le sens ou les rejeter serait prendre un risque de 80% de les rejeter alors qu'elles sont vraies.

- Le second test effectué sur une sortie du modèle à 11 paramètres de lignes de nœuds consiste à relier les deux “groupes” de potentiels triplet. Puisque les différences entre les deux potentiels $S^{\pm}=1^-$ est la même qu'entre les deux potentiels $S^{\pm}=1^+$, on s'attend à trouver cette égalité traduite sur la différence entre les origines $R_{S^{\pm},f}^0$. On teste ainsi l'hypothèse

$$R_{S^{\pm}=1^-,f=4}^0 - R_{S^{\pm}=1^-,f=6}^0 = R_{S^{\pm}=1^+,f=6}^0 - R_{S^{\pm}=1^+,f=4}^0 \quad (5.53)$$

Encore une fois, traduite en terme matriciels sous la forme 5.50, la statistique 5.51 suit une loi de Fisher à 1 et 72 degrés de liberté. Cela conduit à accepter l'hypothèse (5.53), puisque la rejeter serait prendre un risque de 95% de la rejeter alors qu'elle est vraie.

- Enfin, On peut tester conjointement les trois hypothèses (5.49), (5.52) et (5.53). Il faut alors se reporter à une loi de Fisher à 3 et 72 degrés de libertés, et l'on conclut que l'ensemble de ces trois hypothèses est acceptable. Rejeter l'ensemble de ces trois hypothèses serait prendre un risque de 70% qu'elles soient vraies alors qu'on les rejette. Il est facile de voir que le système formé par les trois hypothèses (5.49), (5.52) et (5.53) implique l'égalité des pentes en énergie :

$$\alpha_{S^{\pm}=1^-} = \alpha_{S^{\pm}=1^+} \quad , \quad (5.54)$$

que je note désormais $\alpha_{S=1}$. On est ainsi amené à généraliser l'hypothèse d'égalité des pentes en énergie que l'on avait faite à l'intérieur d'un “groupe” de potentiels triplet.

Physiquement, prendre une unique pente pour l'ensemble des lignes de nœuds triplet revient à négliger *tous* les couplages entre les potentiels triplet à très courte distance, y compris les couplages adiabatiques. Les différents potentiels triplet sont ainsi considérés comme parallèles à courte distance. D'autre part, puisqu'on néglige ces couplages, on étend l'hypothèse d'égalité des pentes en énergies aux pentes décrivant l'influence de la rotation :

$$\beta_{S^{\pm}=1^+} = \beta_{S^{\pm}=1^-} = \beta_{S=1} \quad (5.55)$$

Ainsi réduit, le modèle ne comporte plus que **trois paramètres** pour décrire l'ensemble des lignes de nœuds triplet. Une seule origine reste un paramètre ajustable, par exemple $R_{S^{\pm}=1^-,f=4}^0$, et les autres origines sont reliées à cette dernière *via* les relations

$$R_{S^{\pm}=1^-,f=6}^0 = R_{S^{\pm}=1^-,f=4}^0 - \alpha_{S=1} \times \left(-\frac{2}{8} E_{\text{hfs}} \right) \quad (5.56)$$

$$R_{S^{\pm}=1^+,f=4}^0 = R_{S^{\pm}=1^-,f=4}^0 - \alpha_{S=1} \times \left(\frac{9}{8} E_{\text{hfs}} \right) \quad (5.57)$$

$$R_{S^{\pm}=1^+,f=6}^0 = R_{S^{\pm}=1^-,f=4}^0 - \alpha_{S=1} \times \left(\frac{11}{8} E_{\text{hfs}} \right) \quad (5.58)$$

soit d'une façon générale pour $S=1$

$$R_{S^\pm, f}^0 = R_{S^\pm=1^-, f=4}^0 - \alpha_{S=1} \times \left(V_{S^\pm, f}^0 - V_{S^\pm=1^-, f=4}^0 \right) \quad (5.59)$$

où $V_{S^\pm, f}^0$ est la limite à courte distance internucléaire du potentiel moléculaire $\{S^\pm, f\}$.

5.5.2 Résultats

Après le travail de réduction du nombre de paramètres, le modèle asymptotique contient donc dix paramètres ajustables : les coefficients de dispersion C_6 , C_8 et C_{10} sont ajustables, ainsi que l'amplitude de l'interaction d'échange D , et six paramètres de lignes de nœuds.

Une convergence difficile

La convergence de l'algorithme de recherche de minimum est très lente et demande un énorme nombre d'itérations. Ceci est dû aux corrélations entre les paramètres, alliées au fait que certains paramètres restent mal déterminés par le modèle asymptotique. Ainsi, lors de l'exécution de la recherche du minimum de la fonction de moindres carrés, le coefficient de dispersion C_6 semble relativement bien contraint, contrastant avec le comportement "erratique" des paramètres C_8 , C_{10} et D .

Retour sur le rôle de l'algorithme génétique

Pour remédier à ce comportement erratique, on force le point de départ de la recherche déterministe du minimum des moindres carrés à se trouver dans une zone correcte pour les paramètres physiques du problème. On utilise pour déterminer ce point de départ l'algorithme évolutionnaire auto-adaptatif décrit en section 5.4.3. Lors de l'exécution de ce dernier, les coefficients de dispersion et D sont contraints à varier dans des intervalles centrés autour de valeurs de la littérature. Les largeurs de ces intervalles sont données par les incertitudes de la littérature sur ces coefficients.

La détermination la plus précise des coefficients de dispersion C_8 et C_{10} a été effectuée par [Amiot and Dulieu, 2002]. Quant à l'amplitude de l'interaction d'échange, très peu de travaux ont porté sur sa détermination. La valeur théorique de [Hadinger et al., 1996] a donc été choisie. Puisqu'aucune mention n'est faite dans cette référence de l'incertitude sur cette valeur, j'ai pris 10% de cette valeur comme demi-largeur de l'intervalle de variation de D . La table 5.4 reproduit les bornes de ces intervalles.

De l'impossibilité d'ajuster tous les paramètres

Malheureusement, malgré la mise en œuvre de la procédure ci-dessus pour trouver un point de départ à la recherche déterministe du minimum des moindres carrés, cette dernière s'avère à nouveau très longue. On pressent donc que les paramètres C_8 , C_{10} et D sont extrêmement difficiles à déterminer.

	C_8	C_{10}	D
minimum	$9.44 \cdot 10^5$	$1.33 \cdot 10^8$	$1.0 \cdot 10^{-3}$
maximum	$9.82 \cdot 10^5$	$1.39 \cdot 10^8$	$1.2 \cdot 10^{-3}$

TAB. 5.4 – Bornes imposées aux variations des paramètres C_8 , C_{10} et D , lors de l'exécution de l'algorithme évolutionnaire auto-adaptatif, chargé de trouver les points de départ de la minimisation des moindres carrés par l'algorithme déterministe BFGS. Ces bornes sont données en unités atomiques.

Pour vérifier cette intuition, ces trois coefficients sont fixés à leurs valeurs de départ, qui se situent donc dans les bornes de la table 5.4. On ajuste alors le coefficient de dispersion C_6 et les six paramètres définissant les lignes de nœuds. La convergence est alors rapide : une cinquantaine d'itérations de l'algorithme BFGS suffisent à atteindre un minimum de la fonction de moindres carrés. La valeur du χ^2 réduit, défini par l'équation 5.34, est alors de 0.775.

On peut alors calculer les barres d'erreurs sur les coefficients ajustés, à l'approximation d'un modèle localement linéaire. Il suffit pour cela de calculer la matrice hessienne¹ de la fonction χ^2 (5.34), fonction des sept coefficients ajustés. On considère alors que les paramètres non ajustés sont parfaitement connus.

L'idée est ici de calculer la matrice hessienne dans l'espace des dix paramètres. La matrice de covariance associée donne alors un ordre de grandeur des barres d'erreur que l'on peut attendre sur l'ensemble des coefficients, lorsque tous seront ajustés. Il est bien important de comprendre que seuls sept des dix coefficients ont été ajustés, et que par conséquent la matrice de covariance donne des *estimations* des barres d'erreurs, qui permettent de déterminer s'il est pertinent ou non de vouloir ajuster tel ou tel paramètre. Cette estimation est exacte dans le cas d'un modèle linéaire, puisque la hessienne est indépendante du point de l'espace des paramètres.

En table 5.5 je reproduis les estimations des incertitudes standard à un paramètre, c'est-à-dire les racines carrées des élément diagonaux de la matrice de covariance, pour les paramètres C_6 , C_8 , C_{10} et D .

C_6	C_8	C_{10}	D
± 140	$\pm 4.7 \cdot 10^5$	$\pm 8.31 \cdot 10^7$	$\pm 4.4 \cdot 10^{-4}$
$\pm 2\%$	$\pm 48\%$	$\pm 61\%$	$\pm 40\%$

TAB. 5.5 – Estimation des erreurs standard à un paramètre du modèle à dix paramètres libres. Comme expliqué dans le texte, les paramètres C_8 , C_{10} et D n'ont pas été ajustés, mais ont été inclus dans le calcul de la matrice de covariance.

On peut aller plus loin en estimant les barres d'erreurs que donneraient des ajustements dans lesquels on fixerait certains paramètres, *i.e.* si on les connaissait parfaitement. Cela se fait simplement en calculant la matrice hessienne en dimension $10 - k$, où k est le nombre de paramètres fixés, puis on inverse^m cette

¹La matrice hessienne d'une fonction réelle est la matrice des dérivées secondes croisées : $\partial^2 \chi^2 / \partial p_i \partial p_j$, où les p_i sont les paramètres variables.

^mà un facteur 2 près !

matrice $(10 - k) \times (10 - k)$ pour obtenir la matrice de covariance. La table 5.6 présente les incertitudes standard à un paramètre dans cinq de ces situations. Dans la table, une croix représente un paramètre fixé.

modèle	C_6	C_8	C_{10}	D
1	1.2%	13%	46%	×
2	0.6%	12.7%	×	×
3	0.9%	×	49%	10.7%
4	0.25%	×	×	9.7%
5	0.20%	×	×	×

TAB. 5.6 – *Estimations* des erreurs standard à un paramètre (voir explications dans le texte). Chaque ligne représente un modèle, où les seuls paramètres fixes sont indiqués par une croix. Les six paramètres de ligne de nœuds, non représentés, sont toujours libres.

Analyse

La table 5.5 montre clairement qu’il est illusoire d’espérer déterminer conjointement les coefficients C_6 , C_8 , C_{10} et D . En effet, les estimations de barres d’erreur pour les coefficients C_8 et C_{10} sont 20 à 30 fois plus grandes que les incertitudes de [Amiot and Dulieu, 2002]. Ces estimations excèdent également largement les incertitudes des calculs *ab initio* les plus récents. En particulier, les travaux de [Derevianko and Porsev, 2003] annoncent des incertitudes inférieures à 10% pour C_8 et C_{10} (4% pour C_8 et 10% pour C_{10}). Il faut noter que ces faibles incertitudes invalident d’autres travaux théoriques comme [Marinescu et al., 1994, Patil and Tang, 1997]. Néanmoins, même en considérant la dispersion des différentes évaluations théoriques des coefficients de dispersion, on n’excède pas 10% pour le C_8 et 30% pour le C_{10} .

Comme je l’ai déjà fait remarquer, aucune incertitude sur l’amplitude de l’interaction d’échange n’est disponible dans la littérature. On peut donc envisager de fixer ce coefficient D à la valeur de [Hadinger et al., 1996], et de déterminer les seuls coefficients de dispersion. Les incertitudes attendues sont alors données par le modèle n°1 de la table 5.6. Elles sont encore supérieures aux valeurs de 10% et 30% discutées ci-dessus.

5.5.3 Conclusion

En conclusion de l’analyse ci-dessus, le modèle asymptotique seul est incapable de déterminer des valeurs et des barres d’erreur convenables pour l’ensemble des coefficients de dispersion. Ceci peut se concevoir par la nature même du modèle et des données expérimentales. En effet, le modèle étant asymptotique, il est plus sensible aux interactions prépondérantes à longue distance, donc au coefficient C_6 , et mène à une incertitude correcte sur ce coefficient ($\pm 2\%$). En revanche, les paramètres C_8 , C_{10} et D deviennent significatifs à plus courte distance, où ils se corrént fortement aux lignes de nœuds. En effet, les variations de ces paramètres à courte distance peuvent être “rattrapées” par un ajustement adéquate des lignes

de nœuds. D'autre part, les énergies expérimentales que nous avons mesurées concernent des niveaux situés très proche des limites de dissociation. Ces niveaux sont donc essentiellement localisés à très longue distance, il sont ainsi très sensibles au coefficient de dispersion C_6 , les coefficients C_8 et C_{10} étant moins influents sur ces énergies.

5.6 Assimilation de données à courte distance

Au vu de la conclusion ci-dessus, nos données expérimentales manquent d'information à courte distance internucléaire. Il est donc essentiel d'incorporer dans le modèle des données à plus courte distance pour affiner en particulier la détermination du coefficient de van der Waals. On peut envisager d'incorporer des données expérimentales brutes, ou des informations issues de traitement de données expérimentales, on encore d'incorporer des données théoriques *ab initio*. Je vais dans cette section adjoindre au modèle asymptotique les valeurs et les incertitudes des coefficients de dispersion C_8 et C_{10} , issues d'une analyse de données expérimentales à courte distance.

5.6.1 La spectroscopie de l'état singulet

Comme je l'ai dit, et c'est l'un des intérêts d'utiliser un modèle asymptotique, il n'y a pour le dimère de césium aucune donnée spectroscopique concernant l'état fondamental triplet. En revanche, la spectroscopie de l'état fondamental singulet a été réalisée au Laboratoire Aimé Cotton par Jacques Vergès.

[Amiot and Dulieu, 2002] en ont donné un développement en terme de courbe de potentiel, en utilisant à la fois une approche IPA (Inverted Perturbation Approach) à courte distance, et une expression analytique du potentiel à plus longue distance. Les coefficients de dispersion C_6, C_8, C_{10}, C_{12} et l'amplitude de l'interaction d'échange D ont été incluses dans cette expression analytique. Les facteurs d'atténuation ("damping") ont également été pris en compte (voir équations 5.9 et 5.10). L'ajustement des coefficients C_6, C_8 et C_{10} ont conduit à la meilleure détermination des coefficients C_8 et C_{10} disponible à ce jour. La table 5.7 compare les incertitudes de [Amiot and Dulieu, 2002] et celles du modèle asymptotique. Afin d'être dans les mêmes conditions que [Amiot and Dulieu, 2002] en ce qui concerne l'amplitude de l'échange D , celle-ci a été fixée, et l'on se trouve donc dans la situation du modèle n°1 de la table 5.6.

	C_6	C_8	C_{10}
modèle asymptotique seul	1.2%	13%	45%
[Amiot and Dulieu, 2002]	1.5%	2%	2%

TAB. 5.7 – Comparaison des erreurs standard à un paramètre des coefficients de dispersion du modèle asymptotique seul et de la référence [Amiot and Dulieu, 2002], dont les données concernent le potentiel singulet, à très courte distance internucléaire. Dans les deux modèles l'amplitude de l'interaction d'échange est fixée à la valeur de la référence [Hadinger et al., 1996].

Comme le montre la table 5.7, la détermination du coefficient C_6 est déjà

meilleure pour le modèle asymptotique que pour [Amiot and Dulieu, 2002]. Comme de plus les barres d'erreur sur le coefficient C_6 se recouvrent, cela laisse augurer une amélioration substantielle de notre incertitude sur le coefficient de van der Waals après assimilation des données de [Amiot and Dulieu, 2002].

5.6.2 Assimilation des coefficients C_8 et C_{10}

Pour assimiler les coefficients C_8 et C_{10} on fixe ces paramètres aux valeurs de la référence [Amiot and Dulieu, 2002], ainsi que la valeur de D à la valeur de la référence [Hadinger et al., 1996] :

$$\begin{aligned} C_8 &= 9.630 \cdot 10^5 \quad \text{unités atomiques} \\ C_{10} &= 1.35912 \cdot 10^8 \quad \text{unités atomiques} \\ D &= 0.00110 \quad \text{unités atomiques} \end{aligned}$$

On inclut également dans le calcul le coefficient C_{12} et les facteurs d'atténuation (voir équations 5.9,5.10) :

$$C_{12} = 2.901 \cdot 10^{10} \quad \text{unités atomiques} \quad (5.60)$$

On ajuste ensuite les paramètres restant, à savoir C_6 et les six paramètres de ligne de nœuds. La valeur optimisée du coefficient de van der Waals C_6 est alors de

$$C_6 = 6840.8 \quad \text{unités atomiques}$$

et l'incertitude standard à un paramètre est de

$$\sigma_{C_6} = 13.6 \quad \text{unités atomiques}$$

On trouvera dans la table 5.8 (ajustement n°1) les valeurs des sept paramètres optimisés, ainsi que leurs incertitudes standard (à un paramètre).

Nous disposons à ce stade d'un minimum de la fonction de moindres carrés dans l'espace des sept paramètres ajustés. En revanche, le point correspondant dans l'espace des dix paramètres n'est pas un minimum de la fonction de moindres carrés, puisqu'*a priori* ses dérivées partielles selon C_8 , C_{10} et D ne sont pas nulles. Pour prendre en compte une variation d'un de ces trois coefficients sur les valeurs ajustées des sept autres paramètres, il suffit de faire varier un peu chacun de ces paramètres et de minimiser à nouveau la fonction de moindres carrés. En fait, comme le montre l'équation F.24 de l'annexe F, à l'approximation d'un modèle linéaire, on peut calculer directement ces variations, sans faire de nouvelle optimisation. La figure 5.10 reproduit la dépendance linéaire des variations de la valeur optimisée du coefficient C_6 , en fonction de la variation imposée sur C_8 ou C_{10} . Sont également reportés les résultats de nouvelles optimisations des mêmes sept paramètres, nécessaires afin de s'assurer que l'approximation d'un modèle linéaire est correcte.

La variation de la valeur optimisée du coefficient de van der Waals peut alors être écrite au premier ordre en les coefficients C_8 , C_{10} et D :

$$\Delta C_6 = 310 \Delta C_8 / C_8 + 130 \Delta C_{10} / C_{10} + 53.3 \Delta D / D \quad (5.61)$$

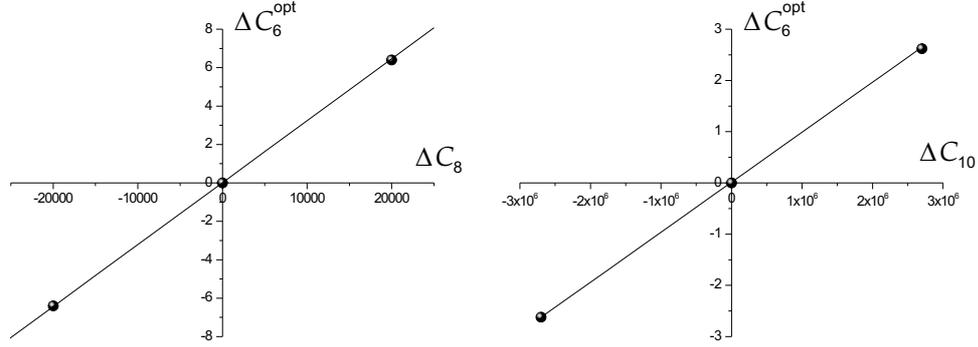


FIG. 5.10 – Dépendance de la valeur optimisée du coefficient C_6 en fonction de la variation des paramètres non ajustés C_8 et C_{10} . Les droites sont le résultat de la linéarisation du modèle autour de l’optimum, *i.e.* résultat de l’équation 5.61. Les points sont les résultats de véritables optimisations du coefficient C_6 et des six paramètres de lignes de nœud, réalisées dans le but de confirmer que la linéarisation du modèle est bien licite.

Pour rendre compte de la précision de 2% sur les coefficients C_8 et C_{10} de [Amiot and Dulieu, 2002], on ajoute quadratiquement les erreurs standard, ce qui revient à supposer C_8 et C_{10} non corrélésⁿ, à savoir :

$$(\sigma_{C_6}^{\text{final}})^2 = \sigma_{C_6}^2 + (310 \times 2\%)^2 + (130 \times 2\%)^2, \quad (5.62)$$

ce qui donne numériquement l’incertitude finale

$$\sigma_{C_6}^{\text{final}} = 15.2 \text{ unités atomiques}$$

Aucune incertitude n’est donnée sur l’amplitude D de l’interaction d’échange dans [Hadinger et al., 1996] ou [Amiot and Dulieu, 2002], et donc aucune incertitude sur D n’est prise en compte dans l’équation 5.62.

Une façon moins artificielle de prendre en compte l’incertitude induite par les paramètres non-optimisés consiste à utiliser la matrice de covariance totale donnée par l’équation F.25 de l’annexe F, en prenant pour les paramètres non optimisés une matrice de covariance diagonale, dont les éléments diagonaux sont les carrés des erreurs standard de [Amiot and Dulieu, 2002].

Réintégration des données expérimentales $f=5$

Dans le modèle final utilisé, les différentes lignes de nœuds des potentiels triplet sont parallèles, et sont reliées par l’équation 5.59. On peut donc envisager de prendre en compte des niveaux expérimentaux supplémentaires, sans avoir à ajouter de nouveaux paramètres ajustables. J’avais délaissé en section 5.5.1 les énergies expérimentales du sous-espace électronique $f=5$, $p=-1$. On peut donc les réintégrer dans le calcul, et espérer améliorer la détermination du coefficient C_6 .

ⁿLes coefficients C_8 et C_{10} sont bien sûr corrélés, de sorte que l’erreur finale $\sigma_{C_6}^{\text{final}}$ est *sures-timée*.

Un nouvel ajustement de ce coefficient et des six paramètres de ligne de nœuds conduit au résultat suivant (voir table 5.8, ajustement n°2) :

$$C_6 = 6841.8 \pm 12.9 \quad (5.63)$$

Cette valeur optimisée dépend des paramètres fixés C_8 et C_{10} de façon extrêmement voisines de l'équation 5.61 :

$$\Delta C_6 = 309 \Delta C_8 / C_8 + 132 \Delta C_{10} / C_{10} \quad (5.64)$$

En tenant compte de l'incertitude de 2% sur C_8 et C_{10} , on obtient finalement

$$C_6 = 6841.8 \pm 14.5 \quad (5.65)$$

Plusieurs remarques s'imposent au vu de ce dernier résultat. Tout d'abord, la valeur du coefficient C_6 est peu modifiée par rapport au résultat 5.61. Ceci signifie qu'à la précision de cette détermination, il n'existe probablement pas de décalage systématique dû à un effet de faible nombre de données expérimentales. D'autre part, on n'améliore que peu la précision sur le coefficient C_6 . En effet, les niveaux expérimentaux correspondant à $f=5$, $p=-1$ sont situés dans la même gamme d'énergie que les autres niveaux mesurés. Ils n'apportent ainsi pas d'information supplémentaire sur le comportement du potentiel à plus courte distance. Notons cependant que la valeur minimale de la fonction de moindres carrés est très légèrement réduite (voir la table 5.8), ce qui montre *a posteriori* que la loi 5.59 contraignant les lignes de nœuds s'étend probablement bien à l'ensemble des potentiels à courte distance. De plus, cela montre le caractère prédictif du modèle : on peut étendre le calcul des niveaux d'énergie à tous les sous-espaces $\{f, p\}$.

