



HAL
open science

Molécules Exotiques d'Hélium

Maximilien Portier

► **To cite this version:**

Maximilien Portier. Molécules Exotiques d'Hélium. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT : . tel-00258383

HAL Id: tel-00258383

<https://theses.hal.science/tel-00258383>

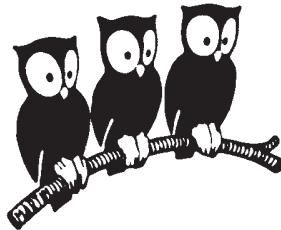
Submitted on 21 Feb 2008

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.

**DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE
DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE**

LABORATOIRE KASTLER BROSSSEL



THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI

Spécialité : Physique Quantique

présentée par

Maximilien PORTIER

pour obtenir le titre de Docteur de l'Université Paris VI

Sujet de la thèse :

Molécules exotiques d'hélium

Soutenue le 14/12/2007 devant le jury composé de :

Claude Cohen-Tannoudji	Président
Michèle Leduc	Directeur de Thèse
Françoise Masnou-Seeuws	Rapporteur
Jacques Vigué	Rapporteur
Ennio Arimondo	Examineur
Gora Shlyapnikov	Examineur
Lydia Tchang-Brillet	Examineur

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES	iii
REMERCIEMENTS	vii
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
1.1 L'hélium métastable	2
1.2 Photoassociation, molécules à longue portée, interactions entre atomes	5
1.3 Recherches menées à bien pendant cette thèse	7
1.4 Plan du mémoire	9
CHAPITRE 2 : DÉCALAGES LUMINEUX DANS LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOASSOCIATION	11
2.1 Rappels sur la photoassociation de $^4\text{He}^*$	14
2.2 Origine du décalage lumineux	16
2.3 Etude expérimentale	23
2.3.1 Production d'un nuage d'atomes ultrafroid	23
2.3.2 Expérience de photoassociation	27
2.4 Analyse quantitative et détermination de a	35
2.4.1 Potentiels d'interaction	35
2.4.1.1 Collision entre atomes métastables	35
2.4.1.2 Etats couplés optiquement	36
2.4.1.3 Deux expressions équivalentes du décalage lumineux	40
2.4.2 Calcul du décalage pour l'hélium	46
2.4.2.1 Contribution de voies fondamentales $\ell = 0$	46
2.4.2.2 Contribution de voies fondamentales $\ell \neq 0$	48
2.4.3 Comparaison entre théorie et expérience	49
2.5 Conclusion et perspectives	56

CHAPITRE 3 :	DÉTERMINATION DE LA DURÉE DE VIE D'UN DIMÈRE D'HÉLIUM MÉTASTABLE PAR L'ÉTUDE DE PROFILS DE FANO DANS LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOASSOCIATION À DEUX PHOTONS.	59
3.1	Profils de Fano en spectroscopie de photoassociation à deux photons	62
3.1.1	Exemple simple de profil de Fano	64
3.1.2	Calcul des formes de raie de photoassociation à deux photons	68
3.2	Expérience de photoassociation à deux photons	85
3.2.1	Réalisation expérimentale	85
3.2.2	Etude des sources d'élargissement	90
3.2.3	Résultat	92
3.2.4	Etude expérimentale des collisions atome-molécule	93
3.2.5	Conclusion et perspectives	99
CHAPITRE 4 :	AUTOIONISATION PENNING DE DIMÈRES D'HÉLIUM MÉTASTABLE	101
4.1	Collisions Penning	103
4.1.1	Rappels sur les collisions Penning	103
4.1.2	Modélisation des collisions Penning	104
4.1.2.1	Modélisation par une largeur d'ionisation	104
4.1.2.2	Modélisation par une condition aux limites absorbante	108
4.1.2.3	Comparaison des deux modélisations	111
4.2	Limite intrinsèque de la durée de vie d'un dimère d'hélium métastable ${}^4\text{He}_2^*$	113
4.2.1	Expression de l'Hamiltonien spin-dipôle	114
4.2.2	Durée de vie du dimère ${}^4\text{He}_2^*$ induite par interaction spin-dipôle	118
4.2.2.1	Calcul perturbatif à champ magnétique nul avec modélisation par une condition aux limites absorbante	119
4.2.2.2	Calcul perturbatif avec modélisation par une largeur d'ionisation	122

4.2.3	Effet d'un état quasi lié dans le potentiel $^1\Sigma_g^+$	126
4.3	Conclusion et perspectives	135
CHAPITRE 5 : CONCLUSION		137
ANNEXE A : ANNEXES DU CHAPITRE 2		141
A.1	Etats symétrisés de collision entre deux atomes métastables	141
A.2	Décalages lumineux d'origine atomique : " <i>dressing effects</i> "	143
ANNEXE B : ANNEXES DU CHAPITRE 4		145
B.1	Calcul de la durée de vie de niveaux vibrationnels $\nu < 14$	145
B.2	Calcul de la durée de vie à champ magnétique non nul	148
B.3	Calcul numérique exact de durées de vie	152
ANNEXE C : RAPPELS DE THÉORIE DES COLLISIONS		155
C.1	Définition d'un état stationnaire de diffusion	155
C.2	Développement d'une onde plane en ondes sphériques libres	156
C.3	Ondes partielles dans le potentiel V	156
C.4	Ondes stationnaires dans le potentiel V	158
C.5	Section efficace de diffusion	159
C.6	Taux de collision élastique	160
C.7	Collision entre bosons indiscernables	160
C.8	Collision avec absorption	160
C.9	Fonction de Green	161
C.10	Collisions complexes	164
C.11	Normalisation de fonctions d'ondes de continuum	166
C.12	Equivalence entre deux expressions de la fonction de Green	168
C.12.1	Exemple du pseudo-potentiel	168
C.12.2	Cas d'un potentiel central	171
ANNEXE D : LISTE DE PUBLICATIONS		173

BIBLIOGRAPHIE **175**

REMERCIEMENTS

Mes remerciements sont adressés en premier lieu à Michèle Leduc qui m'a accueilli dans son équipe et encadré mes travaux tout d'abord en stage d'option à la fin de ma scolarité à l'Ecole Polytechnique en 2003, puis en 2004 pour cette thèse. Ces trois années de travail ont été rendues possibles par le Corps des Ingénieurs de l'Armement et la Délégation Générale pour l'Armement qui ont exprimé bienveillance et intérêt pour mon passage au laboratoire Kastler Brossel.

Je remercie en particulier Claude Cohen-Tannoudji dont l'encadrement des recherches présentées ici a été d'une importance critique. Différents développements sont le fruit d'une collaboration étroite avec des chercheurs d'autres laboratoires, comme le chapitre traitant des décalages lumineux dans le spectroscopie de photoassociation où les échanges avec Olivier Dulieu du laboratoire Aimé Cotton se sont avérés cruciaux, ainsi que le chapitre abordant l'autoionisation Penning pour lequel j'ai eu le privilège de travailler avec Gora Shlyapnikov du laboratoire de Physique Théorique et Modèles Statistiques. Je remercie également Allard Mosk, Unnikrishnan, et Ennio Arimondo que notre équipe a eu la chance d'accueillir en tant que visiteurs, et dont j'ai pu bénéficier des conseils en physique expérimentale et théorique. Je remercie le jury de soutenance et notamment Jacques Vigué, Françoise Masnou-Seuws Lydia Tchang-Brillet, pour avoir accepté de lire et critiquer ce manuscrit.

Le succès de cette thèse eût été impossible sans l'excellence des relations avec mes camarades de jeu doctorants et post-doctorants : Steven Moal, Jaewan Kim, Julien Dugué, Nassim Zahzam, Christian Buggle, Juliette Simonet. Ensemble nous avons bravés décalages lumineux, hautes tensions, ultravide, courants de fuite, fuites, adaptations d'impédance. Réussites furent arrosées à l'acétone et différends réglés à la clé dynamométrique.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Depuis les débuts du refroidissement de l'hélium métastable He^* par laser, quatre équipes dans le monde sont parvenues à la production d'un condensat de Bose-Einstein de l'isotope $^4\text{He}^*$ (Orsay [1], Paris [2], Amstcrsdam [3], Canberra [4]) ou du mélange dégénéré boson-fermion $^3\text{He}^* - ^4\text{He}^*$ (Amsterdam [5]). Aucun autre atome métastable n'a pu être condensé, malgré les efforts portés sur le néon (Eindhoven [6], Darmstadt [7], Queensland [8]). Le faible nombre d'équipes travaillant avec l'hélium est à comparer aux dizaines de groupes manipulant des gaz dégénérés d'alcalins.

Nous expliquons cette différence en résumant les spécificités de l'hélium dans le paragraphe 1.1. L'hélium présente en effet un inconvénient qu'il partage avec les autres gaz rares quant à son utilisation dans des expériences d'atomes froids : ses niveaux d'énergies n'autorisent des transitions depuis l'état fondamental que dans l'ultraviolet lointain. Celles-ci sont inexploitable pour le refroidissement par laser. Cependant, il est possible en utilisant une décharge électrique de peupler un état métastable qui a une longue durée de vie et qui sert alors d'état fondamental effectif. L'expérimentateur doit alors relever deux défis : d'une part réaliser un dispositif capable de produire de l'hélium dans l'état métastable en quantité suffisante, et d'autre part de maîtriser les pertes par collisions ionisantes (dites collisions Penning) entre atomes métastables. Ces inconvénients sont doublement compensés par des caractéristiques qui distinguent l'hélium métastable des autres atomes : du fait de sa grande énergie interne, il peut être détecté très efficacement par collision sur la surface d'un multiplicateur d'électrons ou d'une galette à microcanaux ; sa structure est relativement simple (deux électrons, et spin nucléaire nul pour l'isotope bosonique), ce qui en fait un candidat idéal pour les calculs *ab initio* de physique atomique ou moléculaire.

Dans cette thèse, nous étudions les propriétés de l'interaction entre atomes métastables $^4\text{He}^*(2^3\text{S}_1)$, que celle-ci soit élastique ou inélastique, c'est à dire selon que l'état électronique des atomes est conservé ou non par l'interaction. Pour cela, nous étudions

des collisions d'atomes métastables assistées par laser qui conduisent à la production de molécules par *photoassociation*. Le paragraphe 1.2 rappelle comment la photoassociation de molécules à longue portée permet l'étude de l'interaction entre atomes [9].

Dans le paragraphe 1.3, nous évoquons avec précision les recherches menées à bien durant cette thèse, avant de présenter dans le paragraphe 1.4 le plan du mémoire.

1.1 L'hélium métastable

Les isotopes les plus abondants des gaz rares ont un spin nucléaire nul et ne présentent donc pas de structure hyperfine contrairement aux alcalins utilisés usuellement dans les expériences d'atomes froids. C'est le cas de l'isotope bosonique ^4He que nous utilisons dans nos expériences. Les premiers niveaux électroniques de ^4He sont présentés sur la figure 1.1. Nous préparons dans nos expériences l'état métastable 2^3S_1 . Sa durée de vie est très longue (environ 7900 s) du fait que sa désexcitation par une transition dipolaire électrique est interdite. Son excitation optique à partir de l'état fondamental nécessiterait des lasers émettant dans l'ultraviolet lointain (énergie de transition de 20 eV, soit environ 60 nm), c'est pourquoi nous le produisons à l'aide d'une décharge. Les niveaux 2^3P et 3^3P peuvent être excités à partir de l'état 2^3S_1 en utilisant des lasers émettant respectivement à 1083 nm ou 389 nm. Les transitions $2^3\text{S} - 2^3\text{P}_2$ et $2^3\text{S} - 3^3\text{P}_2$ peuvent donc être utilisées pour le refroidissement laser et pour réaliser un piège magnéto-optique (MOT) [10]. La transition $2^3\text{S} - 3^3\text{P}_2$ a été mise en œuvre uniquement dans l'équipe de V. Wassen à Amsterdam [11, 12, 13]. Le niveau 2^3P peut être excité vers le niveau 3^3D par un laser émettant à 588 nm. Cette transition a été exploitée par M. Kumakura et N. Morita pour mesurer la fluorescence d'un MOT d'hélium métastable [14]. L'excitation de la transition dipolaire magnétique $2^3\text{S} - 2^1\text{S}$ (largeur de raie 8 Hz) à l'aide d'un laser à 1557 nm a été envisagée dans le but de tester l'électrodynamique quantique [15]. L'atome d'hélium est en effet un atome relativement simple, ce qui le rend intéressant d'un point de vue métrologique.

Une des spécificités de l'hélium métastable réside en sa très grande énergie interne (20 eV). Cette énergie peut être libérée quand l'atome métastable entre en collision avec

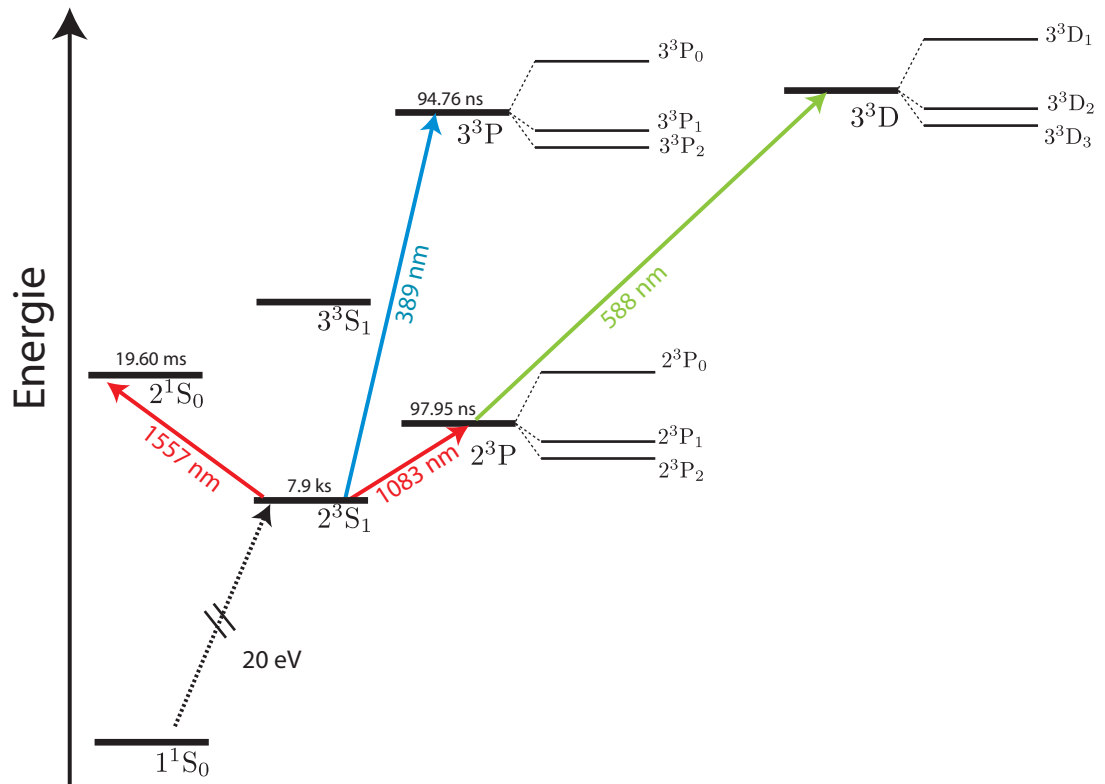
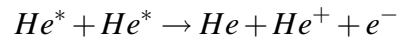


Figure 1.1 – Niveaux d'énergie de ${}^4\text{He}$. L'échelle n'est pas respectée. Nous indiquons les durées de vies et énergies de transition pour les états utilisés dans des expériences d'atomes froids. Dans cette thèse, les atomes sont préparés dans l'état métastable 2^3S_1 de durée de vie 7900 s, que l'on peut considérer comme infinie à l'échelle de nos expériences. Nous exploitons des transitions vers les états 2^3P à l'aide de lasers émettant à 1083 nm.

une surface, qu'elle soit métallique ou diélectrique. Un électron peut être ainsi éjecté de la surface par effet Auger. Cette propriété rend possible une détection des atomes métastables avec une très grande efficacité, puisque l'on peut multiplier les électrons ainsi arrachés avec un multiplicateur d'électrons (CEM : Channeltron Electron Multiplier), ou une galette à micro-canaux. On peut alors détecter les atomes un par un, avec une résolution spatiale de quelques dizaines de microns et une résolution temporelle de quelques nanosecondes. Cela ouvre la voie à des expériences difficile à mener avec des alcalins, comme l'étude expérimentale directe des fonctions de corrélation¹. C'est ainsi qu'ont pu être étudiés l'effet Hanbury-Brown et Twiss atomique dans les équipes de A. Aspect et W. Vassen [20, 21, 22, 23], et des expériences d'optique atomiques de mélange à quatre ondes [24]. Cependant, la grande énergie interne de l'hélium métastable pose le problème des collisions inélastiques Penning (une introduction complète aux collisions Penning est proposée au paragraphe 4.1.1). Dans le cas d'un nuage d'atomes métastables, celles-ci sont décrites par la réaction suivante :



Ce processus est très efficace avec un taux d'ionisation de l'ordre de $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [25]. Cependant, si les partenaires de collision sont polarisés, l'ionisation Penning est inhibée du fait le spin électronique n'est pas conservé entre l'état initial et final. Le processus d'ionisation pour des atomes polarisés fait donc intervenir une transition virtuelle vers un état de spin non polarisé, induite par l'interaction entre les moments magnétiques des atomes. Un taux de collision de $10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ a été calculé et vérifié expérimentalement [26, 27, 28].

¹L'observation de ces fonctions de corrélation peut cependant être menée à bien de différentes manières : étude des fluctuations de densité sur un grand nombre d'images d'absorption d'un nuage d'atomes [16], détection d'atomes grâce à une cavité optique de grande finesse [17], ou photoassociation [18, 19]

1.2 Photoassociation, molécules à longue portée, interactions entre atomes

On appelle photoassociation le processus durant lequel deux atomes en collision absorbent un photon pour former une molécule excitée. Les techniques de refroidissement d'atomes par lasers permettent de réaliser des études de spectroscopie de photoassociation à haute résolution [29]. Elles permettent en effet de préparer des échantillons d'atomes où la dispersion des énergies de collision est réduite, et où l'état initial de la photoassociation est bien défini. Du point de vue de la physique atomique (par opposition à la physique moléculaire), les états moléculaires les plus intéressants sont ceux dont les propriétés sont principalement déterminées par les propriétés des atomes qui les constituent, et où les complications qui apparaissent aux petites distances interatomiques et qui sont liées à liaison chimique peuvent être prises en compte simplement [9]. Ces états moléculaires qui intéressent la physique atomique sont donc des états où les atomes n'explorent la plupart du temps que de grandes distances interatomiques (molécules à *longue portée*) exclusivement des grandes distances interatomiques (molécules *purement à longue portée*). Remarquons que les états de diffusion entre atomes caractérisés par une énergie cinétique de collision faible partagent également la même propriété que les états à longue portée. La photoassociation peut donc être vue comme une technique essentielle pour la compréhension des interactions dans un nuage d'atomes ultrafroids. L'intérêt pour ce domaine est suscité par la réalisation et l'étude de condensats de Bose-Einstein. Le paramètre clé pour déterminer si un nuage d'atomes bosoniques peut former un condensat de Bose-Einstein est la longueur de diffusion. Celle-ci paramètre la diffusion élastique entre atomes à énergie de collision nulle, et est reliée au déphasage des fonctions d'ondes atomiques durant la collision. Il est nécessaire que la longueur de diffusion soit positive pour réaliser un condensat de Bose-Einstein avec un grand nombre d'atomes. D'autre part, une grande longueur de diffusion est synonyme de pertes dues à des collisions inélastiques à trois corps, et limite la durée de vie d'un condensat. La photoassociation a été largement utilisée pour mesurer des longueurs de diffusion. Il existe deux manières de réaliser d'une telle mesure :

- La première sonde les nœuds dans la fonction d'onde de collision [30, 31, 32, 33,

[34, 35, 36]. D'une part, la longueur de diffusion se rapporte au déphasage acquis par les atomes durant la collision, et donc à la position des nœuds de la fonction d'onde. D'autre part, les propriétés physiques de la photoassociation (probabilité de transition, ou décalage lumineux de raie) sont proportionnels au recouvrement entre la fonction d'onde de collision et la fonction d'onde de la molécule excitée. Si l'état moléculaire excité est choisi judicieusement, ce recouvrement dépend crucialement de la longueur de diffusion. Un exemple est la mesure d'une grande longueur de diffusion par la photoassociation d'une molécule purement à longue portée.

- La deuxième consiste à mesurer l'énergie de liaison du l'état vibrationnel le moins lié dans le potentiel d'interaction entre atomes [37, 38, 39, 40]. Celle-ci est notamment d'autant plus faible que la longueur de diffusion est grande. Dans le cas où l'énergie de liaison est nulle, la longueur de diffusion est infinie : l'état de collision à énergie nulle est aussi un état lié d'énergie nulle du potentiel d'interaction. Dans ce cas, on parle de résonance de diffusion. La mesure de l'énergie de liaison de l'état le moins lié peut être réalisé par photoassociation à deux photons : le premier photon excite l'état de collision dans un état moléculaire électroniquement excité, alors qu'un deuxième photon couple ce dernier état à la molécule dont on cherche l'énergie de liaison.

Remarquons pour terminer que les résonances de photoassociation peuvent être utilisées pour contrôler les propriétés collisionnelles d'atomes [41] de la même manière que les résonances de Feshbach magnétiques [42]. En balayant la fréquence du laser de photoassociation au voisinage d'une résonance, l'énergie de l'état lié excité croise le seuil de dissociation du potentiel d'interaction décrivant la collision, dans la représentation des états habillés. Il en résulte un changement rapide de la longueur de diffusion, ce qui permet le contrôle des collisions élastiques. Remarquons que cette méthode optique a un désavantage par rapport aux résonances de Feshbach magnétiques du fait que la modification de la longueur de diffusion s'accompagne de pertes importantes liées à la faible durée de vie l'état moléculaire couplé qui est ici excité radiativement.

1.3 Recherches menées à bien pendant cette thèse

Cette thèse décrit une partie des recherches autour de la photoassociation sur un nuage d'hélium métastable ultrafroid auxquelles j'ai participé de 2004 à 2007. Celles-ci ont été supervisées par Michèle Leduc et Claude Cohen-Tannoudji, et réalisées conjointement avec Steven Moal et Jaewan Kim, respectivement doctorant et post-doctorant pendant la période 2003-2005. A mon arrivée au laboratoire, les efforts étaient concentrés sur la détermination de la longueur de diffusion par spectroscopie à deux photons. Ceux-ci se sont révélés infructueux dans un premier temps : les recherches étaient effectuées d'après les estimations antérieures de notre équipe et de celle d'Orsay qui la surestimaient. Nous avons alors essayé de parvenir à nos fins en utilisant la spectroscopie à un photon. Deux tentatives sont décrites dans la thèse de Steven Moal : tout d'abord, nous avons mesuré des taux de photoassociation pour différents niveaux vibrationnels afin de les mettre en relation avec des nœuds de la fonction d'onde de collision. Malheureusement, l'amplitude des signaux enregistrés était peu reproductible avec notre dispositif expérimental. Ensuite, une autre observation intéressante fut celle des oscillations du nuage dans le piège magnétiques induites par photoassociation. Nous avons abandonné temporairement cette piste du fait de difficultés pour interpréter les mesures. Une nouvelle analyse des données deux ans plus tard a cependant révélé le succès de la méthode.

Le premier succès de cette thèse a été la détermination de la longueur de diffusion par la mesure de décalages lumineux dans la photoassociation à un photon. C'est la première fois qu'une telle méthode est utilisée pour mesurer une longueur de diffusion. Avec notre dispositif expérimental, nous sommes capables de mesurer avec une grande précision la position des raies de photoassociation. Ceci fait des décalages lumineux une grandeur observable idéale. L'analyse quantitative des données que j'ai menée à bien fut difficile, car elle fait intervenir de nombreux couplages non résonants. J'ai eu la chance de travailler sur ce sujet avec Olivier Dulieu du laboratoire Aimé Cotton, et d'avoir des échanges stimulants avec Paul Julienne du NIST, ainsi qu'Yvan Castin. Le résultat que j'ai déduit pour la longueur de diffusion était en désaccord avec de nombreuses

déterminations expérimentales et théoriques antérieures. Nous avons alors eu l'idée de poursuivre les études de décalages lumineux en utilisant un schéma à deux photons, où le premier champ est faible, et agit comme une sonde, et l'autre champ qui est de polarisation différente et de fréquence fixée produit un décalage lumineux important. Le but était de tester l'analyse quantitative des décalages lumineux en introduisant plus de variables dans le problème. Nous avons alors non seulement confirmé l'analyse des décalages lumineux, mais aussi mis en évidence la photoassociation à deux photons vers le dernier état vibrationnel du potentiel d'interaction entre deux atomes métastables polarisés.

La photoassociation à deux photons est le deuxième succès de cette thèse. La détermination de l'énergie de liaison, et la déduction de la longueur de diffusion avec une précision inégalée est décrite dans la thèse de Steven Moal. Dans cette thèse, je décris la détermination de la durée de vie de la molécule exotique liant deux atomes métastables produite expérimentalement. Nous avons entrepris de l'interpréter, et montré que celle-ci n'était pas limitée par collisions atomes-molécules, comme ce fut le cas dans des expériences antérieures avec des alcalins. Le mécanisme le plus évident semblait être l'autoionisation Penning de la molécule, mais des calculs réalisés par l'équipe de Ian Whittingham de l'université James Cook en Australie ont réfuté cette hypothèse. J'ai alors entrepris une étude de l'autoionisation Penning qui discute les hypothèses de Ian Whittingham. Celle-ci, supervisée par Georgy Shlyapnikov, est présentée dans cette thèse. Remarquons que c'est la première fois que l'ionisation Penning est étudiée dans le cas où les réactifs ne sont pas dans un état de diffusion, mais liés dans un état moléculaire.

Pendant l'année 2006-2007, j'ai participé également à la modification du dispositif expérimental antérieur qui n'est pas décrite dans cette thèse. En travaillant conjointement avec Christian Bugge (post-doctorant 2005-2007) et Nassim Zahzam (ATER 2005-2006), j'ai mis en place le multiplicateur d'électrons, adapté le système ultravide, et réorganisé totalement l'optique. Les modifications futures conçues par Christian Bugge concerneront la mise en place d'un piège dipolaire, puis d'un nouveau piège magnétique compatible avec un réseau optique 3D.

1.4 Plan du mémoire

Ce mémoire est divisé en trois parties. Le premier chapitre aborde les décalages lumineux dans la spectroscopie de photoassociation. Nous formulons en premier lieu le problème sous sa forme la plus simple d'un état lié couplé à un continuum, puis rendons compte quantitativement des différents résultats expérimentaux. Nous en déduisons la détermination de la longueur de diffusion. Dans le deuxième chapitre, nous présentons la mesure expérimentale de la durée de vie du dernier état vibrationnel du potentiel d'interaction entre deux atomes métastables. Celle-ci est menée à partir de l'analyse des formes de raies que nous avons établie de façon générale. La dernière partie discute l'interprétation de la durée de vie mesurée à partir de l'autoionisation Penning.

Nous avons tout d'abord reporté en annexe des éléments se rapportant au chapitre 2 à savoir la symétrisation des fonctions d'ondes de collision et l'influence de décalages lumineux d'origine atomique. Les annexes de rapportant au chapitre 4 traitent du calcul de la durée de vie de dimères d'hélium métastables dans des situations différentes de celles envisagées expérimentalement. Celles-ci mettent en évidence et interprètent des résultats parfois inattendus qu'il serait intéressant de mettre à l'épreuve par une expérience. Nous proposons finalement un rappel de théorie des collisions.

CHAPITRE 2

DÉCALAGES LUMINEUX DANS LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOASSOCIATION

Les recherches décrites dans ce chapitre prolongent les travaux de Jérémie Léonard concernant la production de molécules géantes formées à partir de deux atomes métastables par photoassociation sur un nuage ultrafroid, polarisé, et piégé magnétiquement [43, 44, 45]. Nous utilisons ici des intensités du laser de photoassociation plus grandes, qui induisent des décalages lumineux observables par spectroscopie. Les décalages lumineux sont bien connus en spectroscopie atomique [46]. Cependant, ceux-ci n'ont été observés que récemment dans le domaine de la photoassociation d'atomes froids dans des expériences sur des alcalins [47, 48, 49, 50]. Bien que la physique du phénomène soit bien comprise [51, 52], la comparaison entre théorie et expérience fut limitée par la complexité des potentiels moléculaires. Dans le contexte de la photoassociation, l'amplitude des décalages lumineux s'exprime théoriquement grâce à des recouvrements de fonctions d'onde de l'état lié moléculaire excité, et de fonctions d'onde de collision entre atomes dans l'état fondamental. Ils sont donc le reflet de l'interaction entre les atomes dans l'état fondamental. Nous montrons dans ce chapitre que leur étude dans le cas de l'hélium permet de déterminer la longueur de diffusion a caractérisant les collisions entre atomes métastables ultra froids piégés magnétiquement.

Le cas de l'hélium métastable est particulièrement favorable à une étude quantitative des décalages lumineux par rapport aux alcalins, et ce pour trois raisons :

- L'hélium ^4He n'a pas de structure hyperfine, ce qui limite le nombre de voies de collisions à prendre en compte pour décrire le problème.
- Le potentiel caractérisant l'interaction des atomes dans la molécule géante excitée s'exprime en fonction de grandeurs atomiques très bien connues. Les fonctions d'ondes décrivant l'état excité sont donc facilement calculables.
- Les fonctions d'ondes vibrationnelles des états moléculaires géants excités ne prennent des valeurs significatives que pour de grandes distances interatomiques.

En conséquence, on peut utiliser les formes asymptotiques des fonctions d'onde de collision pour calculer les recouvrements intervenant dans l'expression des décalages lumineux.

La présente détermination spectroscopique de la longueur de diffusion $a = 7.2 \pm 0.6$ nm établie début 2005 [36] était en contradiction avec la détermination expérimentale la plus précise disponible à l'époque, basée sur l'observation conjointe des collisions élastiques et inélastiques ($a = 11.3_{-1.0}^{+2.5}$ nm) [53], ainsi qu'avec le dernier calcul *ab initio* publié au moment de ce travail ($8.10 \text{ nm} < a < 12.2 \text{ nm}$) [54]. Elle fut confirmée quelques mois plus tard dans notre équipe par spectroscopie de photoassociation à deux photons. Le principe de cette expérience est exposé dans le chapitre 3, et la détermination correspondante de la longueur de diffusion 7.512 ± 0.005 nm à laquelle j'ai également contribué est exposée dans les références [39, 55]. Simultanément, de nouveaux calculs *ab initio* ont été publiés [56], et ont également confirmé les deux expériences ($a = 7.64 \pm 0.20$ nm).

Ce chapitre comprend quatre parties. La première rappelle des notions sur la photoassociation de l'hélium métastable, et présente le potentiel purement à longue portée 0_u^+ qui décrit l'interaction entre les atomes dans la molécule géante.