5.6.3 Ajustement de l'interaction d'échange

Comme le suggèrent les barres d'erreur estimées de la table 5.6 (modèle n°4), il semble raisonnable d'ajuster l'interaction d'échange sans provoquer une augmentation sensible de l'incertitude sur la détermination du coefficient de van der Waals. Les résultats de cet ajustement sont reportés en table 5.8 (ajustement n°3). L'incertitude finale sur le coefficient C_6 , qui tient compte des incertitudes de 2% sur C_8 et C_{10} , s'en trouve très légèrement augmentée :

$$C_6 = 6846.2 \pm 15.6 \quad (5.66)$$

L'amplitude de l'interaction d'échange, sous la forme de l'équation 5.13, vaut

$$1.187 \cdot 10^{-3} \pm 0.086 \cdot 10^{-3} \text{ unités atomiques} \quad (5.67)$$

On peut considérer cette valeur en accord avec valeur calculée *ab initio* par [Hadinger et al., 1996]. En effet, cette dernière se trouve à la limite de notre incertitude standard à un paramètre, mais [Hadinger et al., 1996] ne donnent aucune incertitude sur leur calcul. En outre, pour l'instant notre incertitude ne prend pas en compte les 2% d'incertitude sur les coefficients C_8 et C_{10} donnés

	ajustement 1	ajustement 2	ajustement 3
niveaux	87	103	103
paramètres	7	7	8
χ^2	0.777	0.727	0.726
coefficients			
C_6	6840.76 ± 13.65	6841.77 ± 12.93	6846.17 ± 13.70
$C_8 (\times 10^5)$	[9.630]	[9.630]	[9.630]
$C_{10} (\times 10^8)$	[1.35912]	[1.35912]	[1.35912]
$C_{12} (\times 10^{10})$	[2.901]	[2.901]	[2.901]
$D (\times 10^{-3})$	[1.10]	[1.10]	1.187 ± 0.086
lignes de nœuds			
$R_{S=0}^0$	15.075539 ± 0.003503	15.075853 ± 0.003316	15.095202 ± 0.019267
$\alpha_{S=0} (\times 10^{-3})$	-7.5867 ± 0.1902	-7.5350 ± 0.1801	-7.5819 ± 0.1834
$\beta_{S=0} (\times 10^{-5})$	5.4281 ± 0.5475	5.2977 ± 0.5135	5.3113 ± 0.5124
$R_{S=1^-, f=4}^0$	15.291023 ± 0.005284	15.291382 ± 0.005009	15.263980 ± 0.027961
$\alpha_{S=1} (\times 10^{-3})$	-17.8135 ± 0.1866	-17.8205 ± 0.1785	-17.6710 ± 0.2355
$\beta_{S=1} (\times 10^{-5})$	10.3267 ± 0.4869	10.3515 ± 0.4608	10.3948 ± 0.4690
$\sigma_{C_6}^{\text{final}}$	15.2	14.5	15.6

TAB. 5.8 – Les différents ajustements discutés dans cette section 5.6. La valeur du χ^2 reportée correspond aux moindres carrés réduits en tenant compte du nombre de paramètres. Les coefficients non ajustés sont indiqués entre crochets. Toutes les incertitudes sont des incertitudes standard à un paramètre. Elles ne tiennent donc pas compte de l'incertitude sur les paramètres fixés : seul $\sigma_{C_6}^{\text{final}}$ tient compte des incertitudes sur C_8 et C_{10} données par [Amiot and Dulieu, 2002].

par [Amiot and Dulieu, 2002]. Pour les inclure dans l'erreur, on calcule de façon analogue à l'équation 5.61 :

$$\Delta D = 8.1 \cdot 10^{-4} \Delta C_8 / C_8 - 8.70 \cdot 10^{-5} \Delta C_{10} / C_{10} \quad (5.68)$$

ce qui donne finalement pour l'amplitude de l'interaction d'échange

$$D = 1.187 \cdot 10^{-3} \pm 0.088 \cdot 10^{-3} \text{ unités atomiques} \quad (5.69)$$

Pour ce dernier ajustement, qui prend en compte tous les paramètres que nous pouvons précisément ajuster, je donne également la matrice de covariance totale, qui tient compte de l'influence des paramètres C_8 et C_{10} assimilés. Reportée en table 5.9, cette matrice a été calculée grâce à la formule F.25 de l'annexe F.

L'amplitude de l'interaction d'échange n'avait jamais été déterminée expérimentalement avant ce travail. En effet, sans connaissance expérimentale du potentiel triplet fondamental, il était impossible d'évaluer la force de la levée de dégénérescence singulet/triplet induite par l'échange.

5.6.4 Analyse

L'incertitude finale sur le coefficient de van der Waals ci-dessus est la plus faible obtenue à ce jour. Ce coefficient a fait l'objet de nombreuses études, notamment à cause des difficultés rencontrées par les équipes expérimentales qui ont travaillé sur la condensation de Bose-Einstein du césium. La figure 5.11 compare les valeurs et les incertitudes sur le coefficient C_6 . Les études théoriques *ab initio* les plus récentes atteignent des degrés de précision de l'ordre de 1% [Derevianko et al., 1999, Kotochigova et al., 2000]. Elles sont ainsi désormais plus précises que la première détermination expérimentale du coefficient de van der Waals effectuée par [Weickenmeier et al., 1985]. Ces derniers ont extrait le coefficient C_6 par une méthode IPA, reposant sur le potentiel RKR déduit de 400 mesures de niveaux rovibrationnels de l'état fondamental singulet. Ces mesures ont été réalisées par double résonance optique polarisée dans un four de molécules Cs_2 , qui s'affranchit de l'élargissement par effet Doppler (~ 2 MHz alors que le four est à 540 K). Plus récemment, la spectroscopie par transformée de Fourier de [Amiot and Dulieu, 2002] a permis d'améliorer d'un facteur deux cette précision.

Les déterminations les plus précises du coefficient de van der Waals sont néanmoins expérimentales. La plupart d'entre elles reposent sur les collisions entre atomes froids, en champ magnétique ou lumineux. Ainsi, les résonances de Feshbach observées par [Chin et al., 2000] ont été analysées par [Leo et al., 2000], conduisant à la valeur relativement élevée 6890 unités atomiques. Cette dernière a été revue à la baisse en prenant en compte l'observation de nouvelles résonances de Feshbach [Leo et al.].

D'autre part, [Amiot et al., 2002] ont déterminé la durée de vie de l'état excité $6p$ de l'atome de césium. Cette étude repose sur une expression analytique du potentiel excité 0_g^- corrélé aux asymptotes $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$, dont les niveaux rovibrationnels ont été déterminés par spectroscopie de photoassociation [Fioretti et al., 1999]. Elle permet de déterminer le coefficient de dispersion C_3

242.831	0.000509439	0.246779	-0.149965	8.07888 10 ⁻⁶	0.0498822	-0.0281103	9.53246 10 ⁻⁶	-134407	-6.84993 10 ⁶
0.000509439	7.72084 10 ⁻⁹	1.88413 10 ⁻⁶	-1.15879 10 ⁻⁶	1.65905 10 ⁻¹¹	-2.16366 10 ⁻⁶	1.34022 10 ⁻⁶	5.37667 10 ⁻¹¹	-0.313550	4.72949
0.246779	1.88413 10 ⁻⁶	0.000623901	-0.000382894	9.15009 10 ⁻⁹	-0.000269051	0.000168319	2.27936 10 ⁻⁸	-295.784	-10998.7
-0.149965	-1.15879 10 ⁻⁶	-0.000382894	0.000235020	-5.68777 10 ⁻⁹	0.000166705	-0.000104272	-1.39171 10 ⁻⁸	181.171	6798.95
8.07888 10 ⁻⁶	1.65905 10 ⁻¹¹	9.15009 10 ⁻⁹	-5.68777 10 ⁻⁹	2.63962 10 ⁻¹¹	4.36948 10 ⁻⁹	4.36948 10 ⁻⁹	-1.27989 10 ⁻¹¹	-0.00703247	-0.296079
0.0498822	-2.16366 10 ⁻⁶	-0.000269051	0.000166705	4.36948 10 ⁻⁹	0.00101515	-0.000626152	-5.847845 10 ⁻¹⁰	-257.871	-20756.8
-0.0281102	1.34022 10 ⁻⁶	0.000168319	-0.000104272	-2.52715 10 ⁻⁹	-0.000626152	0.000386258	3.59708 10 ⁻¹⁰	157.901	12848.0
9.53246 10 ⁻⁶	5.37667 10 ⁻¹¹	2.27936 10 ⁻⁸	-1.39171 10 ⁻⁸	-1.27989 10 ⁻¹¹	-5.84784 10 ⁻¹⁰	3.59708 10 ⁻¹⁰	2.26926 10 ⁻¹¹	-0.0157546	-0.481497
-134407	-0.313550	-295.784	181.171	-0.00703247	-257.871	157.901	-0.0157546	3.70947 10 ⁸	0
-6.84993 10 ⁶	4.72949	-10998.7	6798.95	-0.296079	-20756.8	12848.0	-0.481497	0	7.38883 10 ¹²

Tab. 5.9 – Matrice de covariance totale pour l’ajustement n°3 de la table 5.8. Cette matrice est évaluée grâce à la formule F.25 de l’annexe F. Elle prend donc en compte toutes les corrélations, entre paramètres optimisés et non-optimisés. Les racines carrées des termes diagonaux donnent les incertitudes finales sur les paramètres. Cela permet en particulier de retrouver les incertitudes finales sur le coefficient de van der Waals donnée en 5.66, ou encore sur l’amplitude de l’échange D donnée en 5.69. L’ordre des paramètres est le suivant : C_6 , D , $R_{S=0}^0$, $\alpha_{S=0}$, $\beta_{S=0}$, $R_{S=1}^0$, $f=4$, $\alpha_{S=1}$, $\beta_{S=1}$, et C_8 et C_{10} . Les deux derniers paramètres ne sont pas optimisés, ils sont tirés de [Aniot and Dulieu, 2002] et sont considérés comme indépendants (sans corrélation). Leur matrice de covariance 2×2 est donc diagonale, elle apparaît en bas à droite, ses termes diagonaux sont les carrés des incertitudes standard donnés par [Aniot and Dulieu, 2002].

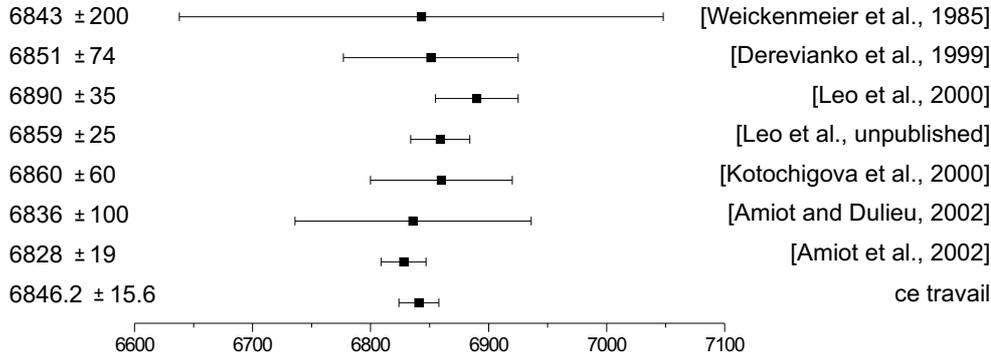


FIG. 5.11 – Comparaison des différents travaux portant sur la détermination du coefficient de van der Waals C_6 . Les valeurs reportées sont exprimées en unités atomiques, tout comme l'abscisse du graphique.

des potentiels excités, et donc la durée de vie atomique. La relation établie par [Derevianko and Porsev, 2002] permet de relier à cette durée de vie le coefficient de dispersion C_6 des potentiels fondamentaux, ce qui mène à la valeur de 6828 unités atomiques, avec une très bonne précision de 19 unités atomiques. Soulignons cependant que la méthode repose de façon cruciale sur la détermination du potentiel excité $0_g^-(6s_{1/2}+6p_{3/2})$: par exemple, un décalage systématique dans l'affectation des niveaux vibrationnels conduirait à décaler toutes les valeurs de l'étude de [Amiot et al., 2002], y compris celle du coefficient de van der Waals [T'Jampens, 2002].

La valeur que nous déterminons ici, *i.e.* 6846.2 ± 15.6 unités atomiques, est en accord remarquable avec l'ensemble des travaux antérieurs (figure 5.11). Il est important d'insister sur le fait que l'étude menée ici ne repose que sur des observations expérimentales. En particulier, il n'est fait aucune utilisation de potentiel *ab initio* à courte distance. D'autre part, ces observations expérimentales ne concernent que les potentiels fondamentaux. En particulier aucun potentiel excité n'a été utilisé dans le traitement théorique, rendant les résultats obtenus très robustes.

5.6.5 Discussion : le couplage de la rotation

Dans tout ce chapitre, le Hamiltonien électronique a été supposé ne pas agir sur la rotation de la molécule (hypothèse 5.15). En fait, deux interactions électroniques importantes agissent sur la rotation de la molécule : l'interaction spin-spin directe et l'interaction spin-orbite du second ordre.

L'interaction spin-spin directe est l'interaction magnétique entre les spins des deux électrons. Exprimée en unités atomiques, elle prend la forme

$$\frac{\alpha^2}{R^3} (\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 - 3s_{1z}s_{2z}) \quad (5.70)$$

où s_{iz} est la projection du spin de l'électron i sur l'axe internucléaire. Il est aisé de transformer cette expression pour faire apparaître le spin électronique total et

sa projection Σ sur l'axe internucléaire

$$\frac{\alpha^2}{2R^3} (\vec{S} \cdot \vec{S} - 3\Sigma^2) \quad (5.71)$$

qui peut encore s'écrire grâce à un tenseur de rang 2, quantifié sur l'axe de la molécule

$$H^{SS}(R) = \frac{\alpha^2}{R^3} \sqrt{\frac{3}{2}} (\vec{S} \otimes \vec{S})_{20} \quad (5.72)$$

Cette dernière forme permet de déduire les règles de sélection de cette interaction sur les nombres quantiques de rotation ℓ :

$$|\Delta\ell| = 0, 2 \quad \text{et} \quad \ell = 0 \leftrightarrow \ell' = 0 \quad (5.73)$$

Quant à l'interaction spin-orbite du second ordre^o H^{SO2} , elle apparaît à courte distance et met en jeu des états moléculaires excités, comme je l'ai expliqué au chapitre 2 (voir section 2.4.2). Elle prend une forme similaire à l'interaction spin-spin directe, mais la dépendance radiale est différente. Son effet, à courte distance, est de lever la dégénérescence en $|\Omega| = 0, 1$ de l'état triplet. La valeur de cette séparation en énergie est donnée par [Mies et al., 1996], par un ajustement de calculs *ab initio* :

$$V_{\Omega=0}^{SO2}(R) = -2V_{|\Omega|=1}^{SO2}(R) = -C\alpha^2 e^{-\beta(R-R_s)} \quad (5.74)$$

avec^P

$$C = 0.002249 \text{ unités atomiques} \quad (5.75)$$

$$\beta = 0.830 a_0^{-1} \quad (5.76)$$

$$R_s = 10 a_0 \quad (5.77)$$

Les amplitudes des interactions spin-spin et spin-orbite du second ordre dans le césium sont représentée en figure 5.12.

Les deux interactions spin-spin et spin-orbite du second ordre sont d'une importance considérable dans les collisions inélastiques entre atomes froids. En effet, si la transition est énergétiquement permise, le résultat d'une collision en onde *s* d'atomes polarisés peut être deux atomes en onde *d*, mais dépolarisés. De telles collisions ont mené à l'observation d'énormes taux de dépoliarisation pour des atomes de césium polarisés dans l'état $f_\alpha = 4$, $M_{f_\alpha} = 4$ [Söding et al., 1998], brisant tout espoir de parvenir à la condensation de Bose-Einstein pour cet état. Ces résultats ont été confirmés par les calculs de [Leo et al., 1998], montrant dans le césium un effet combiné des interactions spin-spin et spin-orbite du second ordre.

Dans le calcul mené dans ce chapitre, l'interaction spin-spin directe a été négligée. D'une part sa force est complètement négligeable devant le développement multipolaire à presque toute distance pertinente pour un niveau

^oRappelons que dans les états fondamentaux $\Lambda = 0$, l'interaction spin-orbite n'a pas d'élément diagonal.

^PLa valeur C de l'amplitude a certainement été sous-évaluée d'un facteur ~ 4 par [Mies et al., 1996], comme souligné par [Kotochigova et al., 2000] et [Kokkelmans, 2000].

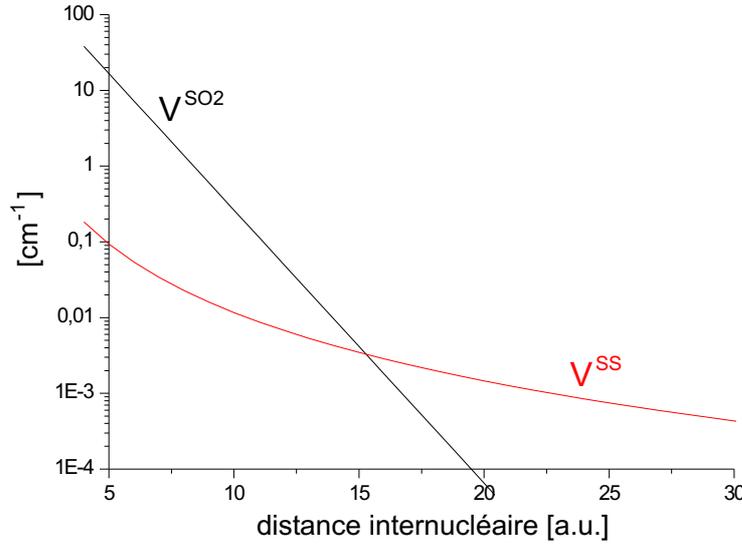


FIG. 5.12 – Dépendance en R des interactions spin-spin directe (V^{SS}) et spin-orbite du second ordre (V^{SO2}). Noter l'échelle verticale logarithmique.

lié : α^2/R^3 devient de l'ordre de C_6/R^6 à $500 a_0$! D'autre part, pour les résonances, le vecteur d'onde local à grande distance est

$$\sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}} \sqrt{E - V^{SS}(R)} \quad (5.78)$$

où $V^{SS}(R)$ vaut α^2/R^3 à une constante multiplicative près^q. Les énergies E mesurées sont toujours suffisamment éloignées des asymptotes pour que le vecteur d'onde soit parfaitement donné par $\sqrt{2\mu E/\hbar^2}$. L'influence de l'interaction spin-spin est donc négligeable sur la phase des composantes libres des résonances, et ne joue finalement aucun rôle dans la détermination des énergies, ni pour les niveaux liés ni pour les résonances.

Quant à l'interaction spin-orbite du second ordre son rôle est un peu moins évident. En effet, puisqu'on ne décrit pas la zone à courte distance, les interactions de la zone internes sont transcrites *via* les lignes de nœuds. Mais H^{SO2} contient de nombreux éléments non diagonaux, qui ne peuvent pas être reproduits par les lignes de nœuds du triplet. Ainsi, le rôle des lignes de nœuds n'est pas celui d'un opérateur effectif : en cas de coïncidence en énergie de deux niveaux couplés par H^{SO2} , la description des lignes de nœuds est *a priori* incapable de reproduire les effets de H^{SO2} sur les nœuds des fonctions d'onde. Cela dit, on peut évaluer la force d'un tel couplage^r. En majorant par 1 l'élément de matrice de $(\vec{S} \otimes \vec{S})_{20}$, inférieur à l'unité, le terme diagonal de l'interaction H^{SO2} est donné en théorie

^qCette constante est l'élément de matrice diagonal de $\sqrt{\frac{3}{2}} (\vec{S} \otimes \vec{S})_{20}$ pour l'état considéré.

^rJe ne considère ici qu'un potentiel, mais l'idée est de déterminer un ordre de grandeur du couplage.

des perturbations par

$$\int dR \psi(R) C \alpha^2 e^{-\beta(R-R_s)} \psi(R) \quad (5.79)$$

$\psi(R)$ est normalisée à l'unité, et décrit un état proche de la limite de dissociation, de sorte que cette fonction d'onde radiale est localisée à grande distance, et son amplitude à courte distance se trouve ainsi extrêmement faible. Numériquement, nous avons vérifié que l'intégrale 5.79 vaut typiquement 10^{-5} cm^{-1} , ce qui est plus de sept ordres de grandeur plus faible que le potentiel triplet. Le décalage en énergie donnée par la théorie des perturbations sera donc toujours extrêmement faible, tout comme l'influence sur le zéro de la fonction d'onde.

En conclusion, les interactions spin-spin directe et spin-orbite du second ordre, prédominantes dans l'étude des taux de collisions inélastiques, sont ici négligeables dans les calculs d'énergies de niveau liés ou quasi-liés.

5.6.6 Longueur de diffusion de collision d'atomes polarisés dans l'état hyperfin le plus bas

Grâce aux lignes de nœuds, on connaît la façon dont s'annulent les différentes composantes d'une fonction d'onde, pour un niveau lié ou quasi-lié. On peut utiliser ces lignes pour imposer les nœuds des composantes d'une fonction d'onde de collision à énergie nulle, et déterminer ainsi la longueur de diffusion correspondante. Rappelons que la longueur de diffusion a est définie par la forme asymptotique de la fonction d'onde à la limite de l'énergie nulle :

$$\Psi(R) \propto R - a \quad (5.80)$$

Puisqu'on connaît les lignes de nœuds de l'état $f=6$, $p=+1$, on peut calculer la longueur de diffusion pour la voie hyperfine la plus basse en énergie. Celle-ci correspond à deux atomes en collision dans l'état polarisé $f_\alpha=3$, $M_{f_\alpha}=3$ en présence de champ magnétique. Comme on ne considère pas ici de champ magnétique, la valeur calculée correspond à une extrapolation de la longueur de diffusion expérimentale, à champ magnétique très faible. Sans entrer dans les détails du calcul, notons simplement que l'on décrit un état de collision de façon analogue aux résonances, mais ici les ondes entrantes et sortantes sont permises. Les conditions aux limites internes imposent alors la *seule* combinaison linéaire d'onde sortante et entrante solution du problème. De plus, à énergie nulle, la composante oscillante du continuum doit être remplacée par son comportement en régime de loi de seuil, *i.e.* la droite donnée par l'équation 5.80.

L'extrapolation des lignes de nœuds à énergie nulle demande une explication précise. Dans l'état actuel du modèle, il n'est pas *a priori* possible d'extrapoler les lignes de nœuds au-delà du seuil sur plusieurs microkelvins. En effet, la longueur de diffusion étant très grande, le régime de loi de seuil n'est valable que sur quelques dizaines de nanokelvin, comme on l'a vu au chapitre 4 (voir figure 4.8), et comme l'ont souligné [Jones et al., 1999, Leo et al., 2001]. Au-delà, à cause de la grande longueur de diffusion, qui s'apparente à une résonance de forme, l'amplitude de la fonction d'onde de collision est très grande en zone interne. On

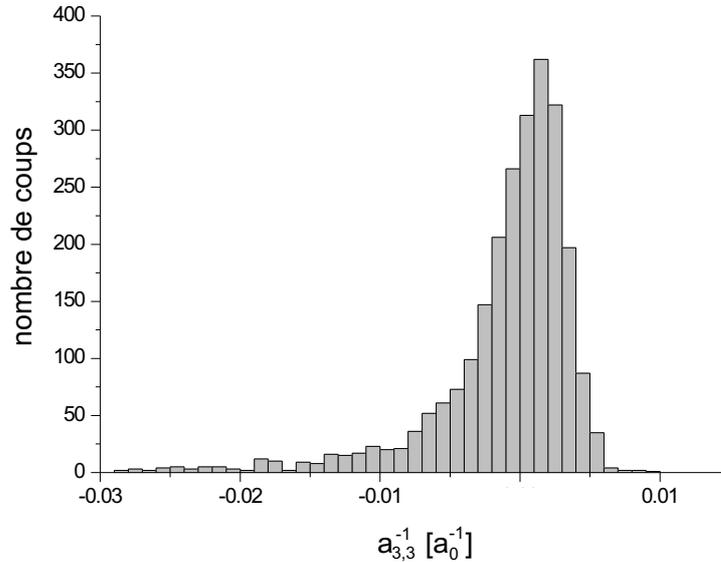


FIG. 5.13 – Distribution de l’inverse de la longueur de diffusion $a_{3,3}$, calculée pour 2500 tirages aléatoires des paramètres, considérés comme un vecteur aléatoire gaussien, centrés sur les valeurs optimisées du modèle n°3 de la table 5.8, de matrice de covariance donnée en table 5.9.

ne peut alors plus négliger les couplages internes tels que le spin-orbite du second ordre. Un tel couplage est susceptible de modifier les nœuds des fonctions d’onde à la sortie de cette zone de couplage, c’est-à-dire là où ont été posées les lignes de nœuds. Cependant, dans le cas d’un calcul à énergie nulle, l’extrapolation des lignes de nœuds est licite, et permet de calculer de façon rigoureuse la longueur de diffusion.

Le calcul de la longueur de diffusion est mené en utilisant les valeurs optimisées de l’ajustement n°3 de la table 5.8. On trouve alors une longueur de diffusion négative et grande en valeur absolue :

$$a_{3,3} = -1108 \pm 120 a_0 \quad (5.81)$$

Habituellement, l’incertitude sur une fonction dépendant de paramètres issus d’un ajustement est calculée en utilisant la formule de propagation des erreurs F.31 de l’annexe F : cette incertitude doit en effet tenir compte de l’ensemble des incertitudes sur tous les paramètres du modèle. Cependant, la formule de propagation des erreurs est établie en supposant linéaire la fonction des paramètres, au moins pour une variation des paramètres correspondant à l’ellipsoïde de confiance standard [Particle Data Group, 2000]. Or la longueur de diffusion déterminée ici est grande en valeur absolue, on s’attend donc à ce que celle-ci ne soit pas linéaire en les paramètres : ainsi la valeur centrale donnée en 5.81 peut être biaisée, et l’incertitude sous-estimée.

Pour remédier à cette non-linéarité, et déterminer la longueur de diffusion recherchée et son incertitude, le plus rigoureux est de considérer les paramètres comme les composantes d’un vecteur gaussien, dont la moyenne est donnée par les valeurs optimisées des paramètres (modèle n°3 de la table 5.8) et de matrice

de covariance donnée par la table 5.9. On effectue alors le calcul de la longueur de diffusion pour tout un ensemble de jeux de paramètres représentatifs de ce vecteur gaussien.