La deuxième décrit l'origine physique du décalage lumineux en faisant le parallèle avec le problème du couplage d'un état lié (la molécule géante) avec un continuum d'états, et avec d'autres états liés (les états propres des différentes voies de collisions) [57]. Pour la photoassociation d'atomes d'hélium ultra-froids piégés magnétiquement, seule la voie de collision correspondant à deux atomes polarisés de spin et à l'onde partielle $\ell = 0$ contribue aux pertes induites par photoassociation. Cette voie de collision contribue aux décalages lumineux, et nous identifions alors deux origines pour la dépendance en fonction de a des décalages lumineux, à savoir la dépendance de l'énergie de liaison du dernier état lié du potentiel d'interaction entre atomes polarisés, et la dépendance des fonctions d'onde de collision intervenant dans les recouvrements de fonctions d'onde entre états fondamentaux et excités. Nous insistons également sur le fait que le décalage lumineux fait aussi intervenir des voies de collision où les atomes ne sont pas polarisés, et des ondes partielles $\ell \neq 0$. Ceci est dû au fait que le décalage lumineux

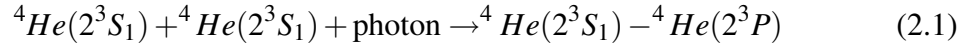
résulte aussi de couplages non résonnants, tandis que les pertes par photoassociation résultent du couplage résonnant avec des états dans l'onde partielle $\ell = 0$. Etant donné que les voies de collision couplées à l'état excité dépendent de règles de sélection faisant intervenir la polarisation du laser de photoassociation, on s'attend à une dépendance du décalage lumineux en fonction de la polarisation.

La troisième partie présente les résultats expérimentaux : après avoir rappelé le fonctionnement de notre dispositif expérimental, nous étudions les décalages lumineux pour trois niveaux vibrationnels $v = 0, 1, 2$ du potentiel purement à longue portée $J' = 1, 0_u^+$ en fonction de l'intensité et de la polarisation du laser de photoassociation. On observe une dépendance linéaire des décalages lumineux en fonction de ces paramètres. Comme l'intensité lumineuse effectivement vue par les atomes est difficile à établir avec précision, nous retenons pour interpréter les expériences le rapport des décalages lumineux pour différents niveaux vibrationnels, qui en est indépendant.

Dans la quatrième partie, nous identifions les voies de collision couplées à prendre en compte pour interpréter l'expérience, en utilisant les règles de sélection du couplage dipolaire électrique. Nous donnons également l'expression des éléments de matrice de couplage correspondants, et enfin l'expression explicite du décalage lumineux. Nous montrons l'équivalence entre deux formules obtenues précédemment par des méthodes différentes. Dans la première, le décalage lumineux est donné par l'expression issue de la théorie des perturbations au second ordre [52, 57]. La deuxième est plus facile à mettre en œuvre, puisqu'elle fait intervenir des fonctions d'onde des voies fondamentales à une énergie de collision déterminée, pour différentes conditions aux limites [41, 51, 58, 59]. Du fait que le potentiel excite 0_u^+ est purement à longue portée, nous pouvons utiliser des formes asymptotiques des fonctions d'ondes de collision fondamentales. Nous établissons enfin les décalages lumineux δ^v pour trois niveaux vibrationnels du potentiel 0_u^+ ($v = 0, 1, 2$), et montrons leur dépendance linéaire en fonction de a . Nous donnons les courbes montrant les rapports des décalages entre différents états vibrationnels en fonctions de a , qui sont utilisées pour interpréter les résultats expérimentaux. Nous en déduisons a et terminons par des considérations sur la généralité de cette méthode.

2.1 Rappels sur la photoassociation de $^4\text{He}^*$

Nous donnons ici des rappels sur la photoassociation de $^4\text{He}^*$ réalisée dans les conditions de notre dispositif expérimental. Celles-ci sont présentées dans les références [43, 44, 60] et les thèses précédentes du groupe [45, 55]. La figure 2.1 illustre les considérations suivantes. Dans un gaz d'atomes illuminé par un laser de fréquence adéquate, des paires d'atomes entrant en collision peuvent absorber un photon et être *photoassociés*, c'est à dire former une molécule électroniquement excitée. Dans le cas d'un gaz d'hélium métastable ceci est décrit par la réaction suivante :



Dans les expériences décrites dans cette thèse, les atomes de spin 1 sont polarisés et maintenus dans un piège magnétique. Ils interagissent selon un potentiel quintuplet correspondant à l'état électronique $^5\Sigma_g^+$. A grande distance interatomique r , l'interaction entre ces atomes est dominée par l'interaction de Van der Waals en $-C_6/r^6$, de distance caractéristique $r_{\text{vdW}} = (2\mu C_6/\hbar^2)^{1/4} = 70 \text{ a}_0$ où $\mu = m/2$ est la masse réduite du système de deux atomes en collision de masse m . La température $T \approx 4 \mu\text{K}$ du nuage étant suffisamment faible ($k_B T \ll \hbar^2/2\mu r_{\text{vdW}}^2$), on peut considérer que seule l'onde partielle de collision s contribue au taux de la réaction (2.1). Dans nos conditions expérimentales, $k_B T/\hbar \approx 2\pi \times 0.1 \text{ MHz}$, et $\hbar/2\mu r_{\text{vdW}}^2 \approx 2\pi \times 200 \text{ MHz}$. On produit des molécules dans un état électronique 0_u^+ , voisin de celui de deux atomes $^4\text{He}(2^3S_1), ^4\text{He}(2^3P_0)$. Les atomes de cette molécule explorent des distances interatomiques supérieures à 100 a_0 et interagissant selon un potentiel *purement à longue distance* en $1/r^3$ décrit avec une excellente approximation par des grandeurs atomiques, le coefficient d'interaction dipôle-dipôle C_3 et la structure fine de l'état 2^3P [44, 61]. Celui-ci profond de 2 GHz en unité de h admet cinq états liés. Comme les atomes y sont maintenus à grande distance, on ne s'attend pas à ce qu'il y ait ionisation Penning à l'intérieur de la molécule, ce qui nécessiterait le recouvrement des nuages électroniques atomiques. Un tel mécanisme de désexcitation a cependant été observé dans le cas de potentiels qui ne sont pas purement

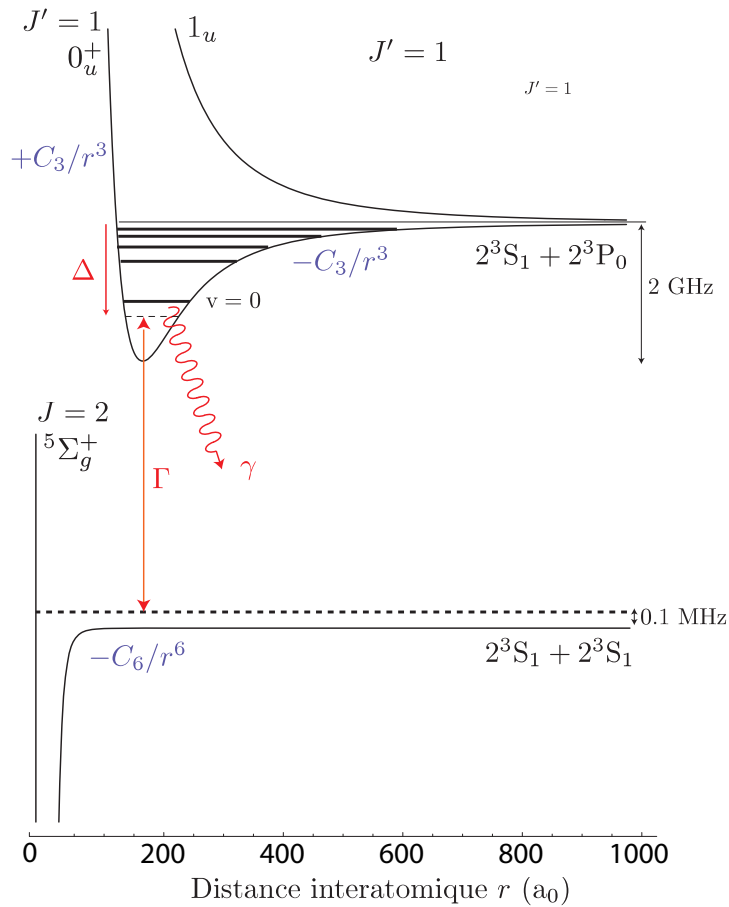


Figure 2.1 – Principe des expériences de photoassociation décrites dans cette thèse. Deux atomes polarisés métastables 2^3S_1 entrent en collision avec une énergie cinétique de l'ordre de $h \times 0.1$ MHz. Ils sont dans l'état électronique $5\Sigma_g^+$ dans la base moléculaire du cas (a) de Hund, et interagissent à grande distance selon une interaction en C_6/r^6 , où r est la distance interatomique. En présence d'un laser dont la fréquence est désaccordée de Δ par rapport à la transition atomique $2^3S_1 - 2^3P_0$, ils sont susceptibles d'absorber un photon pour former une molécule excitée dans l'état 0_u^+ (sur cette figure dans l'état vibrationnel $v = 0$), avec une probabilité de transition stimulée Γ . Le potentiel qui décrit l'interaction des atomes dans cette molécule excitée est entièrement caractérisé par des grandeurs atomiques qui sont le coefficient C_3 de l'interaction dipôle permanent-dipôle induit, et la structure fine de l'état 2^3P . Le potentiel correspondant à l'état électronique 1_u est également représenté. C'est le seul autre état électronique issu de l'état asymptotique $2^3S_1 - 2^3P_0$ qui est accessible depuis l'état initial. La molécule 0_u^+ peut se désexciter radiativement avec un taux γ , dans un état *a priori* différent de l'état initial.

à longue portée [62, 63]. La durée de vie de la molécule 0_u^+ est limitée par l'émission spontanée, de l'ordre de la moitié de la durée de vie τ_{at} d'un atome 2^3P ($\tau_{at} = 98$ ns) [43]. Ceci confère à la molécule excitée une largeur $\gamma = 2\pi \times 3.0$ MHz. La transition vers l'état atomique 1^1S_0 étant interdite par conservation du spin électronique lors d'une transition dipolaire électrique, les produits de désexcitation de l'émission spontanée sont principalement deux atomes 2^3S_1 . Ceux-ci sont préférentiellement dans l'état de deux atomes libres : les molécules formées de deux atomes 2^3S_1 ont une extension spatiale limitée du fait de la portée de l'interaction de Van der Waals en $1/r^6$, ce qui limite la probabilité de leur formation à partir d'un état 0_u^+ purement à longue portée d'après le principe de Franck-Condon. L'énergie cinétique relative des atomes issus de la désexcitation de la molécule peut être supérieure à celle de l'état initial, et leur état de spin différent, ce qui peut causer leur départ du piège. Ils peuvent effectuer auparavant une collision avec les atomes du nuage, élastique ou Penning si l'état de spin le permet. Il y a alors augmentation de l'énergie cinétique moyenne des atomes restant dans le piège, du fait de la redistribution de l'énergie cinétique lors de collisions élastiques, ou lors de collisions d'atomes du nuage avec les produits de désexcitation de l'ionisation Penning. On observe après un temps dit de thermalisation une augmentation de la température du nuage, ainsi qu'une diminution du nombre d'atomes piégés [43]. Remarquons pour terminer que la molécule excitée 0_u^+ est couplée à l'état initial de collision par le même champ laser qui l'a créée : la désexcitation stimulée offre l'opportunité de modifier de façon cohérente les collisions entre atomes métastables, comme nous l'avons déjà évoqué dans le paragraphe 1.2. On parle de résonance de Feshbach optique [41, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72].

2.2 Origine du décalage lumineux

Nous rappelons tout d'abord des résultats connus concernant le couplage d'un état lié à un continuum [57]. Soit un état lié ϕ_b d'énergie ε_b . Soit n états liés $\phi_{i=1\dots n}$ d'énergie $E_i < 0$, et un continuum d'états $\psi_{0 < E' < \infty}$ normalisés en énergie (voir la figure 2.2). Nous supposons que les états sont choisis de telle sorte que les restrictions du Hamiltonien H aux sous-espaces engendrés par les ϕ_b d'une part, et les ϕ_i et $\psi_{E'}$ d'autre part, sont

diagonales :

$$\begin{aligned}
\langle \phi_b | H | \psi_{E'} \rangle &= \Omega_b(E') \\
\langle \phi_b | H | \phi_i \rangle &= \Omega_{bi} \\
\langle \phi_i | H | \phi_j \rangle &= E_i \delta_{ij} \\
\langle \psi_{E'} | H | \psi_{E''} \rangle &= E' \delta(E' - E'') \\
\langle \phi_i | H | \psi_{E'} \rangle &= 0
\end{aligned}$$

Nous avons pris $\hbar = 1$. On note $\Gamma(E') = |\Omega_b(E')|^2$ (voir la figure 2.1). Cette quantité est homogène à une énergie puisque les états $\psi_{E'}$ sont normalisés en énergie. La probabilité d'exciter l'état lié ϕ_b à partir d'un état du continuum ψ_E est résonnante pour $E = \varepsilon_b + \delta_b$. Le décalage $\delta_b = \delta_b^{cont} + \delta_b^{lie}$ est la somme d'une contribution δ_b^{cont} des états du continuum $\Psi_{E'}$ et d'une contribution δ_b^{lie} des états liés ϕ_i .

$$\delta_b^{cont} = \mathcal{V} \mathcal{P} \int_0^\infty dE' \frac{\Gamma(E')}{\varepsilon_b - E'} \quad (2.2)$$

$$\delta_b^{lie} = \sum_i \frac{|\Omega_{bi}|^2}{\varepsilon_b - E_i} \quad (2.3)$$

Dans l'équation (2.2) $\mathcal{V} \mathcal{P}$ désigne la valeur principale de Cauchy. La contribution des états du continuum $E' > \varepsilon_b$ donne une contribution au décalage vers les énergies négatives, tandis que la contribution des états du continuum $E' < \varepsilon_b$ et des états liés ϕ_i donne une contribution vers les énergies positives.

Nous adaptons à présent ces considérations à la photoassociation d'une paire d'atomes en collision en une molécule électroniquement excitée d'énergie de liaison E_b . Dans la représentation des atomes habillés, le potentiel excité est décalé de $-\omega$ ($\hbar = 1$) correspondant à l'énergie des photons du laser de photoassociation. Le problème est analogue à celui d'un état lié couplé à un continuum et à d'autres états liés (voir la figure 2.3 dans le cas de l'hélium métastable). Ici, ϕ_b est l'état moléculaire électroniquement excité d'énergie $\varepsilon_b = E_b - \omega$, les états $\psi_{E'}$ et ψ_i correspondent aux états de collisions et aux états liés de potentiel fondamental, $\Omega_b(E')$ et Ω_{bi} sont les couplages induits par le laser

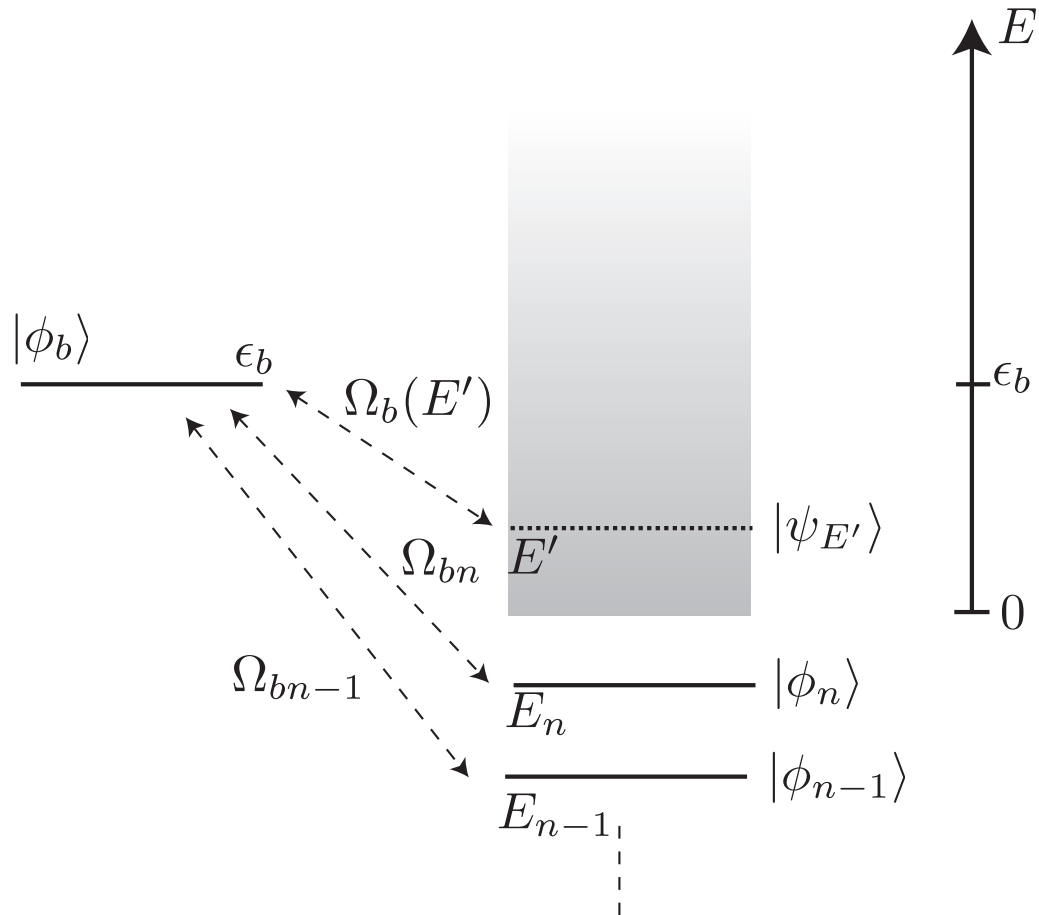


Figure 2.2 – Etat lié $|\phi_b\rangle$ d'énergie ϵ_b couplé à des états liés $|\phi_i\rangle$ d'énergie E_i , $i = 1 \dots n$ et à un continuum d'états $|\psi_{E'}\rangle$ d'énergie $0 \leq E' < +\infty$. L'élément de matrice de couplage entre l'état $|\phi_b\rangle$ et un état $|\psi_{E'}\rangle$ du continuum est noté $\Omega_b(E')$, et celui qui couple $|\phi_b\rangle$ à un état lié $|\phi_i\rangle$ est noté Ω_{bi} . Ces couplages induisent un décalage de l'énergie ϵ_b de l'état excité ϕ_b . Le continuum d'états d'énergie $E' > \epsilon_b$ donne une contribution au décalage vers les énergies négatives, tandis que le continuum d'états d'énergie $E' < \epsilon_b$ et les états liés donnent une contribution vers les énergies positives (voir les équations (2.2) et (2.3)).

entre les états fondamentaux et excités. Ceux-ci sont proportionnels à la racine carrée de l'intensité du laser de photoassociation. Nous supposons que ces couplages sont suffisamment faibles pour que l'on puisse faire l'approximation que ϕ_b est isolé des autres états liés du potentiel excité. Nous supposons également que seul l'état le moins lié du potentiel fondamental, le plus proche de résonance, perturbe de façon non négligeable la spectroscopie de la molécule excitée. Son énergie de liaison est notée E_n . Dans le cas d'un nuage d'atomes ultrafroid, l'énergie de collision E_∞ est voisine de l'asymptote du potentiel fondamental, c'est à dire $E_\infty \approx 0$. La condition de résonance en l'absence de couplage, $E_\infty = \varepsilon_b$, donne $\varepsilon_b \approx 0$. Nous écrivons à nouveau les équations (2.2) et (2.3) en utilisant ces observations, et en ne gardant dans les :

$$\delta_b \sim -\mathcal{P}\mathcal{V} \int_0^{+\infty} dE' \frac{\Gamma(E')}{E'} - \frac{\Omega_{bn}^2}{E_n} \quad (2.4)$$

Comme $\Gamma(E')$ and Ω_{bn}^2 sont proportionnels à l'intensité du laser de photoassociation, le décalage δ_b l'est également.

Nous envisageons d'abord le couplage avec une voie de collision en onde s caractérisée par une longueur de diffusion a , et nous identifions deux types de dépendances du décalage de l'équation (2.4) en fonction de a :

- Si a est grand et positif, l'énergie de liaison E_n du dernier état lié s'écrit $-1/2\mu a^2$ [73]. Comme nous l'avons remarqué précédemment, les contributions de l'état lié et des états de diffusion ont un signe opposé dans l'équation (2.4) [52] : à énergie de collision nulle, la contribution du continuum est négative, tandis que celle de l'état lié est positive, et d'autant plus grande que a est grand. Aussi, le décalage est sensible à la proximité du dernier état lié du potentiel d'interaction fondamental, et donc de a .
- Les taux stimulés Ω_{bn}^2 et $\Gamma(E')$ font intervenir des intégrales de recouvrement entre les fonctions d'ondes des états dans l'état électronique fondamental qui dépendent de a , et les fonctions d'onde de l'état moléculaire excité. La dépendance en fonction de a du décalage de chaque état excité est différente. La figure 2.4 présente les fonctions d'ondes correspondant aux expériences de photoassociation de l'hélium

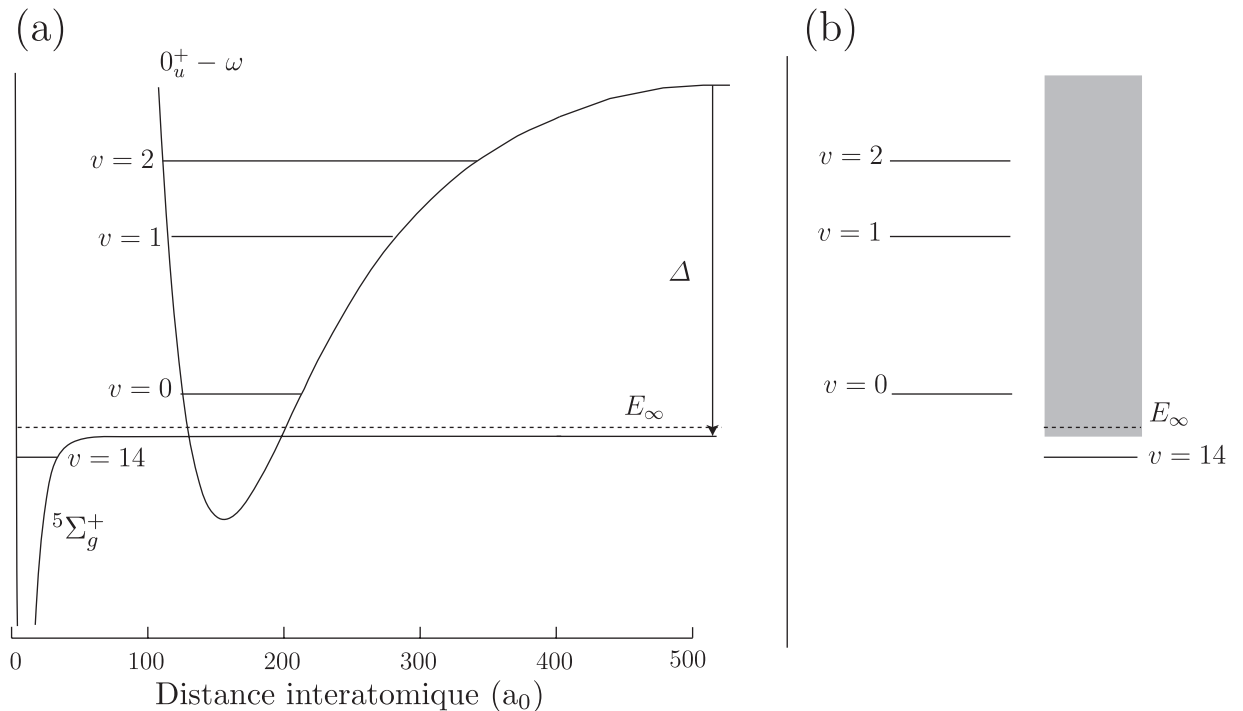


Figure 2.3 – (a) Etats et potentiels exploités dans les expériences de photoassociation de l'hélium métastable. Dans la représentation des états habillés, la différence des énergies de dissociation des deux potentiels est le désaccord $\Delta = \omega - \omega_0$, où $\omega/2\pi$ est la fréquence du laser, et $\omega_0/2\pi$ la fréquence de la transition atomique $S - P_0$. Sur cette figure, le laser est proche de résonance avec la transition vers le niveau vibrationnel $v = 0$ du potentiel 0_u^+ correspondant à l'état électroniquement excité. Les atomes polarisés $^4\text{He}^*$ entrent en collision avec une énergie E_∞ dans le potentiel $^5\Sigma_g^+$ qui a quinze états liés. Comme la longueur de diffusion qui caractérise les collisions dans ce potentiel est grande et positive, l'énergie du dernier niveau vibrationnel $v = 14$ est proche du seuil de dissociation. (b) La photoassociation est formulée en termes d'états liés couplés à un continuum et à d'autres états liés. Si le couplage entre les états fondamentaux et excités est petit devant l'écart en énergie des niveaux excités, on peut négliger l'influence de $v = 1$ et $v = 2$ lorsque l'on étudie la photoassociation de $v = 0$. On retrouve alors le schéma de la figure 2.2 : ici, $v = 0$ est l'état lié $|\phi_b\rangle$ qui est couplé par le laser de photoassociation aux états de diffusion $|\psi'_E\rangle$ et aux états liés $|\phi_{i=14}\rangle$ du potentiel $^5\Sigma_g^+$.

métastable. Du fait que les états liés excités sont ceux d'un potentiel purement à grande distance, les nœuds de leur fonctions d'onde se trouvent à des distances interatomiques correspondant à la décroissance exponentielle de la fonction d'onde du dernier état lié du potentiel fondamental. Comme souligné dans la référence [52], si la fonction d'onde de l'état excité possède un nombre impair de nœuds, des contributions positives et négatives se compensent dans l'intégrale de recouvrement mise en jeu dans Ω_{bn} , et la contribution (2.3) au décalage est inférieure au cas où la fonction d'onde possède un nombre pair de nœuds. Aussi est-il astucieux de s'intéresser à différents états moléculaires excités pour déterminer a .

Nous envisageons ensuite la contribution d'autres voies de collision au décalage. Pour une énergie de collision E_∞ faible, les atomes entrant en collision dans une partielle $\ell \neq 0$ sont repoussés par le potentiel centrifuge $\ell(\ell + 1)/2\mu r^2$ et ne peuvent être photoassociés. Le taux stimulé $\Gamma_{\ell>0}(E_\infty)$ pour une onde partielle $\ell > 0$ est négligeable devant $\Gamma_{\ell=0}(E_\infty)$. Seuls l'onde partielle s contribue au taux de photoassociation qui est un processus résonnant. Cependant, le décalage de l'énergie de liaison de l'état excité (2.4) fait intervenir tout le spectre des états de collision. Des états d'énergie E' tels que $\Gamma_{\ell \neq 0}(E')$ n'est pas négligeable devant $\Gamma_{\ell=0}(E')$ peuvent contribuer de façon significative même s'ils ne sont pas résonnants. Ainsi, une expérience de photoassociation dans un condensat de Na a mis en évidence un décalage dont la contribution essentielle est due à une résonance de forme dans l'onde d [48]. Du fait de la contribution d'ondes partielles de collision $\ell \neq 0$, le décalage est susceptible de dépendre de la polarisation du laser de photoassociation [74]. Les voies de collision couplées à l'état excité dépendent de la polarisation de la lumière. L'étude du décalage en fonction de la polarisation de la lumière permet d'ajuster la contribution de l'onde de collision s pour deux atomes polarisés, qui dépend de a , par rapport aux contributions d'autres voies de collision. En conséquence, la prise en compte exclusive de la voie de collision initiale de l'expérience de photoassociation est insuffisante, et l'étude du décalage de l'état excité nécessite la prise en compte de toutes les voies collisionnelles couplées à l'état excité. C'est ce que nous ferons dans le paragraphe 2.4.1.2 quand nous traiterons le cas de l'hélium métastable.

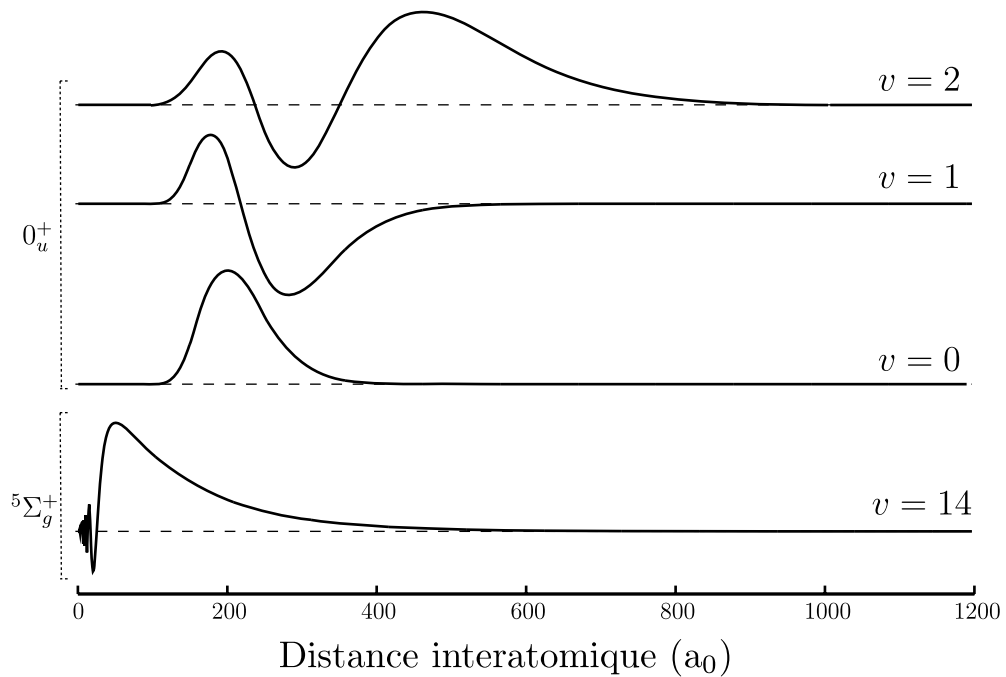


Figure 2.4 – Fonction d’onde de l’état vibrationnel $\nu = 14$ du potentiel fondamental $^5\Sigma_g^+$, et fonctions d’ondes des états vibrationnels $\nu = 0, 1, 2$ du potentiel excité O_u^+ . L’intégrale de recouvrement de la fonction de $\nu = 14$ avec les fonctions d’ondes $\nu = 0, 1, 2$ intervient dans l’élément $\Omega_{b(i=14)}$ dans la contribution des états liés (2.3) aux décalages des énergies de liaison des niveaux $\nu = 0, 1, 2$. La fonction d’onde de $\nu = 1$ a un nombre impair de nœuds, tandis que les fonctions d’onde $\nu = 0$ et $\nu = 2$ en ont un nombre pair. La fonction d’onde de $\nu = 14$ est monotone sur le support des fonctions d’onde $\nu = 0, 1, 2$. En conséquence, une contribution positive et négative se compensent dans l’intégrale de recouvrement entre les fonctions d’onde de $\nu = 14$ et $\nu = 1$, et la contribution de $\nu = 14$ au décalage de $\nu = 1$ doit être inférieure à celle du décalage de $\nu = 0$ et $\nu = 2$.

2.3 Etude expérimentale

2.3.1 Production d'un nuage d'atomes ultrafroid

Le dispositif expérimental est présenté schématiquement figure 2.5 et détaillé dans [75]. On peut distinguer trois parties : la source, le ralentissement, et le piégeage. Afin de produire un jet d'atomes métastables, on utilise la source décrite dans [75, 76]. Les atomes métastables sont produits par une décharge continue dans un gaz refroidi à l'azote liquide, ce qui permet d'obtenir un jet d'une vitesse longitudinale moyenne de l'ordre de 1000 m.s^{-1} . On peut exciter dans l'état 2^3S_1 une fraction de l'ordre de 10^{-4} du jet d'atomes d'hélium dans l'état fondamental 1^1S_0 . Le jet délivré par la source est fortement divergent, il est donc nécessaire de le collimater. On utilise pour cela un faisceau laser résonnant de 1 cm de diamètre, réfléchi par deux miroirs légèrement non parallèles. Celui-ci croise le jet atomique une dizaine de fois, et la pression de radiation qu'il exerce diminue la dispersion des vitesses transverses. La collimation est réalisée dans les deux directions transverses au jet, en reproduisant le dispositif dans l'autre direction. Le jet d'atomes métastables est ensuite défléchi pour l'aligner l'axe de l'expérience, en utilisant une nappe de lumière résonnante d'une dizaine de centimètres de large. Le jet atomique est caractérisé par une vitesse moyenne trop élevée pour autoriser le piégeage des atomes par des techniques usuelles : la vitesse de capture de notre piège magnéto-optique est de l'ordre de 50 m.s^{-1} . Un ralentisseur à effet Zeeman est donc utilisé pour ralentir les atomes et permettre de les piéger [77]. En pratique, notre dispositif utilise deux ralentisseurs (voir figure 2.5) successifs. Cela évite l'utilisation de champs magnétiques élevés qui pose le problème du refroidissement des bobines qui les créent, et occasionne des complications liées à l'existence de croisements entre sous niveaux Zeeman pour un champ voisin de 600 G. Les atomes sont piégés à la sortie du ralentisseur Zeeman dans une cellule de quartz par un piège magnéto-optique [78]. Ce piège utilise le champ magnétique quadrupolaire réalisé par deux bobines parcourues de courants opposés (notées Q1 et Q2 sur la figure 2.6), et d'une mélasse optique réalisée par six faisceaux laser indépendants, deux à deux contre-propageants, qui se croisent au centre de la cellule. Quatre de ces faisceaux sont dans un plan orthogonal à l'axe de l'expérience,

et les deux derniers sont alignés sur le jet atomique. Dans le piège magnéto-optique, la température est limitée inférieurement par la présence de lumière (piégeage dissipatif). Le refroidissement ultérieur est réalisé par évaporation et doit se faire dans un piège non dissipatif. On utilise ici un piège magnétostatique de configuration QUIC et produisant un champ magnétique de type Ioffé-Pritchard [79]. La configuration QUIC représentée sur la figure utilise cinq bobines : les bobines Q1 et Q2 produisent un champ magnétique quadrupolaire, tandis qu'une troisième bobine B3 permet d'obtenir un minimum de champ magnétique B_0 non nul appelé biais. Deux bobines H1 et H2 en configuration de Helmholtz permettent d'ajuster le biais B_0 . Les atomes ayant un moment magnétique anti-parallèle au champ magnétique (état de spin $m_S = +1$) sont piégés au fond d'une cuvette de potentiel, tandis que les atomes dans l'état $m_S = 0$ et $m_S = -1$ sont respectivement non piégés et expulsés du centre du piège. Si la taille du nuage d'atomes est petite devant l'échelle spatiale de variation du champ, c'est à dire si le nuage est suffisamment froid, alors l'énergie potentielle $W(x, y, z)$ d'un atome de spin $m_S = +1$ est une fonction quadratique des coordonnées x, y, z repérées sur la figure 2.6 :

$$W(x, y, z) = \mu B_0 + \frac{1}{2} m \omega_{\parallel}^2 x^2 + \frac{1}{2} m \omega_{\perp}^2 (y^2 + z^2) \quad (2.5)$$

Dans notre expérience, les fréquences de piégeage sont typiquement de $\omega_{\parallel}/2\pi = 90.8 \pm 0.1$ Hz et $\omega_{\perp}/2\pi = 807 \pm 2$ Hz, le biais B_0 est de $B_0 = 3$ G, et la profondeur du piège de l'ordre de 10 mK. Comme $\omega_{\perp} > \omega_{\parallel}$, le confinement est moins important selon l'axe des x , et le nuage d'atomes est allongé selon cet axe (voir la figure 2.6).

Une fois le nuage d'atomes transféré du piège magnéto-optique vers le piège magnétostatique, on réalise un refroidissement évaporatif [80]. Pour un nuage suffisamment éloigné de la dégénérescence quantique, à l'équilibre thermodynamique dans le piège magnétostatique, la distribution en énergie cinétique des atomes est une maxwellienne caractérisée par une température T . Le refroidissement évaporatif consiste à retirer les atomes qui ont une énergie cinétique bien supérieure à $k_B T$. Dans notre expérience, on utilise pour cela une onde radio-fréquence (RF) pour réaliser des transitions depuis l'état de spin piégé $m_S = +1$ vers les états $m_S = 0$, puis $m_S = -1$ non piégés. L'énergie ciné-

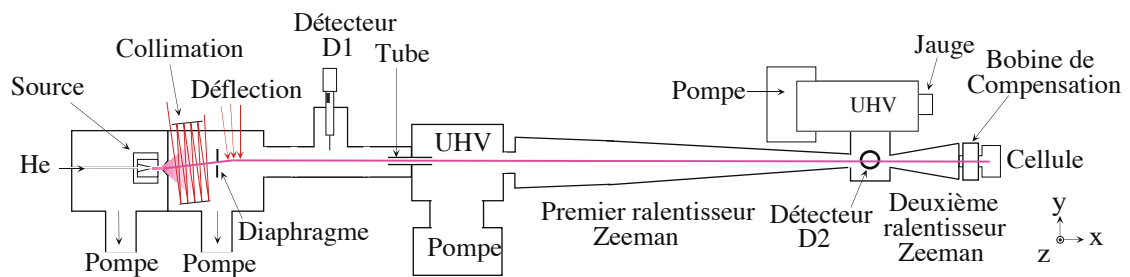


Figure 2.5 – Dispositif expérimental : un jet d'atome est produit, collimaté, défléchi et ralenti avant d'être piégé magnétiquement au centre d'une cellule en quartz (voir la figure 2.6).

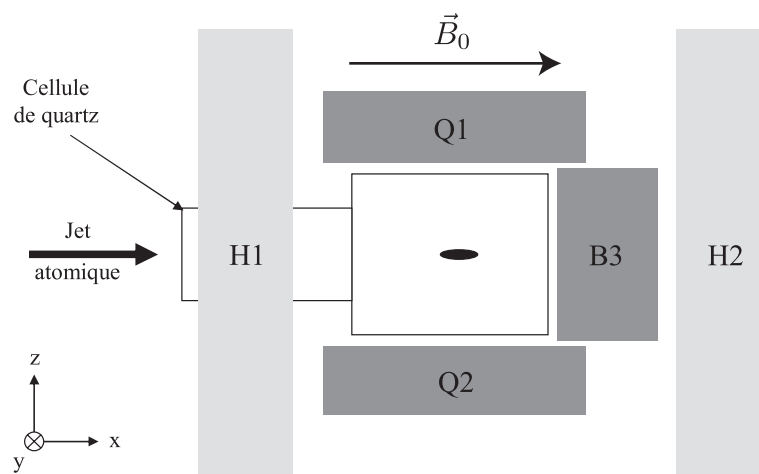


Figure 2.6 – Dispositif expérimental : bobines utilisées pour le piège magnéto-optique et le piège magnétostatique.

tique moyenne par particule est donc diminuée. Ensuite, si des collisions élastiques se produisent en nombre suffisant entre les atomes, l'équilibre thermodynamique peut être atteint de nouveau, et la distribution en énergie cinétique évolue vers une nouvelle maxwellienne caractérisée par une température plus basse. Pour réaliser un refroidissement évaporatif efficace jusqu'à de très basses température, deux critères sont à respecter : il est nécessaire que le temps de thermalisation soit suffisamment court devant la durée de vie du nuage, c'est à dire que le taux de collision élastique soit suffisamment élevé devant le taux de pertes par collisions inélastiques. Il faut aussi forcer le refroidissement en diminuant continument la fréquence du champ radiofréquence au fur et à mesure que la température diminue. On parle de rampe d'évaporation. La dynamique du refroidissement évaporatif dans notre expérience est détaillée dans les thèses [45, 75]. Plus la radiofréquence finale du refroidissement évaporatif choisie par l'expérience est basse, plus le nuage d'atomes obtenu a une température faible. Nous sommes capables avec notre dispositif expérimental d'atteindre le seuil de dégénérescence quantique, qui correspond pour notre piège typique à une température d'environ $3 \mu\text{K}$ et à une densité de $2 \times 10^{13} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [2]. Afin de détecter le nuage d'atomes, on utilise une méthode d'imagerie par absorption. Après avoir coupé le champ magnétique de piégeage, le nuage subit une phase d'expansion libre, il est ainsi soumis à la seule pesanteur terrestre, durant quelques millisecondes (typiquement 5 ms). A l'issue de ce temps de vol τ_{vol} , la taille du nuage est, dans le cas d'un nuage thermique, représentative de la distribution initiale des vitesses dans le piège, c'est à dire de la température. Le nuage est alors illuminé par un faisceau résonnant, appelé faisceau sonde, pendant une durée courte devant le temps de vol, à savoir quelques dizaines de microsecondes. Les atomes absorbent ce faisceau, y laissant une ombre. Une image est réalisée sur un détecteur CCD, aligné selon l'axe z (voir la figure). On a accès à la densité optique DO du nuage en fonction de la position dans le plan (x, y) orthogonal au faisceau sonde

$$DO(x, y) = \sigma_{\text{abs}} \int n(x, y, z) dz \quad (2.6)$$

où σ_{abs} est la section efficace d'absorption du laser sonde par les atomes, et $n(x, y, z)$

est la densité spatiale du gaz d'atomes après temps de vol. Les expériences de photoassociation ont été réalisées sur des nuages thermiques pour lesquels la densité est une fonction gaussienne des coordonnées d'espace xyz . Le profil de densité optique $DO(x, y)$ est ajusté par une fonction gaussienne des coordonnées d'espace xy . Son intégrale sur x et y donne quantité proportionnelle au nombre d'atomes N dans le nuage. On considère que celui-ci est conservé pendant l'ouverture du piège et l'expansion ballistique. Il est possible de le calibrer en mesurant par ailleurs la température critique de condensation. On peut également déduire la température T dans le piège magnétique à partir de la densité optique $DO(x, y)$ du nuage après temps de vol. Cela suppose que la coupure du piège ne perturbe pas ou perturbe de façon connue le nuage. Si le piège est coupé trop rapidement, des courants de Foucault perturbent l'expansion du nuage et le détériorent. On préfère couper le piège en deux étapes : on effectue une décompression adiabatique du nuage en diminuant pendant 200 ms le courant dans les bobines de compensation du biais ($H1$ et $H2$ sur la figure 2.6), ce qui modifie certes les caractéristiques du nuage mais de façon contrôlée. On coupe ensuite subitement le piège de Ioffé constitué des trois seules petites bobines ($Q1, Q2$ et $B3$ sur la figure 2.6). Comme les courants à couper sont plus faibles, l'influence des courants de Foucault est limitée. L'évolution du profil de la densité du nuage pendant la décompression adiabatique et le temps de vol est connue théoriquement, et il est possible de relier la largeur de la gaussienne $DO(x, y)$ à la température T du nuage avant ouverture du piège¹.

2.3.2 Expérience de photoassociation

Le nuage d'atomes métastables est confiné dans un piège magnétique quadrupolaire est refroidi à une température de l'ordre de quelques μK par évaporation à l'aide d'un champ radiofréquence selon la procédure évoquée au paragraphe 2.3.1. Le biais du champ magnétique B_0 est de l'ordre de quelques gauss, aligné avec le laser de photoassociation, et la densité d'atomes de 10^{13} cm^{-3} . Le laser de photoassociation est une

¹L'étude expérimentale d'un décalage de raie de photoassociation à deux photons lié à la température non nulle du nuage a montré que nous déterminons ainsi la température dans le piège magnétique à 15 % près (voir la figure 4 dans [39])

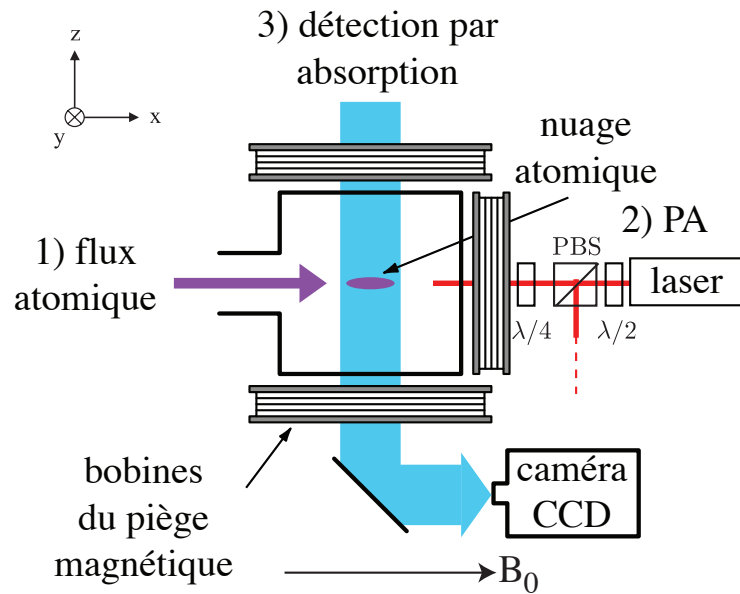


Figure 2.7 – Principe d’une expérience de photoassociation. 1) Un nuage d’atomes représenté par une ellipse est maintenu dans un piège magnétique quadrupolaire de biais B_0 réalisé par trois bobines. 2) On applique un champ laser colinéaire au biais de champ magnétique pendant un temps donné. 3) Après un temps dit de thermalisation, le piège magnétique est coupé, et on en fait l’imagerie d’absorption après un temps de vol. L’ensemble lame demi-onde, cube polariseur (PBS), lame quart d’onde permet d’ajuster l’intensité et la polarisation du laser de photoassociation.

diode DBR émettant à 1083 nm, dont l'émission est amplifiée par un amplificateur à fibre dopée à l'ytterbium. L'utilisation d'une cavité externe permet de réduire la largeur de raie à quelques centaines de kHz. Le faisceau de photoassociation est focalisé avec un *waist* de l'ordre de 0.5 mm sur le nuage atomique d'une taille de 30 μm dans la direction perpendiculaire à la propagation de la lumière, et appliqué pendant un temps τ_{PA} variant entre quelques dizaines de μs et quelques ms en fonction de l'intensité utilisée. Le faisceau laser focalisé sur le nuage passe par une lame demi-onde, un cube polariseur (PBS), et une lame quart d'onde (voir la figure 2.7). La lame demi-onde et la lame quart d'onde permettent d'ajuster l'intensité lumineuse et la polarisation du faisceau appliqué sur le nuage peut être ajustée. Une composante σ^- est nécessaire afin d'exciter l'état initial de moment cinétique total $J = 2$, de projection $M_J = 2$ vers l'état excité de moment cinétique total $J' = 1$ (voir la figure 2.1). Pour produire des molécules excitées dans le potentiel O_u^+ connecté à l'asymptote $S + P_0$, la fréquence du laser de photoassociation doit être désaccordé dans le rouge de la transition atomique $S + P_0$, jusque qu'environ 1.4 GHz en vue de produire l'état vibrationnel $v = 0$. On utilise pour cela un asservissement exploitant le battement du laser de photoassociation avec un laser de référence accordé sur la transition atomique $S + P_0$ [60].

La séquence expérimentale est représentée sur la figure 2.8. Une fois le nuage ultra-froid produit dans le piège magnétique, on applique le laser de photoassociation pendant un temps τ_{PA} . On attend ensuite pendant un temps dit de thermalisation τ_{therm} typiquement de l'ordre de 200 ms. Le qualificatif de thermalisation est justifié plus loin dans ce paragraphe. Ensuite, le piège magnétique est coupé en deux étapes comme expliqué dans le paragraphe 2.3.1 : annulation du courant dans les bobines de compensation du biais en un temps $\tau_{\text{ramp}} = 200$ ms, coupure quasi-instantanée des autres courants produisant le piège magnétique. Après un temps de vol $\tau_{\text{vol}} = 5$ ms, on réalise l'imagerie par absorption à l'aide du faisceau sonde.

On répète plusieurs fois la séquence précédente pour différents désaccords du laser de photoassociation. Le désaccord Δ du laser est varié de 20 MHz au voisinage d'une résonance en utilisant un modulateur acousto-optique. Nous nous sommes intéressés à différents types de données extraites de l'imagerie d'absorption après temps de vol :

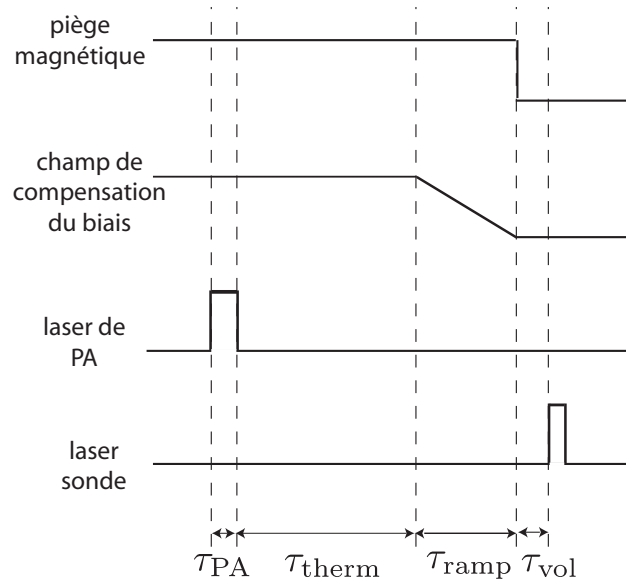


Figure 2.8 – Séquence expérimentale pour l'expérience de photoassociation.

- le nombre d'atomes N dans le nuage : la photoassociation induit des pertes d'atomes par émission spontanée. La plupart des produits de désexcitation ne sont pas piégés et sont perdus. On observe une diminution du nombre d'atomes quand le laser est au voisinage de la résonance.
- la température T : certains produits de désexcitation ont un état de spin piégé magnétiquement, et une énergie cinétique supérieure à celle des atomes n'ayant pas subi la photoassociation. En attendant le temps τ_{therm} , on permet la redistribution de cette énergie cinétique par collisions élastiques et le retour à l'équilibre thermodynamique, d'où le nom de temps de thermalisation. On observe une augmentation de la température au voisinage de la résonance. Cet effet déjà mentionné dans le paragraphe 2.1, est discuté dans la thèse [43].
- la densité optique DO au centre du nuage : du fait de la diminution du nombre d'atome et de l'augmentation de la température, et donc de la taille du nuage, au voisinage de la résonance, on observe une diminution de la densité optique au centre du nuage.

La figure 2.9 montre les spectres correspondant aux trois types de données extraites des

mêmes images d'absorption quand la fréquence du laser est balayée au voisinage de la transition vers l'état moléculaire $\nu = 0$, $J' = 1$ du potentiel 0_u^+ . Nous remarquons que la position de la résonance pour les trois spectres est la même. Nous choisissons dans la suite d'étudier de préférence le signal de température qui est de meilleure qualité. L'étude quantitative de celui-ci, et le fait que son maximum corresponde à la résonance de photoassociation sont détaillés dans la thèse [45].

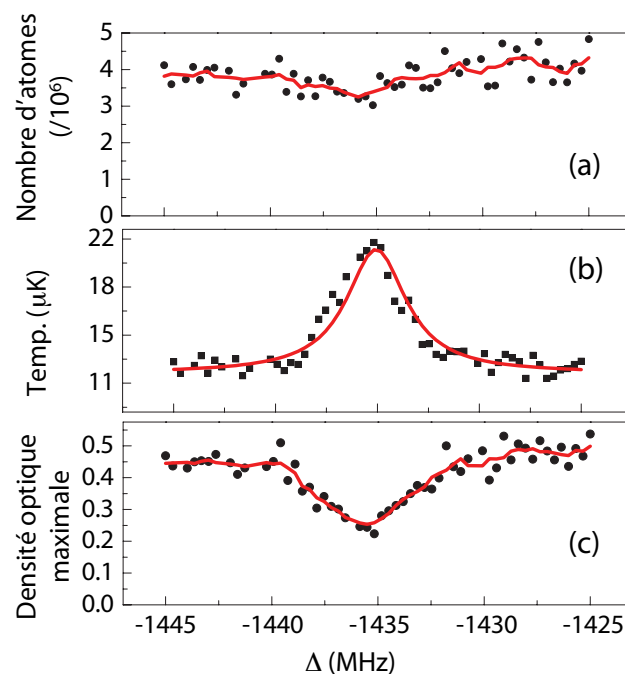


Figure 2.9 – Spectres de photoassociation de l'état $\nu = 0$, $J' = 1$ dans le potentiel 0_u^+ . Pour chaque valeur du désaccord Δ de la fréquence du laser par rapport à la transition atomique $S - P_0$, on réalise la séquence expérimentale de la figure 2.8 ($\tau_{PA} = 100$ ms, $\tau_{ramp} = 200$ ms). A partir des résultats obtenus par imagerie d'absorption, on extrait trois signaux : (a) le nombre d'atomes, (b) la température du nuage en μK , et (c) la densité optique au centre du nuage. Les courbes (a) et (c) sont des moyennages des données expérimentales, et la courbe (b) est un ajustement lorentzien des données expérimentales. Sur cet exemple, l'intensité du laser de photoassociation est insuffisante pour produire un décalage mesurable.

La figure 2.10 montre deux spectres de photoassociation obtenus pour des intensités

laser petite et grande. On observe un décalage et un élargissement du signal de résonance dans le cas de l'intensité forte.

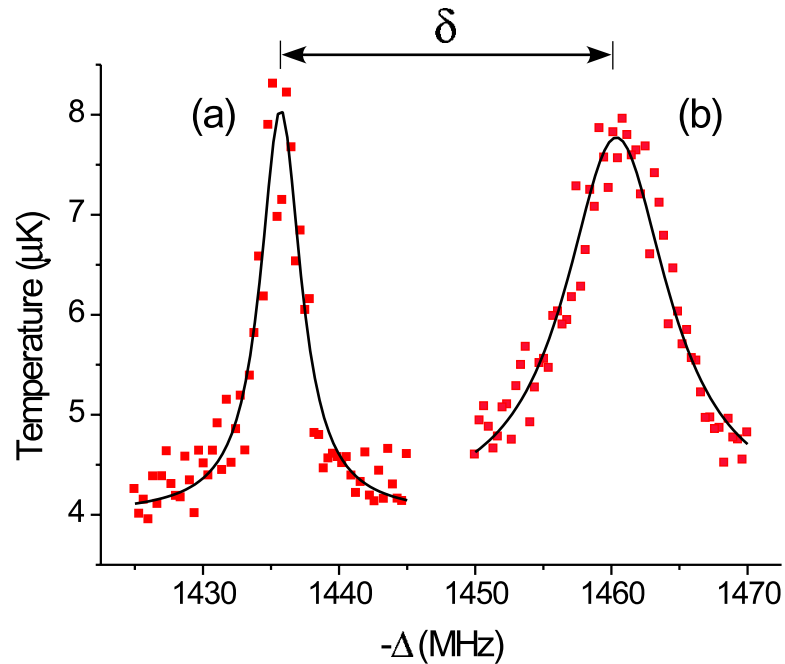


Figure 2.10 – Spectres de photoassociation de l'état vibrationnel $\nu = 0$ pour une intensité du laser de photoassociation de (a) $9 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et (b) $5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, et une durée d'impulsion laser τ_{PA} de 1 ms et $10 \mu\text{s}$ respectivement. L'augmentation de la température du nuage du fait de la photoassociation est reportée en fonction du désaccord Δ du laser de photoassociation par rapport à la transition atomique $S - P_0$. Les données expérimentales sont ajustées par un profil lorentzien. La résonance (b) est visiblement décalée et élargie.

Pour chaque niveau vibrationnel ν , on mesure le décalage δ_ν de la résonance en fonction de l'intensité I du laser de photoassociation, ce qui est illustré sur la figure 2.11. Pour les grandes intensités, la raie s'élargit significativement, et ce d'autant plus que le nombre vibrationnel ν est élevé. Ceci explique que l'intensité maximale utilisée soit inférieure pour $\nu = 2$, et que la taille des barres d'erreurs augmente avec I . On observe une dépendance linéaire de δ_ν en fonction de I . La pente de chaque droite obtenue est difficile à déterminer de façon absolue du fait de l'incertitude sur l'intensité laser présente effectivement sur le nuage d'atomes que l'on détermine à 50 % près. Il est en effet difficile de déterminer la taille du faisceau laser au niveau précis du nuage d'atomes. C'est pourquoi

on se base sur le rapport des pentes de deux niveaux vibrationnels pour confronter la théorie à l'expérience et déterminer la longueur de diffusion a .

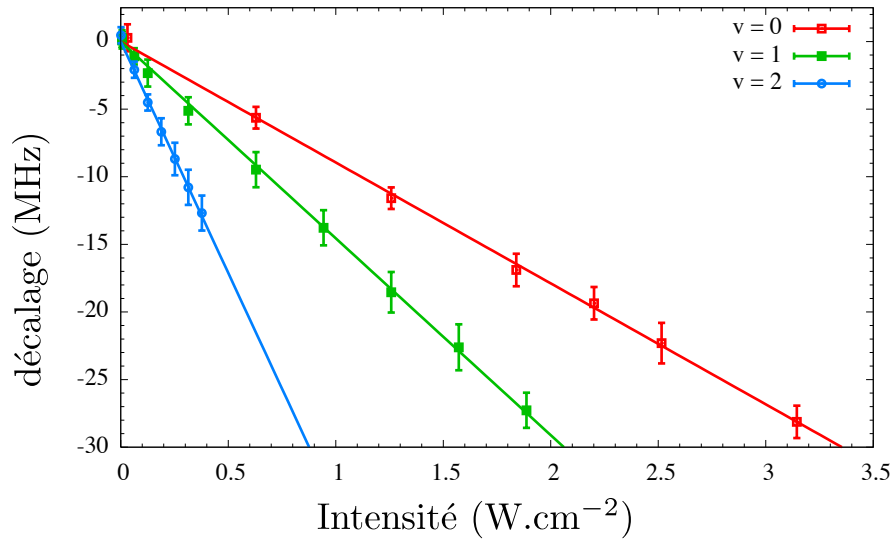


Figure 2.11 – Mesure du décalage de la résonance de photoassociation pour différents niveaux vibrationnels ν en fonction de l'intensité du laser de photoassociation. Un ajustement linéaire donne pour le décalage en MHz/W.cm⁻² : -8.9, -14.6, -34.2 pour respectivement $\nu = 0$, $\nu = 1$ et $\nu = 2$. L'intensité lumineuse effectivement focalisée sur les atomes étant difficile à établir expérimentalement, on utilise le rapport des pentes obtenues par un ajustement linéaire pour différents ν afin de confronter théorie et expérience et trouver la longueur de diffusion a .

Nous avons également mesuré, pour une intensité laser donnée et un niveau vibrationnel donné, la dépendance du décalage en fonction de la polarisation du laser de photoassociation. Rappelons que seules les ondes partielles de collision s contribuent à la production de molécules excitées. Du fait de leur caractère isotrope, on pourrait s'attendre à une absence de dépendance en fonction de la polarisation de la lumière. Cependant, l'utilisation d'intensités lumineuses importantes met en évidence des couplages entre la molécule excitée et des voies de collision en onde $\ell \neq 0$. C'est à notre connaissance la première fois qu'un tel phénomène, évoqué dans [74], est mis en évidence expérimentalement. Les données sont reportées sur la figure 2.12. La polarisation de la lumière est modifiée en tournant une lame quart-onde par laquelle passe le fais-

ceau de photoassociation (figure 2.7). Nous observons une variation linéaire du décalage lumineux en fonction du rapport de l'intensité polarisée σ^+ sur l'intensité totale. Cette dépendance sera établie quantitativement dans le paragraphe suivant. La pente est particulièrement prononcée pour $\nu = 2$, ce qui sera interprété en terme de recouvrement de fonctions d'onde.

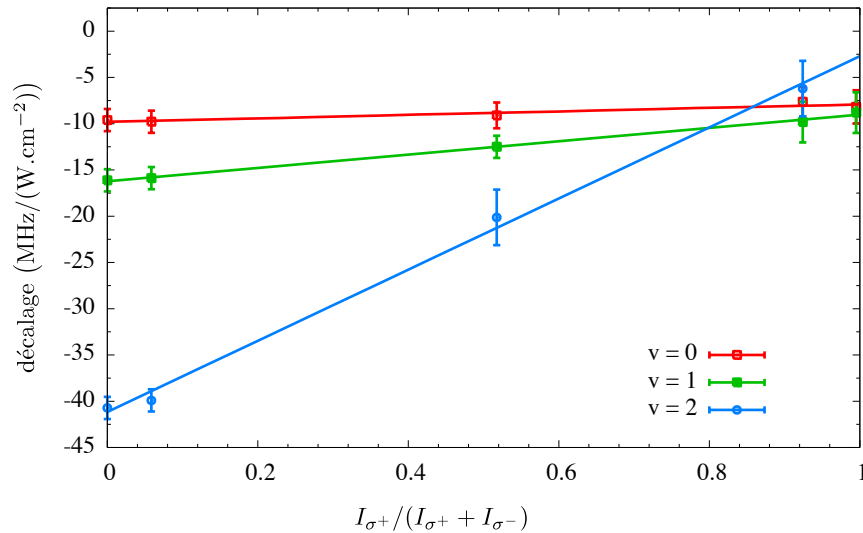


Figure 2.12 – Décalage de la résonance de la photoassociation pour une intensité laser de 1 W.cm^{-2} en fonction de la polarisation du laser. I_{σ^\pm} est l'intensité dans la polarisation σ^\pm . Pour $I_{\sigma^+} = 0$, on retrouve le résultat de la figure 2.11 pour une intensité $I_{\sigma^-} = 1 \text{ MHz}/(\text{W.cm}^{-2})$. La valeur maximale de $I_{\sigma^+}/(I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-})$ utilisée, de l'ordre de 0.95, est limitée par le fait qu'une fraction non nulle de lumière σ^- est nécessaire pour exciter effectivement les atomes en molécule. On remarque une dépendance plus prononcée pour $\nu = 2$ que pour $\nu = 0$ et $\nu = 1$, ce qui est interprété ultérieurement en terme de recouvrements de fonctions d'onde.