En figure 5.13, je représente la distribution de l'inverse de la longueur de diffusion, calculée pour 2500 jeux de paramètres. La longueur de diffusion étant pressentie grande en valeur absolue [Leo et al., 2000], il est en effet plus pertinent de représenter la distribution de son inverse, comme le suggère la variation de la longueur de diffusion au voisinage d'une de ses divergences [Guery-Odelin, 1998]. La figure 5.13 montre en particulier qu'il est difficile de déterminer précisément une valeur de la longueur de diffusion, et même son signe, à partir des données expérimentales dont nous disposons. Cela peut paraître surprenant vu le grand nombre d'énergies de niveaux que nous avons mesurées, et la précision de nos mesures. De même, cela peut paraître paradoxal au regard de la très bonne détermination du coefficient C_6 obtenue. Cela s'explique aisément : la longueur de diffusion dépend de la position du dernier niveau lié. Or nous mesurons cette position (quelques dizaines de mégahertz sous la limite 3+3) avec une assez grande incertitude relative (une dizaine de mégahertz). Il est donc difficile d'en déduire une valeur précise de la longueur de diffusion, même son signe reste incertain. En revanche, nous disposons d'un grand nombre d'énergies de niveaux et de résonances, ce qui détermine précisément le potentiel. En effet, dans le cas de potentiels non couplés, la différence d'énergie entre les derniers niveaux détermine le coefficient C_6 *via* la formule de LeRoy-Bernstein [LeRoy and Bernstein, 1970]. Ici les potentiels sont fortement couplés, mais cet argument permet de saisir pourquoi notre détermination du coefficient de van der Waals est si précise.

L'introduction de données de collisions à énergie quasi-nulle, comme l'annulation de la longueur de diffusion en champ magnétique à 17 Gauss [Weber et al., 2003] permettrait de contraindre encore les paramètres du modèle, et d'affiner la détermination du coefficient de van der Waals, et surtout de la longueur de diffusion.

5.7 Perspectives et conclusion

Le schéma de photoassociation à deux couleurs que nous avons mis en place constitue un outil qui peut permettre de poursuivre la spectroscopie plus profondément dans les potentiels fondamentaux. En améliorant la calibration des différences en fréquence entre les deux lasers, la suite de la spectroscopie pourra permettre de raccorder le spectre que nous avons effectué sous les asymptotes aux niveaux de [Amiot and Dulieu, 2002] mesurés par spectroscopie moléculaire traditionnelle. En outre, le caractère prédictif du modèle théorique épaulera cette spectroscopie expérimentale : les niveaux s'espaçant lorsque l'on descend dans le potentiel, les prédictions du modèle permettront de ne sonder que les zones susceptibles de révéler un niveau moléculaire.

Pour affiner encore la connaissance des états fondamentaux de la molécule, l'idée la plus prometteuse est d'utiliser un condensat de Bose-Einstein, dans lequel les raies mesurées par spectroscopie photoassociative à deux photons sont de l'ordre du kilohertz [Wynar et al., 2000]. La calibration de la différence de

fréquence entre les deux lasers posera probablement un problème ardu, et la détermination des énergies expérimentales devra prendre en compte scrupuleusement l'ensemble des décalages en énergie induits par les différents couplages par laser, et sera donc beaucoup plus difficile qu'en piège magnéto-optique. Néanmoins, si ces problèmes trouvent leur solution, la précision atteinte permettrait de déterminer les premiers coefficients de dispersion et l'amplitude de l'interaction d'échange.

D'autre part, cette précision ouvre la porte à l'observation de l'interaction spin-orbite du second ordre *directement* sur les niveaux moléculaires : chaque niveau que nous avons indicés par f et ℓ est en fait un multiplet^s de raies de F différents, induit par le couplage entre f et ℓ .

La détermination du paramètre C_6 effectuée dans ce chapitre repose presque exclusivement sur des données expérimentales, à courte et à longue distance. Mais surtout, cette étude ne fait intervenir que les potentiels fondamentaux, ce qui la rend particulièrement robuste. Elle contraste notamment avec l'étude menée au laboratoire par [Drag et al., 2000b], tant au niveau de la méthode que des résultats. [Drag et al., 2000b] ont effectué une détermination de la longueur de diffusion triplet et du coefficient C_6 en utilisant les nœuds du spectre de photoassociation d'atomes polarisés dans l'état $f=4$, $M_f=4$ vers l'état $0_g^-(6s_{1/2}+6p_{3/2})$. L'étude repose de façon cruciale sur le potentiel R.K.R. du puits externe de l'état 0_g^- . La valeur du coefficient C_6 de [Drag et al., 2000b] (6510 ± 70 u.a.) est en cruel désaccord avec l'ensemble des autres études (voir figure 5.11). Une erreur dans la détermination du potentiel 0_g^- est actuellement pressentie, comme semblent le montrer les calculs effectués à la suite du travail de [Drag et al., 2000b]. Une explication plausible est la présence d'un ou deux niveaux moléculaires inobservés, situés sous la série vibrationnelle observée. Ces niveaux constitueraient les véritables niveaux vibrationnels $v=0$ et $v=1$ du potentiel 0_g^- [T'Jampens, 2002].

En conclusion, le travail expérimental et théorique que j'ai présenté dans ce chapitre a permis une détermination très précise du coefficient de van der Waals : 6846.2 ± 15.6 u.a.. Ce travail montre la richesse de la spectroscopie photoassociative à deux couleurs et la puissance d'un modèle asymptotique allié à l'assimilation de données expérimentales de courte distance.

^sTout comme un "niveau" vibrationnel de l'état excité $1_u(6s_{1/2}+6p_{3/2})$ est en fait un ensemble de raies induite par la structure hyperfine atomique : voir figure 5.4.

Conclusion

Les travaux effectués au cours de cette thèse, centrés sur les molécules froides formées par photoassociation, concernent deux thématiques distinctes : la première est celle du piégeage de ces molécules froides, la seconde porte sur la spectroscopie des états électroniques fondamentaux du dimère de césium. Ces études sont toutes fondées sur la production de molécules froides de césium par désexcitation radiative de niveaux moléculaires excités, peuplés par photoassociation d'atomes froids. La source d'atomes est constituée par un piège magnéto-optique, réalisé en cellule de vapeur de césium. Les molécules ainsi produites sont stables dans l'état singulet fondamental ou métastables dans l'état triplet de plus basse énergie. Leur température varie de $20 \mu\text{K}$ à $200 \mu\text{K}$. Leur mise en évidence expérimentale au Laboratoire Aimé Cotton en 1997 fut la première obtention de molécules froides dans la gamme de la centaine de microkelvins.

Je dresse au chapitre 1 un état des connaissances actuelles sur la photoassociation, ainsi que sur la formation de molécules froides. Je montre en particulier que de nombreux schémas de photoassociation produisant des molécules froides stables ont été découverts et étudiés, en particulier au laboratoire en utilisant le césium. Ces mécanismes utilisent par exemple les particularités des potentiels excités en forme de double puits ($0_g^-(6s+6p_{3/2})$ et $1_u(6s+6p_{3/2})$), ou l'existence de forts couplages radiaux ($0_u^+(6s+6p_{1/2})$). La photoassociation de l'état $0_g^-(6s+6p_{1/2})$ et la formation de molécules froides *via* cet état revêt un intérêt particulier, dans la mesure où ce potentiel varie en $1/R^6$, comme les potentiels excités des molécules hétéronucléaires. Cela montre que ce mécanisme de formation de molécules froides est généralisable aux systèmes hétéronucléaires.

Je présente au chapitre 2 la réalisation expérimentale d'un piège magnétique de dimères de césium froids [Vanhaecke et al., 2002]. Ce piège a été mis en place au début de cette thèse, et son optimisation nous a conduit à réaliser un piège mixte d'atomes et de molécules : les atomes sont piégés dans un piège magnéto-optique, dont le gradient de champ magnétique est suffisamment élevé pour constituer un piège quadrupolaire magnétique pour les molécules. La photoassociation effectuée dans ce piège magnéto-optique permet d'accumuler les molécules dans leur piège magnétique durant 100 ms. Ce piège possède également l'avantage de fournir aux atomes, et donc aux molécules piégées, une température de $20\text{-}40 \mu\text{K}$, très inférieure à la température Doppler. Ce type de piège est bien entendu réservé aux molécules possédant un moment magnétique, c'est-à-dire à celles dans l'état triplet métastable $^3\Sigma_u^+$. Nous avons ainsi pu confiner $2 \cdot 10^5$ molécules pendant 600 ms. Le facteur limitant la durée de vie de ce piège est le vide, qui n'était

“que” de 10^{-9} mbar. La cellule que nous avons mise en place par la suite offre un vide dix fois meilleur. Elle doit permettre d’améliorer le temps de vie du piège moléculaire, mais surtout elle offre la possibilité d’observer la durée de vie intrinsèque des molécules métastables piégées.

Le chapitre 3 est consacré à la conception et à la mise en place d’un piège dipolaire pour les molécules froides créées par photoassociation. Cette réalisation a constitué une part importante du travail de conception expérimentale réalisé au cours de cette thèse. Nous avons mis en place l’ensemble du dispositif au printemps, il est maintenant opérationnel. La force dipolaire est capable de piéger à la fois les molécules dans l’état triplet et dans l’état fondamental singulet. De plus, ce piège sera très confinant, comparé au piège quadropolaire magnétique réalisé au chapitre 2, et la densité accessible avec un tel piège doit permettre d’entreprendre l’étude des collisions froides entre atomes et molécules. Le schéma le plus prometteur pour obtenir une grande densité de molécules, comme il ressort du chapitre 3, me semble le transfert des atomes dans le piège dipolaire à partir du piège magnéto-optique, suivi de la photoassociation des atomes *dans* le piège dipolaire. La thématique des collisions entre atomes froids et molécules froides se développe également au laboratoire sur un plan théorique, avec les travaux de K. Willner sur les molécules triatomiques.

La seconde partie de cette thèse est spectroscopique. Elle est tournée vers la spectroscopie des états électroniques fondamentaux du dimère de césium, et plus particulièrement vers la spectroscopie des derniers niveaux de vibration-rotation de ces potentiels fondamentaux. Le principal intérêt d’entreprendre une telle spectroscopie réside dans le fait que les derniers niveaux sont particulièrement caractéristiques du comportement asymptotique des potentiels. Ainsi, une spectroscopie de haute résolution de ces niveaux ouvre la voie à la détermination extrêmement précise du coefficient de van der Waals des potentiels fondamentaux. Les états électroniques fondamentaux du césium présentent de plus une particularité : la brisure de la symétrie moléculaire *gerade/ungerade*, due à l’énorme structure hyperfine de l’atome de césium.

Pour réaliser la mesure des énergies des derniers niveaux liés des états fondamentaux, notre choix s’est porté sur une spectroscopie à deux photons dans un schéma en Λ . Le chapitre 4 réalise une étude précise et exhaustive des formes des raies de photoassociation à deux photons [Lisdat et al., 2002]. Le but de cette étude est de déterminer la façon la plus précise et pratique de réaliser une spectroscopie en Λ dans un piège magnéto-optique. Il ressort que la spectroscopie de frustration de photoassociation constitue l’outil le plus adapté : elle permet en effet de déterminer sans médiation l’énergie des niveaux à partir des raies expérimentales. En particulier, aucun calcul n’est nécessaire, si ce n’est un calcul liminaire dont le but est déterminer un décalage *systématique* de toutes les mesures, dû à la distribution thermique des atomes dans le piège magnéto-optique.

Le chapitre 5 concrétise l’intérêt de cette étude, il constitue une part importante de ce travail de thèse, à la fois expérimental, théorique, numérique et statistique [Vanhaecke et al., 2003]. Nous y mesurons par spectroscopie de frustration de photoassociation plus d’une centaine de niveaux liés et quasi-liés autour des limites de dissociation des potentiels fondamentaux du césium. L’interprétation

de ces mesures met bien sûr en jeu la théorie des molécules dans leur état fondamental, dans les derniers niveaux vibrationnels liés, donc à grande distance internucléaire, et tient compte de la structure hyperfine atomique très importante. Grâce à un modèle théorique asymptotique original développé au laboratoire, on peut s'affranchir de la description de la partie interne des potentiels. C'est de toute première importance dans le césium, où la spectroscopie moléculaire de l'état triplet n'existe pas : il n'existe donc pas de potentiel triplet interne suffisamment précis pour notre étude. En ne décrivant que la partie à grande distance des molécules, l'effet de la zone interne est traduit directement sur les fonctions d'onde de vibration, sous la forme de conditions sur la position des noeuds de ces fonctions d'onde. Ce modèle comporte donc un certain nombre de paramètres libres. L'ajustement de ces paramètres, réalisé par comparaison des énergies calculées et expérimentales, est mené grâce à deux types d'algorithmes d'optimisation : stochastique et déterministe. Grâce au grand nombre de niveaux mesurés, le coefficient de van der Waals peut être déduit avec une très grande précision :

$$C_6 = 6846.2 \pm 15.6 \text{ unités atomiques}$$

En outre, cette étude permet de réaliser la première détermination expérimentale de l'amplitude de l'interaction d'échange : on voit là le parti que l'on tire d'avoir des niveaux triplet et singulet mélangés par la structure hyperfine atomique. La précision de ces déterminations confère à ce travail une grande capacité de prédiction de la position des niveaux situés plus profondément dans les potentiels fondamentaux. En particulier, on pourra compléter la spectroscopie du potentiel singulet, qui s'arrête $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ sous la limite de dissociation, et étendre la mesure des niveaux moléculaires jusqu'aux asymptotes.

Ces travaux ont affiné encore la connaissance que nous avons du dimère de césium. Une connaissance de plus en plus précise et complète de ce dimère permet d'envisager des schémas de plus en plus complexes de photoassociation, dans le but de réaliser un nuage de molécules froides sélectionnées dans un petit nombre de niveaux de vibration-rotation. En particulier, il sera intéressant de réaliser un échantillon de molécules froides dans des niveaux très profonds des potentiels fondamentaux. Un échantillon dense et stable de molécules ouvre en effet la voie à la condensation de Bose-Einstein des molécules. Sur ce sujet, de très récentes avancées ont été établies en partant de gaz d'atomes dégénérés. En tirant parti de l'existence des résonances de Feshbach, on peut former des molécules dans le dernier niveau moléculaire en faisant "passer" ce niveau sous la limite d'énergie nulle, grâce à un champ magnétique variable. Cela a pu être réalisé à partir de gaz de fermions dégénérés pour le ^{40}K [Regal et al., 2003] et pour le ^6Li [Jochim et al., 2003, Cubizolles et al., 2003]. En partant d'un condensat de Bose-Einstein, [S.Dürr et al., 2003] ont exploité la même idée pour créer des molécules $^{87}\text{Rb}_2$. [Herbig et al., 2003] reportent la formation de molécules à partir du condensat de Bose-Einstein de césium [Weber et al., 2003]. Les propriétés de cohérence de ces nuages de molécules sont encore à explorer et feront sans nul doute l'objet d'études très prochaines. Les molécules ainsi créées sont toutes de très grande élongation, car situées juste sous la limite de dissociation. Elles constituent cependant des systèmes stables, et sont à proprement parler des molécules.

Néanmoins, beaucoup reste à faire pour réaliser la condensation de molécules dans des niveaux plus profonds, voire dans le niveau vibrationnel fondamental.

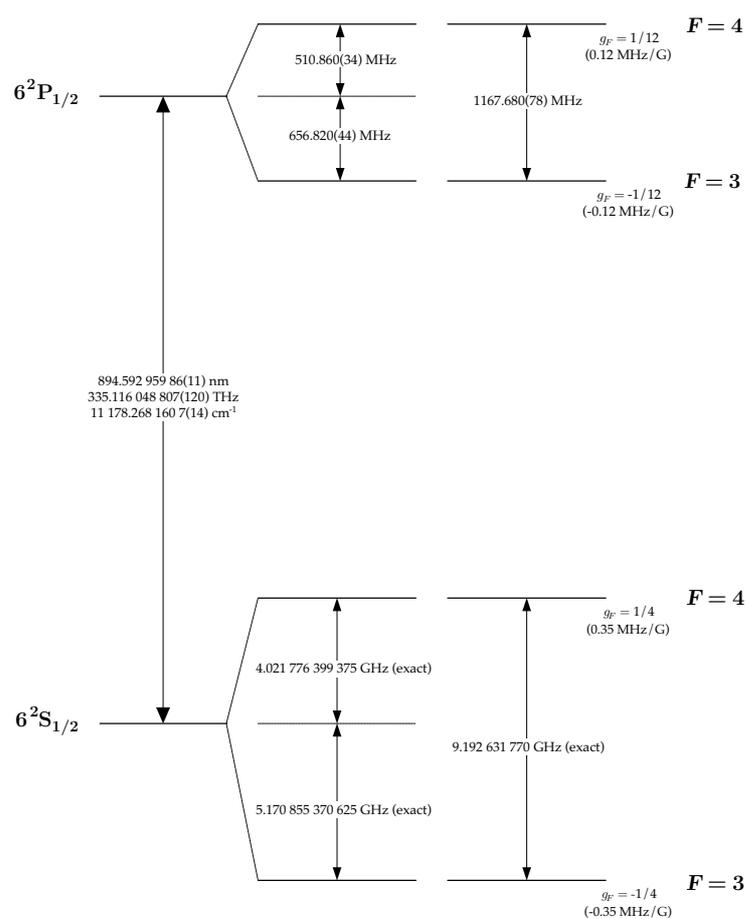
L'extension de la production de molécules froides aux systèmes hétéronucléaires semble également très importante. En effet, ces molécules sont très intéressantes car elles sont susceptibles de posséder un moment dipolaire permanent. Ce dipôle permanent les rend alors relativement commodes à piéger, dans un piège électrostatique. Comme nous l'avons vu, la formation de molécules froides hétéronucléaires *via* la photoassociation d'atomes alcalins de deux espèces différentes est expérimentalement complexe, nécessitant toujours un double piège atomique. La méthode de ralentissement par effet Stark dépendant du temps, utilisée dans le groupe de G. Meijer, est séduisante car elle semble relativement universelle pour un grand nombre de molécules polaires. L'obtention d'un nuage dense et piégé de molécules polaires froides permettrait l'étude de comportements attendus de tels systèmes, tels que la formation de chaînes, ou la cristallisation. De telles molécules polaires, placées dans un réseau optique [DeMille, 2002], constituent également un système prometteur pour le calcul quantique.

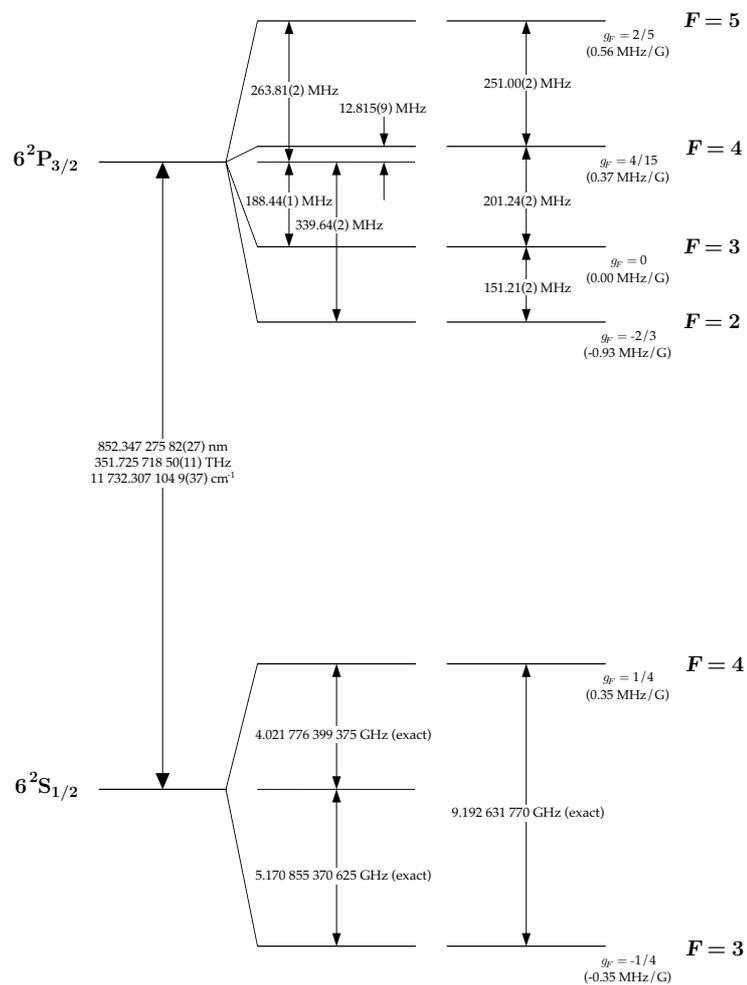
Annexes

Annexe A

L'atome de césium : les premiers niveaux électroniques

Les deux figures de cette annexe rappellent les premiers niveaux de l'atome de césium, définissant les raies D1 et D2.





Ces figures sont issues du travail de D. Steck, disponible à l'adresse <http://steck.us/alkalidata>.

Annexe B

Elements de physique moléculaire : changements de base électronique

L'objet de cette annexe est de préciser certains points de détails de physique moléculaire, portant sur les différentes bases moléculaires utilisées. En particulier, je présenterai le changement de base pour passer de la description en cas (a) de Hund au cas (b) de Hund. En section B.2, je préciserai le changement de base entre la base "atomique" utilisée au chapitre 5 pour décrire les niveaux moléculaires fondamentaux et la base présentée en section 5.2.2 pour décrire l'état à grande distance 1_u . Dans toute cette annexe, les notations adoptées sont celles de [Varshalovich et al., 1989].

B.1 Le changement de base cas (a)-cas (b) de Hund

Je détaille tout d'abord les changements de bases entre le cas (a) et le cas (b) de Hund. Les différents cas de Hund mettent en jeu différents couplages entre moments angulaires. Ces changements de bases sont légèrement modifiés par rapport aux changements classiques de bases découplées-couplées. En effet, ils font intervenir des moments angulaires contenant la rotation des noyaux $\vec{\ell}$. Les composantes en repère moléculaire de tels moments angulaires sont dites anormales, obéissant à des règles de commutation différentes de celles régissant un moment angulaire habituel.

Considérons un état du cas (a) de Hund :

$$|\Lambda S J \Omega M_J\rangle \equiv \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} D_{M_J \Omega}^{J*}(\varphi, \theta, 0) \chi_{S\Sigma}(\theta, \varphi) \phi_{\Lambda}(\theta, \varphi, \vec{r}) \quad (\text{B.1})$$

où χ est la fonction de spin électronique, dont la projection Σ est quantifiée sur l'axe moléculaire, comme l'indique la dépendance paramétrique en θ et φ . La fonction d'onde spatiale électronique est ϕ , dépendant paramétriquement de θ et φ et explicitement des coordonnées électroniques notées \vec{r} . Le début de l'expression est simplement la fonction d'onde de rotation de la molécule, le troisième angle

n'ayant pas de rôle dans une molécule diatomique, il est pris conventionnellement égal à zéro^a.

On fait tourner l'axe de quantification du spin électronique pour écrire :

$$\begin{aligned}
|\Lambda S J \Omega M_J\rangle &= \sum_{M_S} \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} D_{M_J \Omega}^{J*}(\varphi, \theta, 0) \chi_{S\Sigma}(\theta, \varphi) \phi_{\Lambda}(\theta, \varphi, \vec{r}) \\
&= \sum_{M_S} \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} D_{M_J \Omega}^{J*}(\varphi, \theta, 0) D_{M_S \Sigma}^S(\varphi, \theta, 0) \chi_{S M_S} \phi_{\Lambda}(\theta, \varphi, \vec{r}) \\
&= \sum_{M_S} (-1)^{\Sigma - M_S} \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} D_{M_J \Omega}^{J*}(\varphi, \theta, 0) D_{-M_S - \Sigma}^{S*}(\varphi, \theta, 0) \chi_{S M_S} \phi_{\Lambda}(\theta, \varphi, \vec{r}) \\
&= \sum_{M_S N M_N} (-1)^{\Sigma - M_S} \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} C_{J M_J S - M_S}^{N M_N} C_{J \Omega S - \Sigma}^{N \Lambda} D_{M_N \Lambda}^{N*}(\varphi, \theta, 0) \chi_{S M_S} \phi_{\Lambda}(\theta, \varphi, \vec{r})
\end{aligned}$$

et comme

$$\begin{cases} C_{J M_J S - M_S}^{N M_N} = \sqrt{\frac{2N+1}{2J+1}} (-1)^{-J+N+M_S} C_{N M_N S M_S}^{J M_J} \\ C_{J \Omega S - \Sigma}^{N \Lambda} = \sqrt{\frac{2N+1}{2J+1}} (-1)^{-J+N+\Sigma} C_{N \Lambda S \Sigma}^{J \Omega} \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

il vient :

$$\begin{aligned}
|\Lambda S J \Omega M_J\rangle &= \sum_N \sqrt{\frac{2N+1}{2J+1}} C_{N \Lambda S \Sigma}^{J \Omega} \\
&\quad \underbrace{\sum_{M_N M_S} C_{N M_N S M_S}^{J M_J} \sqrt{\frac{2N+1}{4\pi}} D_{M_N \Lambda}^{N*}(\varphi, \theta, 0) \chi_{S M_S} \phi_{\Lambda}(\theta, \varphi, \vec{r})}_{\text{vecteur de base du cas (b) de Hund } |\Lambda N S J M_J\rangle}
\end{aligned}$$

et finalement

$$|\Lambda S J \Omega M_J\rangle = \sum_N \sqrt{\frac{2N+1}{2J+1}} C_{N \Lambda S \Sigma}^{J \Omega} |\Lambda N S J M_J\rangle \quad (\text{B.3})$$

ce qui démontre le changement de base du cas (a) au cas (b) de Hund.

Le changement inverse se démontre de manière analogue, et fournit :

$$|\Lambda N S J M_J\rangle = \sum_{\Omega} \sqrt{\frac{2N+1}{2J+1}} C_{N \Lambda S \Sigma}^{J \Omega} |\Lambda S J \Omega M_J\rangle \quad (\text{B.4})$$

où Σ est défini par $\Lambda + \Sigma = \Omega$.

Ces formules rétablissent en particulier le changement de base erroné donné dans [Lefebvre-Brion and Field, 1986].

^ad'autres conventions sont possibles.

B.2 Couplage de la rotation

Détaillons ici le changement de base entre la base “atomique” utilisée au chapitre 5 pour décrire les niveaux moléculaires fondamentaux et la base présentée en section 5.2.2 pour décrire l’état à grande distance 1_u . Dans la première base, la base “atomique”, la rotation la molécule est découplée des autres moments cinétiques, c’est la base utilisée tout au long du chapitre 5. Cependant, j’ai mentionné, plus qu’utilisé, l’existence d’une autre base, qui décrit efficacement l’état 1_u , où la structure hyperfine est couplée à la rotation de la molécule.

Un état de la base “atomique” s’écrit

$$|s_1, l_1, j_1, f_1, s_2, l_2, j_2, f_2, f, \ell, F, M_F\rangle \equiv |\gamma, f, \ell, F, M_F\rangle \quad (\text{B.5})$$

tandis qu’un état de la base “couplée” s’écrit

$$|\gamma, f, m_f, F, M_F\rangle \quad (\text{B.6})$$

où m_f est la projection de f sur l’axe internucléaire. Les nombres quantiques γ , f et m_f peuvent être considérés comme intrinsèques à la molécule, et n’impliquent pas sa rotation.

Le changement de description s’écrit comme suit :

$$\begin{aligned} & |\gamma, f, \ell, F, M_F\rangle \\ &= \sum_{M_f, M_\ell, m_f} C_{fM_f\ell M_\ell}^{FM_F} Y_{M_\ell}^\ell(\theta, \varphi) D_{M_f m_f}^{f*}(\varphi, \theta, 0) |\gamma, f, m_f\rangle \\ &= \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \sum_{m_f} \sum_{M_f, M_\ell} C_{fM_f\ell M_\ell}^{FM_F} D_{M_\ell 0}^{\ell*}(\varphi, \theta, 0) D_{M_f m_f}^{f*}(\varphi, \theta, 0) |\gamma, f, m_f\rangle \\ &= \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \sum_{m_f} C_{f m_f \ell 0}^{F m_F} D_{M_F m_F}^{F*}(\varphi, \theta, 0) |\gamma, f, m_f\rangle \\ &= \sum_{m_f} \sqrt{\frac{2\ell+1}{2F+1}} C_{f m_f \ell 0}^{F m_F} \underbrace{\sqrt{\frac{2F+1}{4\pi}} D_{M_F m_F}^{F*}(\varphi, \theta, 0)}_{\text{base "couplée"}} |\gamma, f, m_f\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Ceci démontre le changement de base

$$|\gamma, f, \ell, F, M_F\rangle = \sum_{m_f} \sqrt{\frac{2\ell+1}{2F+1}} C_{f m_f \ell 0}^{F m_F} |\gamma, f, m_f, F, M_F\rangle \quad (\text{B.8})$$

Le changement de base inverse se démontre de façon similaire et s’écrit

$$|\gamma, f, m_f, F, M_F\rangle = \sum_{\ell} \sqrt{\frac{2\ell+1}{2F+1}} C_{f m_f \ell 0}^{F m_F} |\gamma, f, \ell, F, M_F\rangle \quad (\text{B.9})$$

B.3 Le changement base “atomique” - base “moléculaire”

Je reporte ici le changement de base entre la base “atomique” du chapitre 5, et la base “moléculaire”, qui diagonalise l’interaction d’échange et le spin. Ce changement de base est par exemple indispensable pour exprimer de façon explicite dans la base “atomique” l’interaction d’échange, diagonale en base “moléculaire”. L’équation B.7 permet d’écrire

$$\begin{aligned} & |\gamma, f_1, f_2, f, \ell, F, M_F\rangle \\ &= \sum_{m_f} \sqrt{\frac{2\ell+1}{2F+1}} C_{f m_f \ell 0}^{F m_F} \sqrt{\frac{2F+1}{4\pi}} D_{M_F m_F}^{F*}(\varphi, \theta, 0) |\gamma, f_1, f_2, f, m_f\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

L’annexe de la référence [Comparat et al., 1999] donne le changement de base entre les états internes^b $|\gamma, f_1, f_2, f, m_f\rangle$ et les états internes $|\gamma, S, I, f, m_f\rangle$, qui s’écrit, pour deux atomes de césium dans leur état fondamental

$$\begin{aligned} & |\gamma, f_1, f_2, f, m_f\rangle \\ &= \sum_{SI} \frac{1 + p(-1)^{S+I+1+2i}}{2} [f_1 f_2 SI] \begin{Bmatrix} s & i & f_1 \\ s & i & f_2 \\ S & I & f \end{Bmatrix} \sum_{m_S m_I} C_{S m_S I m_I}^{f m_f} |\gamma, S, I, m_S, m_I\rangle \\ &= \sum_{SI} \frac{1 + p(-1)^{S+I+1+2i}}{2} [f_1 f_2 SI] \begin{Bmatrix} s & i & f_1 \\ s & i & f_2 \\ S & I & f \end{Bmatrix} |\gamma, S, I, f, m_f\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

où s désigne le spin 1/2 de l’électron de valence, et i le spin nucléaire de l’atome de césium. p est la parité, conformément aux notations du chapitre 5, et $[S]$ désigne $\sqrt{2S+1}$.

En combinant les équations B.10 et B.11, et en intervertissant l’ordre des sommations, il vient

$$\begin{aligned} & |\gamma, f_1, f_2, f, \ell, F, M_F\rangle \\ &= \sum_{SI} \frac{1 + p(-1)^{S+I+1+2i}}{2} [f_1 f_2 SI] \begin{Bmatrix} s & i & f_1 \\ s & i & f_2 \\ S & I & f \end{Bmatrix} \\ & \quad \sum_{m_f} \sqrt{\frac{2\ell+1}{2F+1}} C_{f m_f \ell 0}^{F m_F} \sqrt{\frac{2F+1}{4\pi}} D_{M_F m_F}^{F*}(\varphi, \theta, 0) |\gamma, S, I, f, m_f\rangle \\ &= \sum_{SI} \frac{1 + p(-1)^{S+I+1+2i}}{2} [f_1 f_2 SI] \begin{Bmatrix} s & i & f_1 \\ s & i & f_2 \\ S & I & f \end{Bmatrix} |\gamma, S, I, f, \ell, F, M_F\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

^bPar “interne”, j’entends que la rotation de la molécule n’intervient plus dans la description de l’état. En revanche, cette description nécessite de projeter le moment cinétique f sur l’axe internucléaire.

B.3. LE CHANGEMENT BASE "ATOMIQUE" - BASE "MOLÉCULAIRE" 203

où l'on utilise une fois de plus l'équation B.7.

Tout au long du chapitre 5, puisque d'une part on ne considère aucun champ directeur externe et d'autre part la rotation de la molécule est considérée découplée du nombre quantique f , les nombres quantiques F et M_F sont dégénérés. On peut sans précaution omettre leur écriture, puisque sous ces hypothèses, aucun calcul ne dépend ni de F ni de M_F , malgré les apparences que donne le calcul ci-dessus. Aussi, en reprenant les notations du chapitre 5 pour les bases électroniques, on peut écrire les changements de base de la table 5.1 :

$$\left| \psi_{f_1, f_2, f, \ell, p}^{\text{élec}} \right\rangle = \left(1 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}} + 1 \right) \delta_{f_1, f_2} \right) \sum_{SI} \frac{1 + p(-1)^{S+I+1+2i}}{2} [f_1 f_2 SI] \left\{ \begin{array}{ccc} s & i & f_1 \\ s & i & f_2 \\ S & I & f \end{array} \right\} \left| \psi_{S, I, f, \ell, p}^{\text{élec}} \right\rangle$$

(B.13)

où le premier facteur reflète la symétrisation de la fonction d'onde dans l'échange de électrons.

Annexe C

Effet Zeeman moléculaire

Le Hamiltonien Zeeman s'écrit en définissant Z comme l'axe portant le champ magnétique local :

$$H^{\text{Zeeman}} = -\hat{\mu} \cdot \vec{B} \quad (\text{C.1})$$

$$= -\mu_B g_e B_Z \hat{S}_Z \quad (\text{C.2})$$

où $\mu_B = q_e \hbar / (2m_e)$ est le magnéton de Bohr, et où $g_e \approx 2$ est le facteur de Landé de l'électron.

Pour tous ces calculs d'éléments matriciels, ma référence essentielle est [Varshalovich et al., 1989], mais la dérivation de la plupart des éléments de matrices de H^{Zeeman} peut se faire également avec [Edmonds, 1960]

C.1 En cas (a) de Hund

Rappelons tout d'abord l'effet de l'Hamiltonien Zeeman sur les molécules diatomiques traitées dans la base du cas (a) de Hund. Dans cette base, le spin électronique moléculaire \vec{S} est couplé à l'axe moléculaire, dans le sens où la projection Σ de \vec{S} sur l'axe moléculaire est un bon nombre quantique. Un ket dans cette base s'écrit donc :

$$|\Lambda S J \Omega M_J\rangle \equiv |\Sigma \Sigma J \Omega M_J\rangle \quad (\text{C.3})$$

où la deuxième écriture fait apparaître la projection du spin électronique sur l'axe moléculaire, et la fonction d'onde de rotation de la molécule $|J \Omega M_J\rangle$. Puisque le Hamiltonien Zeeman C.1 met en jeu l'opérateur projection du spin électronique sur l'axe fixe Z , mais que c'est la projection sur l'axe moléculaire qui est décrite par la base du cas (a) de Hund, il suffit d'exprimer \hat{S}_Z avec les composantes de l'opérateur vectoriel $\hat{\vec{S}}$ dans le repère lié à la molécule, notés par un exposant *mol*. Il vient donc :

$$\hat{S}_Z = \sum_{q=0,\pm 1} (-1)^q \hat{S}_{-q}^{\text{mol}} \hat{C}_q^{(1)}(\alpha, \beta) \quad (\text{C.4})$$

où α et β sont les deux^a angles d'Euler permettant de passer du repère fixe au repère mobile *mol*. L'opérateur vectoriel $\hat{C}^{(1)}$ n'agit que sur la rotation de la molécule. Un élément de matrice de l'opérateur \hat{S}_Z s'écrit alors :

$$\langle \Lambda' S' J' \Omega' M'_J | \hat{S}_Z | \Lambda S J \Omega M_J \rangle = \sum_{q=0,\pm 1} (-1)^q \langle S' \Sigma' | \hat{S}_{-q}^{mol} | S \Sigma \rangle \langle J' \Omega' M'_J | \hat{C}_q^{(1)}(\alpha, \beta) | J \Omega M_J \rangle \quad (\text{C.5})$$

Comme

$$\langle S' \Sigma' | \hat{S}_{-q}^{mol} | S \Sigma \rangle = \delta_{S S'} (-1)^{S' - \Sigma'} \begin{pmatrix} S' & 1 & S \\ -\Sigma' & -q & \Sigma \end{pmatrix} \sqrt{S(S+1)(2S+1)} \quad (\text{C.6})$$

et

$$\begin{aligned} \langle J' \Omega' M'_J | \hat{C}_q^{(1)}(\alpha, \beta) | J \Omega M_J \rangle &= (-1)^{\Omega' - J'} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \\ &\times \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & -q & \Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M'_J & 0 & M_J \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

il vient pour l'élément de matrice de l'Hamiltonien Zeeman :

$$\begin{aligned} \langle \Lambda' S' J' \Omega' M'_J | H^{\text{Zeeman}} | \Lambda S J \Omega M_J \rangle &= -\mu_B g_e B_Z \delta_{\Lambda' \Lambda} \delta_{S S'} \delta_{M_J M'_J} \\ &\times (-1)^{S' - \Sigma' + \Omega' - J'} \sqrt{S(S+1)(2S+1)(2J+1)(2J'+1)} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M_J & 0 & M_J \end{pmatrix} \\ &\times \sum_{q=0,\pm 1} (-1)^q \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & -q & \Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S' & 1 & S \\ -\Sigma' & -q & \Sigma \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

Donnons pour finir le terme diagonal en base du cas (a) : il est nul lorsque $J=0$, et s'écrit dans le cas contraire :

$$-\mu_B g_e B_Z \frac{M_J \Omega \Sigma}{J(J+1)} \quad (\text{C.9})$$

C.2 En cas (b) de Hund

Le calcul en cas (b) s'effectue de façon plus directe. Le spin électronique n'est pas projeté, mais se couple avec la rotation de la molécule \vec{N} pour donner le moment cinétique total $\vec{J} = \vec{N} + \vec{S}$. Un états de cette base s'écrit donc :

$$|\Lambda N S J M_J \rangle \quad (\text{C.10})$$

Les éléments matriciels de l'opérateur \hat{S}_Z s'écrivent alors simplement :

$$\begin{aligned} \langle \Lambda' N' S' J' M'_J | \hat{S}_Z | \Lambda N S J M_J \rangle &= (-1)^{N' + S' - J' + N + S - J} \delta_{N' N} (-1)^{J + S' + N - 1} \\ &\times \sqrt{(2J'+1)(2J+1)} (-1)^{J-1+M_J} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ M'_J & 0 & -M_J \end{pmatrix} \\ &\times \left\{ \begin{matrix} S & N & J \\ J' & 1 & S' \end{matrix} \right\} \delta_{\Lambda' \Lambda} \langle S' || S || S \rangle \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

^aDeux angles suffisent car la molécule est diatomique, donc le troisième angle d'Euler ne sert qu'à tourner autour de l'axe moléculaire, et le choix de ce dernier est arbitraire.

De plus l'élément de matrice réduit $\langle S' \| S \| S \rangle$ s'écrit

$$\langle S' \| S \| S \rangle = \sqrt{S(S+1)(2S+1)} \delta_{S'S} \quad (\text{C.12})$$

d'où

$$\begin{aligned} \langle \Lambda' N' S' J' M'_J | H^{\text{Zeeman}} | \Lambda N S J M_J \rangle &= -\mu_B g_e B_Z \delta_{\Lambda \Lambda'} \delta_{N N'} \delta_{S S'} \delta_{M_J M'_J} \\ &\times (-1)^{J+J'+N+S+M_J} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \sqrt{S(S+1)(2S+1)} \\ &\times \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ M'_J & 0 & -M_J \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} S & N & J \\ J' & 1 & S' \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

Le terme diagonal se simplifie en

$$-\mu_B g_e B_Z \frac{M_J}{2} \frac{J(J+1) + S(S+1) - N(N+1)}{J(J+1)} \quad (\text{C.14})$$

lorsque $J \neq 0$, et sinon il est nul.

C.3 En cas $b_{\beta S}$

Le spin électronique \vec{S} est d'abord couplé avec le spin nucléaire \vec{I} pour former \vec{G} :

$$\vec{G} = \vec{S} + \vec{I} \quad (\text{C.15})$$

Celui-ci est ensuite couplé au moment orbital total de la molécule \vec{N} :

$$\vec{F} = \vec{N} + \vec{G} \quad (\text{C.16})$$

où \vec{F} est le moment cinétique total. Un ket de la base du cas $b_{\beta S}$ s'écrit donc

$$|\Lambda N(SI)GFM_F\rangle \quad (\text{C.17})$$

où M_F est la projection du moment cinétique total sur l'axe \vec{Z} de quantification donné ici par la direction du champ magnétique local. Comme dans le cas (b), les éléments de matrice de l'opérateur \hat{S}_Z se dérivent aisément, en utilisant le théorème de Wigner-Eckart, et en tenant compte du fait que \hat{S}_Z n'agit que sur le sous-espace des spins :

$$\begin{aligned} \langle \Lambda' N' (S'I') G' F' M'_F | \hat{S}_Z | \Lambda N (SI) G F M_F \rangle &= \delta_{\Lambda \Lambda'} \delta_{N N'} (-1)^{N+G+F'+1} \sqrt{2F'+1} \\ &\times \begin{Bmatrix} G & N & F \\ F' & 1 & G' \end{Bmatrix} (-1)^{J-1+M_J} \sqrt{2J'+1} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ M'_J & 0 & -M_J \end{pmatrix} \\ &\times \langle (S'I') G' \| S \| (SI) G \rangle \end{aligned} \quad (\text{C.18})$$

En utilisant à nouveau le théorème de Wigner-Eckart, le dernier facteur, élément de matrice réduit, s'écrit

$$\begin{aligned} \langle (S'I') G' \| S \| (SI) G \rangle &= (-1)^{G+I+S'+1} \delta_{I'I'} \sqrt{(2G'+1)(2G+1)} \begin{Bmatrix} S & I & G \\ G' & 1 & S' \end{Bmatrix} \\ &\times \langle S' \| S \| S \rangle \end{aligned} \quad (\text{C.19})$$

avec, comme l'a vu en C.2

$$\langle S' || S || S \rangle = \sqrt{S(S+1)(2S+1)} \quad (\text{C.20})$$

On a donc

$$\begin{aligned} & \langle \Lambda' N' (S' I') G' F' M'_F | H^{\text{Zeeman}} | \Lambda N (S I) G F M_F \rangle = -\mu_B g_e B_Z \\ & \times \delta_{\Lambda \Lambda'} \delta_{N N'} \delta_{I I'} \delta_{S S'} (-1)^{N+G+F'+1} (-1)^{G+I+S'+1} (-1)^{F-1+M_F} \\ & \times \sqrt{(2F'+1)(2F+1)(2G'+1)(2G+1)} \sqrt{S(S+1)(2S+1)} \\ & \times \begin{pmatrix} F' & 1 & F \\ M'_F & 0 & -M_F \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} G & N & F \\ F' & 1 & G' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S & I & G \\ G' & 1 & S' \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (\text{C.21})$$

Le terme diagonal du hamiltonien Zeeman est nul si F ou G est nul, et sinon se simplifie en

$$\begin{aligned} & \langle \Lambda N (S I) G F M_F | H^{\text{Zeeman}} | \Lambda N (S I) G F M_F \rangle = -\mu_B g_e B_Z M_F \\ & \times \frac{F(F+1) + G(G+1) - N(N+1)}{2F(F+1)} \frac{G(G+1) + S(S+1) - I(I+1)}{2G(G+1)} \end{aligned} \quad (\text{C.22})$$

Ce terme diagonal est nul dans les états singulet $S=0$.

Lorsque tous les spins sont alignés, c'est-à-dire $S=1$, $G=S+I$ et $F=G+N=-M_F$, l'effet Zeeman est maximal, et le moment magnétique de la molécule est alors $\mu_B g_e$.

Annexe D

La photoassociation à deux photons : une approche *via* la molécule habillée

Nous avons consacré le chapitre 4 à l'étude de la photoassociation à deux photons, et plus précisément à l'étude des formes de raies abtenues lors de ce processus. Nous avons pour cela présenté et utilisé la théorie développée par [Bohn and Julienne, 1999]. On peut cependant utiliser une autre approche pour déduire les formules de formes de raies, en restant dans une vision plus proche du système moléculaire, et sans faire appel à la matrice de diffusion. Cette approche consiste à habiller les états moléculaires $|1\rangle$ et $|2\rangle$ avec le photon du laser L_2 (en respectant les notations du chapitre 4). Ce photon mélange donc les deux états moléculaires, et le laser L_1 réalise la photoassociation vers le niveau relais $|1\rangle$, mélangé dans les deux états habillés (voir figure D.1. Cette approche fait suite à une discussion soulevée par Bertrand Girard au sujet de l'interprétation des formes de raie de photoassociation à deux couleurs étudiées au chapitre 4.

D.1 Les équations d'évolution

J'établis dans cette section les équations d'évolution des amplitudes de la fonction d'onde totale et décrivant celle-ci dans la base de la molécule habillée.

La fonction d'onde totale, dans la base des états $\{|1\rangle, |2\rangle, |\alpha\rangle\}$ est décrite par

$$|\psi(t)\rangle = a_1(t) |1\rangle + a_2(t) |2\rangle + \sum_{\alpha} a_{\alpha}(t) |\alpha\rangle \quad (\text{D.1})$$

où $|1\rangle$ et $|2\rangle$ sont les états moléculaires et $|\alpha\rangle$ les états du continuum de photoassociation. Le Hamiltonien d'interaction entre la molécule (ou la paire d'atomes) et le champ étant donné, dans l'approximation du champ tournant, par

$$W(t) = \sum_{\alpha} \hbar K_{\alpha} (|1\rangle \langle \alpha| e^{-i\omega_1 t} + |1\rangle \langle 2| e^{-i\omega_2 t}) + c.c. \quad (\text{D.2})$$

les équations d'évolution des coefficients $a_i(t)$ sont donnés dans l'approximation du champ tournant [Cohen-Tannoudji, 1977] par

$$\begin{cases} i\hbar \frac{da_1(t)}{dt} = E_1 a_1(t) + \sum_{\alpha} \hbar K_{\alpha} e^{-i\omega_1 t} a_{\alpha}(t) + \hbar \Omega_{12} e^{-i\omega_2 t} a_2(t) \\ i\hbar \frac{da_2(t)}{dt} = E_2 a_2(t) + \hbar \Omega_{12} e^{i\omega_2 t} a_1(t) \\ i\hbar \frac{da_{\alpha}(t)}{dt} = E_{\alpha} a_{\alpha}(t) + \hbar K_{\alpha} e^{i\omega_1 t} a_1(t) \end{cases}$$

avec des notations évidentes concernant les fréquences de Rabi Ω_{12} entre $|1\rangle$ et $|2\rangle$ et K_{α} entre $|1\rangle$ et un état du continuum $|\alpha\rangle$.

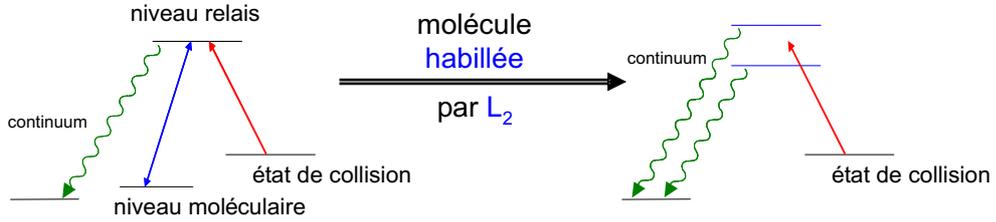


FIG. D.1 – Schéma explicatif du principe de "l'habillage" des états moléculaires par le second laser L_2 . Avant cet habillage seul l'état $|1\rangle$ est couplé au continuum de désexcitation spontanée, tandis qu'après, les deux états habillés y sont couplés.