Nous allons à présent développer le formalisme qui permettra d'interpréter ces mesures en appliquant les principes du paragraphe 2.2 au cas particulier de la photoassociation de l'hélium métastable.

2.4 Analyse quantitative et détermination de a

2.4.1 Potentiels d'interaction

2.4.1.1 Collision entre atomes métastables

En l'absence de couplage lumineux, et en négligeant l'interaction spin-spin décrite ultérieurement dans le paragraphe 4.2.1, le spin électronique total S et le moment cinétique de rotation des atomes ℓ de deux atomes ${}^4\text{He}^*$ de spin électronique 1 sont conservés. Il est commode de décrire la collision de deux atomes a et b dans la base (2.7), où S_a, S_b sont les spins de l'atome a et b , ℓ est le moment cinétique de rotation des atomes, M_S et M_ℓ sont leur projection sur l'axe de quantification lié au champ magnétique présent dans l'expérience. Ces atomes n'ont pas de moment cinétique électronique orbital puisqu'ils sont dans l'état 2^3S .

$$|(S_a = 1, S_b = 1)S, M_S; \ell, M_\ell\rangle \quad (2.7)$$

Du fait que l'atome ${}^4\text{He}$ est un boson, on peut montrer que les états de spin électronique total singulet ($S = 0$) et quintuplet ($S=2$) ont une fonction d'onde spatiale qui se décompose sur des ondes partielles avec ℓ pair, tandis que les états triplets ($S = 1$) ont une fonction d'onde spatiale qui se décompose sur des ondes partielles avec ℓ impair (voir appendice A de [81]). Du fait que à la fois l'atome ${}^4\text{He}$ et son noyau sont des bosons, les états singulets et quintuplets (triplets) ont la symétrie *gerade* (resp. *ungerade*) vis à vis de l'inversion des nuages électroniques par rapport au centre de charge du système. Comme les orbitales électroniques atomiques 2^3S sont sphériques, la partie angulaire de la fonction d'onde électronique du système est inchangée par une symétrie par rapport à un plan contenant l'axe interatomique, et la paire d'atomes a la symétrie $+$. L'état de collision est un état Σ puisqu'il n'a pas de moment cinétique électronique orbital. La figure 2.13 montre les courbes de potentiel ${}^1\Sigma_g^+$, ${}^3\Sigma_u^+$ et ${}^5\Sigma_g^+$ associées aux états singulet, triplets et quintuplets respectivement. Les potentiels *ab initio* ${}^1\Sigma_g^+$, ${}^3\Sigma_u^+$ sont calculés dans [82], le potentiel ${}^5\Sigma_g^+$ dans [54, 56, 82, 83, 84], et les coefficients C_{2n} de l'interaction à grande distance interatomique dans [85, 86].

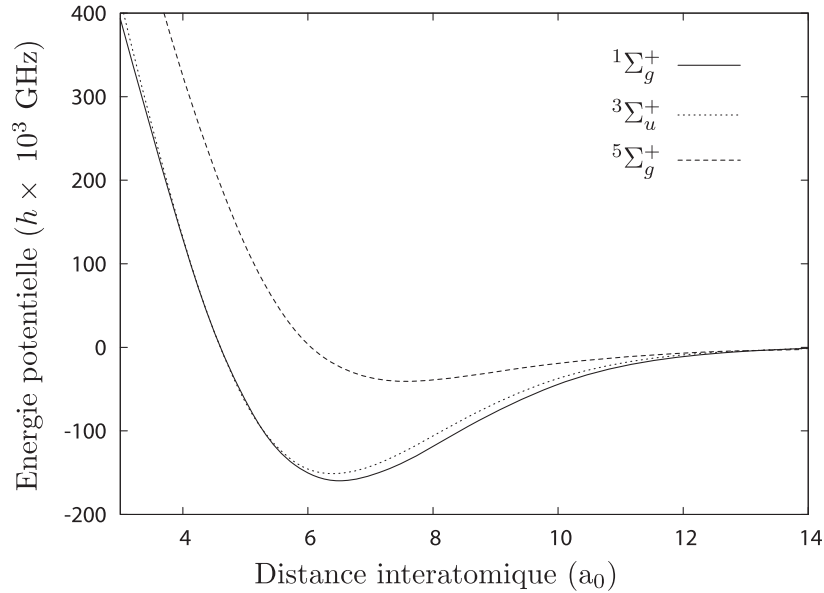


Figure 2.13 – Potentiels d’interaction entre deux atomes d’hélium métastables 2^3S_1 dans l’état électronique singulet, triplet et quintuplet.

2.4.1.2 Etats couplés optiquement

Dans l’expérience, les atomes sont piégés magnétiquement, et leur énergie de collision est suffisamment faible pour que seule l’onde partielle $\ell = 0$ contribue à la photoassociation. L’état qui caractérise les degrés de liberté interne et de rotation de la paire d’atomes est $|(S_a = 1, S_b = 1), S = 2, M_S = 2; \ell = 0, M_\ell = 0\rangle$. Le moment cinétique total J est la somme $S + L + \ell$ où L est le moment cinétique électronique orbital. Pour une paire d’atomes dans l’état métastable 2^3S on a $L = 0$. L’état de collision initial est donc caractérisé par $J = 2$ et $M_J = 2$. Le moment cinétique total J n’est pas conservé en présence du laser de photoassociation. On note J' et $M_{J'}$ le moment cinétique total de l’état excité et sa projection sur l’axe de quantification du laboratoire. Les règles de sélection pour le couplage dipolaire-électrique induit par le laser sont les suivantes :

- $|J - 1| \leq J' \leq |J + 1|$
- $M_{J'} - M_J = q$ où $q = -1, 0, 1$ pour une polarisation σ^-, π et σ^+ de la lumière.
- Le couplage entre états ayant la même propriété vis à vis de l’inversion des coor-

données électroniques par rapport au centre de charge de la molécule est nul.

Dans l'expérience que nous voulons interpréter, les atomes sont excités dans un état $J' = 1$, $M_{J'} = 1$. Comme nous l'avons souligné précédemment, l'état de collision initial $|(S_a = 1, S_b = 1), S = 2, M_S = 2; \ell = 0, M_\ell = 0\rangle$ n'est pas le seul état couplé à l'état excité, et donc donnant une contribution au décalage de la résonance de photoassociation. Du fait des règles de sélection, la projection du moment cinétique total $M_J = M_S + M_\ell$ d'un état couplé à l'état excité est $M_J = 1 - q$. De plus S et ℓ sont contraints de la façon suivante : $J = S + \ell$, $J' = 1$ et le moment cinétique unité du photon obéissent à l'inégalité triangulaire. Ainsi, les états symétrisés (voir l'annexe A.1) qui sont couplés par la lumière σ^- et σ^+ sont donnés respectivement par (2.8) et (2.9) en utilisant la notation simplifiée (A.2) de l'annexe A.1) :

$$\left\{ \begin{array}{l} |22;00\rangle \\ |22;20\rangle \quad |21;21\rangle \quad |20;22\rangle \quad |00;22\rangle \\ |22;40\rangle \quad |21;41\rangle \quad |20;42\rangle \quad |2-1;43\rangle \quad |2-2;44\rangle \end{array} \right. \quad (2.8)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} |20;00\rangle \quad |00;00\rangle \\ |20;20\rangle \quad |21;2-1\rangle \quad |22;2-2\rangle \quad |2-1;21\rangle \quad |2-2;22\rangle \quad |00;20\rangle \\ |20;40\rangle \quad |21;4-1\rangle \quad |22;4-2\rangle \quad |2-1;41\rangle \quad |2-2;42\rangle \end{array} \right. \quad (2.9)$$

Nous commentons (2.8) et (2.9) :

- Dans (2.8) $M_S + M_\ell = 2$ et (2.9) $M_S + M_\ell = 0$.
- Les fonction d'onde de collision des voies $|22;00\rangle$ et $|20;00\rangle$ qui apparaissent à la fois dans (2.8) et (2.9) dépendent de la longueur de diffusion a des voies quintuplet que nous voulons déterminer. Les fonctions d'onde des autres voie ne dépendent pas de a , puisqu'elles correspondent à une collision dans l'état singulet, ou à des collisions dans l'onde d ou g où l'influence de la barrière centrifuge est prépondérante.
- En changeant la polarisation du laser de photoassociation, on change la proportion des contributions dépendant ou non de a puisque les voies couplées sont diffé-

rentes dans les deux cas.

- Les collisions dans l'état $|00;00\rangle$ sont caractérisées par la longueur de diffusion a_1 du potentiel $^1\Sigma_g^+$ (voir la figure 2.13). Elle est estimée à $a_1 = 35 \pm 15 a_0$ [25, 82].

Nous décrivons à présent le potentiel excité. Contrairement au cas que nous venons d'étudier pour une paire d'atomes dans l'état $2^3S_1 + 2^3S_1$, S et ℓ ne sont pas des bons nombres quantiques pour décrire les courbes de potentiel connectées à l'asymptote $2^3S_1 + 2^3P_0$. Du fait de la structure fine de l'état P, le spin S est couplé au moment cinétique électronique orbital ℓ et n'est pas conservé. D'autre part, l'interaction entre un atome dans l'état S et un atome dans l'état P n'est pas isotrope puisqu'elle dépend de l'orientation relative du moment cinétique électronique orbital de l'atome dans l'état P et de l'axe interatomique. Le moment cinétique ℓ n'est donc pas conservé. Les bons nombres quantiques pour le système sont J , M_J et Ω , la projection de $L + S$ sur l'axe interatomique. Le potentiel purement à longue portée 0_u^+ exploré expérimentalement a déjà été évoqué précédemment. La décomposition de l'état électronique 0_u^+ dans la base du cas (a) de Hund est nécessaire au calcul exact du couplage lumineux entre les états fondamental et excité. Les états $^5\Pi_u, ^3\Pi_u, ^5\Sigma_u^+$ and $^1\Sigma_u^+$ contribuent à cette décomposition [44]. L'état $^3\Sigma_u^+$ est absent puisqu'il appartient au sous-espace 0_u^- . Dans l'expérience, on forme l'état excité $J' = 1$. L'état $J' = 2$ n'est pas symétrique par l'échange des noyaux bosoniques, et n'est donc pas physique. L'état $J' = 3$ est très faiblement couplé à l'état initial et n'est pas observé expérimentalement. Comme l'état $J' = 1$ est formé à partir d'une paire d'atomes en collision $J = 2, M_J = 2$, les règles de sélection imposent que $M_{J'} = 1$ pour l'état excité. L'état excité auquel nous nous intéressons est donc $|J' = 1, M_{J'} = 1; 0_u^+\rangle$. Nous ne reprenons pas ici le calcul de [81] des couplages entre cet état et les états (2.8) et (2.9). Ces couplages dépendent de la distance interatomique r puisque l'état électronique excité en dépend aussi. Nous proposons ici simplement un calcul direct des couplages pour une grande distance interatomique. Comme les états que nous étudions sont purement à longue portée, leur état électronique est voisin de celui de deux atomes indépendants. L'approximation qui consiste à remplacer un couplage par sa valeur asymptotique s'avère excellente pour les états de nombre vibrationnel $v \geq 1$, et occasionne des écarts de l'ordre de 10% avec le calcul

exact pour $\nu = 0$. Les applications numériques ultérieures sont bien sûr effectuées avec le couplage dépendant de la distance interatomique. Nous voulons finalement trouver $\Omega_{S, M_S; \ell, M_\ell} = \sqrt{\frac{2\pi I_q}{c}} \langle J' = 1, M_{J'} = 1, 0_u^+ | \vec{d}_a \cdot \vec{\epsilon} + \vec{d}_b \cdot \vec{\epsilon} | S, M_S; \ell, M_\ell \rangle$ l'élément de matrice ce couplage dipolaire électrique entre l'état moléculaire excité et un état de collision entre métastables. I_q est l'intensité lumineuse dans la polarisation qui autorise la transition ($q = -1, 0, +1$ pour une polarisation σ^-, π, σ^+), c la vitesse de la lumière, d_a et d_b les opérateurs dipôle des atomes a et b . L'opérateur $\vec{d}_i \cdot \vec{\epsilon}$, où ϵ est le vecteur polarisation, agit uniquement sur le moment cinétique orbital L_i de projection M_{L_i} de l'atome i de la façon suivante, où $q = -1$ pour une polarisation σ^- et $q = +1$ pour une polarisation σ^+ :

$$\vec{d}_i \cdot \vec{\epsilon} | L_i = 0, M_{L_i} = 0 \rangle = d_{at} | L_i = 1, M_{L_i} = q \rangle \quad (2.10)$$

Nous décomposons le spin électronique total S d'une paire d'atomes métastables a et b de spin S_a et S_b de projection M_{S_a} et M_{S_b} :

$$|(S_a S_b) S M_S \rangle = \sum_{M_{S_a}, M_{S_b}} \langle S_a, M_{S_a}; S_b, M_{S_b} | (S_a S_b) S M_S \rangle | S_a, M_{S_a}; S_b, M_{S_b} \rangle \quad (2.11)$$

Nous définissons $j_i = L_i + S_i$ le moment cinétique électronique total de l'atome i , et $j = j_a + j_b$. Dans l'état excité, et dans la limite d'une grande distance interatomique, un atome i a absorbé un photon proche de résonance avec la transition atomique $S_1 - P_0$, et se trouve alors dans l'état $j_i = 0$ dont la projection sur le ket du membre de droite de (2.10) s'écrit :

$$\langle (S_i = 1, L_i = 1) j_i = 0, M_{j_i} = 0 | S_i = 1, M_{S_i} = -q; L_i = 1, M_{L_i} = q \rangle = 1/\sqrt{3} \quad (2.12)$$

L'autre atome n'a pas absorbé de lumière, et reste dans un état $j_i = 1$:

$$\langle (S_i = 1, L_i = 0) j_i = 1, M_{j_i} = -q | S_i = 1, M_{S_i} = q; L_i = 0, M_{L_i} = 0 \rangle = 1 \quad (2.13)$$

On a alors dans la base électronique de deux atomes sans interaction, selon que l'atome a ou b ait absorbé le photon :

$$\begin{aligned} \langle (S_a L_a S_b L_b) j_a = 0, M_{j_a} = 0; j_b = 1, M_{j_b} = q | (S_a L_a S_b L_b j_a j_b) j = 1, M_j = q \rangle &= 1 \\ \langle (S_a L_a S_b L_b) j_a = 1, M_{j_a} = q; j_b = 0, M_{j_b} = 0 | (S_a L_a S_b L_b j_a j_b) j = 1, M_j = q \rangle &= 1 \end{aligned}$$

On doit prendre en compte à présent le moment cinétique ℓ de rotation des atomes, et symétriser correctement la fonction d'onde. On trouve dans [87] le changement de base qui permet de passer de la base de deux atomes sans interaction en rotation à la base du cas (c) de Hund symétrisée :

$$|(S_a L_a S_b L_b j_a j_b) \Omega J M_J\rangle = \sum_{\ell} \sqrt{\frac{2\ell+1}{2J+1}} \langle j \ell \Omega 0 | J \Omega \rangle |(S_a L_a S_b L_b j_a j_b) j \ell J M_J\rangle \quad (2.14)$$

L'état que nous formons se note en utilisant la notation du membre de gauche de (2.14) :

$$|J' = 1, M_{J'} = 1, 0_u^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|(101110)011\rangle + |(111001)011\rangle) \quad (2.15)$$

On trouve alors finalement en combinant les changements de base :

$$\begin{aligned} \Omega_{S, M_S; \ell, M_{\ell}} = \sqrt{\frac{2\pi I_q}{c}} \frac{\sqrt{2} d_{at}}{3} \sqrt{2\ell+1} \langle j = 1, \Omega = 0; \ell, 0 | J = 1 \Omega = 0 \rangle \times \\ \langle S_a = 1, M_{S_a} = -q; S_b = 1, M_{S_b} = M_S + q | S M_S \rangle \end{aligned} \quad (2.16)$$

2.4.1.3 Deux expressions équivalentes du décalage lumineux

Nous calculons deux expressions pour le décalage des résonances associées aux états liés de l'état excité $|J' = 1, M_{J'} = 1; 0_u^+\rangle$ du fait du couplage lumineux avec les états fondamentaux. Nous utilisons un Hamiltonien effectif et deux expressions du propagateur pour les voies dans l'état fondamental électronique non couplées optiquement pour établir l'équivalence entre deux formules utilisées dans des références précédentes. La première expression utilise une somme sur tout le spectre d'énergie des états fondamentaux [52, 57]. La seconde utilise des fonctions d'onde à une énergie donnée, et s'avère

beaucoup plus simple à évaluer numériquement [41, 51, 58, 88]. L'équivalence entre ces deux formules est une extension de la référence [88]. La contribution au décalage des états liés qui est explicite dans la première expression est aussi contenue dans la seconde, ce qui est illustré dans l'annexe C.12.

Nous établissons à présent l'Hamiltonien effectif du système. Nous négligeons l'interaction spin-dipôle responsable du couplage entre les voies de collision dans l'état électronique fondamental (voir paragraphe 4.2.1). Nous nous ramenons ainsi à un problème à deux voies $|g\rangle = |S, M_S; \ell, M_\ell\rangle$ et $|e\rangle = |J' = 1, M_{J'} = 1; 0_u^+\rangle$. Cette approximation sera discutée ultérieurement. Les décalages $\delta_{S, M_S; \ell, M_\ell}$ calculées pour les voies (2.8), (2.9) sont ajoutés pour former le décalage total δ .

$$\delta = \sum_{g=S, M_S; \ell, M_\ell} \delta_g \quad (2.17)$$

Le couplage induit par le laser d'intensité I entre un état $g = (S, M_S; \ell, M_\ell)$ et l'état excité e est noté $\Omega_{S, M_S; \ell, M_\ell}(r) = \Omega_{eg}(r)$. Le couplage $\Omega_{eg}(r)$ est le résultat d'une intégration sur les variables électroniques et les variables angulaires de l'axe interatomique et n'agit que sur la distance interatomique r . Le problème est décrit par un Hamiltonien à deux voies H_{2C} (2.18) dépendant de r :

$$\begin{aligned} H_{2C} &= H_0 + V_R \\ H_0 &= -\mathbf{1} \frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \begin{pmatrix} V_g(r) & 0 \\ 0 & V_e(r) - \Delta - i\frac{\gamma}{2} \end{pmatrix} \\ V_R &= \begin{pmatrix} 0 & \Omega_{ge}(r) \\ \Omega_{eg}(r) & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Dans (2.18), $V_g(r)$ est le potentiel fondamental, somme du potentiel d'interaction $^{2S+1}\Sigma_g^+$ et du potentiel centrifuge $\ell(\ell+1)/2\mu r^2$. $V_e(r)$ est le potentiel $J = 1, 0_u^+$. $\mathbf{1}$ est la matrice identité. γ rend compte de l'émission spontanée depuis l'état excité. Le zéro d'énergie est le seuil de dissociation du potentiel associé à l'état $g : (S = 2, M_S = 2; \ell = 0, M_\ell = 0)$ correspondant à la collision de deux atomes métastables polarisés. Δ est le désaccord

$\omega_L - \omega_0$ entre la fréquence du laser ω_L et la fréquence de la transition atomique $S - P_0$ (voir la figure 2.1). En présence d'un champ magnétique B , les potentiels correspondant à des voies de valeur de M_S différentes sont décalés proportionnellement à $g_S \mu_B B$ où g_S est le facteur de Landé pour le spin S et μ_B le magnéton de Bohr. Nous définissons l'énergie $E_{M_S}^\infty$ et le vecteur d'onde $k_{M_S}^\infty$ qui apparaissent dans les éléments de matrice de l'Hamiltonien effectif $H_{eff}(E)$:

$$E_{M_S}^\infty = V_g(\infty) = (M_S - 2)g_S \mu_B B \quad (2.19)$$

$$k_{M_S}^\infty = \sqrt{2\mu(E - E_{M_S}^\infty)} \quad (2.20)$$

Afin d'expliciter l'Hamiltonien effectif, nous définissons P et Q les projecteurs sur les voies fondamentales et excitées respectivement (2.21). Ces états sont caractérisés par des grandeurs α et β qui désignent soit un nombre vibrationnel soit l'énergie de collision des états propres de PH_0P et QH_0Q

$$\begin{aligned} P &= \sum_{\alpha} |g, \alpha\rangle \langle g, \alpha| \\ Q &= \sum_{\beta} |e, \beta\rangle \langle e, \beta| \end{aligned} \quad (2.21)$$

Nous définissons $G_0^+(E) = (E - H_0 + i\varepsilon)^{-1}$ le propagateur en l'absence de couplage correspondant à la condition aux limites d'une onde sortante (chapitre XIX [89]). L'Hamiltonien effectif H_{eff} pour les états excités s'écrit :

$$H_{eff}(E) = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V_e(r) - (\Delta + i\frac{\gamma}{2}) + QV_R P G_0^{(+)}(E) P V_R Q \quad (2.22)$$

Nous faisons l'approximation, dont la validité est discutée à la fin de ce paragraphe, qu'un seul état excité caractérisé par un nombre vibrationnel ν est à résonance. On a donc $Q = Q_\nu = |e, \nu\rangle \langle e, \nu|$. L'élément de matrice $\langle e, \nu | H_{eff} | e, \nu \rangle$ est l'énergie de l'état vibrationnel ν perturbé par la lumière. Son expression fait intervenir (2.23) qui a une partie réelle $\delta^\nu(E)$ qui correspond au décalage de l'énergie du niveau ν , et une partie

imaginaire $\Gamma^v(E)$ qui correspond à un élargissement radiatif :

$$\langle e, v | Q_v V_R P G_0^{(+)}(E) P V_R Q_v | e, v \rangle = \delta_g^v(E) - i\Gamma_g^v(E)/2 \quad (2.23)$$

Considérons l'élément de matrice $\langle r' | P G_0^{(+)}(E) P | r \rangle = \mathcal{G}^+(E; r, r')$ du propagateur $P G_0^{(+)}(E) P$. L'équation (2.24) montre qu'il intervient dans (2.23) où l'on note $\phi_v^e(r)$ la fonction d'onde réelle associée à l'état $|e, v\rangle$. On utilise aussi le fait que Ω_{eg} est réel, de telle sorte que $\Omega_{eg} = \Omega_{ge}$.

$$\langle \phi_v^e | Q V_R P G_0^{(+)}(E) P V_R Q | \phi_v^e \rangle = \int_0^\infty \int_0^\infty \Omega_{eg}(r) \Omega_{eg}(r') \mathcal{G}^+(E; r, r') \phi_v^e(r) \phi_v^e(r') dr dr' \quad (2.24)$$

$\mathcal{G}^+(E; r, r')$ peut s'exprimer de deux façons différentes :

1. La définition $G_0^{(+)}(E) = (E + i\varepsilon - H_0)^{-1}$ du propagateur et l'expression de $P G_0^{(+)}(E) P$ en fonction d'états discrets $|g, i = 1 \dots n\rangle$ d'énergie E_g^i , et d'états de diffusion $|g, E'\rangle$ d'énergie E' dans la voie g donne l'équation (2.25). $\mathcal{P}\mathcal{V}$ désigne la valeur principale de Cauchy, $\phi_g^i(r)$ est la fonction d'onde réelle associée à l'état lié $|g, i = 1 \dots n\rangle$, $\phi_g^E(r)$ est la fonction d'onde réelle associée à l'état de diffusion $|g, \alpha = E\rangle$ et E_g^∞ est l'énergie de dissociation associée à la voie g (voir (2.19)).

$$\mathcal{G}^+(E; r, r') = \sum_{i=1}^n \frac{\phi_g^i(r') \phi_g^i(r)}{E - E_g^i} + \mathcal{P}\mathcal{V} \int_{E_g^\infty}^{+\infty} \frac{\phi_g^{E'}(r') \phi_g^{E'}(r)}{E - E'} dE' - i\pi \phi_g^E(r') \phi_g^E(r) \quad (2.25)$$

La fonction d'onde ϕ_g^E est solution de l'équation de Schrödinger radiale associée à la voie g qui s'annule pour $r \rightarrow 0$. Elle est qualifiée pour cette raison de *régulière à gauche*. Son expression pour $r \rightarrow \infty$ fait apparaître un déphasage $\eta_g(k_g^\infty)$ et le vecteur d'onde k_g^∞ .

$$\phi_g^E(r \rightarrow \infty) = \sqrt{\frac{2\mu}{\pi k_g^\infty}} \sin \left[k_g^\infty r - \ell \frac{\pi}{2} + \eta_g(k_g^\infty) \right] \quad (2.26)$$

2. La solution de l'équation différentielle qui définit le propagateur $\mathcal{G}^+(E; r, r')$ avec les conditions aux limites adéquates donne (chapter XIX in [89]) :

$$\mathcal{G}^+(E; r, r') = -\pi \phi_g^E(r_<) \phi_g^{E+}(r_>) \quad (2.27)$$

$r_<$ and $r_>$ sont respectivement le plus petit et le plus grand de r et r' . ϕ_g^{E+} est solution de la même équation de Schrödinger que ϕ_g^E , mais avec une condition aux limites d'onde sortante :

$$\phi_g^{E+}(r \rightarrow \infty) = \sqrt{\frac{2\mu}{\pi k_g^\infty}} \exp \left[i \left(k_g^\infty r - \ell \frac{\pi}{2} + \eta_g(k_g^\infty) \right) \right] \quad (2.28)$$

On utilise (2.25) ou (2.27) dans (2.24), et on identifie les parties réelle et imaginaire de (2.24) avec celles de (2.23) pour obtenir l'élargissement radiatif et le décalage lumineux. Les expressions (2.25) et (2.27) donnent la même forme pour l'élargissement radiatif $\Gamma^v(E)$:

$$\Gamma_g^v(E) = 2\pi \left| \int_0^\infty \phi_g^E(r) \Omega_{eg}(r) \phi_e^v(r) dr \right|^2 \quad (2.29)$$

L'expression du décalage $\delta^v(E)$ est différente selon que l'on utilise (2.25) ou (2.27) qui donnent respectivement (2.30) et (2.31) :

$$\delta_g^v(E) = \sum_{i=1}^n \frac{\left| \int_0^\infty \phi_g^i(r) \Omega_{eg}(r) \phi_e^v(r) dr \right|^2}{E - E_g^i} + \mathcal{P} \int \frac{\left| \int_0^\infty \phi_g^{E'}(r) \Omega_{eg}(r) \phi_e^v(r) dr \right|^2}{E - E'} dE' \quad (2.30)$$

$$\delta_g^v(E) = 2\pi \int_0^\infty dr \int_0^r dr' \Omega_{eg}(r) \Omega_{eg}(r') \tilde{\phi}_g^E(r) \phi_g^E(r') \phi_e^v(r) \phi_e^v(r') \quad (2.31)$$

La solution normalisée en énergie $\tilde{\phi}_g^E$ de l'équation de Schrödinger radiale à l'énergie E pour la voie g , a une condition aux limites pour $r \rightarrow \infty$ qui correspond à la partie réelle de (2.28) :

$$\tilde{\phi}_g^E(r \rightarrow \infty) = -\sqrt{\frac{2\mu}{\pi k_g^\infty}} \cos \left(k_g^\infty r - \ell \frac{\pi}{2} + \eta_g(k_g^\infty) \right)$$

Cette fonction d'onde diverge pour $r \rightarrow 0$ et n'a donc en elle même pas de sens physique. Elle est qualifiée d'*irrégulière à gauche*.

L'expression (2.31), qui a déjà été établie de différentes manières [41, 51, 58, 59], est plus facile à calculer numériquement que l'expression (2.30) puisqu'elle n'utilise que des fonctions d'onde à l'énergie E plutôt que tout le spectre d'états d'énergie E' and E_g^i . Les deux expressions sont issues de deux expressions exactes du propagateur en l'absence de couplage lumineux (2.25) et (2.27), et sont donc équivalentes [88]. En particulier, l'expression (2.31) contient la contribution au décalage d'états liés, qui est explicite dans l'expression (2.30).

Nous avons fait deux approximations. Tout d'abord, nous avons supposé que lorsque le laser de photoassociation est proche de résonance avec un état excité, l'influence d'autres états excités est négligeable. Cette approximation est valable tant que l'intensité du laser de photoassociation est suffisamment faible pour que $\delta^v(E)$ and $\Gamma^v(E)$ soient petits devant l'écart en énergie entre deux niveaux excités [41, 58, 59]. Si cette approximation n'est plus valable, le décalage n'est plus une fonction quadratique du couplage $\Omega_{eg}(r)$, et n'est donc plus proportionnel à l'intensité du laser [58]. Nous nous restreignons aux décalages linéaires avec l'intensité du laser tels que ceux que nous avons observés expérimentalement.

D'autre part, nous avons négligé l'interaction spin-dipôle entre différents états de collision fondamentaux. Les prendre en compte ajoute des termes de type $Q_v V_R P' G_0^{(+)}(E) P V_R Q_v$ dans l'Hamiltonien effectif (2.22), où P' est défini de façon analogue à (2.21), mais pour une autre voie de collision fondamentale g' . Ces éléments doivent en toute rigueur être inclus dans le calcul du décalage. Leur importance par rapport aux éléments $Q_v V_R P G_0^{(+)}(E) P V_R Q_v$ que nous n'avons pas négligés est la même que la probabilité par collision de relaxation de spin par rapport à la probabilité de collision élastique : en effet une collision de relaxation de spin change l'état des partenaires de collision (élément $P' G_0^{(+)}(E) P$) contrairement à une collision élastique (élément $P G_0^{(+)}(E) P$). Ces probabilités sont calculées dans [26, 27, 90] et indiquent que les éléments matrice que nous négligeons sont quatre ordres de grandeur inférieurs à ceux que nous conservons.

2.4.2 Calcul du décalage pour l'hélium

Les expressions du décalage induit par la lumière (2.17) et (2.31) font intervenir des intégrales de recouvrement de fonctions d'onde régulières et irrégulières avec la fonction d'onde de l'état excité. Comme l'état excité est dans un potentiel purement à longue portée, ces intégrales ne dépendent pas de la partie à courte distance interatomique de la fonction d'onde du fondamental, et le calcul montre que ces intégrales peuvent être tronquées à $R_{min} = 100 a_0$ et $R_{max} = 500, 800, 1000 a_0$ pour $v=0, 1$ et 2 (voir les figures 2.4 et 2.14a). On peut utiliser une expression asymptotique de la fonction d'onde de collision. Le calcul des couplages $\Omega_{S,M_S;\ell,M_\ell}(r)$ est effectué dans l'appendice B de [81], et nous en avons présenté un calcul asymptotique dans le paragraphe 2.4.1.2.