On cherche d'une part à changer de fonction pour supprimer les énergies dans les membres de droite des équations d'évolution, et d'autre part on va habiller la molécule avec le photon d'énergie $\hbar\omega_2$. Pour cela on pose

$$\begin{cases} \gamma_+(t) e^{-iE_+ t/\hbar} = \cos \theta/2 a_1(t) + \sin \theta/2 a_2(t) e^{-i\omega_2 t} \\ \gamma_-(t) e^{-iE_- t/\hbar} = -\sin \theta/2 a_1(t) + \cos \theta/2 a_2(t) e^{-i\omega_2 t} \\ \gamma_{\alpha}(t) e^{-iE_{\alpha} t/\hbar} = a_{\alpha}(t) \end{cases} \quad (D.3)$$

avec

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} (E_1 + E_2 + \hbar\omega_2 \pm z) \quad (D.4)$$

où

$$z = \sqrt{(-\Delta' + \delta)^2 + 4(\hbar\Omega_{12})^2} \quad (D.5)$$

où Δ' et δ respectent les conventions de la figure 4.6 :

$$\begin{cases} \Delta' = E_{\alpha} - E_1 + \hbar\omega_1 \\ \delta = E_{\alpha} - E_2 + \hbar(\omega_1 - \omega_2) \end{cases} \quad (D.6)$$

La quantité $-\Delta' + \delta$ est donc indépendante de l'énergie de collision E_{α} considérée :

$$-\Delta' + \delta = E_1 - E_2 - \hbar\omega_2$$

L'angle θ détermine "l'habillage" de la molécule, il est défini par

$$\begin{cases} \cos \theta = \frac{-\Delta' + \delta}{z} \\ \sin \theta = \frac{2\hbar\Omega_{12}}{z} \end{cases} \quad (\text{D.7})$$

En dérivant les equations D.3 par rapport au temps, on trouve apres quelques manipulations, et un peu de trigonométrie :

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d\gamma_+(t)}{dt} = \cos \theta/2 \sum_{\alpha} \hbar K_{\alpha} \gamma_{\alpha}(t) e^{i(E_+ - E_{\alpha} - \hbar\omega_1)t/\hbar} \\ i\hbar \frac{d\gamma_-(t)}{dt} = -\sin \theta/2 \sum_{\alpha} \hbar K_{\alpha} \gamma_{\alpha}(t) e^{i(E_- - E_{\alpha} - \hbar\omega_1)t/\hbar} \\ i\hbar \frac{d\gamma_{\alpha}(t)}{dt} = \cos \theta/2 \hbar K_{\alpha} \gamma_+(t) e^{-i(E_+ - E_{\alpha} - \hbar\omega_1)t/\hbar} \\ \quad - \sin \theta/2 \hbar K_{\alpha} \gamma_-(t) e^{-i(E_- - E_{\alpha} - \hbar\omega_1)t/\hbar} \end{cases} \quad (\text{D.8})$$

En posant

$$\begin{cases} K_{\alpha}^+ = \cos \theta/2 K_{\alpha} \\ K_{\alpha}^- = -\sin \theta/2 K_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{D.9})$$

on peut réécrire ce système d'équations d'évolution sous la forme

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d\gamma_+(t)}{dt} = \sum_{\alpha} \hbar K_{\alpha}^+ \gamma_{\alpha}(t) e^{i(E_+ - E_{\alpha} - \hbar\omega_1)t/\hbar} \\ i\hbar \frac{d\gamma_-(t)}{dt} = \sum_{\alpha} \hbar K_{\alpha}^- \gamma_{\alpha}(t) e^{i(E_- - E_{\alpha} - \hbar\omega_1)t/\hbar} \\ i\hbar \frac{d\gamma_{\alpha}(t)}{dt} = \hbar K_{\alpha}^+ \gamma_+(t) e^{-i(E_+ - E_{\alpha} - \hbar\omega_1)t/\hbar} \\ \quad + \hbar K_{\alpha}^- \gamma_-(t) e^{-i(E_- - E_{\alpha} - \hbar\omega_1)t/\hbar} \end{cases} \quad (\text{D.10})$$

D.2 Approximation de champ faible

Dans l'approximation de champ faible, on suppose qu'un seul état du continuum est peuplé initialement, et l'on fera une somme statistique incohérente sur les intensités finales.

On part donc d'un seul état :

$$\gamma_{\alpha}(t) = \delta(\alpha - \eta) \quad (\text{D.11})$$

d'où à l'approximation du champ faible

$$i\hbar \frac{d\gamma_{\pm}(t)}{dt} = \hbar K_{\alpha}^{\pm} e^{i(E_{\pm} - E_{\alpha} - \hbar\omega_1)t/\hbar} \quad (\text{D.12})$$

ce que l'on intègre en tenant compte des conditions initiales sur les quantités γ_{\pm} en

$$\gamma_{\pm}(t) = -\hbar K_{\eta}^{\pm} \frac{e^{i(E_{\pm} - E_{\eta} - \hbar\omega_1)t/\hbar} - 1}{E_{\pm} - E_{\eta} - \hbar\omega_1} \quad (\text{D.13})$$

Mais c'est par émission spontanée que l'on détecte la population transitoire de l'état excité, donc exactement par le coefficient $a_1(t)$, ou plutôt son module carré. C'est en effet l'amplitude $a_1(t)$ qui en l'absence du Hamiltonien d'interaction D.2 vérifie l'équation de Schrödinger définissant l'état d'énergie E_1 : $i\hbar da_1/dt = E_1 a_1$. Or on a

$$a_1(t) = \cos \theta/2 \gamma_+(t) e^{-iE_+t/\hbar} - \sin \theta/2 \gamma_-(t) e^{-iE_-t/\hbar} \quad (\text{D.14})$$

que l'on peut simplifier en utilisant les relations D.4, D.7 et D.9 en

$$a_1(t) = \frac{-\hbar K_\eta}{z} \left(\frac{z - \Delta' + \delta}{z - \Delta' - \delta} \left[e^{-i(E_\eta + \hbar\omega_1)t/\hbar} - e^{-iE_+t/\hbar} \right] + \frac{z + \Delta' - \delta}{-z - \Delta' - \delta} \left[e^{-i(E_\eta + \hbar\omega_1)t/\hbar} - e^{-iE_-t/\hbar} \right] \right) \quad (\text{D.15})$$

Il est maintenant temps d'introduire explicitement l'émission spontanée. Pour cela on prend l'énergie du niveau excité complexe sous la forme $E_1 = E_1^R - i\gamma_1/2$, où γ_1 est la largeur naturelle du niveau. Ainsi dans chacun des crochets ci-dessus, le second terme tend vers 0 après quelques γ_1^{-1} . Il reste donc au delà de ce temps

$$|a_1|^2 = \frac{\hbar^2 K_\eta^2}{|z|^2} \left| \frac{z - \Delta' + \delta}{z - \Delta' - \delta} + \frac{z + \Delta' - \delta}{-z - \Delta' - \delta} \right|^2 \quad (\text{D.16})$$

Un simple calcul mène à l'expression finale

$$|a_1|^2 = \hbar^2 K_\eta^2 \left| \frac{\delta}{\Delta'\delta - \hbar^2 \Omega_{12}^2} \right|^2 \quad (\text{D.17})$$

Cette dernière expression donne à un facteur multiplicatif près (qui contient le taux d'émission spontanée γ_1) le nombre molécules formées par émission spontanée depuis le niveau relais $|1\rangle$. Elle est très similaire à l'expression 4.18 donnée par la théorie de [Bohn and Julienne, 1999]. Elle permet de reproduire les profils caractéristiques de l'expérience, à savoir les profils de Fano, présentant un minimum et un maximum. Notons cependant qu'elle ne prend pas en compte l'élargissement des raies par la puissance du laser de photoassociation. Pour prendre en compte cet élargissement, on pourrait habiller également le système avec le photon d'énergie $\hbar\omega_1$, ce qui mettrait également en évidence le décalage de la raie.

Le rôle des continua

Insistons sur le rôle des continua dans ce problème à trois niveaux. Deux continua interviennent dans la photoassociation à deux photons traitée ici : le continuum de photoassociation et le continuum de déexcitation spontanée de l'état relais. Comme le montre la figure D.1 qui schématise la molécule habillée par le second laser L_2 , dans le modèle de la molécule habillée, deux niveaux sont maintenant couplés au continuum d'émission spontanée. La photoassociation crée une superposition cohérente de ces deux niveaux, donnée par l'équation D.14. C'est le continuum de déexcitation spontanée de l'état $|1\rangle$ qui réalise la détection de la

”proportion” d’état relais créée par photoassociation, mélangé dans les deux états habillés. C’est donc le *continuum de déexcitation spontanée* qui est responsable des profils de Fano obtenus dans l’expérience (et dans le calcul!).

Le continuum de photoassociation a quant à lui un rôle complètement différent : c’est un continuum initialement peuplé de façon incohérente. Il introduit donc du flou sur les figures d’interférence, flou qui n’est jamais détecté dans notre expérience car ce continuum de photoassociation n’est large que de quelques mégahertz dans le cas de la photoassociation d’atomes froids dans un piège magnéto-optique. D’autre part, le continuum de photoassociation décale la raie de photoassociation, comme on l’a vu au chapitre 4, puisque toutes les énergies de ce continuum sont positives, car données par une distribution de Maxwell.

Remarque sur le doublet Autler-Townes

Notons encore que l’on peut facilement avec la formule D.17 reproduire le doublet Autler-Townes, obtenu en maintenant le laser L_2 à fréquence fixe, tandis que le laser L_1 est balayé. Il convient pour cela de faire varier Δ' , tandis que $-\Delta' + \delta$ reste constant. Ce doublet avait été observé expérimentalement au début de nos expériences à deux photons en photoassociation d’atomes froids [Laburthe, 2001].

Une situation contre-intuitive

Mentionnons ici l’existence d’une situation assez contre-intuitive, lorsqu’on augmente le décalage à résonance du laser L_1 . En gardant les valeurs typiques des intensités utilisées sur notre expérience, *i.e.* $\Omega \approx 150 \text{ s}^{-1} \approx 2\pi \times 25 \text{ MHz}$, $\Gamma \approx 40 \text{ s}^{-1} \approx 2\pi \times 6 \text{ MHz}$, et par ailleurs avec $\gamma_1 = 2\pi \times 18 \text{ MHz}$ et $\gamma_2 = 2\pi \times 100 \text{ kHz}$ (voir chapitre 4, section 4.3), on obtient un profil de raie reproduit en figure D.2. Cette raie a une largeur largement inférieure à la largeur naturelle du niveau relais $|1\rangle$. On peut donc s’attendre à une formation efficace de molécules *via* le niveau moléculaire $|2\rangle$, grâce à une transition Raman. Il n’en est rien ! En effet, comme le montre la figure D.2, moins de 5% des molécules créées le sont par un transfert vers le niveau $|2\rangle$. La quasi-totalité des molécules provient encore de l’émission spontanée du niveau $|1\rangle$, *malgré* la finesse de la raie !

Une autre approche par un système habillé

Enfin, faisons le lien avec une autre formulation du problème à trois niveaux, développée par [Vitanov, 1998]. Sans entrer trop dans les détails, [Vitanov, 1998] traite le problème à trois niveaux uniquement dans le cas où δ est nul. Il fait apparaître un état noir et un état ”brillant”. Ces deux états sont combinaisons linéaires de l’état initial $|0\rangle$ et de l’état $|2\rangle$. L’état noir est découplé de l’état relais $|1\rangle$, ce qui rend le traitement beaucoup plus simple, et permet d’obtenir, *via* l’utilisation d’une matrice de transition les différentes populations finales. Dans le cas où le niveau relais possède une durée de vie finie, la population finale dans l’état $|1\rangle$ est bien sur nulle, mais surtout, on peut calculer la perte du système *via*

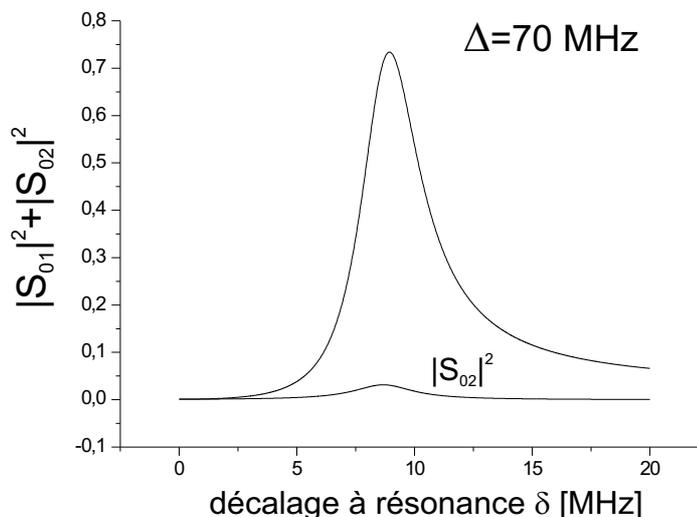


FIG. D.2 – Allure du spectre obtenu en balayant en fréquence le laser L_2 , lorsque le laser L_1 est assez hors résonance, et les intensités des lasers encore assez fortes. Plus de 95% des molécules sont obtenues par déexcitation spontanée depuis le niveau relais $|1\rangle$, mais la raie obtenue a une largeur *inférieure* à la largeur naturelle de ce niveau! Noter que la moyenne des énergies de collision n'est ici pas prise en compte. Pour des largeurs de raies encore plus petites, ce flou doit être pris en compte, car il est de l'ordre du MégaHertz dans un piège magnéto-optique.

cette déexcitation^a. On vérifie facilement grâce à la table 1 de [Vitanov, 1998], que cette perte est nulle lorsque le système est initialement dans l'état $|0\rangle$ ^b. On retrouve ainsi le phénomène de résonance noire lorsque δ est nul, conformément à la théorie développée dans cette annexe et à la théorie de Bohn et Julienne [Bohn and Julienne, 1999]. Pour être complet, précisons encore que le traitement fait par [Vitanov, 1998] suppose que la dépendance en temps des intensités des lasers L_1 et L_2 est la même. Il en est bien ainsi dans notre expérience, à l'allumage des lasers près. Cependant cette phase d'allumage est très courte et les intensités utilisées sont faibles (en regard des puissances disponibles dans les expériences pico- ou femto-seconde), de sorte que les conclusions de [Vitanov, 1998] sont tout à fait applicables ici.

Conclusion

J'ai dans cette annexe développé un calcul de photoassociation vers les états d'une molécule habillée par un second photon. Ces calculs permettent de reproduire les spectres expérimentaux et sont compatibles avec la théorie de [Bohn and Julienne, 1999]. Cependant, nous avons au chapitre 4 utilisé une théorie de [Bohn and Julienne, 1999] "étendue". L'extension du calcul mené ici à un plus grand nombre de niveau est peut être lourd mais certainement faisable.

^acette déexcitation est supposée ne pas pouvoir peupler significativement les états $|0\rangle$ et $|2\rangle$

^bEn fait même lorsque le système est initialement dans une superposition cohérente des états $|0\rangle$ et $|2\rangle$.

Annexe E

Ligne de nœuds : démonstrations

E.1 La ligne de nœuds et l'énergie du niveau

Considérons un seul potentiel, dans lequel on cherche à montrer une relation entre les nœuds de la fonction d'onde radiale et l'énergie des niveaux. Rappelons encore une fois que ces niveaux sont proches de la limite de dissociation, typiquement quelques nombres d'onde. Rappelons aussi que la "ligne" de nœuds est choisie à une distance internucléaire intermédiaire, bien plus interne que le point tournant externe classique, et donc à une distance où le potentiel est beaucoup plus profond que l'énergie des niveaux. Je note le potentiel $V(R)$, et je considère deux niveaux, d'énergies E et E' , avec $E' > E$ pour fixer les idées. Je note également $R_{\text{in}}(E)$ et $R_{\text{in}}(E')$ les points tournants internes des deux niveaux. Dans l'approximation WKB (voir par exemple [Landau and Lifchitz, 1988]), la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme

$$\psi_E(R) = \sqrt{\frac{2\mu\omega}{\pi p_E(R)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{R_{\text{in}}}^R p_E(R) dR - \frac{\pi}{4}\right) \quad (\text{E.1})$$

où $p_E(R)/\hbar$ est la longueur d'onde locale pour la fonction d'onde d'énergie E dans le potentiel $V(R)$:

$$p_E(R) = \sqrt{2\mu} [E - V(R)]^{1/2} \quad (\text{E.2})$$

Les $n^{\text{ième}}$ nœuds des fonctions d'onde ψ_E et $\psi_{E'}$, positionnés respectivement aux distances internucléaires $R_n(E)$ et $R_n(E')$ vérifient donc

$$\begin{aligned} \int_{R_{\text{in}}(E)}^{R_n(E)} dR [E - V(R)]^{1/2} &= \int_{R_{\text{in}}(E')}^{R_n(E')} dR [E' - V(R)]^{1/2} \\ &= \left(\frac{3\pi}{4} + (n-1)\pi\right) \frac{\hbar}{\sqrt{2\mu}} \end{aligned} \quad (\text{E.3})$$

Cette équation peut se modifier en

$$0 = \int_{R_{\text{in}}(E')}^{R_{\text{in}}(E)} dR \sqrt{E' - V(R)} \quad (\text{E.4})$$

$$+ \int_{R_{\text{in}}(E)}^{R_n(E)} dR \left(\sqrt{E' - V(R)} - \sqrt{E - V(R)} \right) \quad (\text{E.5})$$

$$+ \int_{R_n(E)}^{R_n(E')} dR \sqrt{E' - V(R)} \quad (\text{E.6})$$

Le terme dominant est *a priori* le second, puisque l'intégration porte sur une beaucoup plus longue distance que les deux autres intégrales. Examinons cependant les trois termes de cette expression.

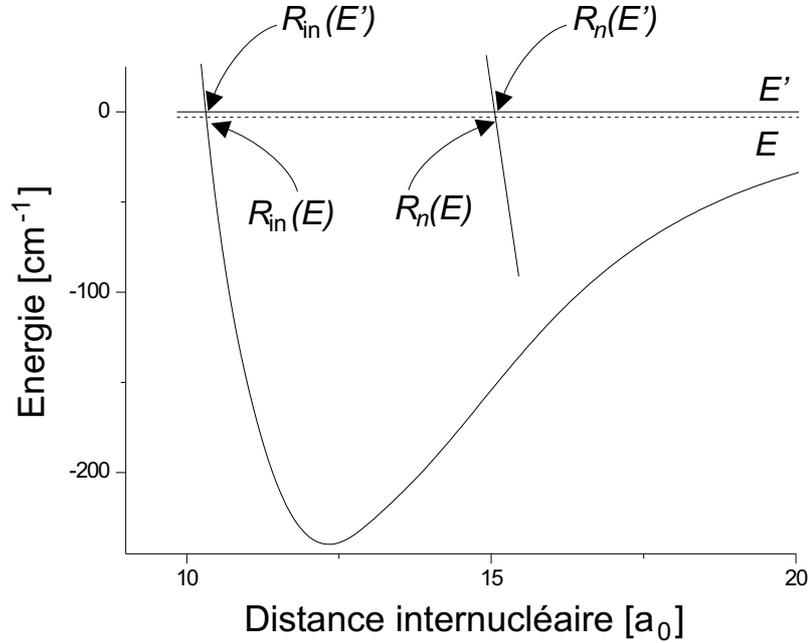


FIG. E.1 – rien

Le premier terme peut être simplifié en remarquant que cette intégrale intervient au voisinage des points tournants internes des fonctions d'onde. Dans cette région, le mur répulsif du potentiel peut être linéarisé en

$$\begin{aligned} V(R) &= V(R_{\text{in}}(E')) + V'(R - R_{\text{in}}(E')) \\ &= E' + V'(R - R_{\text{in}}(E')) \end{aligned}$$

Grâce à cette linéarisation, le premier terme E.4 peut être intégré analytiquement, et donne

$$\frac{2}{-3V'} (E' - E)^{3/2} \quad (\text{E.7})$$

Pour un potentiel triplet typique du fondamental de Cs_2 , la pente du mur répulsif est de l'ordre de $500 \text{ cm}^{-1}/a_0$, ce qui donne une contribution de ce terme de l'ordre

de $10^{-2} a_0 \text{ cm}^{-1/2}$ pour des énergies distantes d'au plus 3 cm^{-1} de la limite de dissociation.

Le deuxième terme E.5 s'évalue par un développement limité des énergies E et E' petites devant la profondeur du potentiel $V(R)$. Il se simplifie facilement en

$$\int_{R_{\text{in}}(E)}^{R_n(E)} \frac{dR}{2\sqrt{-V(R)}} (E' - E) \quad (\text{E.8})$$

Quant au troisième terme E.6, il doit faire apparaître dans son expression la différence des nœuds. Puisque l'on sait que la différence de positions des nœuds sera un terme petit, il sera en particulier petit devant les variations du potentiels à cette distance internucléaire, où l'on se situe sur la branche attractive du potentiel, due par exemple aux interactions de Van der Waals. On peut donc écrire que ce troisième terme E.6 vaut au premier ordre en $E' - E$ et en $R_n(E') - R_n(E)$:

$$(R_n(E') - R_n(E)) \sqrt{-V(R_n)} \quad (\text{E.9})$$

où R_n peut être indifféremment $R_n(E')$ ou $R_n(E)$, puisque ce choix ne change qu'au deuxième ordre. On peut aussi prendre $R_n(0)$ qui sera la position où la ligne de nœuds coupe la limite de dissociation. En négligeant le terme E.4 et en réinjectant les expressions simplifiées de E.5 et E.6, on obtient

$$R_n(E') - R_n(E) = \frac{-1}{\sqrt{-V(R_n(0))}} \int_{R_{\text{in}}(E)}^{R_n(E)} \frac{dR}{2\sqrt{-V(R)}} (E' - E) \quad (\text{E.10})$$

Cette dernière équation montre que les nœuds forment *une droite*, dans la mesure où les niveaux restent situés proche de la limite de dissociation. Il est à noter que la pente de cette droite, d'après E.10, est toujours négative. On attend en outre une pente très raide, le potentiel apparaissant deux fois au dénominateur dans E.10. Un potentiel modèle reproduisant typiquement le potentiel triplet de Cs_2 donne une pente de $-0.017 a_0/\text{cm}^{-1}$. De plus, la contribution du terme E.4 est, pour des énergies situées à moins de 3 cm^{-1} des asymptotes, de l'ordre de 1% du terme principal linéaire. Cela signifie en particulier que si nous adoptons une description ne prenant en compte que le terme linéaire, on ne peut pas espérer déterminer la pente de la ligne de nœuds plus précisément que 1%.

D'autre part, des simulations numériques, effectuées avec ce même potentiel modèle, montrent que la validité de la ligne de nœuds *droite* s'étend au-delà de 6 cm^{-1} sous l'asymptote. Cette vérification s'effectue en calculant numériquement les fonctions d'onde grâce au programme de grille de Fourier développé au laboratoire.

E.2 La ligne de nœuds et la rotation

Je vais ici dériver la dépendance des zéros de la fonction d'onde radiale dans l'énergie du niveau et dans le nombre quantique de rotation ℓ , dans le cas d'un seul potentiel.

Le potentiel est décrit pour les différents nombres quantiques de rotation ℓ par

$$V(R) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\mu R^2} \quad (\text{E.11})$$

Je vais omettre dans toute cette section le nombre quantique de vibration, étant entendu que l'on travaille dans une série rotationnelle d'un même niveau vibrationnel. Les énergies des niveaux rotationnels sont notés E_ℓ . Dans l'approximation WKB, la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme

$$\psi_\ell(R) = \sqrt{\frac{2\mu\omega}{\pi p(R)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{R_{\text{in}}}^R p(R) dR - \frac{\pi}{4}\right) \quad (\text{E.12})$$

où $p(R)$ est la longueur d'onde locale dans le potentiel $V(R)$:

$$p(R) = \sqrt{2\mu} \left[E_\ell - V(R) - \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\mu R^2} \right]^{1/2} \quad (\text{E.13})$$

Le $n^{\text{ième}}$ nœud de la fonction d'onde ψ_ℓ , positionné à la distance internucléaire $R_{n,\ell}$ vérifie donc

$$\int_{R_{\text{in}}}^{R_{n,\ell}} dR \sqrt{2\mu} \left[E_\ell - V(R) - \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\mu R^2} \right]^{1/2} = \left(\frac{3\pi}{4} + (n-1)\pi \right) \hbar \quad (\text{E.14})$$

Je vais comparer la relation E.14 pour $\ell=0$ et ℓ non nul, afin d'en extraire la variation de la position du $n^{\text{ième}}$ nœud avec ℓ . Expérimentalement, les énergies mesurées forment une progression rotationnelle classique :

$$E_\ell = E_0 + B \ell(\ell + 1) \quad (\text{E.15})$$

On doit pour traiter rigoureusement le problème séparer la distance internucléaire en trois zones, comme représenté en figure E.2. La première extrêmement interne, où le potentiel est répulsif et très raide, jusqu'à R_c . La deuxième de R_c à $R_{n,0}$, et la troisième entre les nœuds des deux fonctions d'onde ψ_0 et ψ_ℓ , de $R_{n,0}$ à $R_{n,\ell}$

La relation issue de l'équation E.14

$$\int_{R_{\text{in}}}^{R_{n,0}} dR [E_0 - V(R)]^{1/2} = \int_{R_{\text{in}}}^{R_{n,\ell}} dR \left[E_\ell - V(R) - \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\mu R^2} \right]^{1/2} \quad (\text{E.16})$$

valable dans l'approximation WKB, devient

$$\begin{aligned} 0 &= \int_{R_{\text{in}}}^{R_c} \left[E_0 - V(R) + \left(B - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \right) \ell(\ell + 1) \right]^{1/2} - [E_0 - V(R)]^{1/2} dR \\ &+ \int_{R_c}^{R_{n,0}} \left[E_0 - V(R) + \left(B - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \right) \ell(\ell + 1) \right]^{1/2} - [E_0 - V(R)]^{1/2} dR \\ &+ \int_{R_c}^{R_{n,\ell}} \left[E_0 - V(R) + \left(B - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \right) \ell(\ell + 1) \right]^{1/2} dR \end{aligned} \quad (\text{E.17})$$

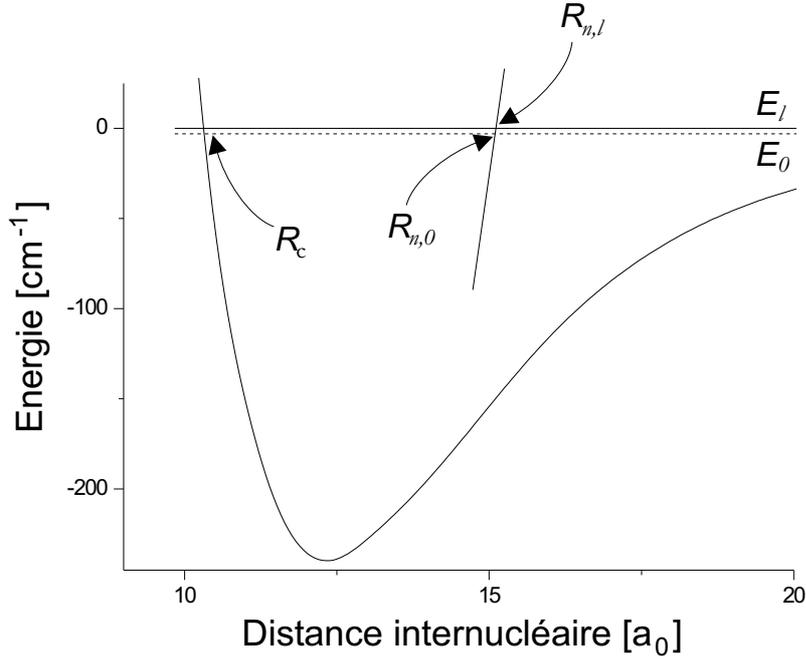


FIG. E.2 – rien

Examinons tout d'abord les trois derniers termes, qui représentent certainement la majeure contribution à la différence $R_{n,\ell} - R_{n,0}$. Dans ces termes, puisque les niveaux que je considère sont situés juste sous la limite de dissociation du potentiel, $R_{n,\ell}$ et $R_{n,0}$ sont bien plus internes que le point tournant externe classique R_{ext} , donc

$$E_0 - V(R) \gg \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \ell(\ell + 1) \gg B \ell(\ell + 1) \quad (\text{E.18})$$

puisque B est une constante de rotation qui s'exprime de façon classique sous la forme $\hbar^2/2\mu \langle R^{-2} \rangle$ dont la principale contribution a lieu au point tournant externe. Moyennant un développement limité au premier ordre, les trois derniers termes de l'équation E.17 deviennent donc

$$\begin{aligned} & - \int_{R_C}^{R_{n,0}} [E_0 - V(R)]^{1/2} dR \\ & + \int_{R_C}^{R_{n,0}} \left[1 + \frac{1}{2} \frac{\ell(\ell + 1)}{E_0 - V(R)} \left(B - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \right) \right] [E_0 - V(R)]^{1/2} dR \\ & + \int_{R_{n,0}}^{R_{n,\ell}} [E_0 - V(R)]^{1/2} dR \\ & + \int_{R_{n,0}}^{R_{n,\ell}} \frac{1}{2} \frac{\ell(\ell + 1)}{E_0 - V(R)} \left(B - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \right) [E_0 - V(R)]^{1/2} dR \end{aligned} \quad (\text{E.19})$$

Puisque d'une part $R_{n,0}$ et $R_{n,\ell}$ sont peu différents, et que d'autre part

$$\left(B - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \right) \ll E_0 - V(R) \quad ,$$

il est clair que le dernier terme est négligeable devant le précédent. Au premier ordre, il reste donc

$$(R_{n,\ell} - R_{n,0})(E_0 - V(R_{n,0}))^{1/2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2} \int_{R_C}^{R_{n,0}} \frac{dR}{\sqrt{E_0 - V(R)}} \left(B - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \right) = 0 \quad (\text{E.20})$$

Afin de ne pas alourdir plus la lecture, je ne détaille pas ici la contribution des deux premiers termes de l'équation E.17, dont la dépendance est aussi en $\ell(\ell+1)$, mais néanmoins négligeable, comme pressenti. La dépendance des nœuds des différentes fonctions d'onde d'une progression rotationnelle est donc donnée par

$$R_{n,\ell} - R_{n,0} = \frac{\ell(\ell+1)}{2\sqrt{E_0 - V(R_{n,0})}} \int_{R_C}^{R_{n,0}} \frac{\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} - B}{\sqrt{E_0 - V(R)}} dR \quad (\text{E.21})$$

Ici encore, la validité de la progression E.15 peut se vérifier numériquement. En utilisant le programme "Fourier grid" développé au laboratoire, on peut étendre cette progression extrêmement correctement à $\ell=12$, ce qui est largement suffisant au vu des raies que nous mesurons au chapitre 5, qui ne dépassent pas $\ell=6$.

Annexe F

Eléments de statistique

Il n'est pas question ici de rédiger dans le détail un cours de régression linéaire multiple, c'est-à-dire à plusieurs paramètres ajustables. D'innombrables ouvrages existent sur le sujet, ainsi que sur le modèle linéaire général. On pourra par exemple consulter le livre très complet de [Stuart et al., 1999], ou pour une approche plus facile et pragmatique le cours de [Besse, 2003]. L'approche suivie dans [Particle Data Group, 2000] ne fait pas appel au modèle linéaire, bien qu'elle s'y ramène lors de l'établissement des ellipsoïdes de confiance.

L'objectif de cette annexe est de fournir au lecteur les outils nécessaires à la compréhension détaillée du chapitre 5. D'abord je rappelle ce qu'on entend par ellipsoïde de confiance pour des paramètres, en faisant le lien entre la régression linéaire et les fonctions de moindres carrés habituellement utilisées en physique. En section F.2, je détaille comment linéariser un modèle non linéaire au voisinage de l'optimum, de façon à calculer facilement les ellipsoïdes de confiance. La section F.3 est consacrée à l'étude de l'influence de paramètres non optimisés mais connus par ailleurs avec une précision finie. Je détaillerai ensuite le principe des tests d'hypothèse, tels qu'ils ont été utilisés dans le cadre du chapitre 5. Je donnerai enfin la formule dite de propagation des erreurs, permettant d'estimer l'incertitude sur une fonction dépendant des paramètres. Il est à noter que les développements exposés dans les sections F.2 et F.3, quoique très simples, sont à ma connaissance introuvables dans la littérature.

F.1 Ellipsoïdes de confiance

Je rappelle ici les notions d'intervalles de confiance, qui en dimension ≥ 2 sont des ellipsoïdes de confiance. Dans une vision inférente classique^a, un ellipsoïde de confiance conjoint à p paramètres constitue le volume dans lequel l'*ensemble* des p paramètres se trouvent avec un certain niveau de confiance.

Rappelons brièvement les hypothèses de la régression linéaire multiple, essentiellement dans le but de fixer les notations. Le modèle s'écrit matriciellement

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\boldsymbol{\Theta} + \mathbf{u} \tag{F.1}$$

^aLa vision classique est adoptée par la plupart des physiciens [Cousins, 1995].

où Θ est le vecteur des p paramètres du modèle, et \mathbf{X} une matrice supposée connue. Les composantes du vecteur \mathbf{u} constituent les termes d'erreur, qui sont supposés indépendants et identiquement distribués selon une loi gaussienne centrée de variance σ_u^2 .

La fonction de moindres carrés linéaires s'exprime alors sous la forme

$$\|\mathbf{y} - \mathbf{X}\Theta\|^2 \quad (\text{F.2})$$

L'estimation des paramètres Θ est alors donnée par

$$\hat{\Theta} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{y} \quad (\text{F.3})$$

Les valeurs ajustées de \mathbf{y} s'écrivent alors

$$\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{X}\hat{\Theta} = \mathbf{X} (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{y} \quad (\text{F.4})$$

On appelle vecteur des résidus la différence entre les valeurs mesurées et les valeurs ajustées, $\mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}}$. Le minimum des moindres carrés est alors donné par la norme carrée du vecteur des résidus, et

$$s^2 = \frac{\|\mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}}\|^2}{n - p} \quad (\text{F.5})$$

constitue un estimateur sans biais de σ_u^2 .

La théorie de la régression linéaire suppose que la variance σ_u^2 du "bruit" \mathbf{u} est inconnue. L'ellipsoïde de confiance de niveau $100(1 - \alpha)\%$ est alors déterminé par

$$\left\| \mathbf{X}\Theta - \mathbf{X} (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{y} \right\|^2 \leq ps^2 F_{\alpha;p,n-p} \quad (\text{F.6})$$

où $F_{\alpha;p,n-p}$ est défini par l'intégrale

$$\alpha = \int_0^{F_{\alpha;p,n-p}} \mathcal{F}_{(p,n-p)}(z) dz \quad (\text{F.7})$$

où $\mathcal{F}_{(p,n-p)}$ est la distribution de Fisher à p et $n-p$ degrés de liberté. On peut encore écrire l'ellipsoïde F.6 sous la forme

$$\left\| \mathbf{X} (\Theta - \hat{\Theta}) \right\|^2 \leq ps^2 F_{\alpha;p,n-p} \quad (\text{F.8})$$

En pratique, on minimise très souvent en Θ la fonction de moindres carrés

$$f(\Theta) = \sum_i \frac{(y_i - (\mathbf{X}\Theta)_i)^2}{\sigma_i^2} \quad (\text{F.9})$$

qui est exactement la fonction 5.34 utilisée au chapitre 5. Dans le cas où toutes les incertitudes $\sigma_i \equiv \sigma_u$ sont les mêmes (hypothèse d'homoscédasticité), la distribution de la valeur minimum de f suit une loi $\chi_{(n-p)}^2$, dite encore loi de Pearson à $n-p$ degrés de liberté. La détermination des ellipsoïdes de confiance se fait alors

comme suit : la probabilité pour que les p paramètres se situent dans l'ellipsoïde défini par

$$\left(\boldsymbol{\Theta} - \widehat{\boldsymbol{\Theta}}\right)^T \mathbf{V}^{-1} \left(\boldsymbol{\Theta} - \widehat{\boldsymbol{\Theta}}\right) \leq C_{\alpha;p} \quad (\text{F.10})$$

est α , donné^b par

$$\alpha = \int_0^{C_{\alpha;p}} \chi_{(p)}^2(z) dz \quad (\text{F.11})$$

\mathbf{V} est la matrice de covariance associée à la hessienne de la fonction $f(\boldsymbol{\Theta})$. On a donc

$$\mathbf{V}^{-1} = \frac{1}{\sigma_u^2} \mathbf{X}^T \mathbf{X} \quad (\text{F.12})$$

En estimant σ_u^2 par s^2 (équation F.5), l'ellipsoïde de confiance est alors donné par

$$\left\| \mathbf{X} \left(\boldsymbol{\Theta} - \widehat{\boldsymbol{\Theta}}\right) \right\|^2 \leq s^2 C_{\alpha;p} \quad (\text{F.13})$$

Il semble donc, à la vue des équations F.8 et F.13, qu'il existe deux définitions distinctes des ellipsoïdes de confiance. C'est en effet bien le cas. Cependant, pour un grand nombre n de données, les valeurs de $p F_{\alpha;p,n-p}$ et $C_{\alpha;p}$ sont extrêmement voisines, de sorte que l'on pourra utiliser l'une ou l'autre des définitions des ellipsoïdes de confiance. De même, on pourra utiliser les résultats du modèle linéaire pour réaliser des tests d'hypothèse, ce que je détaillerai en section F.4.

L'erreur standard à un paramètre

Une grandeur très usuellement utilisée en physique est l'erreur standard à un paramètre. C'est elle que l'on sous-entend lorsqu'on utilise la notation “ \pm ”. Elle est définie comme la projection de l'ellipsoïde de confiance F.10 sur la droite correspondant au paramètre en question, en prenant $C_{\alpha;p} = 1$. Comme le représente la figure F.1 pour deux paramètres, l'ellipse de confiance correspond à $C_{\alpha;p=2} = 1$, d'où l'on déduit les incertitudes standard^c Σ_i en prenant sa projection sur les axes. Les termes diagonaux de la matrice de covariance \mathbf{V} sont exactement les Σ_i^2 . En terme de probabilité, l'intervalle donné par les incertitudes standard à un paramètre peut être interprété comme suit, dans une vision d'inférence classique : la probabilité que cet intervalle contienne la vraie valeur du paramètre est 68%. Ce pourcentage découle de la relation

$$0.68 \approx \int_0^1 \chi_{(1)}^2(z) dz \quad (\text{F.14})$$

et cette probabilité doit donc se comprendre comme si l'on avait intégré les probabilités concernant les autres paramètres^d.

^bNoter qu'il s'agit dans l'équation F.11 d'une loi de Pearson à p degrés de libertés, et non $n - p$.

^cJe note les incertitudes standard à un paramètre Σ_i , à ne pas confondre avec les incertitudes σ_i introduites par la fonction de moindres carrés F.9.

^dUne discussion approfondie peut être trouvée dans [Particle Data Group, 2000].

Bien sûr, la donnée des erreurs standard à un paramètre, quoique très répandue, ne fournit que très peu d'informations par rapport à la donnée de la matrice de covariance. En particulier, nul ne peut en tirer les corrélations entre les paramètres du modèle.

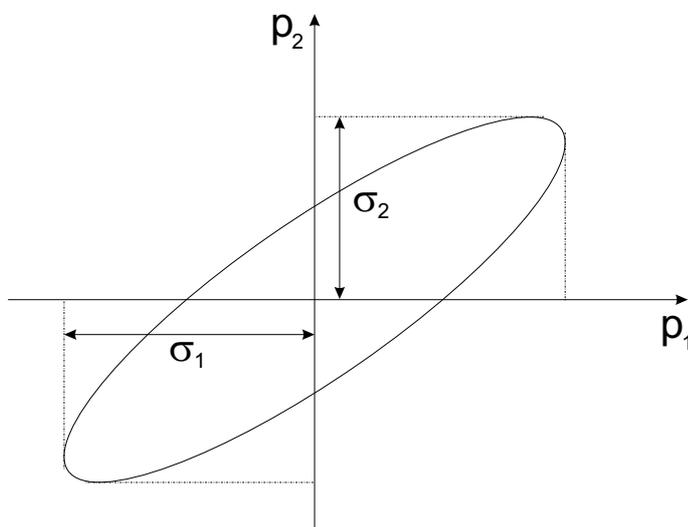


FIG. F.1 – Ellipsoïde de confiance tracé pour deux paramètres à $C_{\alpha;p=2} = 1$. Les projections de l'ellipse sur les deux axes donnent les erreurs standard à un paramètres Σ_i .

Un mot de l'hétéroscédasticité

Lorsque les incertitudes σ_i ne sont pas identiques, le problème n'est pas résolu par la régression linéaire. On peut en effet introduire des incertitudes différentes, mais on ne peut pas leur trouver d'estimateurs. En revanche, si l'on connaît les valeurs *relatives* de ces incertitudes (*i.e.* σ_i/σ_j), on peut trouver un estimateur s^2 , à partir duquel on déduit des valeurs absolues estimées de toutes incertitudes.

C'est la voie adoptée dans le chapitre 5, dans lequel on a deux incertitudes différentes pour les mesures expérimentales d'énergie, et l'on suppose avoir correctement estimé un rapport 2 entre les séries $f=6$ et $f=4$ ou 5 (voir table 5.3).

F.2 Linéarisation locale d'une fonction de moindres carrés

Dans le problème traité au chapitre 5, le modèle adopté n'est pas linéaire, mais on peut écrire localement la fonction de moindres carrés 5.34 non-linéaire par une fonction de moindres carrés linéaires. Le but de cette linéarisation est d'écrire facilement la matrice de covariance des paramètres.

On se place pour cela en un point de paramètres Θ^* , minimum de la fonction de moindres carrés 5.34. On note \mathbf{e} le vecteur des résidus en ce point, *i.e.* le vecteur

des énergies théoriques $\mathbf{E}^{\text{th}}(\Theta^*)$ retranché au vecteur des énergies expérimentales \mathbf{E}^{exp} :

$$\mathbf{e} = \mathbf{E}^{\text{exp}} - \mathbf{E}^{\text{th}}(\Theta^*) \quad (\text{F.15})$$

L'idée est de développer au premier ordre la dépendance de chaque énergie théorique en fonction des paramètres. On écrit donc

$$\mathbf{E}^{\text{exp}} - \mathbf{E}^{\text{th}}(\Theta) = \mathbf{e} - \mathbf{J}(\Theta - \Theta^*) \quad (\text{F.16})$$

où \mathbf{J} est la matrice jacobienne des énergies calculées, fonctions des paramètres, donc de dimension $n \times p$, où n est le nombre de données expérimentales et p le nombre de paramètres. L'expression de la fonction χ^2 se fait alors en utilisant l'approximation de Levenberg-Marquardt, qui consiste à dire que la matrice hessienne de la fonction χ^2 est donnée par $2\mathbf{J}^T\mathbf{J}$. La fonction de moindres carrés s'écrit à cette approximation

$$\chi^2(\Theta) = [\mathbf{e} - \mathbf{J}(\Theta - \Theta^*)]^T [\mathbf{e} - \mathbf{J}(\Theta - \Theta^*)] \quad (\text{F.17})$$

La solution de la minimisation de χ^2 est alors analytique et vaut

$$\hat{\Theta} = \Theta^* + (\mathbf{J}^T\mathbf{J})^{-1} \mathbf{J}^T \mathbf{e} \quad (\text{F.18})$$

Puisque Θ^* est un minimum des moindres carrés non linéaires, la validité du développement linéaire et de l'approximation de Levenberg-Marquardt réside dans le fait que le second terme de F.18 est négligeable à l'échelle des variations physiques des paramètres^e. Il est clair que la matrice \mathbf{J} joue le même rôle que la matrice \mathbf{X} de la section F.1, de sorte que la matrice de covariance des estimateurs des paramètres est donnée par

$$\sigma_u^2 (\mathbf{J}^T\mathbf{J})^{-1} \quad (\text{F.19})$$

et qu'un estimateur sans biais de σ_u^2 est donné par

$$s^2 = \frac{\mathbf{e}^T \mathbf{e}}{n - p} \quad (\text{F.20})$$

F.3 Influence des paramètres non ajustés

Au chapitre 5, on ajuste certains paramètres, tandis que d'autres^f sont fixés dans l'optimisation à des valeurs plus ou moins connues. Il est important de considérer l'influence de ces paramètres fixés sur les valeurs finales des paramètres optimisés. On peut le faire en changeant la valeur des paramètres et en ré-optimisant, mais la régression linéaire permet de déduire les nouvelles valeurs optimisées de façon analytique sans effectuer de nouvelle optimisation.

^eUn critère quantitatif des variations physiques des paramètres est par exemple fourni par leurs incertitudes standard.

^fAu chapitre 5, on ajuste ainsi le coefficient C_6 et les paramètres des lignes de noeuds, mais C_8 et C_{10} sont tirés de la littérature.

Notons Θ le vecteur des paramètres ajustés, et $\tilde{\Theta}$ le vecteur des paramètres non optimisés. Soit \mathbf{e} le vecteur des résidus au point de l'espace des paramètres

$$\begin{pmatrix} \Theta \\ \tilde{\Theta} \end{pmatrix}$$

Au voisinage de ce point, la fonction de moindres carrés s'écrit à l'approximation linéaire sous la forme

$$\chi^2(\Theta, \tilde{\Theta}) = \left[\mathbf{e} - \mathbf{J}(\Theta - \Theta^*) - \tilde{\mathbf{J}}(\tilde{\Theta} - \tilde{\Theta}^*) \right]^T \left[\mathbf{e} - \mathbf{J}(\Theta - \Theta^*) - \tilde{\mathbf{J}}(\tilde{\Theta} - \tilde{\Theta}^*) \right] \quad (\text{F.21})$$

où \mathbf{E}^{exp} est le vecteur colonne des énergies expérimentales. \mathbf{J} est la matrice jacobienne des énergies théoriques, comme fonction des paramètres Θ et $\tilde{\mathbf{J}}$ la matrice jacobienne des énergies théoriques, cette fois fonction de $\tilde{\Theta}$:

$$\mathbf{J}_{ij} = \frac{\partial \mathbf{E}_i^{\text{th}}}{\partial \Theta_j} \quad (\text{F.22})$$

$$\tilde{\mathbf{J}}_{ij} = \frac{\partial \mathbf{E}_i^{\text{th}}}{\partial \tilde{\Theta}_j} \quad (\text{F.23})$$

A l'approximation de Levenberg-Marquardt, et si l'approximation linéaire est toujours valable, on peut déduire analytiquement la valeur optimisée $\hat{\Theta}$ du vecteur de paramètres :

$$\hat{\Theta} = \Theta^* + \left(\mathbf{J}^T \mathbf{J} \right)^{-1} \mathbf{J}^T \left[\mathbf{e} - \tilde{\mathbf{J}}(\tilde{\Theta} - \tilde{\Theta}^*) \right] \quad (\text{F.24})$$

Ainsi $\hat{\Theta} - \Theta^*$ est la variation des paramètres ajustés induite par une variation $\tilde{\Theta} - \tilde{\Theta}^*$ des paramètres non ajustés. C'est exactement l'équation que j'ai utilisé au chapitre 5 pour établir la formule 5.61, qui traduit la variation du paramètre optimisé C_6 en fonction des paramètres non optimisés C_8 , C_{10} et D , ou encore la formule 5.68.

Dans le cadre de ce modèle, on peut aller plus loin et calculer la matrice de covariance totale, incluant une matrice de covariance entre paramètres non optimisés, par exemple importée d'un autre modèle. Cette matrice de covariance totale permet de rendre compte de la corrélation entre *tous* les paramètres, et de déduire les incertitudes sur les paramètres optimisés en incluant l'assimilation de ces paramètres non-optimisés. Les calculs sont assez lourds mais peu difficiles, il suffit d'écrire explicitement la matrice de covariance de l'ensemble des paramètres. En notant $\tilde{\mathbf{V}}$ la matrice de covariance des paramètres non-optimisés, la matrice de covariance totale s'exprime sous la forme de blocs matriciels :

$$\left(\begin{array}{c|c} \mathbf{V} + \left(\mathbf{J}^T \mathbf{J} \right)^{-1} \mathbf{J}^T \tilde{\mathbf{J}} \tilde{\mathbf{V}} \tilde{\mathbf{J}}^T \mathbf{J} \left(\mathbf{J}^T \mathbf{J} \right)^{-1} & - \left(\mathbf{J}^T \mathbf{J} \right)^{-1} \mathbf{J}^T \tilde{\mathbf{J}} \tilde{\mathbf{V}} \\ \hline - \tilde{\mathbf{V}} \tilde{\mathbf{J}}^T \mathbf{J} \left(\mathbf{J}^T \mathbf{J} \right)^{-1} & \tilde{\mathbf{V}} \end{array} \right) \quad (\text{F.25})$$

F.4 Tests d'hypothèse

Le principe du test d'une hypothèse consiste à évaluer si cette hypothèse a une influence sur les résultats obtenus ou si ces résultats sont apparus par le simple jeu du "hasard".

Très souvent, une hypothèse H_0 s'exprime sous la forme d'une égalité, alors que de n'est pas le cas pour son contraire. On appelle alors H_0 l'hypothèse dite "simple". On note H_1 l'hypothèse alternative. On forme alors une variable aléatoire réelle Z dont on connaît la loi de probabilité p_Z sous l'hypothèse H_0 . Ensuite, il ne reste qu'à évaluer la valeur de Z donnée par la réalisation de l'expérience. La connaissance de la densité de probabilité de Z permet de déterminer si la réalisation est due au jeu du hasard alors que H_0 est fautive ou si le fait d'être sous l'hypothèse H_0 est significatif dans cette réalisation. Pour dire les choses simplement, si la réalisation de la variable aléatoire Z "tombe" dans la "queue" de la densité de probabilité de Z , l'hypothèse H_0 a peu de chance d'être vraie. Pour décider si l'on adopte ou non l'hypothèse H_0 , il faut se fixer un niveau de risque $\alpha \in [0, 1]$. Supposons que la réalisation de Z vaille z_0 . Si

$$\int_{z_0}^{\infty} p_Z(z) dz < \alpha, \quad (\text{F.26})$$

alors on rejette l'hypothèse H_0 en prenant un risque $\alpha\%$ de la rejeter alors qu'elle est en réalité vraie (risque de première espèce).

Le cas de la régression linéaire multiple

Dans le cadre de la régression linéaire multiple, on peut tester facilement une hypothèse simple, consistant en une relation linéaire entre les paramètres du modèle, ou en un système de relations linéaires entre les paramètres. Considérons le test du système de relations $\mathbf{T}\Theta = \mathbf{a}$, où \mathbf{T} est une matrice $q \times p$ (et de rang q), \mathbf{a} un vecteur, et où Θ est toujours le vecteur des paramètres de la régression. Soit H_0 l'hypothèse

$$H_0 : \mathbf{T}\Theta = \mathbf{a} \quad (\text{F.27})$$

La variable aléatoire

$$Z = \frac{1}{qs^2} (\mathbf{T}\Theta - \mathbf{a})^T \left[T(\mathbf{J}^T \mathbf{J}) T^T \right]^{-1} (\mathbf{T}\Theta - \mathbf{a}) \quad (\text{F.28})$$

suit sous l'hypothèse H_0 une loi de Fisher à q et $n - p$ degrés de liberté.

L'expression de la loi de Fisher peut être trouvée par exemple dans [Particle Data Group, 2000]

F.5 Formule de propagation des erreurs

Au chapitre 5, je calcule une longueur de diffusion, qui dépend des valeurs des paramètres déterminés dans l'optimisation de ce même chapitre. Pour déterminer une incertitude sur la valeur calculée de cette longueur de diffusion, il faut pouvoir transcrire sur cette fonction des paramètres les incertitudes sur ces paramètres.