2.4.2.1 Contribution de voies fondamentales $\ell = 0$

Dans l'expérience que nous interprétons, l'état excité est formé par de la lumière σ^- à partir de paires d'atomes dans la voie $S = 2, M_S = 2; \ell = 0, M_\ell = 0$ avec l'énergie de collision E_∞ . La contribution de cette voie fait intervenir des solutions régulières et irrégulières de l'équation de Schrödinger radiale à l'énergie $E = E_\infty = (k_{M_S=2}^\infty)^2/2\mu$ pour le potentiel ${}^5\Sigma_g^+$ et $\ell = 0$. Ces solutions sont tracées sur la figure 2.14b. Leur expression asymptotique est la suivante :

$$\Psi_{2,2;0,0}(r) = \sqrt{\frac{2\mu}{\pi k_{M_S=2}^\infty}} \sin [k_{M_S=2}^\infty(r-a)] \quad (2.32)$$

$$\tilde{\Psi}_{2,2;0,0}(r) = -\sqrt{\frac{2\mu}{\pi k_{M_S=2}^\infty}} \cos [k_{M_S=2}^\infty(r-a)] \quad (2.33)$$

On utilise (2.31) et le développement de (2.32) et (2.33) pour $k_{M_S=2}^\infty \rightarrow 0$:

$$\delta_{2,2;0,0}^{v=i}(E_\infty) \approx -4\mu \int_0^\infty dr_1 \int_0^{r_1} dr_2 \Omega_{2,2;0,0}(r_1) \phi_e^{v=i}(r_1) \Omega_{2,2;0,0}(r_2) \phi_e^{v=i}(r_2) (r_2 - a) \left[1 + \frac{(k_{M_S=2}^\infty)^2}{2} ((r_1 - a)^2 + \frac{(r_2 - a)^2}{6}) \right] \quad (2.34)$$

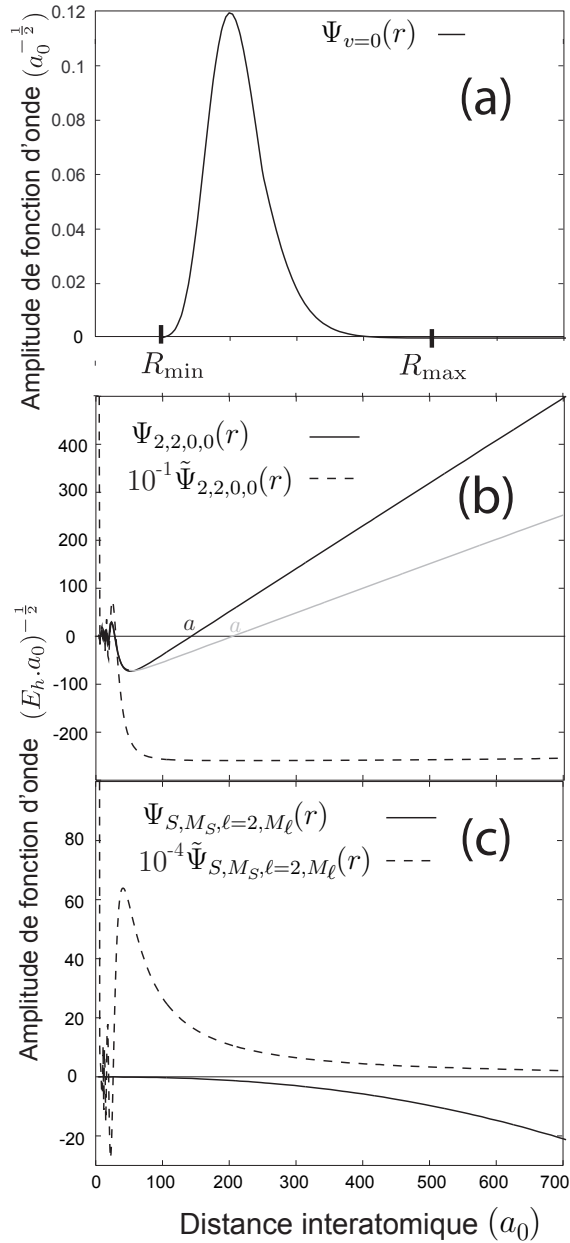


Figure 2.14 – Fonctions d’onde intervenant dans le calcul du décalage (2.31). La partie (a) illustre la fonction d’onde de l’état électroniquement excité $v = 0$ du potentiel $J = 1,0_u^+$ dont le support est compris entre $R_{\min} = 100 a_0$ and $R_{\max} = 500 a_0$. Les fonctions d’onde $v = 1$ et $v = 2$ sont représentées sur la figure 2.4. La partie (b) illustre les fonctions d’onde régulière $\Psi_{2,2,0,0}$ et irrégulière $\tilde{\Psi}_{2,2,0,0}$ correspondant à une collision dans l’onde s à l’énergie de collision nulle. On a représenté $\Psi_{2,2,0,0}$ pour deux valeurs de a en noir et en gris. Dans le cas de la fonction d’onde grise, on voit que le recouvrement des différentes fonctions d’onde est proche de l’annulation du fait de la compensation de parties positives et négatives dans l’intégration du produit des trois fonctions d’ondes $\Psi_{v=0}$, $\Psi_{2,2,0,0}(r)$ et $\tilde{\Psi}_{2,2,0,0}$. La partie (c) illustre $\Psi_{S,M_S,\ell=2,M_\ell}$ et $\tilde{\Psi}_{S,S;\ell=2,M_\ell}$ pour une onde partielle de collision d . Nous remarquons que le produit des fonctions d’onde régulière et irrégulière qui apparaît dans l’équation (2.31) est du même ordre de grandeur pour (b) et (c) (prendre garde à l’échelle différente de l’axe vertical dans les deux cas). Ceci montre que la contribution au décalage de collisions dans l’onde d est du même ordre de grandeur que la contribution de collisions dans l’onde s .

L'équation (2.34) montre que pour $k_{M_S=2}^\infty \rightarrow 0$, la contribution de l'onde s au décalage contient un terme linéaire en a et quadratique en $k_{M_S=2}^\infty$, et donc linéaire en E_∞ . Dans la limite $k_{M_S=2}^\infty = 0$, l'équation (2.35) montre explicitement la dépendance linéaire en a de $\delta_{2,2;0,0}^{v=i}$:

$$\delta_{2,2;0,0}^{v=i}(0) = \left[-4\mu \int_0^\infty dr_1 \int_0^{r_1} dr_2 \Omega_{2,2;0,0}(r_1) \phi_e^{v=i}(r_1) \Omega_{2,2;0,0}(r_2) \phi_e^{v=i}(r_2) r_2 \right] - a \left[-4\mu \int_0^\infty dr_1 \int_0^{r_1} dr_2 \Omega_{2,2;0,0}(r_1) \phi_e^{v=i}(r_1) \Omega_{2,2;0,0}(r_2) \phi_e^{v=i}(r_2) \right] \quad (2.35)$$

L'état $|S = 2, M_S = 0; \ell = 0, M_\ell = 0\rangle$ est également couplé par la lumière σ^+ à l'état excité. Sa contribution au décalage fait intervenir des fonctions d'onde de la même forme que (2.32) et (2.33), où $k_{M_S=2}^\infty$ doit être remplacé par $k_{M_S=0}^\infty = \sqrt{2\mu(E_\infty + 2g_S\mu_B B)}$ d'après (2.19) and (2.20). Dans le cas d'un champ magnétique suffisamment grand, l'approximation $\eta_{S=2, M_S=2; \ell=0, M_\ell=0} \simeq -k_{M_S=0}^\infty a$ et l'inégalité $k_{M_S=0}^\infty r \ll 1$ pour $R_{min} \leq r \leq R_{max}$ ne sont plus valables, et des fonctions d'onde calculées numériquement doivent être utilisées pour remplacer l'équation (2.34). La voie $|S = 0, M_S = 0; \ell = 0, M_\ell = 0\rangle$ est l'objet des mêmes remarques. De plus, comme nous l'avons déjà évoqué dans le paragraphe 2.4.1.2, le déphasage dans cette voie est donné par la longueur de diffusion a_1 du potentiel $^1\Sigma_g^+$ qui devrait être $20 a_0 \leq a_1 \leq 50 a_0$ d'après des calculs antérieurs [25, 82]. L'incertitude sur a_1 induit une incertitude sur le calcul du décalage si la polarisation laser de photoassociation a une composante σ^+ .

2.4.2.2 Contribution de voies fondamentales $\ell \neq 0$

Les fonctions d'ondes régulières et irrégulières d'une voie $|S, M_S; \ell \neq 0, M_\ell\rangle$ sont représentées sur la figure (2.14c). Bien que l'amplitude de la fonction d'onde régulière soit négligeable par rapport au cas $\ell = 0$, ce n'est pas le cas pour la fonction d'onde irrégulière. La contribution d'une voie $\ell \neq 0$ au décalage, qui fait intervenir le produit des fonctions d'onde (voir l'équation (2.31)) n'est pas nécessairement petite par rapport à une contribution $\ell = 0$. Les contributions $S, M_S; \ell \neq 0, M_\ell$ sont estimées correctement en négligeant l'interaction de Van der Waals par rapport au potentiel centrifuge. Ces

contributions sont donc indépendantes du potentiel d'interaction, et donc de a . Comme le domaine $R_{min} < r < R_{max}$ est classiquement inexploré du fait de la barrière centrifuge, nous n'avons pas besoin du déphasage $\ell > 0$. Les fonction d'ondes régulières et irrégulières peuvent être approchées de façon très satisfaisante par des fonctions de Bessel sphérique $j_\ell(k_{M_S}^\infty r)$ and $y_\ell(k_{M_S}^\infty r)$.

$$\Psi_{S,M_S;\ell \neq 0,M_\ell}(r) = \sqrt{\frac{2\mu}{\pi k_{M_S}^\infty}} (k_{M_S}^\infty r) j_\ell(k_{M_S}^\infty r) \quad (2.36)$$

$$\tilde{\Psi}_{S,M_S;\ell \neq 0,M_\ell}(r) = \sqrt{\frac{2\mu}{\pi k_{M_S}^\infty}} (k_{M_S}^\infty r) y_\ell(k_{M_S}^\infty r) \quad (2.37)$$

En utilisant le développement des fonctions d'onde (2.36) (2.37) pour $k_{M_S}^\infty \rightarrow 0$, nous trouvons l'expression suivante en fonction de l'énergie de collision et du champ magnétique.

$$\delta_{S,M_S;\ell \neq 0,M_\ell}^{v=i} \approx -4\mu \int_0^\infty dr_1 \int_0^{r_1} dr_2 \Omega_{S,M_S;\ell \neq 0,M_\ell}(r_1) \Omega_{S,M_S;\ell \neq 0,M_\ell}(r_2) \phi_e^{v=i}(r_1) \phi_e^{v=i}(r_2) \frac{1}{(2\ell+1)} \frac{r_2^{\ell+1}}{r_1^\ell} \left(1 + \frac{(k_{M_S}^\infty)^2}{2} \frac{(2\ell-1)r_2^2 - (2\ell+3)r_1^2}{(2\ell-1)(2\ell+3)}\right) \quad (2.38)$$

Avant de décrire la comparaison entre théorie et expérience, remarquons que nous avons envisagé la possibilité qu'un décalage lumineux, d'origine atomique, s'ajoute à celui que nous étudions, d'origine moléculaire. L'annexe A.2 montre qu'un tel décalage lumineux peut être négligé.

2.4.3 Comparaison entre théorie et expérience

Nous ajoutons d'après (2.17) les résultats (2.34) et (2.38) pour chaque voie de collision $S, M_S; \ell, M_\ell$ pour obtenir le résultat final. Le tableau 2.1 donne la dépendance du décalage en fonction de a dans le cas $E_\infty = 0$, $B = 0$ et une polarisation σ^- . Nous donnons la contribution des ondes partielles $\ell = 0, 2, 4$, leur somme, et le décalage total pour $a = 143 a_0$ [39]. La contribution de l'onde s est la plus importante, et indépendante du

champ magnétique. Le tableau 2.2 illustre les résultats obtenus avec une polarisation σ^+ et en champ magnétique nul en fonction de la longueur de diffusion a . Comme chaque voie de collision dans l'état électronique fondamental est couplée par de la lumière soit σ^- soit σ^+ , on peut pondérer les résultats pour la polarisation σ^+ et σ^- pour rendre compte d'une situation expérimentale donnée.

Tableau 2.1 – Contributions des ondes partielles s, d et g au décalage lumineux d'un niveau vibrationnel ν en MHz/W.cm⁻² pour un couplage par de la lumière σ^- , en champ magnétique B nul, et avec une énergie de collision E_∞ nulle. a est la longueur de diffusion pour le potentiel fondamental $^5\Sigma_g^+$ exprimée en rayon de Bohr a_0 . La dernière colonne donne le résultat pour la valeur $a = 143 a_0$ mesurée dans [39].

	onde s	onde d	onde g	total	total ($a = 143 a_0$)
$\nu=0$	$-16.75+0.0862 a$	-1.89	-0.06	$-18.70+0.0862 a$	-6.37
$\nu=1$	$-13.47+0.0310 a$	-2.64	-0.02	$-16.13+0.0310 a$	-11.70
$\nu=2$	$-38.16+0.1001 a$	-5.81	-0.01	$-43.88+0.1001 a$	-29.57

Tableau 2.2 – Contributions des ondes partielles s, d et g au décalage en MHz/W.cm⁻² pour un couplage par de la lumière σ^+ , en champ magnétique B nul, et avec une énergie de collision E_∞ nulle. a est la longueur de diffusion pour le potentiel fondamental $^5\Sigma_g^+$ exprimée en rayon de Bohr a_0 . L'incertitude sur la contribution de l'onde s est due à l'incertitude sur la longueur de diffusion $a_1 = (35 \pm 15) a_0$ du potentiel $^1\Sigma_g^+$ [25]. La dernière colonne donne les résultats pour $a_1 = 35 a_0$ and $a = 143 a_0$ [39].

	onde s	onde d	onde g	total	total ($a = 143 a_0$)
$\nu=0$	$-5.86\pm 0.03+0.0144 a$	-3.49	-0.01	$-9.36\pm 0.03+0.0144 a$	-7.36 ± 0.03
$\nu=1$	$-6.89\pm 0.02+0.0052 a$	-4.10	-0.004	$-10.99\pm 0.02+0.0052 a$	-10.25 ± 0.02
$\nu=2$	$-17.80\pm 0.06+0.0167 a$	-8.70	-0.002	$-26.50\pm 0.06+0.0167 a$	-24.11 ± 0.06

A champ magnétique nul, nous remarquons que les résultats totaux du tableau 2.2 diffèrent de moins de 15% de ceux du tableau 2.1. Les résultats expérimentaux de la figure 2.12, où le décalage de $\nu = 2$ est fortement réduit en lumière σ^+ , sont collectés en champ magnétique non nul, et l'approximation $k_{M_S=0}^\infty r \ll 1$ (voir le paragraphe 2.4.2.1) n'est plus valable. Le calcul numérique montre que la contribution de l'onde s est fortement réduite dans le cas σ^+ par rapport au cas σ^- du fait d'un recouvrement défavorable de fonctions d'onde, comme illustré par la figure 2.15. Nous avons cherché

à reproduire par le calcul le résultat expérimental de la figure 2.12, ce qui est illustré sur la figure 2.16. Quand nous passons d'un couplage d'un σ^- à σ^+ , on observe bien une réduction des décalages pour les trois niveau vibrationnels, particulièrement prononcée pour $v = 2$ comme nous venons de le justifier. Cette réduction est cependant légèrement sous-estimée par le calcul.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, le décalage est une fonction linéaire des éléments de couplage $\Omega_{S,M_S;l,M_l}^2$, et donc une fonction linéaire de l'intensité du laser I . L'intensité lumineuse vue par les atomes est délicate à établir de façon absolue. Cependant, nous remarquons que les valeurs des décalages calculées pour la valeur de a connue *a posteriori* (voir le tableau 2.1) est en accord à 40 % près. Le rapport des décalages de niveaux vibrationnels différents est lui une grandeur indépendante de l'intensité du laser, et que l'on peut donc déterminer aisément. La figure 2.17 illustre le rapport des décalages $\delta^{v=1}/\delta^{v=0}$ et $\delta^{v=2}/\delta^{v=0}$ en fonction de la longueur de diffusion a dans le cas d'un couplage σ^- et pour un champ magnétique nul. La singularité en $a \simeq 210 a_0$ est due à l'annulation avec changement de signe de $\delta^{v=0}$. Cela est illustré par la figure 2.14 : le décalage lumineux fait intervenir l'intégrale du produit de la fonction d'onde $\Psi_{v=0}$ (figure 2.14 (a)) avec la fonction d'onde $\Psi_{2,2,0,0}$ (figure 2.14 (b)). Des mesures expérimentales précises ont été prises pour une polarisation σ^- et une polarisation linéaire (mi σ^- mi σ^+). Des rapports $\delta^{v=1}/\delta^{v=0} = 1.70 \pm 0.14$ et $\delta^{v=2}/\delta^{v=0} = 3.3 \pm 0.7$ sont mesurés dans le premier cas. Ils correspondent à la partie gauche de la figure 2.17 pour lesquels tous les décalages δ^v sont vers le rouge de la transition atomique. Remarquons que la valeur de a prédite par la référence antérieure du groupe d'Orsay[53] correspond à la partie droite de la figure. Dans le deuxième cas on mesure des rapports $\delta^{v=1}/\delta^{v=0} = 1.50 \pm 0.12$ et $\delta^{v=2}/\delta^{v=0} = 3.3 \pm 0.7$.

La figure 2.18 confronte les résultats expérimentaux aux calculs théoriques pour déduire a . La mesure du rapport $\delta^{v=1}/\delta^{v=0}$ pour une polarisation σ^- (figure 2.18(a)) donne une détermination de la longueur de diffusion :

$$a = 7.2 \pm 0.6 \text{ nm}$$

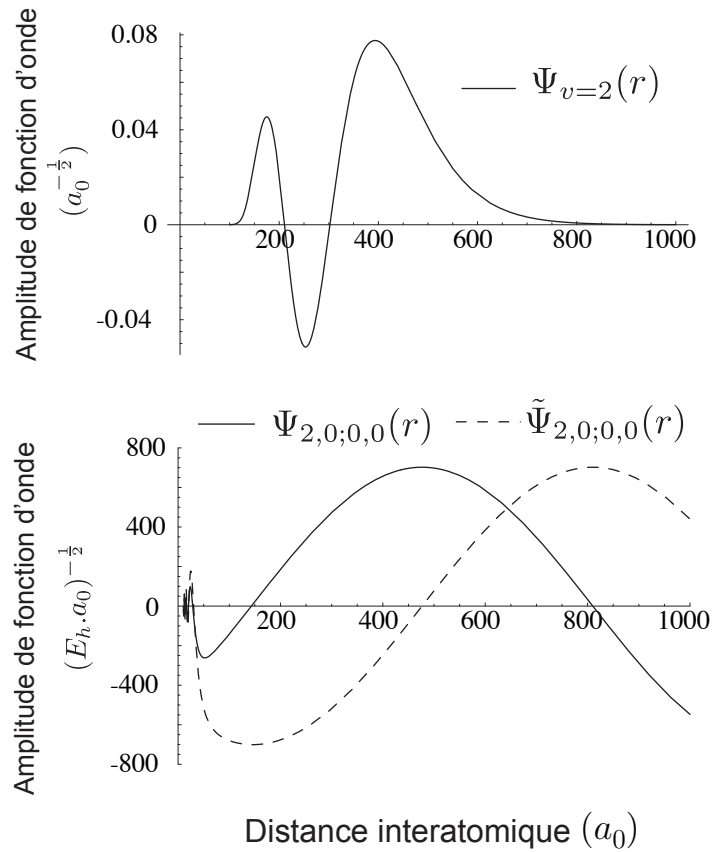


Figure 2.15 – Fonctions d’onde intervenant dans le calcul de la contribution de la voie $|2, 0; 0, 0\rangle$ au décalage lumineux du niveau excité $\nu = 2$ induit par de la lumière σ^+ , pour le champ magnétique magnétique utilisé expérimentalement (4 Gauss). Du fait du champ magnétique non nul, le vecteur d’onde de collision $k_{M_S=0}$ de la voie couplée est non nul et vaut quelques centaines de a_0^{-1} comme le montrent les oscillations des fonctions d’onde de collision. Le calcul du produit des fonctions d’ondes montre que le recouvrement est proche de l’annulation, et donc la contribution au décalage réduite. Ceci est responsable de la réduction du décalage lumineux de $\nu = 2$ quand on passe de la lumière σ^- à la lumière σ^+ (voir les résultats expérimentaux 2.12 et théoriques 2.16).

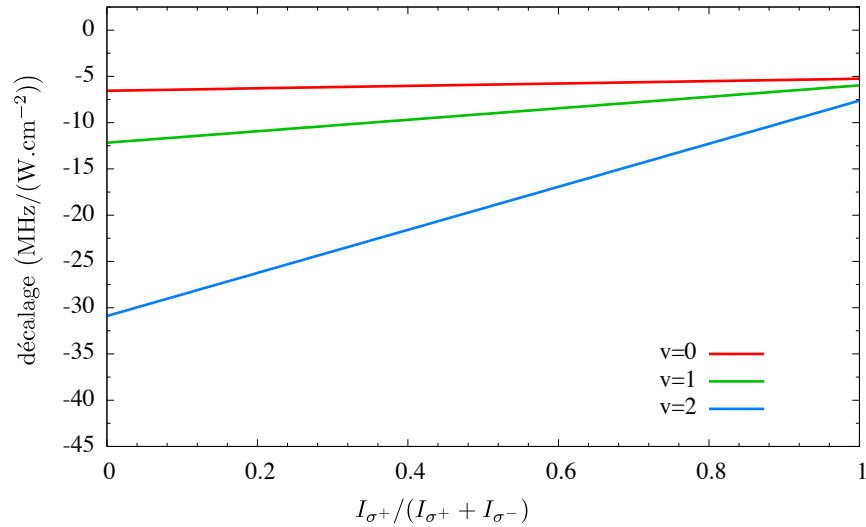


Figure 2.16 – Calcul des décalages lumineux pour $\nu = 0, 1, 2$ dans les conditions expérimentales de la figure 2.12, c'est à dire pour un champ magnétique de 4 G. La forte réduction du décalage de $\nu = 2$ est aussi observée expérimentalement, et interprétée par la figure 2.15.

Les mesures avec une polarisation linéaire et pour le rapport $\delta^{\nu=2}/\delta^{\nu=0}$ donnent des résultats moins précis mais toutefois compatibles. La comparaison de ce résultat avec certaines déterminations expérimentales antérieures ne donne pas un bon accord. L'observation de l'expansion du condensat de Bose-Einstein avait donné $a = 20 \pm 10$ nm [1] et $a = 16 \pm 8$ nm [2], tandis que la méthode du groupe d'Orsay utilisant l'observation conjointe des collisions élastiques et inélastiques donnait $a = 11.3^{+2.5}_{-1.0}$ nm [53]. Cependant, l'observation des collisions élastiques lors du refroidissement évaporatif avait donné un résultat compatible $a = 10 \pm 5$ nm [91]. Nous avons alors entrepris la confirmation de notre résultat par des expériences décrites dans la thèse de Steven Moal [55]. En effet, en utilisant la présente détermination de a , il est possible de déduire au moins de façon approchée l'énergie de liaison du dernier état lié $E_{\text{DEL}} = -\hbar^2/2\mu a^2$ dans le potentiel ${}^5\Sigma_g^+$. En utilisant la détermination de a par les décalages lumineux, nous avons mesuré avec succès cette énergie de liaison par photoassociation à deux photons [39]. En ajustant les potentiels *ab initio* disponibles à cette énergie de liaison, nous avons trouvé

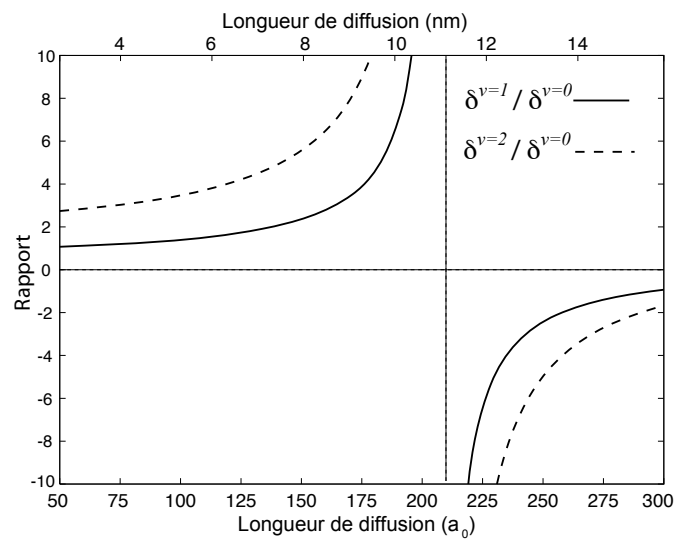


Figure 2.17 – Rapport des décalages $\delta^{v=1}/\delta^{v=0}$ et $\delta^{v=2}/\delta^{v=0}$ en fonction de la longueur de diffusion a dans le cas d'un couplage σ^- . Pour $a \approx 210 a_0$, $\delta^{v=0}$ change de signe, ce qui s'interprète à partir du recouvrement des fonctions d'ondes des figures 2.14 (a) et (b). Pour $a \leq 210 a_0$ le niveau $v = 0$ est décalé vers le rouge de la transition atomique, ce qui a été observé expérimentalement (voir figure 2.18).

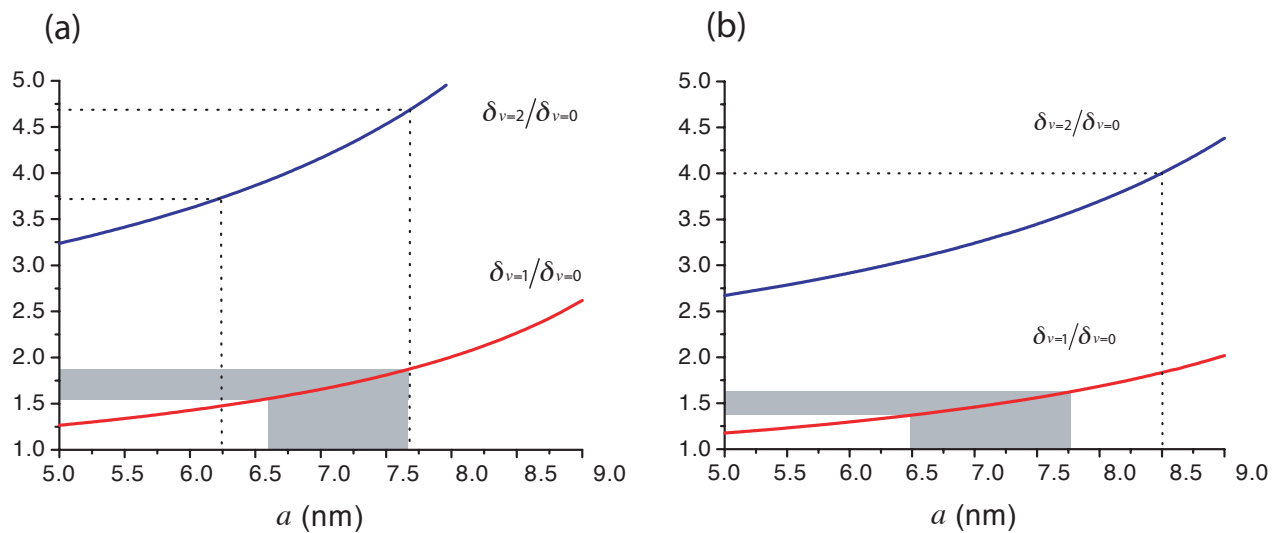


Figure 2.18 – Comparaison avec la théorie des mesures expérimentales des rapports des décalages lumineux $\delta_{\nu=1}/\delta_{\nu=0}$ (zone grisée) et $\delta_{\nu=2}/\delta_{\nu=0}$ (zone délimitée par des pointillés) induits par une lumière polarisée (a) σ^- et (b) linéaire. Celle-ci permet de déterminer la longueur de diffusion a . Les résultats expérimentaux les plus précis sont donnés par le rapport $\delta_{\nu=1}/\delta_{\nu=0} = 1.70 \pm 0.14$ en couplage σ^- et aboutissent à $a = 7.2 \pm 0.6$ nm.

qu'ils sont caractérisés par une longueur de diffusion $a = 7.512 \pm 0.005$ nm, ce qui est en parfait accord avec le résultat que nous présentons ici.

2.5 Conclusion et perspectives

Nous avons décrit dans ce chapitre les aspects théoriques et expérimentaux des décalages lumineux dans la spectroscopie de photoassociation de l'hélium métastable $^4He^*$. Ces développements ont permis de déterminer la longueur de diffusion $a = 7.2 \pm 0.6$ nm caractéristique des collisions entre atomes métastables 2^3S_1 polarisés. Nous avons considéré le cas où une paire d'atomes polarisés de spin est excitée dans un état moléculaire du potentiel $J = 1, 0_u^+$ par l'absorption d'un photon dont la fréquence est dans le rouge de la transition atomique $S - P_0$. Nous avons considéré le couplage de cet état excité aux états de diffusion et aux états liés des voies de collisions fondamentales et la dépendance de ces couplages en fonction de la polarisation du laser de photoassociation. Nous avons notamment insisté sur le rôle joué par les voies de collisions $\ell \neq 0$, et la dépendance en fonction de la longueur de diffusion a . En utilisant la méthode de l'Hamiltonien effectif, nous avons calculé l'expression des décalages lumineux. Expérimentalement, les décalages lumineux pour les niveaux vibrationnels $v = 0, 1, 2$ ont été étudiés en fonction de l'intensité du laser de photoassociation, ainsi que sa polarisation. Comme l'intensité du laser effectivement vue par les atomes est une quantité difficile à calibrer, nous avons utilisé des rapports des décalages lumineux qui en sont indépendants pour comparer théorie et expérience. En fait, on peut considérer que l'on dispose d'un système modèle pour l'étude des décalages lumineux dans la spectroscopie de photoassociation : la voie de collision initiale est bien définie étant donné que les atomes sont polarisés et que la température du nuage est très faible. D'autre part, l'atome considéré n'a pas de structure hyperfine, ce qui simplifie le traitement des collisions. Enfin, étant donné que le potentiel excité est purement à longue portée, nous disposons des fonctions d'ondes exactes décrivant les molécules excitées. En conséquence, nous pouvons utiliser l'expression asymptotique des fonctions d'ondes de collision pour calculer les quantités physiques qui font intervenir des recouvrements de fonctions d'onde. C'est la raison pour laquelle

nous avons pu exprimer le décalage lumineux comme une fonction linéaire de a , sans avoir à connaître les détails du potentiel d'interaction entre atomes métastables. En ce sens, la méthode que nous avons présentée ici est plus directe (mais moins précise) que la détermination par spectroscopie à deux photons réalisée ultérieurement [39, 55] : dans ce cas, on doit déduire le lien précis entre la longueur de diffusion et l'énergie de liaison du dernier état lié à partir de l'étude de potentiels *ab initio*.