Considérons une fonction réelle g des paramètres Θ . Un simple développement de Taylor permet d'écrire

$$g(\Theta) = g(\hat{\Theta}) + \sum_i \frac{\partial g}{\partial \Theta_i} (\Theta_i - \hat{\Theta}_i) \quad (\text{F.29})$$

Alors la variance de g est donnée par

$$(\Delta g)^2 = \sum_{ij} \frac{\partial g}{\partial \Theta_i} \frac{\partial g}{\partial \Theta_j} \mathbf{V}_{ij} \quad (\text{F.30})$$

$$= (\nabla g)^T \mathbf{V} (\nabla g) \quad (\text{F.31})$$

où \mathbf{V} est toujours la matrice de covariance des paramètres Θ . Le gradient de g est bien sûr calculé en $\hat{\Theta}$.

La formule F.30 peut bien sûr être étendue à une fonction g dépendant de paramètres optimisés Θ et de paramètres non-optimisés $\tilde{\Theta}$. Il suffit pour cela de calculer le gradient de la fonction g et d'utiliser dans la formule F.30 la matrice de covariance totale donnée par l'équation F.25.

Bibliographie

- [Abraham et al., 1997] Abraham, E. R. I., McAlexander, W. I., Gerton, J. M., Hulet, R. G., Côté, R., and Dalgarno, A. (1997). Triplet s -wave resonance in ${}^6\text{Li}$ collisions and scattering lengths of ${}^6\text{Li}$ and ${}^7\text{Li}$. *Phys. Rev. A*, 55 :R3299.
- [Abraham et al., 1995a] Abraham, E. R. I., McAlexander, W. I., Sackett, C. A., and Hulet, R. G. (1995a). Spectroscopic determination of the s -wave scattering length of lithium. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :1315.
- [Abraham et al., 1996] Abraham, E. R. I., McAlexander, W. I., Stoof, H. T. C., and Hulet, R. G. (1996). Hyperfine structure in photoassociative spectra of ${}^6\text{Li}_2$ and ${}^7\text{Li}_2$. *Phys. Rev. A*, 53 :3092.
- [Abraham et al., 1995b] Abraham, E. R. I., Ritchie, N. W. M., McAlexander, W. I., and Hulet, R. G. (1995b). Photoassociative spectroscopy of long-range states of ultracold ${}^6\text{Li}_2$ and ${}^7\text{Li}_2$. *J. Chem. Phys.*, 103 :7773.
- [Amelink et al., 2000a] Amelink, A., Jones, K. M., Lett, P. D., der Straten, P. V., and Heideman, H. G. M. (2000a). Single-color photoassociative ionization of ultracold sodium : The region from 0 to -5 ghz. *Phys. Rev. A*, 62 :013408.
- [Amelink et al., 2000b] Amelink, A., Jones, K. M., Lett, P. D., der Straten, P. V., and Heideman, H. G. M. (2000b). Spectroscopy of autoionizing doubly excited states in ultracold Na_2 molecules produced by photoassociation. *Phys. Rev. A*, 61 :042707.
- [Amiot and Dulieu, 2002] Amiot, C. and Dulieu, O. (2002). The Cs_2 ground electronic state by Fourier transform spectroscopy : dispersion coefficients. *J. Chem. Phys.*, 117(11).
- [Amiot et al., 2002] Amiot, C., Dulieu, O., Gutierrez, R., and Masnou-Seeuws, F. (2002). Determination of the $\text{Cs}_2 0_g^-(p_{3/2})$ potential curve and the $\text{Cs } 6p_{1/2,3/2}$ atomic radiative lifetimes from photoassociation spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 66 :052506.
- [Anderson et al., 1995] Anderson, M., Ensher, J., Matthews, M., Wieman, C., and Cornell, E. (1995). Observation of Bose-Einstein condensation in a dilute atomic vapor. *Science*, 269(0) :198.
- [Arndt et al., 1997] Arndt, M., Dahan, M. B., Guéry-Odelin, D., Reynolds, M., and Dalibard, J. (1997). Observation of zero-energy resonance in Cs-Cs collisions. *Phys. Rev. Lett.*, 79 :625.
- [Aymar et al., 1996] Aymar, M., Greene, C. H., and Luc-Koenig, E. (1996). Multichannel Rydberg spectroscopy of complex atoms. *Rev. Mod. Phys.*, 68 :1015.

- [Bagnato et al., 1993] Bagnato, V., Marcassa, L., Tsao, C., Wang, Y., and Weiner, J. (1993). Two-color spectroscopy of colliding ultracold atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 70 :3225.
- [Besse, 2003] Besse, P. (2003). *Pratique de la modélisation statistique*. Publications du laboratoire de statistiques et probabilités. Université Paul Sabatier, Toulouse. Disponible à partir de l'URL <http://www-sv.cict.fr/lsp/Besse>.
- [Bethlem et al., 2000] Bethlem, H. L., Berden, G., Cromptoets, F. M. H., Jongma, R. T., van Roij, A. J. A., and Meijer, G. (2000). Electrostatic trapping of ammonia molecules. *Nature*, 406 :491.
- [Bethlem et al., 2002] Bethlem, H. L., Cromptoets, F. M. H., Jongma, R. T., van de Meerakker, S. T. Y., and Meijer, G. (2002). Deceleration and trapping of ammonia using time-varying electric fields. *Phys. Rev. A*, 65 :053416.
- [Blangé et al., 1997] Blangé, J. J., Zijlstra, J. M., Amelink, A., Urbain, X., Rudolph, H., der Straten, P. V., Beijerinck, H. C. W., and Heideman, H. G. M. (1997). Vibrational state distribution of Na_2^+ ions created in ultracold collisions. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :3089.
- [Bleton, 1996] Bleton, A. (1996). *Contribution expérimentale et théorique à l'étude de la photoassociation d'atomes de césium refroidis dans un piège magnéto-optique*. PhD thesis, Université de Paris-sud — Orsay, Paris XI —.
- [Boesten et al., 1997] Boesten, H. M. J. M., Tsai, C. C., Gardner, J. R., Heinzen, D. J., and Verhaar, B. J. (1997). Observation of a shape resonance in the collision of two ^{87}Rb atoms. *Phys. Rev. A*, 55 :636.
- [Boesten et al., 1999] Boesten, H. M. J. M., Tsai, C. C., Heinzen, D. J., Moonen, A. J., and Verhaar, B. J. (1999). Time-independent and time-dependent photossociation of spin-polarized rubidium. *J. Phys. B*, 32 :287.
- [Boesten et al., 1996] Boesten, H. M. J. M., Tsai, C. C., Verhaar, B. J., and Heinzen, D. J. (1996). Observation of a shape resonance cold atom scattering by pulsed photoassociation. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :5194.
- [Bohn and Julienne, 1999] Bohn, J. and Julienne, P. (1999). Semianalytic theory of laser-assisted cold collisions. *Phys. Rev. A*, 60(1) :414.
- [Bohn and Julienne, 1996] Bohn, J. L. and Julienne, P. S. (1996). Semianalytic treatment of two-color photoassociation spectroscopy and control of cold atoms. *Phys. Rev. A*, 54 :R4637.
- [Bonnans et al., 1997] Bonnans, J. F., Gilbert, J. C., Lemarechal, C., and Sagastizàbal, C. A. (1997). *Numerical Optimization*. Springer, Berlin Heidelberg.
- [Burke Jr. et al., 1999] Burke Jr., J. P., Greene, C., Bohn, J., Wang, H., Gould, P., and Stwalley, W. (1999). Determination of ^{39}K scattering lengths using spectroscopy of the 0_g^- state. *Phys. Rev. A*, 60(6) :4417.
- [Chin et al., 2000] Chin, C., Vuletić, V., Kerman, A., and Chu, S. (2000). High resolution Feshbach spectroscopy of cesium. *Phys. Rev. Lett.*, 85(13) :2717.
- [Cline et al., 1994] Cline, R. A., Miller, J. D., and Heinzen, D. J. (1994). Study of Rb_2 long-range states by high resolution photoassociation spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 73 :632.

- [Cohen-Tannoudji, 1977] Cohen-Tannoudji, C. (1976–1977). *Cours au collège de France*.
- [Cohen-Tannoudji et al., 1996] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., and Laloé, F. (1996). *Mécanique quantique*. Hermann, Paris.
- [Comparat, 1999] Comparat, D. (1999). *Formation de molécules froides par photoassociation d'atomes froids de césium. Mise en évidence de forces à longue portée entre atomes froids excités de césium*. PhD thesis, Université de Paris-sud — Orsay, Paris XI —.
- [Comparat et al., 1999] Comparat, D., Drag, C., Fioretti, A., Dulieu, O., and Pillet, P. (1999). Photoassociative spectroscopy and formation of cold molecules in cold cesium vapor : trap-loss spectrum versus ion spectrum. *J. Mol. Spectrosc.*, 195 :229.
- [Comparat et al., 2000] Comparat, D., Drag, C., Tolra, B. L., Fioretti, A., Pillet, P., Crubellier, A., Dulieu, O., and Masnou-Seeuws, F. (2000). Formation of cold Cs_2 ground state molecules through photoassociation of the 1_u long-range state. *Eur. Phys. J. D*, 11 :59.
- [Cornish et al., 2000] Cornish, S., Claussen, N., Roberts, J., Cornell, E., and Wieman, C. (2000). Stable ^{85}Rb Bose-Einstein condensates with widely tunable interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 85(9) :1795.
- [Courteille et al., 1998] Courteille, P., Freeland, R. S., Heinzen, D. J., van Abeelen, F. A., and Verhaar, B. J. (1998). Observation of a Feshbach resonance in cold atom scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :69.
- [Cousins, 1995] Cousins, R. D. (1995). Why isn't every physicist a bayesian. *American Journal of Physics*, 63.
- [Crompvoets et al., 2002] Crompvoets, F. M. H., Jongma, R. T., Bethlem, H. L., van Roij, A. J. A., and Meijer, G. (2002). Longitudinal focusing and cooling of a molecular beam. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :093004.
- [Cubizolles et al., 2003] Cubizolles, J., Bourdel, T., Kokkelmans, S. J. J. M. F., Shlyapnikov, G. V., and Salomon, C. (2003). Production of long-lived ultracold Li_2 molecules from a Fermi gas. *arXiv :cond-mat/0308018*.
- [Culioli, 1994] Culioli, J.-C. (1994). *Introduction à l'Optimisation*. Ellipse, Paris.
- [Dalgarno and Davison, 1966] Dalgarno, A. and Davison, W. D. (1966). The calculation of van der Waals interactions. In *Advances in Atomic and Molecular Physics*, volume 2, pages 1–32.
- [DeMille, 2002] DeMille, D. (2002). Quantum computation with trapped polar molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :067901.
- [Derevianko et al., 1999] Derevianko, A., Johnson, W. R., Safronova, M. S., and Babb, J. F. (1999). High-precision calculations of dispersion coefficients, static dipole polarizabilities, and atom-wall interaction constant for alkali-metal atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 295 :477–489.
- [Derevianko and Porsev, 2002] Derevianko, A. and Porsev, S. G. (2002). Determination of $6P_J$ levels and ground-state polarizability of Cs from the van der Waals coefficient C_6 . *Phys. Rev. A*, 65 :053403.

- [Derevianko and Porsev, 2003] Derevianko, A. and Porsev, S. G. (2003). Accurate relativistic many-body calculations of van der Waals coefficients C_8 and C_{10} for alkali-metal dimers. *arXiv :physics/0303048*.
- [Dinneen et al., 1999] Dinneen, T. P., Vogel, K. R., Arimondo, E., Hall, J. L., and Gallagher, A. (1999). Cold collisions of Sr^* -Sr in a magneto-optical trap. *Phys. Rev. A*, 59 :1216.
- [Dion et al., 2001] Dion, C., Drag, C., Dulieu, O., Tolra, B. L., Masnou-Seeuws, F., and Pillet, P. (2001). Resonant coupling in the formation of ultracold ground state molecules via photoassociation. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :2253.
- [Dion et al., 2002] Dion, C., Dulieu, O., Comparat, D., Melo, W. S., Vanhaecke, N., Pillet, P., Beuc, R., Milošević, S., and Pichler, G. (2002). Photoionization and detection of ultracold Cs_2 molecules through diffuse bands. *Eur. Phys. J. D*, 18 :365.
- [Donley et al., 2002] Donley, E. A., Claussen, N. R., Thompson, S. T., and Wieman, C. E. (2002). Atom-molecule coherence in a Bose-Einstein condensate. *Nature*, 417 :529.
- [Drag, 2000] Drag, C. (2000). *Photoassociation d'atomes de césium froids. Formation et caractérisation d'un nuage froid de molécules diatomiques de césium*. PhD thesis, Université de Paris-sud — Orsay, Paris XI —.
- [Drag et al., 2000a] Drag, C., Tolra, B. L., Dulieu, O., Comparat, D., Vatasescu, M., Boussen, S., Guibal, S., Crubellier, A., and Pillet, P. (2000a). Experimental versus theoretical rates for photoassociation and for formation of ultracold molecules. *IEEE J. Quant. Electron.*, 36 :1378.
- [Drag et al., 2000b] Drag, C., Tolra, B. L., T'Jampens, B., Comparat, D., Allegrini, M., Crubellier, A., and Pillet, P. (2000b). Photoassociative spectroscopy as a self-sufficient tool for the determination of the Cs triplet scattering length. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :1408.
- [Edmonds, 1960] Edmonds, A. R. (1960). *Angular Momentum in Quantum Mechanics*. Princeton University Press (réédité en 1974), Princeton, New Jersey.
- [Engler et al., 1998] Engler, H., Manek, I., Moslener, A. U., Nill, M., Ovchinnikov, Y. B., Schlöder, U., Schünemann, U., Zielonkowski, M., Weidemüller, M., and Grimm, R. (1998). Optical dipole traps for quantum gases. *Appl. Phys. B*, 67 :709.
- [Femenias, 1977] Femenias, J. (1977). Intensity factors in molecular spectra. *Phys. Rev. A*, 15(4) :1625.
- [Fioretti et al., 1998a] Fioretti, A., Comparat, D., Crubellier, A., Dulieu, O., Masnou-Seeuws, F., and Pillet, P. (1998a). Formation of Cs_2 cold molecules through photoassociation. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :4402.
- [Fioretti et al., 1999] Fioretti, A., Comparat, D., Drag, C., Amiot, C., Dulieu, O., Masnou-Seeuws, F., and Pillet, P. (1999). Photoassociative spectroscopy of the $\text{Cs}_2 0_g^-$ long-range state. *Eur. Phys. J. D*, 5 :389.
- [Fioretti et al., 1998b] Fioretti, A., Comparat, D., Drag, C., Crubellier, A., Dulieu, O., Masnou-Seeuws, F., Amiot, C., and Pillet, P. (1998b). Translationally

- cold Cs_2 molecule formation in a magneto-optical trap. In J. C. Vickerman, I. Lyon, N. P. L. and Parks, J. E., editors, *CP454, Resonance Ionization Spectroscopy*, page 147. The American Institute of Physics.
- [Fortagh et al., 1998] Fortagh, J., Grossmann, A., Hänsch, T. W., and Zimmermann, C. (1998). Fast loading of a magneto-optical trap from a pulsed thermal source. *J. App. Phys.*, 84 :6499.
- [Friedrich, 1994] Friedrich, H. (1994). *Theoretical Atomic Physics*. Springer, Berlin Heidelberg.
- [Gabbanini et al., 2000] Gabbanini, C., Fioretti, A., Lucchesini, A., Gozzini, S., and Mazzoni, M. (2000). Cold rubidium molecules formed in a magneto-optical trap. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :2814.
- [Gallagher and Pritchard, 1989] Gallagher, A. and Pritchard, D. E. (1989). Exoergic collisions of Na^* -Na atoms. *Physical Review Letters*, 63 :957.
- [Gao, 1996] Gao, B. (1996). Theory of slow-atom collisions. *Phys. Rev. A*, 54 :2022–2039.
- [Gardner et al., 1995] Gardner, J. R., Cline, R. A., Miller, J. D., Heinzen, D. J., Boesten, H. M. J. M., and Verhaar, B. J. (1995). Collisions of doubly spin-polarized ultracold ^{85}Rb atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :3764.
- [Gerstenkorn et al., 1982] Gerstenkorn, S., Vergès, J., and Chevillard, J. (1982). Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode [$11000\text{-}14000\text{ cm}^{-1}$]. Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II, Orsay, FRANCE.
- [Gerton et al., 2001] Gerton, J. M., Frew, B. J., and Hulet, R. G. (2001). Photoassociative frequency shift in a quantum degenerate gas. *Phys. Rev. A*, 64 :2053410.
- [Grimm and Weidemüller, 2000] Grimm, R. and Weidemüller, M. (2000). Optical dipole traps for neutral atoms. *Adv. At. Mol. Opt. Phys.*, 42 :95.
- [Guery-Odelin, 1998] Guery-Odelin, D. (1998). *Dynamique collisionnelle des gaz d'alcalins lourds : du refroidissement évaporatif à la condensation de Bose-Einstein*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie — Paris VI —.
- [Hadinger et al., 1996] Hadinger, G., Hadinger, G., Magnier, S., and Aubert-Frecon, M. (1996). A particular case of asymptotic formulas for exchange energy between two long-range interacting atoms with open valence shells of any type : Application to the ground state of alkali dimers. *J. Mol. Spectrosc.*, 175 :441–444.
- [Herbig et al., 2003] Herbig, J., Kraemer, T., Mark, M., Weber, T., Chin, C., Nägerl, H., and Grimm, R. (2003). Preparation of a pure molecular quantum gas. *Scienc Express*. published online 21 Aug 2003 (10.1126/science.1088876).
- [Herschbach et al., 2000] Herschbach, N., Tol, P. J. J., Wassen, W., Hogervorst, W., Woestenenk, G., Thomsen, J. W., der Straten, P. V., and Niehaus, A. (2000). Photoassociation spectroscopy of cold $\text{He}(2^3s)$ atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :1874.
- [Herzberg, 1950] Herzberg, G. (1989 (réédition corrigée de 1950)). *Spectra of Diatomic Molecules*. Molecular Spectra and Molecular Structure. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida.

- [Höpe et al., 1993] Höpe, A., Haubrich, D., Müller, G., Kaenders, W., and Meschede, D. (1993). Neutral cesium atoms in strong magnetic-quadrupole fields at sub-doppler temperatures. *22* :669.
- [Inouye et al., 1998] Inouye, S., Andrews, M., Stenger, J., Miesner, H.-J., Stamper-Kurn, D., and Ketterle, W. (1998). Observation of Feshbach resonances in a Bose-Einstein condensate. *Nature*, 392(0) :151.
- [Javanainen and Mackie, 1998] Javanainen, J. and Mackie, M. (1998). Probability of photoassociation from a quasicontinuum approach. *Phys. Rev. A*, 58 :R789.
- [Javanainen and Mackie, 1999] Javanainen, J. and Mackie, M. (1999). Coherent photoassociation in a Bose-Einstein condensate. *Phys. Rev. A*, 59 :R3186.
- [Jochim et al., 2003] Jochim, S., Bartenstein, M., Altmeyer, A., Hendl, G., Chin, C., Hecher Denschlag, J., and Grimm, R. (2003). Pure gas of optically trapped molecules created from fermionic atoms. *arXiv :cond-mat/0308095*.
- [Jones et al., 1999] Jones, K., Lett, P., Tiesinga, E., and Julienne, P. (1999). Fitting line shapes in photoassociation spectroscopy of ultra cold atoms : A useful approximation. *Phys. Rev. A*, 61 :012501.
- [Jones et al., 1997] Jones, K., Maleki, S., Ratliff, L., and Lett, P. D. (1997). Two-colour photoassociation spectroscopy of ultracold sodium. *J. Phys. B : Atomic Molecular and Optical Physics*, 30 :289.
- [Julienne and Vigué, 1991] Julienne, P. and Vigué, J. (1991). Cold collisional of ground- and excited-state alkali-metal atoms. *Phys. Rev. A*, 44(7) :4464.
- [Jungen, 1996] Jungen, C. (1996). Molecular applications of quantum defect theory. page 108. Institute of Physics Publishing.
- [Keijzer et al.] Keijzer, M., Schoenauer, M., and GeNeura Team. EO evolutionary computation framework. <http://eodev.sourceforge.net>.
- [Koide et al., 1981] Koide, A., Meath, W. J., and Allnatt, A. R. (1981). Second order charge overlap effects and damping functions for isotropic atomic and molecular interactions. *Chem. Phys.*, 58 :105.
- [Kokkelmans et al., 1998] Kokkelmans, S. J. J. M. . F., Verhaar, B. J., and Gibble, K. (1998). Prospects for bose-einstein condensation in cesium. *Physical Review Letters*, 81 :951–954.
- [Kokkelmans, 2000] Kokkelmans, S. J. J. M. F. (2000). *Interacting atoms in clocks and condensates*. PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven.
- [Kokkelmans et al., 2001] Kokkelmans, S. J. J. M. F., Vissers, H. M. J., and Verhaar, B. J. (2001). Formation of a Bose condensate of stable molecules via a Feshbach resonance. *Phys. Rev. A*, 63 :031601.
- [Kostrun et al., 2000] Kostrun, M., Mackie, M., Côté, R., and Javanainen, J. (2000). Theory of coherent photoassociation of a Bose-Einstein condensate. *Phys. Rev. A*, 62 :063616.
- [Kotochigova et al., 2000] Kotochigova, S., Tiesinga, E., and Julienne, P. (2000). Relativistic ab initio treatment of the second-order spin-orbit splitting of the $a^3\Sigma_u^+$ potential of rubidium and cesium dimers. *Phys. Rev. A*, 63 :012517.

- [Krauss and Stevens, 1990] Krauss, M. and Stevens, W. J. (1990). Effective core potentials and accurate energy curves for Cs_2 and other alkali diatomics. *Journal of Chemical Physics*, 93 :4236–4242.
- [Laburthe, 2001] Laburthe, B. (2001). *Atomes, molécules et plasmas ultra-froids : -Transition d'un gaz de Rydberg gelé vers un plasma ultra-froid. -Contrôle de collisions de photoassociation dans des schémas de résonances de Feshbach et de transition Raman stimulée*. PhD thesis, Université de Paris-sud — Orsay, Paris XI —.
- [Laburthe-Tolra et al., 2003] Laburthe-Tolra, B., Hoang, N., T'Jampens, B., Vanhaecke, N., Drag, C., Crubellier, A., Comparat, D., and Pillet, P. (2003). Controlling the formation of cold molecules via a Feshbach resonance. Accepted.
- [Landau and Lifchitz, 1988] Landau, L. and Lifchitz, E. (1988). *Mécanique quantique*. Mir (réédité par Ellipses), Moscou.
- [Lefebvre-Brion and Field, 1986] Lefebvre-Brion, H. and Field, R. W. (1986). *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules*. Academic Press, INC., London.
- [Leo et al., 2001] Leo, P., Julienne, P., Mies, F., and Williams, C. (2001). Collisional frequency shifts in ^{133}Cs fountain clocks. *Phys. Rev. Lett.*, 86(17) :3743.
- [Leo et al.] Leo, P., Tiesinga, E., Williams, C., and Julienne, P. non publié, cité par [Derevianko and Porsev, 2002].
- [Leo et al., 2000] Leo, P., Williams, C., and Julienne, P. (2000). Collision properties of ultracold ^{133}Cs atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 85(13) :2721.
- [Leo et al., 1998] Leo, P. J., Tiesinga, E., Julienne, P. S., Walter, D. K., Kadlecěk, S., and Walker, T. G. (1998). Elastic and inelastic collisions of cold spin-polarized ^{133}Cs atoms. *Physical Review Letters*, 81 :1389–1392.
- [Leonhardt and J.Weiner, 1995] Leonhardt, D. and J.Weiner (1995). Direct two-color photoassociative ionization in a rubidium magneto-optic trap. *Phys. Rev. A*, 52 :R4332.
- [Leonhardt and J.Weiner, 1996] Leonhardt, D. and J.Weiner (1996). Erratum : Direct two-color photoassociative ionization in a rubidium magneto-optic trap. *Phys. Rev. A*, 53 :2904.
- [LeRoy and Bernstein, 1970] LeRoy, R. J. and Bernstein, R. B. (1970). Dissociation energy and long-range potential of diatomic molecules from vibrational spacings of higher levels. *J. Chem. Phys.*, 52 :3869–3879.
- [Lett et al., 1993] Lett, P. D., Helmerson, K., Philips, W. D., Ratliff, L. P., Rolston, S. L., and Wagshul, M. E. (1993). Spectroscopy of Na_2 by photoassociation of laser-cooled Na. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :2200.
- [Lett et al., 1995] Lett, P. D., Julienne, P. S., and Philips, W. D. (1995). Photoassociative spectroscopy of laser-cooled atoms. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 46 :423.
- [Lisdat et al., 2002] Lisdat, C., Vanhaecke, N., Comparat, D., and Pillet, P. (2002). Line shape analysis of two-colour photoassociation spectra on the example of the Cs_2 ground state. *Eur. Phys. J. D*, 21 :299–309.

- [Mackie and Javanainen, 1999] Mackie, M. and Javanainen, J. (1999). Quasicontinuum modeling of photoassociation. *Phys. Rev. A*, 60 :3174.
- [Mackie et al., 2000] Mackie, M., Kowalski, R., and Javanainen, J. (2000). Coherent photoassociation in a Bose-Einstein condensate. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :3803.
- [Marinescu and Dalgarno, 1995] Marinescu, M. and Dalgarno, A. (1995). Dispersion forces and long-range electronic transition dipole moments of alkali-metal dimer excited states. *Physical Review A*, 52 :311–328.
- [Marinescu et al., 1994] Marinescu, M., Sadeghpour, H. R., and Dalgarno, A. (1994). Dispersion coefficients for alkali-metal dimers. *Physical Review A*, 49 :982–988.
- [Massey, 1971] Massey, H. S. W. (1971). *Electronic and Ionic Impact Phenomena*. Oxford University Press, London.
- [McAlexander et al., 1995] McAlexander, W. I., Abraham, E. R. I., and Hulet, R. G. (1995). Precise atomic radiative lifetime via photoassociative spectroscopy of ultracold lithium. *Phys. Rev. A*, 51 :R871.
- [McAlexander et al., 1996] McAlexander, W. I., Abraham, E. R. I., and Hulet, R. G. (1996). Radiative lifetime of the $2p$ state of lithium. *Phys. Rev. A*, 54 :R5.
- [McKenzie et al., 2002] McKenzie, C., Denschlag, J. H., Häffner, H., Browaeys, A., de Araujo, L. E., Fatemi, F. K., Jones, K. M., Simsarian, J. E., Cho, D., Simoni, A., Tiesinga, E., Julienne, P. S., Helmerson, K., Lett, P. D., Rolston, S. L., and Phillips, W. D. (2002). Photoassociation of sodium in a Bose-Einstein condensate. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :120403.
- [Messiah, 1964] Messiah, A. (1964). *Mécanique quantique*. Dunod (réédité chez Ellipse), Paris.
- [Metcalf and van der Straten,] Metcalf, H. and van der Straten, P. *Laser cooling and Trapping*.
- [Michalewicz, 1997] Michalewicz, Z. (1997). *Evolutionary Algorithms in Engineering Applications*. Springer-Verlag, Berlin.
- [Mies et al., 1996] Mies, F. H., Williams, C. J., Julienne, P. S., and Krauss, M. (1996). Estimating bounds on collisional relaxation rates of spin-polarized ^{87}Rb atoms at ultracold temperatures. *J. Res. Inst. Stand. Technol.*, 101 :521.
- [Migdall et al., 1985] Migdall, A., Prodan, J., Phillips, W., Bergeman, T., and Metcalf, H. (1985). First observation of magnetically trapped neutral atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 54 :2596.
- [Miller et al., 1993a] Miller, J. D., Cline, R. A., and Heinzen, D. J. (1993a). Far-off resonance optical trapping of atoms. *Phys. Rev. A*, 47 :4567.
- [Miller et al., 1993b] Miller, J. D., Cline, R. A., and Heinzen, D. J. (1993b). Photoassociation spectrum of ultracold Rb atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :2204.
- [Millet, 2001] Millet, M. (2001). *Etude de processus cohérents dans les alcalino-terreux*. PhD thesis, Université de Paris-sud — Orsay, Paris XI —.

- [Molenaar and van der Straten, 1996] Molenaar, P. A. and van der Straten, P. (1996). Two-color photoionization of Na_2 in a magneto-optical trap. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :1460.
- [Molof et al., 1974] Molof, R. W., Miller, T. M., Schwartz, H. H., Bederson, B., and Park, J. T. (1974). Measurements of the average electric dipole polarizabilities of the alkali dimers. *J. Chem. Phys.*, 61 :1816.
- [Monroe et al., 1992] Monroe, C., Cornell, E., Sackett, C., Myatt, C., and Wieman, C. (1992). Measurement of Cs-Cs elastic scattering at $t=30\ \mu\text{k}$. *Phys. Rev. Lett.*, 40 :414.
- [Monroe et al., 1990] Monroe, C., Swann, W., Robinson, H., and Wieman, C. (1990). Very cold trapped atoms in a vapor cell. *Phys. Rev. Lett.*, 65 :1571.
- [Mosk et al., 1999] Mosk, A. P., Reynolds, M. W., Hijmans, T. W., , and Walraven, J. T. M. (1999). Photoassociation of spin-polarized hydrogen. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :307.
- [Müller and Meyer, 1986] Müller, W. and Meyer, W. (1986). Static dipole polarizabilities of Li_2 , Na_2 and K_2 . *J. Chem. Phys.*, 85 :953.
- [Napolitano, 1997] Napolitano, R. (1997). A two-state model for controlling scattering lengths and photoassociation spectral line shapes of alkali-metal atoms by resonant light in the regime of finite ultracold temperature. *Brazilian Journal of Physics*, 27 :162–177. Disponible sur la Toile à l'adresse : <http://sbf.if.usp.br/>.
- [Napolitano, 1998] Napolitano, R. (1998). Non-hermitian multichannel theory of ultracold collisions modified by intense light fields tuned to the red of the trapping transition. *Phys. Rev. A*, 57 :1164.
- [Napolitano et al., 1997] Napolitano, R., Weiner, J., and Julienne, P. (1997). Theory of optical suppression of ultracold-collision rates by polarized light. *Phys. Rev. A*, 55 :1191.
- [Napolitano et al., 1994] Napolitano, R., Weiner, J., Williams, C. J., and Julienne, P. S. (1994). Line shapes of high resolution photoassociation spectra of optically cooled atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 73 :1352.
- [Newbury et al., 1995] Newbury, N., Myatt, C., and Wieman, C. (1995). s -wave elastic collisions between cold ground-state ^{87}Rb atoms. *Phys. Rev. A*, 51 :2680.
- [Nikolov et al., 2000] Nikolov, A. N., Enscher, J. R., Eyler, E. E., Wang, H., Stwalley, W. C., and Gould, P. L. (2000). Efficient production of ground state potassium molecules at sub-mK temperatures by two-step photoassociation. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :246.
- [Nikolov et al., 1999] Nikolov, A. N., Eyler, E. E., Wang, X. T., Li, J., Wang, H., Stwalley, W. C., and Gould, P. L. (1999). Observation of ultracold ground state potassium molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :703.
- [Particle Data Group, 2000] Particle Data Group (2000). Review of particle properties. *Eur. Phys. J. C*, 15 :1–878. see also <http://pdg.lbl.gov/2002/statrpp.pdf>.

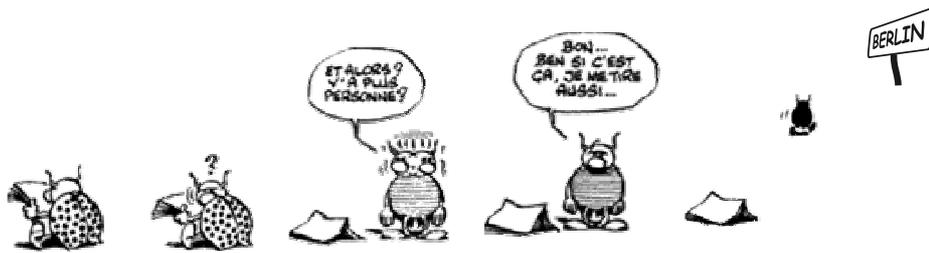
- [Patil and Tang, 1997] Patil, S. H. and Tang, K. T. (1997). Multipolar polarizabilities and two- and three-body dispersion coefficients for alkali isoelectronic sequences. *Journal of Chemical Physics*, 106 :2298–2305.
- [Pillet et al., 1997] Pillet, P., Crubellier, A., Bleton, A., Dulieu, O., Nosbaum, P., Mourachko, I., and Masnou-Seeuws, F. (1997). Photoassociation in a gas of cold alkali atoms. i : Perturbative quantum approach. *J. Phys. B*, 30 :2801.
- [Rapol et al., 2001] Rapol, U. D., Wasan, A., and Nararajan, V. (2001). Loading of a Rb magneto-optic trap from a getter source. *Phys. Rev. A*, 64 :023402.
- [Ratliff et al., 1994] Ratliff, L. P., Wagshul, M. E., Lett, P. D., Rolston, S. L., and Phillips, W. D. (1994). Photoassociative ionization of the 1_g , 0_u^+ and 0_g^- states of Na_2 . *J. Chem. Phys.*, 101 :2638.
- [Raymond Ooi et al., 2003] Raymond Ooi, C. H., Marzlin, K.-P., and Audretsch, J. (2003). Laser cooling of molecules via single spontaneous emission. *Eur. Phys. J. D*, 22 :259.
- [Regal et al., 2003] Regal, C. A., Ticknor, C., Bohn, J. L., and Jin, D. S. (2003). Creation of ultracold molecules from a Fermi gas of atoms. *Nature*, 424 :47.
- [Savard et al., 1997] Savard, T., O'Hara, K., and Thomas, J. (1997). Laser-noise-induced heating in far-off resonance optical traps. *Phys. Rev. A*, 56 :R1095.
- [Schölder et al., 2001] Schölder, U., Silber, C., and Zimmermann, T. D. C. (2001). Photoassociation of heteronuclear lithium. *Appl. Phys. B*, 73 :801.
- [Schölder et al., 2002] Schölder, U., Silber, C., and Zimmermann, T. D. C. (2002). Saturation in heteronuclear photoassociation of $^6\text{Li}^7\text{Li}$. *Phys. Rev. A*, 66 :061403.
- [Schoenauer, 1995] Schoenauer, M. (1995). Evolutionary computation and applications at centre de mathématiques appliquées de l'école polytechnique.
- [Schwefel, 1995] Schwefel, H.-P. (1995). *Evolution and Optimum Seeking*. Sixth-Generation Computer Technology Series. Wiley-Interscience, New York.
- [S.Dürr et al., 2003] S.Dürr, Volz, T., Marte, A., and Rempe, G. (2003). Observation of molecules produced from a Bose-Einstein condensate. *arXiv :cond-mat/0307440*.
- [Seaton, 1983] Seaton, M. J. (1983). Quantum defect theory. *Rept. Prog. Phys.*, 46 :167–257.
- [Sesko et al., 1989] Sesko, D., Waller, T., Monroe, C., Gallagher, A., and Wieman, C. (1989). Collisional losses from a light-force atom trap. *Phys. Rev. Lett.*, 63 :961.
- [Shaffer et al., 1999a] Shaffer, J. P., Chalupczak, W., and Bigelow, N. P. (1999a). Angular-momentum-state distribution of sodium atoms photoassociated in a magneto-optical trap. *Phys. Rev. A*, 63 :021401.
- [Shaffer et al., 1999b] Shaffer, J. P., Chalupczak, W., and Bigelow, N. P. (1999b). Highly excited states of ultracold molecules : photoassociative spectroscopy of Na_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 83 :3621.

- [Shaffer et al., 1999c] Shaffer, J. P., Chalupczak, W., and Bigelow, N. P. (1999c). Photoassociative ionization of heteronuclear molecules in a novel two-species magneto-optical trap. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :1124.
- [Siegert, 1939] Siegert, A. (1939). On the derivation of the dispersion formula for nuclear reactions. *Phys. Rev.*, 56 :750.
- [Smirnov and Chibisov, 1965] Smirnov, B. M. and Chibisov, M. I. (1965). *Sov. Phys. JETP*, 21 :624–628.
- [Sobelman, 1992] Sobelman, I. I. (1992). *Atomic Spectra and Radiative Transitions*. Springer, Berlin Heidelberg.
- [Söding et al., 1998] Söding, J., Guéry-Odelin, D., Desbiolles, P., Ferrari, G., and Dalibard, J. (1998). Giant spin relaxation of an ultracold cesium gas. *Physical Review Letters*, 80 :1869–1872.
- [Stuart et al., 1999] Stuart, A., Ord, K., and Arnold, S. (1999). *Classical inference and the linear model*. Kendall’s advanced theory of statistics. Arnold, London.
- [Stwalley et al., 1978] Stwalley, W. C., Uang, Y.-H., and Pichler, G. (1978). Pure long-range molecules. *Physical Review Letters*, 41 :1164–1167.
- [Takekoshi et al., 1998] Takekoshi, T., Patterson, B. M., and Knize, R. J. (1998). Observation of optically trapped cold cesium molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :5105.
- [Tarnovsky et al., 1993] Tarnovsky, V., Bunimovicz, M., Vuškovič, L., Stumpf, B., and Bederson, B. (1993). Measurements of the dc electric dipole polarizabilities of the alkali dimer molecules, homonuclear and heteronuclear. *J. Chem. Phys.*, 98 :3894.
- [Thorsheim et al., 1987] Thorsheim, H. R., Weiner, J., and Julienne, P. S. (1987). Laser-induced photoassociation of ultracold sodium atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 58 :2420.
- [Tiesinga et al., 1996] Tiesinga, E., Williams, C. J., Julienne, P. S., Jones, K. M., Lett, P. D., and Phillips, W. D. (1996). A spectroscopic determination of scattering lengths for sodium atom collisions. *J. Res. Inst. Stand. Technol.*, 101 :505.
- [T’Jampens, 2002] T’Jampens, B. (2002). *Développement de méthodes asymptotiques pour l’étude des interactions entre atomes froids; détermination de longueurs de diffusion du sodium et du césium*. PhD thesis, Université de Paris-sud — Orsay, Paris XI —.
- [Tollett et al., 1995] Tollett, J. J., Bradley, C. C., Sackett, C. A., and Hulet, R. (1995). Permanent magnets for cold atoms. *Phys. Rev. A*, 51 :R22.
- [Townes and Schawlow, 1955] Townes, C. H. and Schawlow, A. L. (1955). *Micro-wave spectroscopy*. Dover Publications Inc., New York.
- [Townsend et al., 1995] Townsend, C. G., Edwards, N. H., Cooper, C. J., Zetie, K. P., Foot, C. J., Steane, A. M., Szriftgiser, P., Perrin, H., and Dalibard, J. (1995). Phase-space density in the magneto-optical trap. *Phys. Rev. A*, 52 :1423.

- [Tsai et al., 1997] Tsai, C. C., Freeland, R. S., Vogels, J. M., Boesten, H. M. J. M., Gardner, J. R., Heinzen, D. J., and Verhaar, B. J. (1997). Two-color photoassociation spectroscopy of ground state Rb_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 79 :1245.
- [van Abeelen et al., 1998] van Abeelen, F. A., Heinzen, D. J., and Verhaar, B. J. (1998). Photoassociation as a probe of Feshbach resonances in cold-atom scattering. *Physical Review A*, 57 :R4102–R4105.
- [Vanhaecke et al., 2002] Vanhaecke, N., de Souza Melo, W., Tolra, B. L., Comparat, D., and Pillet, P. (2002). Accumulation of cold cesium molecules via photoassociation in a mixed atomic and molecular trap. *Phys. Rev. Lett.*, (89) :063001.
- [Vanhaecke et al., 2003] Vanhaecke, N., Lisdat, C., T’Jampens, B., Comparat, D., Crubellier, A., and Pillet, P. (2003). Accurate asymptotic ground state potential curves of Cs_2 from two-colour photoassociation. *Eur. Phys. J. D*, accepted.
- [Varshalovich et al., 1989] Varshalovich, D. A., Moskalev, A. N., and Khersonskii, V. K. (1989). *Quantum Theory of Angular Momentum*. World Scientific, Singapore.
- [Vatasescu et al., 2000] Vatasescu, M., Dulieu, O., Amiot, C., Comparat, D., Drag, C., Kokoouline, V., Masnou-Seeuws, F., and Pillet, P. (2000). Multi-channel tunneling in the Cs_2 0_g^- photoassociation spectrum. *Phys. Rev. A*, 61 :044701.
- [Vitanov, 1998] Vitanov, N. (1998). Analytic model of a three-state system driven by two laser pulses on two-photon resonance. *J. Phys. B*, 31 :709.
- [Vogels et al., 2000] Vogels, J. M., Freeland, R. S., Tsai, C. C., Verhaar, B. J., and Heinzen, D. J. (2000). Coupled singlet-triplet analysis of two-color cold-atom photoassociation spectra. *Phys. Rev. A*, 61 :043407.
- [Wagshul et al., 1993] Wagshul, M. E., Helmerson, K., Lett, P. D., Rolston, S. L., Philips, W. D., Heather, R., and Julienne, P. S. (1993). Hyperfine effects on associative ionization of ultracold sodium. *Phys. Rev. Lett.*, 70 :2074.
- [Wall] Wall, M. Overview matthew’s genetic library. <http://lancet.mit.edu/ga/>.
- [Walter and Barratt, 1928] Walter, M. and Barratt, S. (1928). *Proc. R. Soc.*, A 119 :257.
- [Wang, 2003] Wang, H. (2003). Progress towards making ultracold heteronuclear RbCs molecules via photoassociation. DAMOP 2003 poster session.
- [Wang et al., 1996] Wang, H., Gould, P. L., and Stwalley, W. (1996). Photoassociative spectroscopy of ultracold ^{39}K atoms in a high density vapor-cell magneto-optical trap. *Phys. Rev. A*, 53 :R1216.
- [Wang et al., 1997a] Wang, H., Gould, P. L., and Stwalley, W. (1997a). Long-range interaction of the $^{39}\text{K}(4s)+^{39}\text{K}(4p)$ asymptote by photoassociative spectroscopy. I. the 0_g^- pure long-range state and the long-range potential constants. *J. Chem. Phys.*, 106 :7899.
- [Wang et al., 1998] Wang, H., Gould, P. L., and Stwalley, W. (1998). Fine-structure predissociation of ultracold photoassociated $^{39}\text{K}_2$ molecules observed by fragmentation spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :476.

- [Wang et al., 1997b] Wang, H., Li, J., Wang, X., Williams, C., Gould, P. L., and Stwalley, W. (1997b). Precise determination of the dipole matrix element and radiative lifetime of the ^{39}K $4p$ state by photoassociative spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 55 :R1569.
- [Wang et al., 2000] Wang, H., Nikolov, A., Ensher, J., Gould, P., Stwalley, W., Jr., J. B., Bohn, J., Greene, C., Tiesinga, E., Stwalley, W., and Julienne, P. (2000). Ground-state scattering lengths for potassium isotopes determined by double-resonance photoassociative spectroscopy of ultracold ^{39}K . *Phys. Rev. A*, 62 :052704.
- [Wang and Stwalley, 1998] Wang, H. and Stwalley, W. C. (1998). Ultracold photoassociative spectroscopy of heteronuclear alkali-metal diatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, 108 :5767.
- [Wang et al., 1997c] Wang, H., Wang, X., Gould, P. L., and Stwalley, W. (1997c). Optical-optical double resonance photoassociative spectroscopy of ultracold ^{39}K $4p$ atoms near highly-excited asymptotes. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :4173.
- [Weber et al., 2003] Weber, T., Herbig, J., Mark, M., Nägerl, H.-C., and Grimm, R. (2003). Bose-Einstein Condensation of Cesium. *Science*, 299 :232.
- [Weckenmeier et al., 1986] Weckenmeier, H., Diemer, U., Demtröder, W., and Broyer, M. (1986). Hyperfine interaction between the singlet and triplet ground states of Cs_2 : A textbook example of gerade-ungerade symmetry breaking. *Chem. Phys. Lett.*, 124(4) :470.
- [Weickenmeier et al., 1986] Weickenmeier, W., Diemer, U., Demtröder, W., and Broyer, M. (1986). Hyperfine interaction between the singlet and triplet ground states of Cs_2 . a textbook example of gerade-ungerade symmetry breaking. *Chem. Phys. Lett.*, 124 :470.
- [Weickenmeier et al., 1985] Weickenmeier, W., Diemer, U., Wahl, M., Raab, M., and Demtröder, W. (1985). Accurate ground state potential of Cs_2 up to the dissociation limit. *J. Chem. Phys.*, 82 :5354–5363.
- [Weidemüller,] Weidemüller, M. Mixtures of ultracold atoms and the quest for ultracold molecules. Habilitationsschrift.
- [Weinstein et al., 1998] Weinstein, J. D., deCarvalho, R., Guillet, T., Friedrich, B., and Doyle, J. M. (1998). Magnetic trapping of calcium monohydride molecules at millikelvin temperatures. *Nature*, 395 :148.
- [Wigner, 1948] Wigner, E. (1948). On the behavior of cross sections near thresholds. *Phys. Rev.*, 73 :1002.
- [Williams et al., 1999] Williams, C., Tiesinga, E., Julienne, P., Wang, H., Stwalley, W., and Gould, P. (1999). Determination of the scattering lengths of ^{39}K from 1_u photoassociation line shapes. *Phys. Rev. A*, 60(6) :4427.
- [Williams and Julienne, 1994] Williams, C. J. and Julienne, P. S. (1994). Molecular hyperfine structure in the photoassociation spectroscopy of laser cooled atoms. *J. Chem. Phys.*, 101 :2634.
- [Williams et al., 1996] Williams, C. J., Tiesinga, E., and Julienne, P. S. (1996). Hyperfine structure of the $\text{Na}_2 0_g^-$ long-range molecular state. *Phys. Rev. A*, 53 :R1939.

- [Woestenenk et al., 1999] Woestenenk, G. R., Thomsen, J. W., van der Straten, P., and Niehaus, A. (1999). First observation of vibrational levels in cold He^+ . Les Houches, France. Cold Atomic collisions : Formation of cold molecules.
- [Wynar, 2000] Wynar, R. (2000). *Ultra-cold molecules in an atomic Bose-Einstein Condensate*. PhD thesis, The University of Texas at Austin.
- [Wynar et al., 2000] Wynar, R., Freeland, R. S., Han, D. J., Ryu, C., and Heinzen, D. J. (2000). Molecules in a Bose-Einstein condensate. *Science*, 287 :1016.
- [Zinner et al., 2000] Zinner, G., Binnewies, T., Riehle, F., and Tiemann, E. (2000). Photoassociation of cold Ca atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 85(11) :2292.



Résumé

Cette thèse traite de l'étude des molécules froides formées *via* la technique de photoassociation d'atomes froids. Cette étude porte sur la manipulation des degrés de libertés externes de la molécules, et sur l'étude des interactions internes à la molécule Cs₂.

Un piège quadrupolaire magnétique de $2 \cdot 10^5$ molécules Cs₂ froides a été réalisé. Le temps de vie du piège moléculaire est de 600 ms, limité par les collisions avec le gaz chaud résiduel. Les molécules piégées ont été caractérisées, ce qui a permis de déterminer la température du nuage de molécules piégé, de l'ordre de $35 \mu\text{K}$. La mise en place d'un piège dipolaire, réalisé au moyen d'un laser CO₂ focalisé est également décrit.

D'autre part, une spectroscopie de photoassociation à deux photons a été réalisée. Elle a permis l'étude originale des formes de raies de cette spectroscopie, présentant de typiques profils de Fano. Grâce à la connaissance précise de ces formes de raies, plus d'une centaine d'énergies de niveaux vibrationnellement très excités de la molécules de Cs₂ sont mesurés, avec une précision de l'ordre de 10 MHz. Lors de l'interprétation théorique, l'énorme structure hyperfine de l'atome de césium implique la résolution d'équation de Schrödinger couplées pour des distances internucléaires supérieures à $15 a_0$. Un modèle théorique asymptotique est donc utilisé pour ajuster les paramètres moléculaires des potentiels fondamentaux de la molécules de Cs₂. Les ajustements de ces paramètres se font au moyen d'algorithmes évolutionnaires et déterministes et sont suivis d'une étude statistique approfondie. On détermine ainsi le coefficient de Van der Waals avec une excellente précision, ainsi que pour la première fois l'amplitude de l'interaction d'échange de manière expérimentale.

Abstract

This thesis deals with the study of cold molecules obtained through the cold atom photoassociation technique. Our study is focused both on manipulating external degrees of freedom of these Cs₂ molecules and on studying their internal interactions.

A quadrupolar magnetic trap of about $2 \cdot 10^5$ cold Cs₂ molecules is demonstrated. The trap lifetime is on the order of 600 ms, mainly limited by the background gas pressure. The trapped molecules are identified, which allows the determination of the trapped molecule cloud temperature, which is about $35 \mu\text{K}$. A dipolar trap is set up by the use of a focused CO₂ laser beam.

Moreover, this thesis describes a two-photon photoassociation spectroscopy. We report the first study of two-photon photoassociation line shapes, which exhibit typical Fano profiles. Taking advantage of the detailed understanding of these line shapes, we measure over one hundred high-lying level energies with an accuracy on the order of 10 MHz. Then we interpret theoretically these energies. The huge hyperfine structure of the Cesium atom binds us to solve a coupled channel Schrödinger equation for internuclear distances above $15 a_0$. Hence we use an asymptotic theory to fit the potential parameters of the Cs₂ dimer. We adjust those parameters by the mean of both evolutionary strategies and deterministic optimum seeking. This is followed by a careful statistics study, which leads to a very accurate determination of the Vander Waals coefficient. Moreover we report the first experimental determination of the exchange interaction amplitude.

Mots clés

Algorithmes évolutionnaires	Haute résolution	Profils de Fano
Born-Oppenheimer	Interaction d'échange	Refroidissement laser
Cas de Hund	Lois de seuils	Spectroscopie moléculaire
Césium	Molécules froides	Théories asymptotiques
Collisions froides	Photoassociation	Théorie M.Q.D.T.
Dimères d'alcalins	Piège dipolaire	Transition dipolaire
Equations couplées	Piège magnétique	Van der Waals
Facteur de Franck-Condon	Piège magnéto-optique	