Les atomes alcalino-terreux sont d'autres systèmes intéressants pour lesquels ces décalages lumineux, et de façon plus générale la photoassociation, pourraient être étudiés. Certains isotopes n'ont pas de structure hyperfine ce qui en fait des objets d'étude plus simples que les alcalins. Les isotopes ^{40}Ca , ^{86}Sr , ^{88}Sr ont été étudiés dans les références [34, 35, 92, 93, 94]. Le cas ^{88}Sr est particulièrement intéressant puisqu'il présente des potentiels à longue portée [95], et le cas de ^{174}Yb est particulier puisqu'il n'a ni structure fine, ni structure hyperfine.

CHAPITRE 3

DÉTERMINATION DE LA DURÉE DE VIE D'UN DIMÈRE D'HÉLIUM MÉTASTABLE PAR L'ÉTUDE DE PROFILS DE FANO DANS LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOASSOCIATION À DEUX PHOTONS.

Dans ce chapitre, nous étudions théoriquement et expérimentalement une expérience voisine de celle présentée au chapitre 2 (voir la figure 2.1). Ici, les atomes en collision ont la possibilité d'interagir avec un deuxième champ laser (voir la figure 3.1). Celui-ci est accordé au voisinage de la transition entre l'état moléculaire $J = 2$, ${}^5\Sigma_g^+$, $\nu = 14$ liant deux atomes métastables, et l'état moléculaire électroniquement excité $J' = 1$, 0_u^+ , $\nu = 0$. Un tel schéma de niveaux dit en Λ est bien connu en physique atomique [46], et a déjà été exploité plusieurs reprises en physique moléculaire (voir les références de la revue [9], chapitre VII). Nous nous intéressons aux spectres de photoassociation à deux photons qu'il est possible d'acquérir dans ces conditions. Ceux-ci font intervenir des formes de raies asymétriques universelles appelées profils de Fano [57, 96]. L'intérêt que nous portons à une telle expérience est double. D'une part, comme nous l'avons évoqué en conclusion du chapitre précédent (voir le paragraphe 2.5), la détermination de l'énergie de liaison de l'état vibrationnel $\nu = 14$ du potentiel ${}^5\Sigma_g^+$ permet de déterminer la longueur de diffusion correspondante. Cette étude à laquelle j'ai contribué [39] est décrite dans la thèse [55]. D'autre part la molécule $\nu = 14$, peut être qualifiée de molécule exotique puisqu'elle est constituée de deux atomes dans l'état métastable, chacun ayant une grande énergie interne (20 eV). Se pose alors le problème de sa désexcitation, et donc sa durée de vie. C'est cet aspect que nous développons ici. Nous voulons mettre en relation dans ce chapitre la largeur des raies de photoassociation à deux photons avec la durée de vie intrinsèque τ de la molécule exotique. Cela passe par une bonne compréhension des formes de raies rencontrées. Dans le chapitre 4 nous déterminerons théoriquement la durée de vie induite par autoionisation Penning, processus ayant pour état final un atome stable dans l'état ${}^4\text{He}(1^1S_0)$, un ion ${}^4\text{He}^+$ et un électron. Nous la comparerons avec le résultat expérimental $\tau = 1.4 \pm 0.3 \mu\text{s}$ que nous établissons dans ce

chapitre pour tenter de l'interpréter.

Ce chapitre est divisé en deux parties. Dans une première partie, nous calculons la forme de raie de photoassociation en fonction de paramètres expérimentaux (température du nuage d'atomes froids, intensité des deux lasers de photoassociation) et de grandeurs caractéristiques du système, en particulier la durée de vie τ du dimère He_2^* . Nous évoquons en introduction le caractère universel des profils de Fano, leur importance et leurs applications en physique atomique, notamment pour les atomes présentant une configuration de niveaux en Λ : transparence induite électromagnétiquement, piégeage cohérent de population dans des états dits *noirs*. Nous présentons ensuite les similitudes et différences avec notre problème de photoassociation. Dans la partie 3.1.1, nous étudions le problème le plus simple de diffusion qui fait intervenir un profil de Fano, et interprétons physiquement son asymétrie. Nous abordons alors dans le paragraphe 3.1.2 un calcul des spectres de photoassociation de l'hélium métastable. Deux mécanismes de pertes peuvent être envisagés : désexcitation radiative de l'état électroniquement excité $J' = 1, \nu = 0, 0_u^+$ (voir la figure 3.1) et pertes liées à la désexcitation du dimère $J = 2, \nu = 14, {}^5\Sigma_g^+$. Nous montrons que les deux taux de désexcitation se décomposent en produits et sommes de profils de Breit-Wigner et de profils de Fano dont l'amplitude et la largeur dépendent des taux de relaxation des états liés $0_u^+ \nu = 0$ et ${}^5\Sigma_g^+, \nu = 14$. Cette décomposition, à notre connaissance inédite, est obtenue en adoptant une méthode mettant en jeu des projecteurs et un Hamiltonien effectif. Les développements de cette partie s'appuient sur la référence [97] qui traite des profils de Fano observés en spectroscopie atomique à deux photons où seul l'état électroniquement excité peut relaxer, et la référence [52] qui traite de la photoassociation à un photon. Nous retrouvons les mêmes raies que celles établies par Bohn et Julienne en utilisant la théorie MQDT (Modified Quantum Defect Theory) [51, 98, 99].

Dans une deuxième partie nous présentons les résultats expérimentaux, publiés dans la référence [100]. Nous montrons que dans notre situation expérimentale, les signaux relevés sont le reflet de la désexcitation radiative de l'état moléculaire électroniquement excité 0_u^+ . Les résultats expérimentaux concernant la largeur de la raie en fonction des paramètres de l'interaction avec les lasers et de la température du nuage d'atomes sont

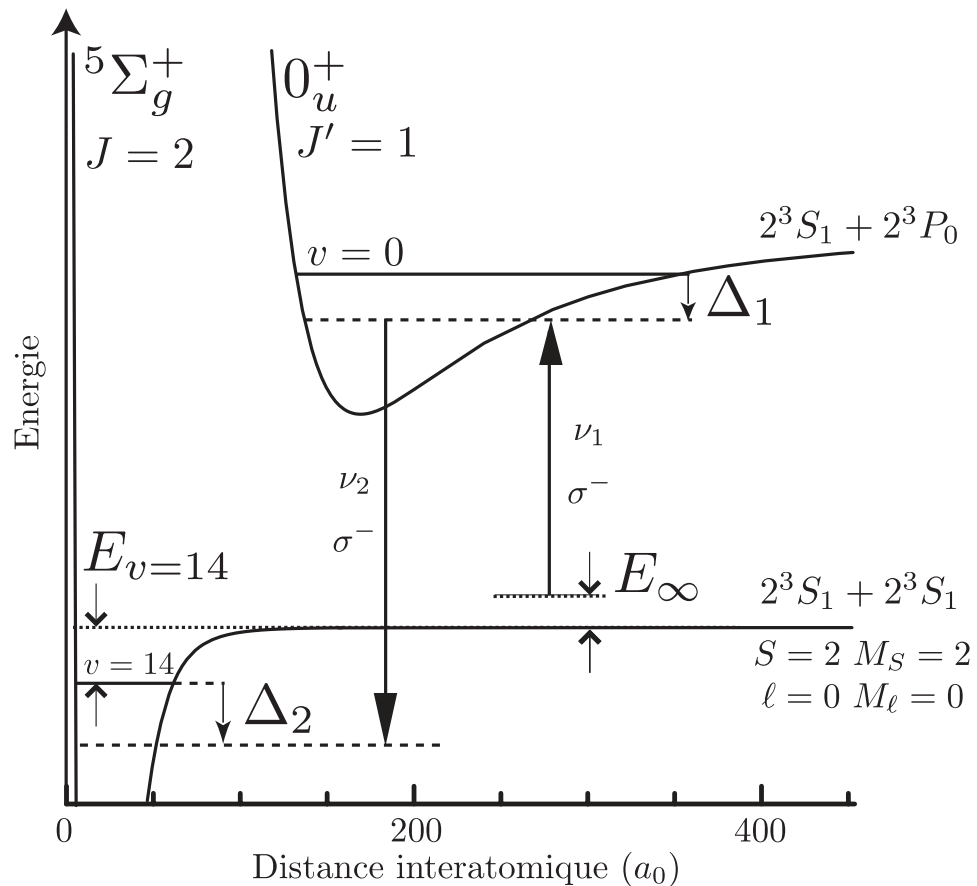


Figure 3.1 – Potentiels et états moléculaires pertinents pour la description de l’expérience de photoassociation à deux photons. Le potentiel $5\Sigma_g^+$ décrit l’interaction de deux atomes métastables dans l’état de spin total $S = 2$, ce qui est le cas quand ceux-ci sont polarisés. On considère deux tels atomes entrant en collision avec l’énergie E_{∞} . L’état moléculaire du potentiel $5\Sigma_g^+$ avec l’énergie de liaison la plus faible est caractérisé par le nombre quantique de vibration $\nu = 14$. Le niveau vibrationnel $\nu = 0$ du potentiel d’interaction 0_u^+ connecté à l’asymptote $S_1 - P_0$ sert de niveau relai dans un schéma de niveaux en Λ continuum-lié-lié ($E_{\infty, \nu = 0, \nu = 14}$). Les états sont couplés par des lasers émettant aux fréquences ν_1 et ν_2 qui correspondent à des désaccords Δ_1 et Δ_2 .

analysés. On trouve une durée de vie $\tau = 1.4 \pm 0.3 \mu\text{s}$. A l'aide d'expériences complémentaires, nous montrons que celle-ci n'est pas limitée par des collisions, comme c'était le cas dans des expériences voisines sur Rb_2 [101, 102].

3.1 Profils de Fano en spectroscopie de photoassociation à deux photons

Les formes de raies asymétriques de Fano sont des formes de raies universelles rencontrées notamment en spectroscopie atomique et moléculaire [103]. Elles ont été observées pour la première fois dans le cadre de la spectroscopie de gaz rares [104]. Fano a montré qu'elles sont le reflet du fait que le système étudié présente un ou plusieurs états liés en interaction avec un ou plusieurs continuum d'états d'énergie voisine. L'interférence entre amplitudes de transitions correspondant à différents chemins entre l'état initial et l'état final réalisés expérimentalement est responsable de la forme de raie spécifique [57, 105, 106]. L'étude expérimentale de tels profils est intéressante d'un point de vue spectroscopique dans la mesure où elle renseigne sur l'énergie et la durée de vie de l'état lié en question.

Un phénomène bien connu dont l'étude fait intervenir des profils de Fano est la transparence électriquement induite, bien connue en physique atomique. Il est observable sur un système atomique à trois niveaux en configuration Λ , avec deux états électroniques fondamentaux, chacun couplé par un champ laser distinct à un état excité présentant une largeur radiative, qui joue le rôle du continuum dans le problème de Fano. Pour des valeurs adéquates des fréquences de chacun des deux champs lasers, on peut observer idéalement une annulation de la section efficace d'absorption de la lumière par une vapeur atomique. On parle de transparence électromagnétiquement induite [107]. Ce phénomène est lié au fait que les atomes sont pompés optiquement dans un état qui est découplé du champ laser. On dit qu'ils sont dans un état noir. Depuis leur découverte [108], les états noirs ont été utilisés dans différentes applications, comme l'amplification d'un champ laser sans inversion de population [107], le transfert cohérent de population [109], le refroidissement subrecoil [110], ou la spectroscopie haute résolution [111]. Les spectres de fluorescence obtenus lors de l'étude du piégeage cohérent de population,

c'est à dire le pompage optique d'une vapeur atomique dans un état noir, ou encore la suppression de l'absorption d'un champ laser par une vapeur atomique, ont été interprétés en terme de profil de Fano [97].

Reprenons à présent le problème de photoassociation étudié dans le chapitre précédent en ajoutant cette fois-ci un champ laser supplémentaire (voir la figure 3.1). Il est possible d'avoir un système analogue à la configuration en Λ de la physique atomique. L'observation de la transparence induite électromagnétiquement, ou de résonances noires en physique moléculaire a notamment été discutée dans les références [39, 96, 102, 112]. Le problème de physique moléculaire présente les différences suivantes par rapport à son homologue atomique :

- Un des états atomiques stables est remplacé par un continuum d'états de collision (états de collision dans le potentiel ${}^5\Sigma_g^+$).
- L'état atomique électroniquement excité est ici un état lié du potentiel purement à longue portée 0_u^+ .
- Le deuxième état atomique électroniquement stable est remplacé ici le dernier état lié $v = 14$ du potentiel ${}^5\Sigma_g^+$. Ce dernier ne peut être considéré comme stable, à deux titres : il n'est ni dans l'état de vibration fondamental, ni dans l'état électronique fondamental. Il peut donc subir une relaxation vibrationnelle, une relaxation de spin, ou encore une ionisation Penning.

Nous allons montrer dans ce chapitre que le signal de photoassociation à deux photons présente un profil de Fano. Nous voulons mettre en relation la durée de vie de la molécule ${}^5\Sigma_g^+$ avec la largeur du profil de Fano en fonction des différents paramètres expérimentaux.

Cette section est divisé en deux parties. Dans une première partie, nous considérons un problème modèle de diffusion pour mettre en évidence l'origine physique du caractère asymétrique des profils de Fano. Dans une deuxième partie, nous calculons les formes de raies de photoassociation d'une manière originale, différente de la théorie MQDT [51, 98], et qui présente l'avantage d'être factorisée sous forme de produits de profils de Fano et de Breit-Wigner.

3.1.1 Exemple simple de profil de Fano

Considérons un problème simple de diffusion élastique décrit sur la figure 3.2. Nous allons voir qu'il met en jeu des profils de Fano. Deux particules sont infiniment éloignées à $t \rightarrow -\infty$, de telle sorte que leur interaction est nulle. Au fur et à mesure que le temps s'écoule, elles se rapprochent avec une énergie cinétique relative E_∞ , interagissent, puis s'éloignent de telle sorte que pour $t \rightarrow +\infty$ les particules sont à nouveau infiniment éloignées et sans interaction. L'interaction mise en jeu temporairement pendant la collision peut faire intervenir des états quasi-liés ou *résonances*. Comme on se place dans le cas d'une diffusion élastique, les états initiaux et finaux des particules sont identiques, et l'énergie cinétique E_∞ est conservée. Ils font partie d'un continuum d'états paramétrés par l'énergie de collision. La collision est caractérisée par une matrice de diffusion $\mathcal{S}(E_\infty)$ qui dans notre cas se résume à un nombre de module unité faisant intervenir le déphasage $\eta(E_\infty)$ (voir l'annexe C.3 et l'équation (C.14)) :

$$\mathcal{S}(E_\infty) = e^{2i\eta(E_\infty)} \quad (3.1)$$

Supposons que l'on puisse décomposer ce déphasage en une partie due à la résonance associée à un état discret, η_{res} , et une partie résiduelle η_0 associée au continuum d'états de collision (voir par exemple [113]) :

$$\eta(E_\infty) = \eta_0(E_\infty) + \eta_{\text{res}}(E_\infty) \quad (3.2)$$

Au voisinage d'une résonance isolée caractérisé par une énergie E_{res} et une durée de vie $1/\Gamma_{\text{res}}$, le déphasage $\eta_{\text{res}}(E_\infty)$ est donné par ([114], p514) :

$$\tan \eta_{\text{res}}(E_\infty) = \frac{\Gamma_{\text{res}}/2}{E_{\text{res}} - E_\infty} \quad (3.3)$$

On a alors finalement en utilisant (3.2) et (3.3) dans (3.1) :

$$\mathcal{S}(E_\infty) = e^{2i\eta_0(E_\infty)} \left(1 - \frac{i\Gamma_{\text{res}}}{E_\infty - E_{\text{res}} + i\Gamma_{\text{res}}/2} \right) \quad (3.4)$$

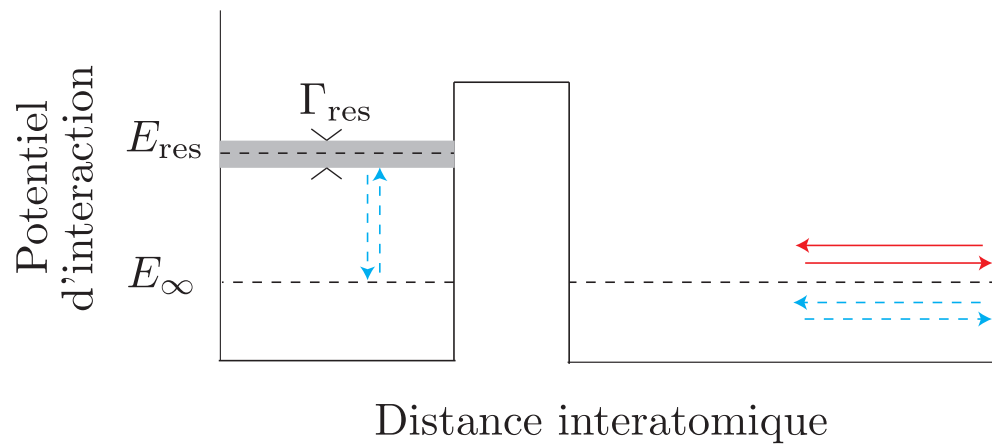


Figure 3.2 – Exemple de problème de diffusion simple : on envisage une collision élastique entre deux particules d'énergie cinétique relative E_{∞} . Leur interaction représentée ici en fonction de la distance interatomique fait intervenir un état quasi-lié ou *résonance* d'énergie E_{res} et de largeur Γ_{res} . Deux chemins correspondent à une collision élastique : l'un est direct (chemin en traits pleins et rouges), l'autre est indirect, et fait intervenir une transition virtuelle vers l'état quasi-lié (chemin bleu en pointillés). L'interférence entre ces deux chemins intervient dans l'expression de la section efficace de collision élastique qui présente un profil de Fano en fonction de l'énergie de collision E_{∞} . La largeur et la position de ce profil donne des informations sur E_{res} et Γ_{res} .

On décompose la matrice de diffusion en une partie résonante \mathcal{S}_{res} et une partie résiduelle \mathcal{S}_0 :

$$\mathcal{S} = \mathcal{S}_0 + \mathcal{S}_{\text{res}} \quad (3.5)$$

$$= e^{2i\eta_0(E_\infty)} - e^{2i\eta_0(E_\infty)} \left(\frac{i\Gamma_{\text{res}}}{E_\infty - E_{\text{res}} + i\Gamma_{\text{res}}/2} \right) \quad (3.6)$$

La section efficace de collision élastique est notée σ , et la section efficace de collision élastique en l'absence de résonance est notée σ_0 . On obtient d'après l'annexe C.5 et l'équation (C.23) :

$$\sigma \propto \frac{\pi}{k^2} |1 - \mathcal{S}|^2 = \frac{\pi}{k^2} |1 - \mathcal{S}_0 - \mathcal{S}_{\text{res}}|^2 \quad (3.7)$$

$$\sigma_0 \propto \frac{\pi}{k^2} |1 - \mathcal{S}_0|^2 \quad (3.8)$$

On introduit le désaccord sans dimension ε , qui s'exprime en fonction de η_{res} d'après (3.3) :

$$\varepsilon = \frac{E_\infty - E_{\text{res}}}{\Gamma_{\text{res}}/2} = -\cot \eta_{\text{res}} \quad (3.9)$$

et le paramètre de Fano q :

$$q = -\cot \eta_0 \quad (3.10)$$

Remarquons que le paramètre q rend compte de l'effet de la diffusion en l'absence de la résonance liée à l'état discret d'énergie E_{res} . Si $\eta_0 = \pm\pi/2$, $q = 0$, $\sigma_0 \propto |1 - \mathcal{S}_0|^2$ est maximal, le taux de collision σ_0 est à la limite unitaire. Si $\eta_0 = 0$, $\sigma_0 \propto |1 - \mathcal{S}_0|^2 = 0$, tout se passe comme si les particules n'interagissent pas en l'absence de résonance, et $q = +\infty$. En travaillant l'expression de la matrice de diffusion (3.4), la section efficace de collision élastique $\sigma(\varepsilon)$ (3.7) s'exprime en fonction du produit de la section efficace de collision élastique en l'absence de résonance $\sigma_0(\varepsilon)$ et d'un profil de Fano $f_q(\varepsilon)$ ([115, 116]) :

$$\sigma(\varepsilon) = \sigma_0(\varepsilon) f_q(\varepsilon) \quad (3.11)$$

où l'on appelle profil de Fano de paramètre q la fonction $f_q(\varepsilon)$:

$$f_q(\varepsilon) = \frac{(\varepsilon + q)^2}{1 + \varepsilon^2} \quad (3.12)$$

La figure 3.3 illustre le profil de Fano $f_q(\varepsilon)$. Sa forme asymétrique s'explique facilement par l'interférence qui apparaît dans l'expression (3.7) de la section efficace de collision. On voit aisément que la phase de \mathcal{S}_{res} dans (3.6) varie de π au voisinage de la résonance $E_\infty = E_{\text{res}}$, et les formules (3.11) et (3.12) montrent que pour $\varepsilon = -q$, il y a interférence destructive, et pour $\varepsilon = 1/q$, interférence constructive. Si la diffusion non résonante est faible, q est grand, et $f_q(\varepsilon)$ est semblable à une lorentzienne. Si la diffusion non résonante est importante $|q|$ est nul, et $f_q(\varepsilon)$ est semblable à une lorentzienne inversée.

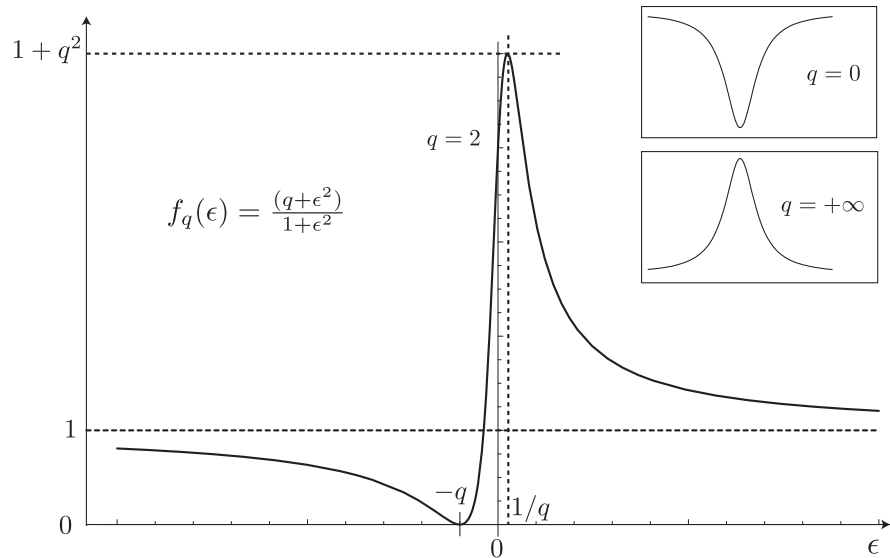


Figure 3.3 – Profils de Fano $\sigma(\varepsilon)$ de paramètre q . La courbe principale correspond à $q = 2$. Sur les encarts, on voit que pour $q \rightarrow \infty$, le profil est proportionnel à une lorentzienne, et pour $q \rightarrow 0$ à une lorentzienne inversée. On remarque que pour $\varepsilon = -q$, $f_q(-q) = 0$ et que le maximum est atteint pour $\varepsilon = 1/q$. Ces deux valeurs de ε correspondent à des interférences respectivement destructive et constructive qui apparaissent dans l'expression de la section efficace (3.6).

Nous avons vu que la section efficace de collision élastique (3.11) s'écrit sous la

forme d'un produit entre une section efficace non résonante qui est due à une diffusion directe, et un profil de Fano qui est due à une diffusion indirecte via un état lié. Nous allons voir dans la partie 3.1.2 que le taux de perte par photoassociation dû à la désexcitation radiative de l'état moléculaire 0_u^+ a une contribution qui peut s'écrire comme un produit de deux termes correspondant à deux chemins : un profil de Breit-Wigner qui correspond à un chemin direct (photoassociation à un photon), et un profil de Fano qui correspond à un chemin indirect via l'état moléculaire $^5\Sigma_g^+$.

3.1.2 Calcul des formes de raie de photoassociation à deux photons

Nous décrivons ici la photoassociation comme un problème de collision entre atomes en présence de couplage lumineux. Nous utilisons une base de voies de collision habillées qui est le produit d'une base pour les voies de collision par une base du rayonnement laser [52]. Une voie de collision est la donnée de l'état électronique interne de deux atomes, et de leur état de rotation relative ([117]). D'après la figure 3.1, les voies de collision utiles pour notre description sont les $|^5\Sigma_g^+, S = 2, M_S = 2, \ell = 0, M_\ell = 0\rangle$ et $|0_u^+, J' = 1, M_{J'} = 1\rangle$ avec lesquelles nous sommes familiers grâce au chapitre 2 (parties 2.4.1.1 et 2.4.1.2). En ce qui concerne le rayonnement laser, on considère les modes du champ laser de pulsation ω_1 et ω_2 (fréquences ν_1 et ν_2 de la figure 3.1), à la polarisation σ^- peuplés par N_1 et N_2 photons. Finalement, on se restreint aux éléments $|^5\Sigma_g^+, S = 2, M_S = 2, \ell = 0, M_\ell = 0, N_1, N_2\rangle$, $|0_u^+, J = 1, M_J = 1, N_1 - 1, N_2\rangle$ et $|^5\Sigma_g^+, S = 2, M_S = 2, \ell = 0, M_\ell = 0, N_1 - 1, N_2 + 1\rangle$ que l'on note respectivement $|0, N_1, N_2\rangle$, $|1, N_1 - 1, N_2\rangle$ et $|0, N_1 - 1, N_2 + 1\rangle$. Remarquons que l'état de translation (nombre vibrationnel ν ou énergie de collision E_∞) n'y sont pas spécifiés puisque que l'on parle de voies de collision, et non pas d'éléments de base décrivant tout le système. Nous ne prenons pas en compte le couplage à des états de rotation $\ell \neq 0$ dans le potentiel $^5\Sigma_g^+$ comme nous l'avons fait dans le chapitre 2. Cela serait nécessaire pour rendre compte quantitativement de décalages lumineux, que l'on considère ici comme des paramètres phénoménologiques.

L'état initial de l'expérience est $|0, E_\infty, N_1, N_2\rangle$. Une voie de collision est dite ouverte si la conservation de l'énergie autorise qu'elle décrive un état final de collision, c'est à dire deux atomes infiniment distants. D'après la figure 3.1, la seule voie de collision

ouverte est la voie $|0, N_1, N_2\rangle$ étant donnés les désaccords des lasers. Nous allons calculer l'élément de matrice de diffusion correspondant à une collision élastique dans cette voie, \mathcal{S}_{00} , et interpréter $1 - |\mathcal{S}_{00}|^2$ comme probabilité par évènement collisionnel qu'il y ait relaxation (voir appendice C.8). Cette relaxation peut être celle de l'état $|1, N_1 - 1, N_2\rangle$, due à l'émission spontanée, ou celle de l'état $|0, N_1 - 1, N_2 + 1\rangle$, qui pourrait par exemple être due à des collisions atome-molécule ou à un processus Penning intrinsèque.

Dans la représentation des voies de collisions habillées, l'Hamiltonien du système, qui ne dépend que de la distance interatomique r , s'écrit $H = K + V$, où K est l'énergie cinétique radiale, et V décrit l'effet des potentiels d'interaction et des couplages lumineux. L'opérateur V s'écrit dans la base $|0, N_1, N_2\rangle$, $|1, N_1 - 1, N_2\rangle$, $|0, N_1 - 1, N_2 + 1\rangle$:

$$V = \begin{pmatrix} V_g(r) & \Omega_1(r) & 0 \\ \Omega_1(r) & V_e(r) - (i\gamma_1(r)/2) - \Delta'_1 & \Omega_2(r) \\ 0 & \Omega_2(r) & V_g(r) - (i\gamma_2(r)/2) - \Delta'_1 + \Delta'_2 \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

V_g et V_e sont les potentiels d'interaction pour la voie $S = 2, M_S = 2, \ell = 0, M_\ell = 0$ et la voie $0_u^+, J = 1, M_J = 1$. Le choix de l'origine d'énergie est tel que $V_g(\infty) = 0$ et $V_e(\infty) = 0$, $\Delta'_1 = \omega_1 - \omega_0$. Les quantités $\Delta'_2 = \omega_2 - \omega_0$ sont les désaccords des lasers 1 et 2 par rapport à la transition atomique $S - P_0$ de pulsation ω_0 .

$\Omega_1(r)$ et $\Omega_2(r)$ décrivent les couplages dipolaire électrique induits par les lasers 1 et 2 entre les états $|0\rangle$ et $|1\rangle$ d'une part, et $|1\rangle$ et $|2\rangle$ d'autre part. Ces couplages, dont le calcul est réalisé dans le chapitre précédent (paragraphe 2.4.1.2), sont le résultat d'une intégration sur les variables électroniques et les variables angulaires de l'axe interatomique, et n'agissent qu'en fonction de la distance interatomique r .

Les largeurs $\gamma_1(r)$ et $\gamma_2(r)$ rendent compte des processus dissipatifs qui limitent la durée de vie des atomes dans les voies de collision $|1, N_1 - 1, N_2\rangle$ et $|0, N_1 - 1, N_2 + 1\rangle$. Ceux-ci dépendent de r du fait de l'interaction entre atomes. La largeur $\gamma_1(r)$, attribuée à la désexcitation par émission spontanée, tend vers une constante pour r infini qui peut s'exprimer uniquement en fonction de la largeur γ_{at} du niveau atomique P_0 . Pour $r < \infty$, celle-ci connaît des modulations du fait de l'interaction électrostatique entre les atomes.

Si l'on attribue par exemple la largeur $\gamma_2(r)$ à l'ionisation Penning, alors $\gamma_2(r)$ ne prend des valeurs non nulles que pour r petit, puisque l'ionisation Penning nécessite le recouvrement des nuages atomiques. Soit $\psi_{v=0}$ la fonction d'onde vibrationnelle de la molécule $v = 0$ dans le potentiel 0_u^+ , et $\psi_{v=14}$ la fonction d'onde vibrationnelle de la molécule $v = 14$ dans le potentiel $5\Sigma_g^+$. On note $\gamma_1 = \langle \psi_{v=0} | \gamma_1(r) | \psi_{v=0} \rangle$ et $\gamma_2 = \langle \psi_{v=14} | \gamma_2(r) | \psi_{v=14} \rangle$. D'après ([59] p164), $1/\gamma_1$ est la durée de vie de l'état $|1, v = 0\rangle$, et $1/\gamma_2$ est la durée de vie τ de l'état $|0, v = 14\rangle$. A la fin de ce chapitre, les formes de raies seront exprimées en fonction de γ_1 et γ_2 , et l'ajustement aux données expérimentales permettra de déduire les durées de vie correspondantes.

On sépare le couplage V en $V = V_A + V_B$. V_A décrit de façon découplée l'interaction entre les atomes dans la voie $|0, N_1, N_2\rangle$ d'une part, et l'interaction des atomes dans les voies $|1, N_1 - 1, N_2\rangle$ et $|0, N_1 - 1, N_2 + 1\rangle$ perturbée par le laser 2 d'autre part. V_B décrit le couplage induit par le laser 1, responsable de l'excitation de l'état $|0\rangle$.

$$V_A = \begin{pmatrix} V_g(r) & 0 & 0 \\ 0 & V_e(r) - i\gamma_1(r)/2 - \Delta'_1 & \Omega_2(r) \\ 0 & \Omega_2(r) & V_g(r) - i\gamma_2(r)/2 - \Delta'_1 + \Delta'_2 \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

$$V_B = \begin{pmatrix} 0 & \Omega_1(r) & 0 \\ \Omega_1(r) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

On note $H_0 = K + V_A$. On appelle Q et P les projecteurs respectifs sur l'espace engendré par les états $|1, N_1 - 1, N_2\rangle$ et $|0, N_1 - 1, N_2 + 1\rangle$ d'une part et l'état $|0, N_1, N_2\rangle$ d'autre part. On peut décomposer P et Q en projecteurs sur des états liés de nombre quantique de vibration v et sur des états de diffusion d'énergie E :

$$P = \sum_{v=0}^{14} |0, v, N_1, N_2\rangle \langle 0, v, N_1, N_2| + \int dE |0, E, N_1, N_2\rangle \langle 0, E, N_1, N_2|$$

$$\begin{aligned}
Q = & \sum_{\nu=0}^5 |1, \nu, N_1 - 1, N_2\rangle \langle 1; \nu, N_1 - 1, N_2| + \\
& \int dE |1, E, N_1 - 1, N_2\rangle \langle 1; E, N_1 - 1, N_2| \\
& \sum_{\nu=0}^{14} |0, \nu, N_1 - 1, N_2 + 1\rangle \langle 0, \nu, N_1 - 1, N_2 + 1| + \\
& \int dE |0, E, N_1 - 1, N_2 + 1\rangle \langle 0, E, N_1 - 1, N_2 + 1|
\end{aligned}$$

Afin de calculer les pertes induites par photoassociation, nous voulons exprimer l'élément de matrice de diffusion \mathcal{S}_{00} en fonction des données du problème où la collision dans la voie $|0\rangle$ n'est pas perturbée par le laser 1 via la partie V_B du Hamiltonien. Nous utilisons le théorème de Watson (appelé parfois *two potential scattering formula*) qui relie la matrice T caractérisant la diffusion régie par le Hamiltonien $H = K + V_A + V_B$ en fonction de la matrice $T^{(0)}$, caractérisant la diffusion régie par le Hamiltonien $H_0 = K + V_A$. (La matrice T est la matrice \mathcal{S} sont reliés par $\mathcal{S} = 1 - 2\pi iT$). Afin d'obtenir l'élément de matrice T_{00} , ce théorème fait intervenir une onde stationnaire de diffusion entrante dans la voie $|0\rangle$ normalisée en énergie, Ψ_0^{E+} , qui est solution du problème régi par H (voire l'annexe C.1). Il fait également intervenir l'onde stationnaire sortante Φ_0^{E-} , solution du problème régi par H_0 (paragraphe 14-c dans [115], équations XIX-11-(74) et XIX-20-(127-128) dans [89]).

$$T_{00} = T_{00}^{(0)} + \langle \Phi_0^{E-} | V_B | \Psi_0^{E+} \rangle \quad (3.16)$$

On peut écrire le dernier terme du membre de droite de (3.16) en n'utilisant que la résolvante $G(E) = (E - H)^{-1}$, et des fonctions d'onde solution du problème régi par H_0 .

$$\langle \Phi_0^{E-} | V_B | \Psi_0^{E+} \rangle = \langle \Phi_0^{E-} | P V_B Q G(E) Q V_B P | \Phi_0^{E+} \rangle \quad (3.17)$$

On note $\mathcal{S}_{00}^{(0)}$ l'élément de matrice de diffusion pour une collision élastique dans la voie $|0\rangle$ régi par le Hamiltonien H_0 . On a $\mathcal{S}_{00}^{(0)} = \langle \Phi_0^{E-} | \Phi_0^{E+} \rangle = e^{2i\eta(E)}$, où $\eta(E)$ est le déphasage dans la voie $|0\rangle$ pour la collision régi par H_0 (voir [89]). En utilisant le fait

que par définition $\mathcal{S}_{00} = 1 - 2\pi iT_{00}$, et en utilisant (3.17) dans (3.16) on obtient :

$$\mathcal{S}_{00} = e^{2i\eta(E)} - 2\pi i \langle \Phi_0^{E-} | PV_B QG(E) QV_B P | \Phi_0^{E+} \rangle \quad (3.18)$$

L'opérateur $QG(E)Q$ qui intervient dans (3.18) peut s'écrire en fonction d'un Hamiltonien effectif $H_{\text{eff}}(E)$ qui agit dans l'espace engendré par $|1, N_1 - 1, N_2\rangle$ et $|0, N_1 - 1, N_2 + 1\rangle$:

$$QG(E)Q = \frac{Q}{Q(E - H_0 - V_B P G_0(E) P V_B) Q} = \frac{Q}{E - H_{\text{eff}}(E)} \quad (3.19)$$

L'opérateur $G_0(E)$ est défini par $G_0(E) = (E - H_0)^{-1}$. L'élément de matrice de diffusion (3.18) s'écrit alors :

$$\mathcal{S}_{00} = e^{2i\eta(E)} - 2\pi i \langle \Phi_0^{E-} | PV_B \frac{Q}{E - H_{\text{eff}}(E)} V_B P | \Phi_0^{E+} \rangle \quad (3.20)$$

avec :

$$H_{\text{eff}} = QH_0Q + QV_B P G_0(E) P V_B Q \quad (3.21)$$

Nous sommes intéressés par l'état vibrationnel $\nu = 0$ de la voie $|1, N_1 - 1, N_2\rangle$, et l'état vibrationnel $\nu = 14$ de la voie $|0, N_1 - 1, N_2 + 1\rangle$. On note \tilde{Q} le projecteur sur l'espace engendré par ces deux états :

$$\begin{aligned} \tilde{Q} = & |1, \nu = 0, N_1 - 1, N_2\rangle \langle 1, \nu = 0, N_1 - 1, N_2| + \\ & |0, \nu = 14, N_1 - 1, N_2 + 1\rangle \langle 0, \nu = 14, N_1 - 1, N_2 + 1| \end{aligned} \quad (3.22)$$

On suppose que les fréquences des lasers 1 et 2 sont accordées au voisinage des transitions $|0, E_\infty\rangle - |1, \nu = 0\rangle$ et $|1, \nu = 0\rangle - |2, \nu = 14\rangle$, et que l'on peut négliger l'excitation de tout état sur lequel \tilde{Q} ne projette pas. On remplace alors Q par \tilde{Q} . Comme l'action de V_B sur la voie $|0\rangle$ est uniquement de la coupler à la voie $|1\rangle$, on a $PV_B = PV_B Q \approx PV_B \tilde{Q} = PV_B |1, \nu = 0, N_1 - 1, N_2\rangle \langle 1, \nu = 0, N_1 - 1, N_2|$. De même, on a $V_B P \approx |1, \nu = 0, N_1 - 1, N_2\rangle \langle 1, \nu = 0, N_1 - 1, N_2| V_B P$. En utilisant également le fait que

$$PV_B \tilde{Q} = \Omega_1(r) P |1, \nu = 0, N_1 - 1, N_2\rangle \langle 1, \nu = 0, N_1 - 1, N_2|$$

(voir la définition (3.15) de V_B), (3.20) s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{00} = e^{2i\eta(E)} - (2\pi i \langle \Phi_0^{E-} | \Omega_1(r) | 1, \nu = 0, N_1 - 1, N_2 \rangle \\ \langle 1, \nu = 0, N_1 - 1, N_2 | \frac{1}{E - H_{\text{eff}}} | 1, \nu = 0, N_1 - 1, N_2 \rangle \\ \langle 1, \nu = 0, N_1 - 1, N_2 | \Omega_1(r) | \Phi_0^{E+} \rangle) \end{aligned} \quad (3.23)$$

Nous voyons dans (3.23) que nous avons besoin de l'élément de matrice $\langle 1, \nu = 0, N_1 - 1, N_2 | (E - H_{\text{eff}}(E))^{-1} | 1, \nu = 0, N_1 - 1, N_2 \rangle$. Pour cela, nous exprimons d'abord $(E - H_{\text{eff}}(E))$ dans la base $\{|1, \nu = 0, N_1 - 1, N_2\rangle, |0, \nu = 14, N_1 - 1, N_2 + 1\rangle\}$ en utilisant la définition (3.21), et le fait que $Q \approx \tilde{Q}$:

$$E - H_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} E + \Delta'_1 - E_{\nu=0} - \delta_{\nu=0}(E) + i\frac{\gamma_1 + \Gamma_{\nu=0}(E)}{2} & -\Omega \\ -\Omega & E + \Delta'_1 - \Delta'_2 - E_{\nu=14} + i\frac{\gamma_2}{2} \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

Dans l'expression (3.24) interviennent les quantités :

- $\Omega = \langle 1, \nu = 0 | \Omega_2(r) | 2, \nu = 14 \rangle$ est la pulsation de Rabi caractérisant le couplage entre les deux états moléculaires liés couplés par le laser 2
- $1/\gamma_1$ et $1/\gamma_2$ sont les durées de vie des états moléculaires $|1, \nu = 0\rangle$ et $|2, \nu = 14\rangle$ introduites précédemment.
- $E_{\nu=0}$ et $E_{\nu=14}$ sont les énergies de liaison des états moléculaires $|1, \nu = 0\rangle$ et $|2, \nu = 14\rangle$
- La laser 1 induit un décalage de l'énergie de liaison $\delta_{\nu=0}$ de $|1, \nu = 0\rangle$, ainsi qu'un élargissement $\Gamma_{\nu=0}$ via le terme $QV_BPG_0PV_BQ$ de l'Hamiltonien effectif (3.21) :

$$\delta_{\nu=0}(E) - i\frac{\Gamma_{\nu=0}(E)}{2} = \langle 1, \nu = 0 | QV_BPG_0(E)PV_BQ | 1, \nu = 0 \rangle \quad (3.25)$$

Remarquons que le présent modèle à trois voies est incapable de reproduire le décalage et l'élargissement attendus expérimentalement, et qu'une prise en compte de toutes les voies couplées à $|1, N_1 - 1, N_2\rangle$ est à cet effet nécessaire. C'est ce que nous avons fait dans le chapitre 2 dans le cadre de la photoassociation à un

photon. Ici, $\delta_{v=0}$ et $\Gamma_{v=0}$ doivent être considérés comme des paramètres phénoménologiques ajustés pour reproduire l'expérience. Remarquons aussi dès à présent que l'élargissement $\Gamma_{v=0}$ est en tous cas négligeable devant la largeur naturelle γ_1 dans nos expériences à deux photons étant donné les intensités laser utilisées (pour une étude de la saturation d'une transition continuum-lié, voir [118, 119]).

Pour alléger les notations, on pose (voir figure 3.4) :

$$\tilde{\delta}_1 = E + \Delta'_1 - E_{v=0} - \delta_{v=0} \quad (3.26)$$

$$\tilde{\delta}_2 = \Delta'_2 + E_{v=14} - E_{v=0} - \delta_{v=0} \quad (3.27)$$

de telle sorte que (3.24) s'écrive :

$$E - H_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} \tilde{\delta}_1 + i\frac{\gamma_1 + \Gamma_{v=0}}{2} & -\Omega \\ -\Omega & \tilde{\delta}_1 - \tilde{\delta}_2 + i\frac{\gamma_2}{2} \end{pmatrix} \quad (3.28)$$

On note \mathcal{D} le déterminant de (3.28) nécessaire à l'expression de l'inverse de (3.28) qui intervient dans l'élément de matrice de diffusion (3.23) :

$$\mathcal{D} = \tilde{\delta}_1(\tilde{\delta}_1 - \tilde{\delta}_2) + \Omega^2 - \frac{\gamma_2(\gamma_1 + \Gamma_{v=0})}{4} + \frac{i}{2} \left((\gamma_1 + \Gamma_{v=0})(\tilde{\delta}_1 - \tilde{\delta}_2) + \gamma_2 \tilde{\delta}_1 \right) \quad (3.29)$$

Après avoir calculé l'inverse de (3.28), on trouve l'élément de matrice pertinent qui intervient dans (3.23) :

$$\langle 1, v=0, N_1-1, N_2 | \frac{1}{E - H_{\text{eff}}} | 1, v=0, N_1-1, N_2 \rangle = \frac{\tilde{\delta}_1 - \tilde{\delta}_2 + i\gamma_2/2}{\mathcal{D}} \quad (3.30)$$

D'autre part, l'expression de $\Gamma_{v=0}$ (voir l'équation (2.23) du chapitre 2) et des états stationnaires de collision $|\Phi_0^{E-}\rangle$ et $|\Phi_0^{E+}\rangle$ (voir l'annexe C.1) permet de simplifier les éléments de matrice de couplage qui interviennent dans (3.23) :

$$\langle \Phi_0^{E-} | \Omega_1(r) | 1, v=0, N_1-1, N_2 \rangle \langle 1, v=0, N_1-1, N_2 | \Omega_1(r) | \Phi_0^{E+} \rangle = i \frac{\Gamma}{2\pi} e^{2i\eta(E)} \quad (3.31)$$

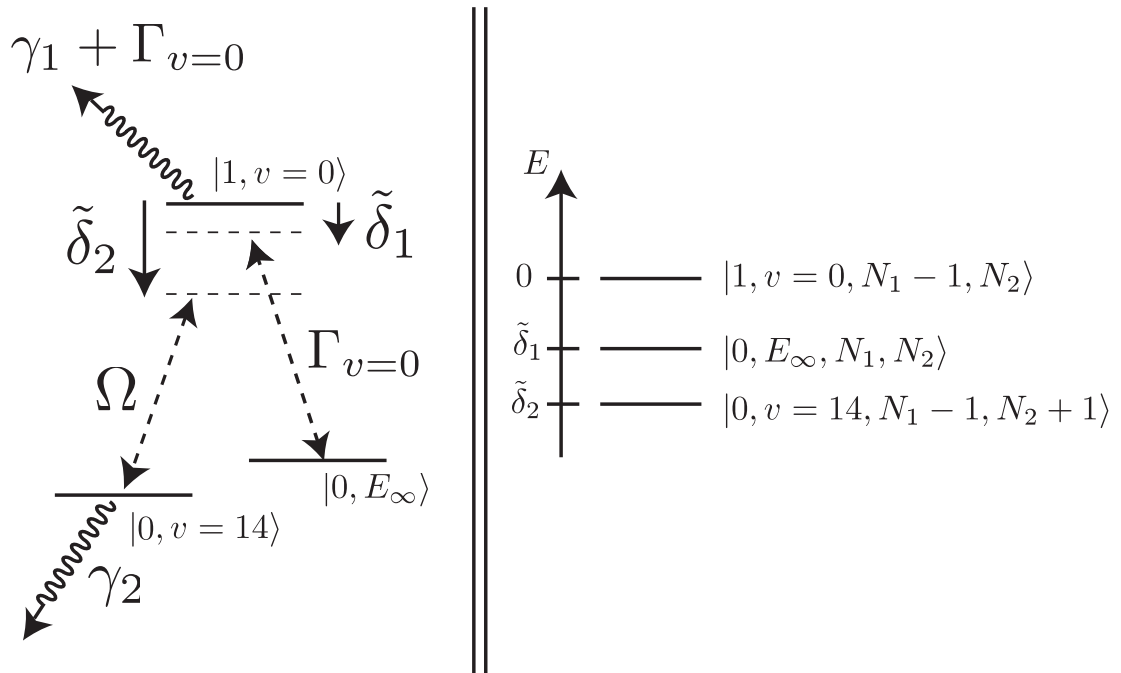


Figure 3.4 – Notations pour le calcul de la forme de raie Raman : niveaux d'énergie dans la représentation des états non habillés (à gauche) et habillés (à droite). Lorsque $\tilde{\delta}_1 = 0$, la fréquence du laser 1 est accordée sur la transition entre l'état de collision $|0, E_\infty\rangle$ et l'état $|1, v=0\rangle$ perturbé par la lumière. Lorsque $\tilde{\delta}_2 = 0$, la fréquence du laser 2 est accordée sur la transition entre l'état $|1, v=0\rangle$ perturbé par la lumière et l'état $|0, v=14\rangle$ (voir les équations (3.26) et (3.27)). Le fait que $\Gamma_{v=0}$ apparaisse en plus de γ_1 dans la largeur de l'état $|0, v=0\rangle$ est dû au fait que $|0, E_\infty\rangle$ appartient à un continuum d'états.

Finalement, en injectant (3.30) et (3.31) dans (3.23), et en réduisant au même dénominateur, on trouve :

$$\mathcal{S}_{00} = e^{2i\eta(E)} \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{D}} \quad (3.32)$$

avec

$$\mathcal{N} = \tilde{\delta}_1(\tilde{\delta}_1 - \tilde{\delta}_2) + \Omega^2 - \frac{\gamma_2(\gamma_1 - \Gamma_{v=0})}{4} + \frac{i}{2}((\gamma_1 - \Gamma_{v=0})(\tilde{\delta}_1 - \tilde{\delta}_2) + \gamma_2\tilde{\delta}_1) \quad (3.33)$$

Comme indiqué en introduction de ce calcul, nous cherchons à calculer les pertes au cours de la collision. Celles-ci sont reliées au déficit d'unitarité de la matrice de diffusion $1 - |\mathcal{S}_{00}|^2$. Nous identifions deux contributions :

$$1 - |\mathcal{S}_{00}|^2 = \frac{\gamma_1\Gamma_{v=0}}{|\mathcal{D}|^2}(\gamma_2^2/4 + (\tilde{\delta}_2 - \tilde{\delta}_1)^2) + \frac{\Omega^2\gamma_2\Gamma_{v=0}}{|\mathcal{D}|^2} \quad (3.34)$$

$$= |\mathcal{S}_{01}|^2 + |\mathcal{S}_{02}|^2 \quad (3.35)$$

La première contribution, notée $|\mathcal{S}_{01}|^2$ est nulle si $\gamma_1 = 0$ et est attribuée à la désexcitation radiative de l'état $|1, v = 0, N_1 - 1, N_2\rangle$. La deuxième contribution, notée $|\mathcal{S}_{02}|^2$, tend vers zéro si le couplage Ω induit par le deuxième photon tend vers zéro¹. Elle est attribuée aux pertes dues aux processus dissipatifs concernant l'état $|0, v = 14, N_1 - 1, N_2 + 1\rangle$. On a par construction $\mathcal{S}_{00}^2 + \mathcal{S}_{01}^2 + \mathcal{S}_{02}^2 = 1$, ce qui correspond à la réalité suivante : pour une collision dans l'état initial $|0, E_\infty, N_1, N_2\rangle$, l'état final est soit l'état $|0, E_\infty, N_1, N_2\rangle$ (collision élastique), soit l'état d'un produit de relaxation de l'état $|1, v = 0, N_1 - 1, N_2\rangle$ ou $|0, v = 14, N_1 - 1, N_2 + 1\rangle$ (collision inélastique). Afin d'obtenir une bonne compréhension des formes de raies obtenues en balayant $\tilde{\delta}_1$ à $\tilde{\delta}_2$ fixé, on factorise \mathcal{D} (équation (3.29)) en faisant apparaître deux racines :

$$\mathcal{D} = (\tilde{\delta}_1 - \tilde{\delta}_0^{(1)} + i\tilde{\gamma}_1/2)(\tilde{\delta}_1 - \tilde{\delta}_0^{(2)} + i\tilde{\gamma}_2/2) \quad (3.36)$$

¹Remarquons que les notations \mathcal{S}_{01} et \mathcal{S}_{02} ne sont pas celles de la théorie de la diffusion conventionnelle, car ici les voies 1 et 2 sont fermées, et les éléments de matrice de diffusion correspondants ne sont pas définis. On doit comprendre $|\mathcal{S}_{01}|^2$ et $|\mathcal{S}_{02}|^2$ comme déficits d'unitarité de \mathcal{S} dus aux processus dissipatifs affectant les voies 1 et 2.

La racine $\tilde{\delta}_0^{(1)} - i\tilde{\gamma}_1/2$ est choisie comme celle qui tend vers $-i(\Gamma_{v=0} + \gamma_1)/2$ (énergie complexe du niveau habillé $|1, v = 0, N_1 - 1, N_2\rangle$) quand Ω tend vers zéro, et $\tilde{\delta}_0^{(2)} - i\tilde{\gamma}_2/2$ est choisie comme celle qui tend vers $\tilde{\delta}_2 - i\gamma_2/2$ (énergie complexe du niveau habillé $|0, v = 14, N_1 - 1, N_2 + 1\rangle$). Du fait de l'invariance de la trace de H_{eff} par changement de base, le changement des énergies complexes des niveaux $|1, v = 0, N_1 - 1, N_2\rangle$ et $|2, v = 14, N_1 - 1, N_2 + 1\rangle$ quand $\Omega \neq 0$ sont opposés. Ceci permet de définir la largeur γ_R et le décalage δ_R :

$$\left(\tilde{\delta}_0^{(1)} - i\tilde{\gamma}_1/2\right) - (-i(\Gamma_{v=0} + \gamma_1)/2) = - \left[\left(\tilde{\delta}_0^{(2)} - i\tilde{\gamma}_2/2\right) - (\tilde{\delta}_2 - i\gamma_2/2) \right] = -(\delta_R - i\gamma_R/2) \quad (3.37)$$

On définit un paramètre de saturation s qui facilite l'écriture des racines dans le cas $s \ll 1$ (cas où les états $|1, v = 0, N_1 - 1, N_2\rangle$ et $|0, v = 14, N_1 - 1, N_2 + 1\rangle$ sont faiblement couplés) :

$$s = \frac{\Omega^2}{\tilde{\delta}_2^2 + \frac{(\gamma_1 + \Gamma_{v=0} - \gamma_2)^2}{4}} \quad (3.38)$$

On a alors pour $s \ll 1$:

$$\delta_R = s\tilde{\delta}_2 \quad (3.39)$$

$$\tilde{\gamma}_R = s(\Gamma_{v=0} + \gamma_1 - \gamma_2) \quad (3.40)$$

Dans le cas $\gamma_2, \Gamma_{v=0} \ll \gamma_1 \ll \tilde{\delta}_2$ qui est étudié dans notre expérience de spectroscopie Raman, le couplage induit par le laser 2 induit les changements d'énergies de résonance et de largeurs suivants :

$$\tilde{\delta}_0^{(1)} = -\Omega^2/\tilde{\delta}_2 \quad (3.41)$$

$$\tilde{\gamma}_1 = \gamma_1 - (\Omega/\tilde{\delta}_2)^2\gamma_1 \quad (3.42)$$

$$\tilde{\delta}_0^{(2)} = \tilde{\delta}_2 + \Omega^2/\tilde{\delta}_2 \quad (3.43)$$

$$\tilde{\gamma}_2 = \gamma_2 + (\Omega/\tilde{\delta}_2)^2\gamma_1 \quad (3.44)$$

Nous interprétons d'abord la forme de $|\mathcal{S}_{02}|^2$, qui correspond à la probabilité par

collision que les atomes soient perdus suite à la formation d'une molécule dans l'état $|0, \nu = 14, N_1 - 1, N_2 + 1\rangle$:

$$|\mathcal{S}_{02}|^2 = \frac{\Omega^2 \gamma_2 \Gamma_{\nu=0}}{\left[(\tilde{\delta}_1 + \delta_R)^2 + \frac{(\gamma_1 + \Gamma_{\nu=0} - \gamma_R)^2}{4} \right] \left[(\tilde{\delta}_1 - \tilde{\delta}_2 - \gamma_R)^2 + \frac{(\gamma_2 + \delta_R)^2}{4} \right]} \quad (3.45)$$

ce qui donne dans la limite $s \ll 1$

$$|\mathcal{S}_{02}|^2 = \frac{\Omega^2 \gamma_2 \Gamma_{\nu=0}}{\left[(\tilde{\delta}_1 + s\tilde{\delta}_2)^2 + \frac{(\gamma_1 + \Gamma_{\nu=0} - s(\Gamma_{\nu=0} + \gamma_1 - \gamma_2))^2}{4} \right] \left[(\tilde{\delta}_1 - \tilde{\delta}_2 - s\tilde{\delta}_2)^2 + \frac{(\gamma_2 + s(\Gamma_{\nu=0} + \gamma_1 - \gamma_2))^2}{4} \right]} \quad (3.46)$$

$|\mathcal{S}_{02}|^2$ est donc le produit de deux Lorentziennes centrées en $\tilde{\delta}_1 = 0$ (résonance avec l'état $|1, \nu = 0, N_1 - 1, N_2\rangle$) et $\tilde{\delta}_1 = \tilde{\delta}_2$ (résonance avec l'état $|0, \nu = 14, N_1 - 1, N_2 + 1\rangle$), à un décalage $s\tilde{\delta}_2 \approx \Omega^2/\tilde{\delta}_2$ près. Dans la limite où s tend vers zéro, et $\Gamma_{\nu=0} \ll \gamma_1$, le rapport de l'amplitude de la première lorentzienne sur la deuxième est $(\gamma_2/\gamma_1)^2$ (voir figure 3.5).

Nous interprétons ensuite la forme de $|\mathcal{S}_{01}|^2$, qui correspond à la probabilité par collision que les atomes soient perdus suite à la formation d'une molécule dans l'état $|1, \nu = 0, N_1 - 1, N_2\rangle$, et nous distinguons trois éléments A , $B1$ et $B2$:

$$\begin{aligned} |\mathcal{S}_{01}|^2 &= \frac{\gamma_1 \Gamma_{\nu=0}}{\left[(\tilde{\delta}_1 + \delta_R)^2 + \frac{(\gamma_1 + \Gamma_{\nu=0} - \gamma_R)^2}{4} \right]} \times \\ &\quad \left(\frac{(\tilde{\delta}_1 - \tilde{\delta}_2)^2}{\left[(\tilde{\delta}_1 - \tilde{\delta}_2 - \delta_R)^2 + \frac{(\gamma_2 + \gamma_R)^2}{4} \right]} + \frac{\gamma_2^2/4}{\left[(\tilde{\delta}_1 - \tilde{\delta}_2 - \delta_R)^2 + \frac{(\gamma_2 + \gamma_R)^2}{4} \right]} \right) \\ &= A \times (B1 + B2) \quad (3.47) \end{aligned}$$

ce qui donne dans la limite d'un grand désaccord δ_2 ($s \ll 0$) en utilisant (3.39) et (3.40)

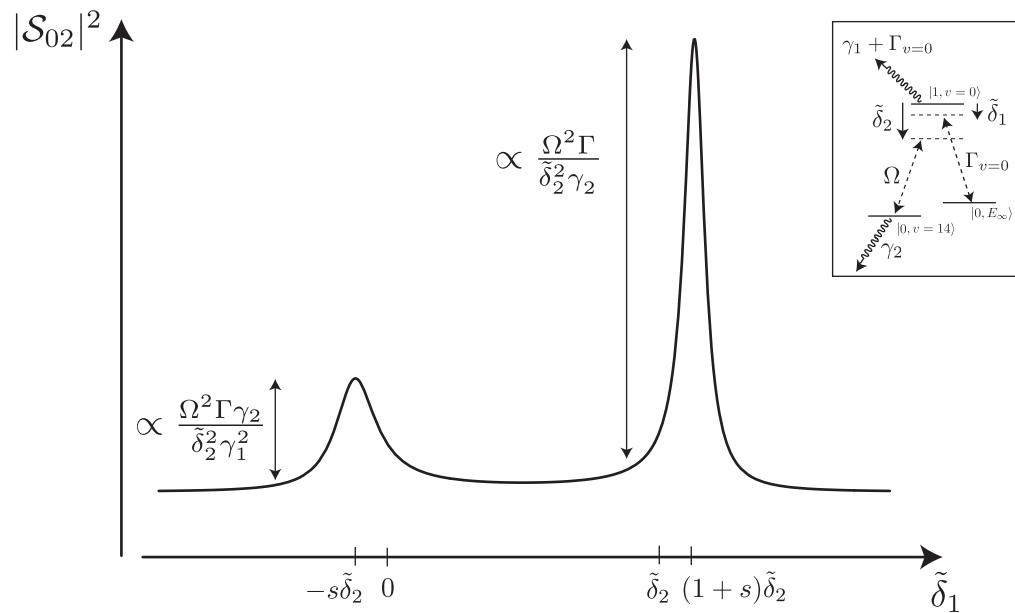


Figure 3.5 – Déficit d’unitarité de la matrice de diffusion dû aux processus dissipatifs qui affectent l’état $|0, v = 14\rangle$ (voir l’équation (3.46)). Il est interprété comme la probabilité par collision dans l’état $|0, E_\infty, N_1, N_1\rangle$ qu’il y ait relaxation suite à la production de l’état $|0, v = 14, N_1 - 1, N_2 + 1\rangle$. On observe deux résonances associées dans la limite où le paramètre de saturation s tend vers zéro à l’état $|1, v = 0, N_1 - 1, N_2\rangle$ (condition de résonance) $\tilde{\delta}_1 = 0$, et à l’état $|0, v = 14, N_1 - 1, N_2 + 1\rangle$ (condition de résonance) $\tilde{\delta}_1 = \tilde{\delta}_2$.

(voir figure 3.6) :

$$\begin{aligned}
 |\mathcal{S}_{01}|^2 &= \frac{\gamma_1 \Gamma_{v=0}}{\left[(\tilde{\delta}_1 + s\tilde{\delta}_2)^2 + \frac{(\gamma_1 + \Gamma_{v=0} - s(\Gamma_{v=0} + \gamma_1 - \gamma_2))^2}{4} \right]} \times \\
 &\left(\frac{(\tilde{\delta}_1 - \tilde{\delta}_2)^2}{\left[(\tilde{\delta}_1 - \tilde{\delta}_2 - s\tilde{\delta}_2)^2 + \frac{(\gamma_2 + s(\Gamma_{v=0} + \gamma_1 - \gamma_2))^2}{4} \right]} + \frac{\gamma_2^2/4}{\left[(\tilde{\delta}_1 - \tilde{\delta}_2 - s\tilde{\delta}_2)^2 + \frac{(\gamma_2 + s(\Gamma_{v=0} + \gamma_1 - \gamma_2))^2}{4} \right]} \right) \\
 &= A \times (B1 + B2) \quad (3.48)
 \end{aligned}$$

1. Le terme A en facteur correspond à la photoassociation de l'état $|0, v = 0\rangle$ et correspond à un profil de Breit-Wigner (on reconnaît en prenant $s = 0$, c'est à dire $\Omega = 0$, la forme lorentzienne de la raie de photoassociation à un photon).
2. Le premier terme entre parenthèses $B1$ peut-être mis sous la forme d'un profil de Fano f_q de paramètre q (voir l'équation (3.12) et la figure 3.3) centré en $\tilde{\delta}_1 = (1 + s)\tilde{\delta}_2$, au voisinage de résonance avec $|0, v = 14, N_1 - 1, N_2 + 1\rangle$:

$$B_1 = \frac{(\tilde{\delta}_1 - \tilde{\delta}_2)^2}{\left[(\tilde{\delta}_1 - \tilde{\delta}_2 - s\tilde{\delta}_2)^2 + \frac{(\gamma_2 + s(\Gamma_{v=0} + \gamma_1 - \gamma_2))^2}{4} \right]} \propto \frac{(\varepsilon + q)^2}{\varepsilon^2 + 1} = f_q(\varepsilon) \quad (3.49)$$

en posant :

$$\varepsilon = \frac{\tilde{\delta}_1 - \tilde{\delta}_2 - s\tilde{\delta}_2}{(\gamma_2 + s(\Gamma_{v=0} + \gamma_1 - \gamma_2))/2} \quad (3.50)$$

$$q = \frac{s\tilde{\delta}_2}{(\gamma_2 + s(\Gamma_{v=0} + \gamma_1 - \gamma_2))/2} \quad (3.51)$$

La forme du profil de Fano en fonction du paramètre q est rappelée sur la figure 3.3. Ce profil de Fano est dû à l'interférence de deux chemins couplant l'état initial $|0, E_\infty, N_1, N_2\rangle$ au continuum des produits de désexcitation de $|1, v = 0, N_1 - 1, N_2\rangle$: le premier est direct et ne fait intervenir que le couplage induit par le laser 1, le deuxième est indirect et fait intervenir une fois le couplage induit par le laser 1 et deux fois le couplage induit par le laser 2. Les chemins pertinents sont représentés

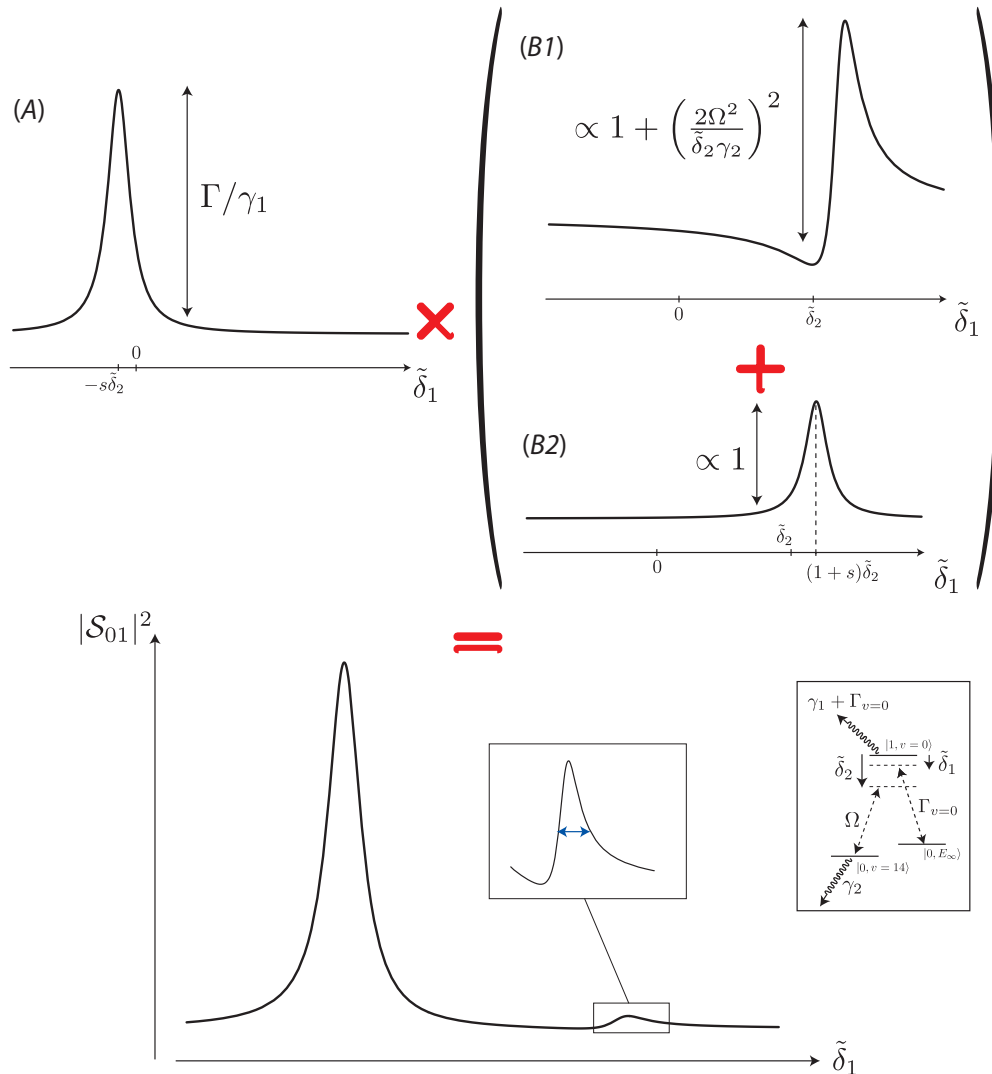


Figure 3.6 – Déficit d’unitarité de la matrice de diffusion dû aux processus dissipatifs qui affectent l’état $|1, v = 0\rangle$ (voir l’équation (3.48)). Il est interprété comme la probabilité par collision dans l’état $|0\rangle$ qu’il y ait relaxation suite à la production de l’état $|1\rangle$. On est ici dans le cas dans le cas où le désaccord $\tilde{\delta}_2$ est grand ($s \ll 1$). La forme de raie $|\mathcal{S}_{01}|^2$ se décompose comme le produit d’une lorentzienne (A) associée à l’état $|1, v = 0\rangle$ par un profil de Fano (B1) (voir figure 3.3) et une lorentzienne (B2) associé à la résonance avec l’état $|2, v = 14\rangle$. Le profil de Fano peut être vu comme la conséquence de l’interférence entre deux chemins menant à la désexcitation de $|1, v = 0\rangle$ représentés sur la figure 3.7. La largeur de la résonance au voisinage de $\tilde{\delta}_2$ (voir l’encart) est étudiée expérimentalement dans le paragraphe suivant pour déterminer le taux de relaxation γ_2 , et la durée de vie associée.

sur la figure 3.7 dans une représentation d'états non habillés. Pour $\varepsilon = -q$, c'est à dire pour $\tilde{\delta}_1 = \tilde{\delta}_2$, il y a interférence destructive entre ces chemins, et la désexcitation spontanée de $|1, v = 0\rangle$ est inhibée. On voit sur la figure 3.3 que $f(-q) = 0$. On parle de résonance noire.

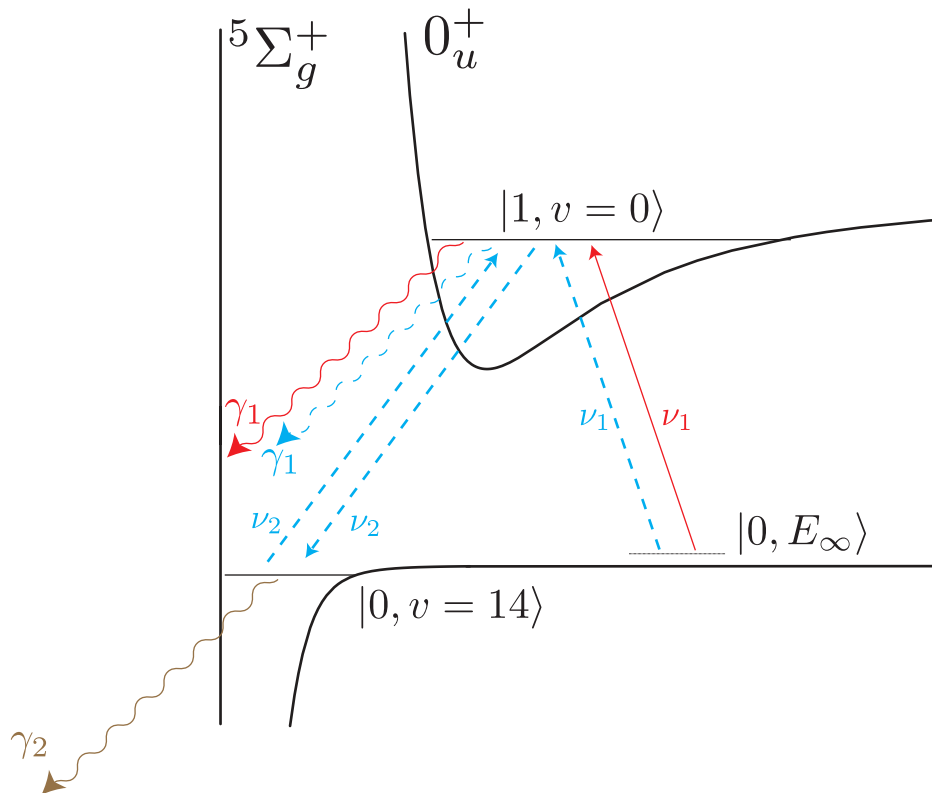


Figure 3.7 – Chemins menant aux produits de désexcitation de $|1, v = 0\rangle$: absorption d'un photon à la fréquence ν_1 , émission spontanée avec le taux γ_1 (chemin rouge en trait plein) ; absorption à la fréquence ν_1 , émission stimulée et absorption de photons à la fréquence ν_2 , et émission spontanée avec le taux γ_1 (chemin bleu en pointillé). Si les fréquences ν_1 et ν_2 sont accordées avec la résonance à deux photons, il y a interférence destructive entre les chemins rouge et bleu, la désexcitation de $|1, v = 0\rangle$ est inhibée. En présence de processus dissipatifs qui limitent la durée de vie de $|2, v = 14\rangle$ (largeur γ_2), l'interférence entre les deux chemins ne peut être que partiellement destructive.

3. Le deuxième terme entre parenthèses $B2$ est une lorentzienne décalée de $s\tilde{\delta}_2$ par rapport à la résonance avec l'état $|0, v = 14, N_1 - 1, N_2 + 1\rangle$. Celui-ci met en évidence le fait qu'en présence de dissipation pour l'état $|0, v = 14\rangle$, il ne peut y avoir

d'inhibition totale de la désexcitation de $|1, \nu = 0, N_1 - 1, N_2\rangle$.

Quand on calcule $A \times (B1 + B2)$, on obtient la forme de raie globale pour les pertes issues de l'état $|\nu = 0\rangle$ présentée sur la figure 3.6. Celle-ci est utilisée dans la partie 3.2 pour ajuster les données expérimentales et trouver la durée de vie τ de l'état $|2, \nu = 14\rangle$.

Nous mentionnons pour terminer le fait que l'inhibition de la désexcitation de $|1, \nu = 0\rangle$ est la plus visible dans le cas où $\tilde{\delta}_2 = 0$. Dans ce cas, il est facile de montrer que $\delta_R = 0$, et que le paramètre q associé au profil de Fano $B1$ est nul. La figure 3.8 illustre cette situation qui a été étudiée en détail expérimentalement dans [55, 100]. On peut en principe déduire de la largeur de l'inhibition (résonance noire) le taux de relaxation γ_2 , mais en pratique, il est difficile de s'affranchir de l'élargissement radiatif induit par le photon 2 (couplage Ω), dont la fréquence est ici résonante. C'est pourquoi on utilise dans la partie 3.2 le cas non résonant où $\tilde{\delta}_2$ est grand.

Finalement, nous avons déterminé dans ce chapitre les formes de raies apparaissant dans la spectroscopie de photoassociation à deux photons, en insistant sur la configuration Raman où l'excitation effective de l'état $0_u^+, \nu = 0$ est faible (paramètre de saturation s faible (voir l'équation (3.38))). Nous avons distingué les pertes issues de la désexcitation radiative de l'état moléculaire $0_u^+, \nu = 0$ (3.48) des pertes issues des processus dissipatifs affectant l'état moléculaire $^5\Sigma_g^+, \nu = 14$. Nous en venons à présent à la présentation de l'étude expérimentale.

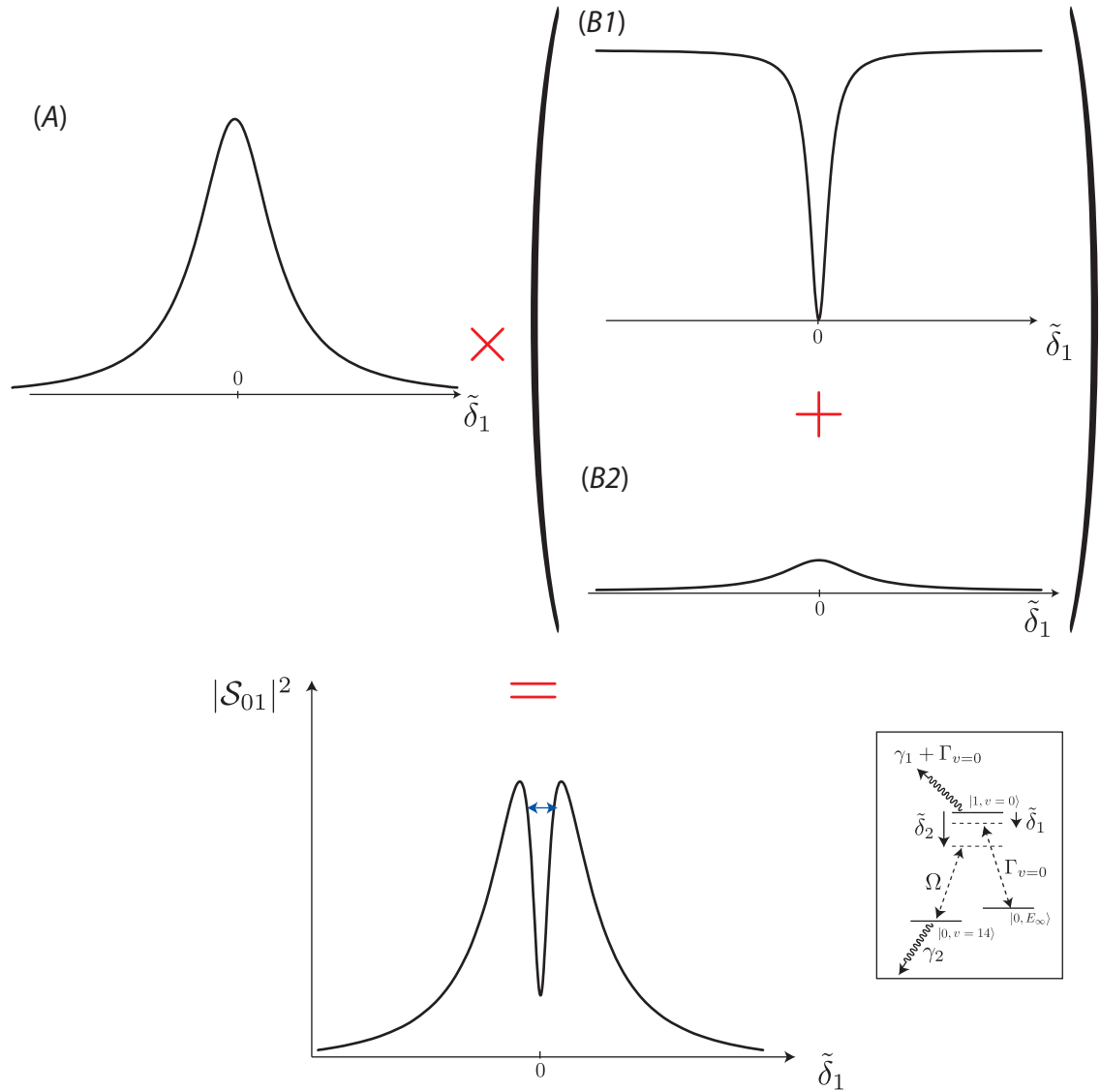


Figure 3.8 – Figure analogue à 3.6 dans le cas $\tilde{\delta}_2 = 0$. Le profil B1 est un profil de Fano de paramètre $q = 0$. L'étude de la largeur de la résonance noire permet en principe de déduire le taux de relaxation γ_2 . La contribution B2 empêche l'inhibition complète de l'excitation de l'état $|1, \nu = 0\rangle$. Celle-ci serait nulle si $\gamma_2 = 0$

3.2 Expérience de photoassociation à deux photons

3.2.1 Réalisation expérimentale

Le principe de l'expérience de photoassociation à deux photons, représenté sur la figure 3.1, est tout à fait similaire à ce que nous avons présenté dans le paragraphe 2.1. Les atomes en collision sont ici susceptibles d'interagir avec un laser supplémentaire de fréquence ν_2 , désaccordée de Δ_2 par rapport à la transition à deux photons vers l'état $\nu = 14, ^5\Sigma_g^+$. On note Δ_1 le désaccord de la fréquence ν_1 par rapport à la transition entre l'état collisionnel entrant d'énergie E_∞ et l'état rovibrationnel $\nu = 0, 0_u^+$. D'un point de vue pratique, les lasers L_1 et L_2 sont issus d'un même faisceau qui est séparé en deux. Chacun des deux faisceaux ainsi obtenus passe dans un modulateur acousto-optique distinct, monté en double passage. Les faisceaux diffractés par les modulateurs acousto-optique sont les lasers L_1 et L_2 . Leur fréquence est contrôlée par l'expérimentateur via la fréquence de l'onde radiofréquence qui est appliquée sur les cristaux des modulateurs acousto-optiques. Les faisceaux sont focalisés sur le nuage d'atomes avec un *waist* d'environ $200 \mu\text{m}$. La température du nuage d'atomes a été variée entre 2 et $10 \mu\text{K}$, et sa densité est de l'ordre de 10^{13} cm^{-3} . Les lasers L_1 et L_2 sont simultanément allumés et éteints pendant des temps changés entre 0.2 et 100 ms. Après un temps de thermalisation variable (entre 0 et 400 ms selon les expériences) qui est destiné à redistribuer l'énergie cinétique des produits de désexcitation de la photoassociation dans tout le nuage, le piège est coupé. L'image du nuage est faite après temps de vol, et on en déduit le nombre d'atomes, la densité optique, et la température du nuage après photoassociation (voir la partie 2.3.2). Différents types de spectres peuvent être obtenus en utilisant le schéma présenté sur la figure 3.1 selon que l'expérimentateur choisisse de varier la fréquence ν_1 ou ν_2 et selon les intensités I_1 et I_2 des lasers 1 et 2. Ceux-ci ont été décrits de manière détaillée dans les références [55, 100]. Nous insistons ici sur la configuration Raman : le désaccord $\Delta_1 - \Delta_2$ est choisi grand devant le couplage induit par le laser 2 entre les deux états moléculaires $\nu = 0$ et $\nu = 14$ (fréquence de Rabi $\Omega \ll \Delta_1 - \Delta_2$). Un spectre est constitué des mesures prises en faisant varier ν_1 et en gardant ν_2 fixé. Un exemple est représenté sur la figure 3.9. Comme dans le chapitre 2, nous extrayons des mêmes données

à partir de l'imagerie par temps de vol : nombre d'atomes, densité optique maximale, et température du nuage après photoassociation. Nous remarquons que les trois signaux présentent les mêmes formes, positions et largeurs, et que le meilleur signal est celui de température. C'est donc celui-ci que nous utilisons dans la suite.

La figure 3.10 montre le signal de température correspondant à une photoassociation à deux photons. Nous avons effectué un ajustement par un profil lorentzien correspondant à $|\mathcal{S}_{02}|^2$ et un autre ajustement par la superposition d'un profil lorentzien et d'un profil de Fano correspondant à $|\mathcal{S}_{01}|^2$. Les données expérimentales sont ajustées de façon satisfaisante dans le second cas étant donné la qualité du signal. Cela suggère que la contribution de $|\mathcal{S}_{02}|^2$ aux signaux expérimentaux est négligeable devant celle de $|\mathcal{S}_{01}|^2$. Remarquons enfin que l'ajustement des données expérimentales par (3.53) est laborieux, car de nombreux paramètres sont inconnus : il est en effet impossible de faire la spectroscopie des résonances associées à $|2, \nu = 14\rangle$ et $|1, \nu = 0\rangle$ avec les mêmes paramètres expérimentaux. La figure 3.6 montre que la résonance à un photon a une amplitude beaucoup plus grande que la résonance Raman. Des conditions expérimentales qui permettent de détecter correctement le pic Raman conduisent à une destruction de tout le nuage atomique lorsque le laser 1 est à résonance avec la transition à un photon. Les paramètres comme le décalage $\delta E_{\nu=0}$ ((3.25)) ne peuvent donc être déterminés. Pour extraire le paramètre $\gamma_2 = 1/\tau$ qui permet d'obtenir la durée de vie τ du niveau $|2, \nu = 14\rangle$, on choisit donc d'étudier la largeur à mi-hauteur des signaux Raman. En reprenant le calcul de \mathcal{S}_{01}^2 pour $s \rightarrow 0$ (3.38) qui est le cas que nous étudions expérimentalement (on a $\tilde{\delta}_2 \gg \Omega$), le profil $|\mathcal{S}_{01}|^2$ au voisinage de la résonance Raman est proportionnel à (voir la figure 3.11(a)) :

$$\frac{(\varepsilon + q)^2}{1 + \varepsilon^2} + \frac{1}{1 + \varepsilon^2} \quad (3.52)$$

avec $\varepsilon = (\tilde{\delta}_1 - \tilde{\delta}_2)/\gamma_2$ et $q = \Omega^2/\tilde{\delta}_2\gamma_2$. On définit la largeur à mi-hauteur $\Delta\varepsilon$ comme la largeur du profil (3.52) à une ordonnée qui est la moitié de son maximum. La figure 3.11(b) montre $q\Delta\varepsilon$ en fonction de $1/q$ qui a un comportement analogue à la largeur à mi-hauteur que l'on mesure expérimentalement en fonction de γ_2 . Une étude analogue sera effectuée ultérieurement pour déduire un taux de relaxation à partir d'une mesure

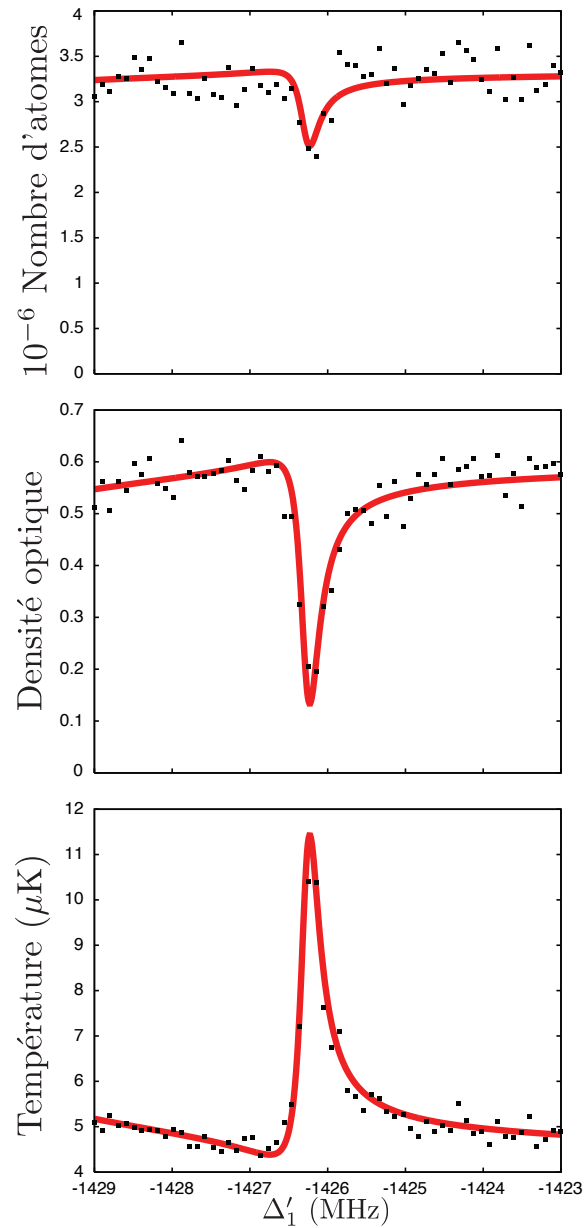


Figure 3.9 – Spectroscopie Raman obtenue avec les paramètres expérimentaux $\Delta_1 - \Delta_2 \approx 10$ MHz, $I_1 = 260$ mW.cm $^{-2}$, $I_2 = 65$ mW.cm $^{-2}$, temps de photoassociation de 200 ms, temps de thermalisation de 400 ms. Δ'_1 est le désaccord du laser L_1 par rapport à la transition atomique $S - P_0$. La courbe rouge est un ajustement des données expérimentales utilisant la forme de raie établie dans le paragraphe 3.1.2. Nous remarquons que les trois signaux indiquent la même position de la résonance, et la même largeur de raie.

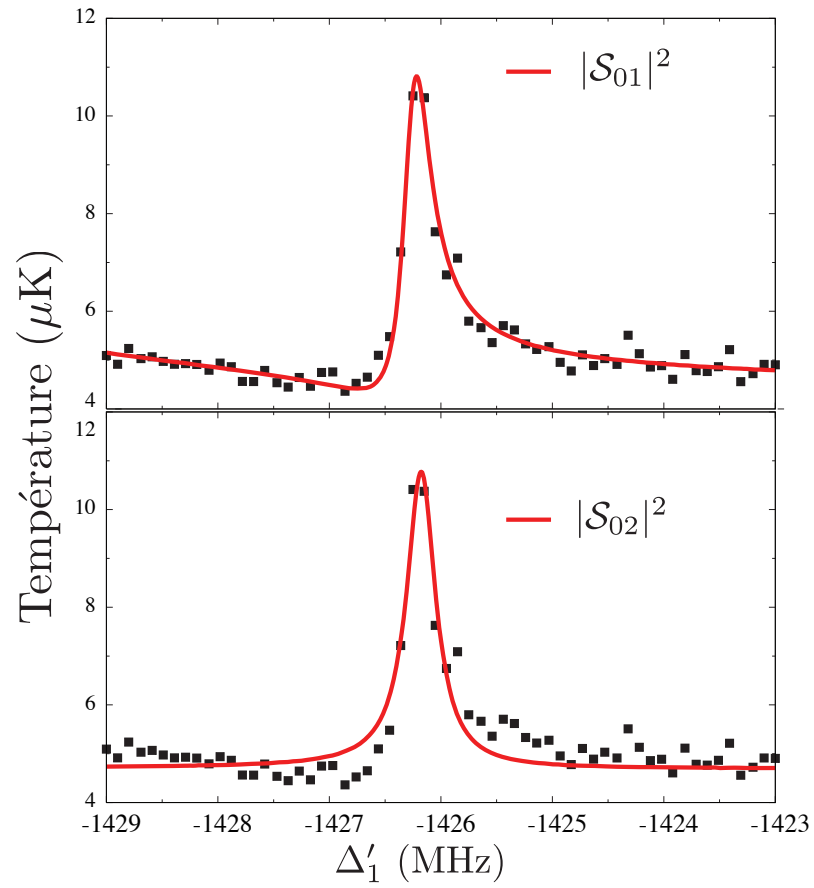


Figure 3.10 – Ajustement du spectre Raman par les formes de raie $|\mathcal{S}_{01}|^2$ et $|\mathcal{S}_{02}|^2$ dans le cas du signal de température. On remarque que $|\mathcal{S}_{01}|^2$ ajuste beaucoup mieux les données expérimentales que $|\mathcal{S}_{02}|^2$, ce qui suggère que le signal de température reflète essentiellement les pertes issues de la désexcitation spontanée de l'état $|1, \nu = 0\rangle$.

de largeur de profils (voir le paragraphe 3.2.2 et la figure 3.15).

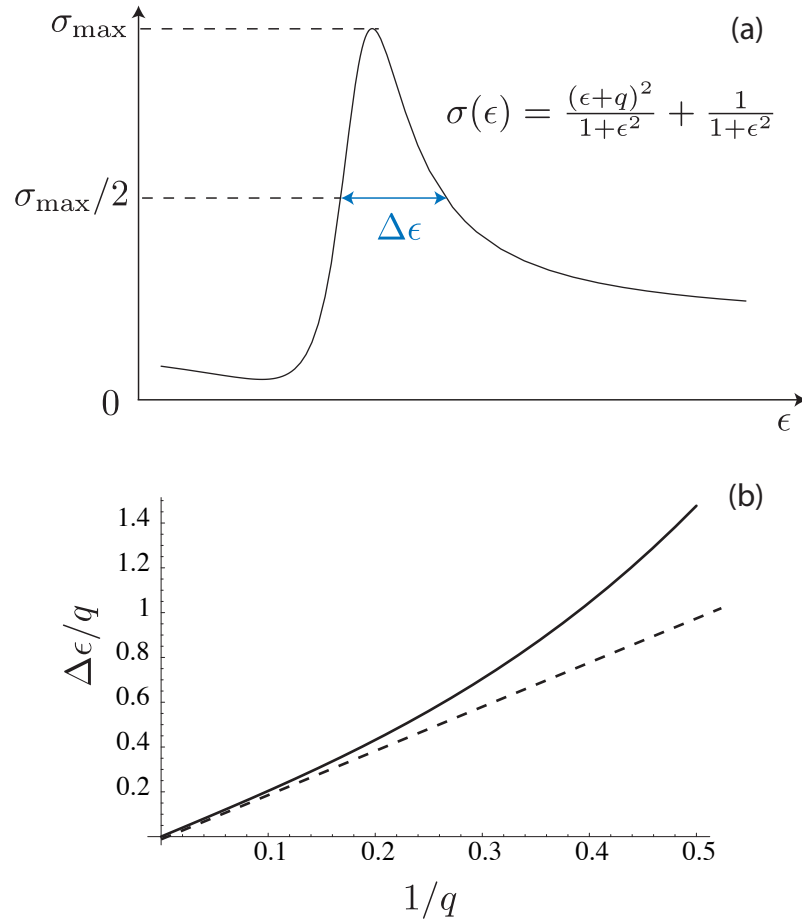


Figure 3.11 – (a) Superposition $\sigma(\epsilon)$ d'un profil de Fano de paramètre q et d'une lorentzienne. On définit la largeur à mi-hauteur $\Delta\epsilon$ d'un tel profil. (b) $\Delta\epsilon/q$ est tracé en fonction de $1/q$. On remarque que pour $q \rightarrow \infty$, la largeur à mi-hauteur est le double de $1/q$, ce qui est symbolisé par la droite en pointillé : on tend vers un profil lorentzien. L'adaptation de cette procédure permet de déduire un taux de relaxation γ_2 à partir des largeurs à mi-hauteur des signaux expérimentaux.

Remarquons également que $|\mathcal{S}_{01}|^2$ dépend de l'énergie de collision E entre les atomes via $\tilde{\delta}_1$ (voir l'équation (3.26)). On doit donc prendre en compte la distribution des énergies de collision du fait de la température finie du nuage d'atomes utilisée pour les expériences. Les signaux expérimentaux doivent donc en toute rigueur être ajustés par une

fonction proportionnelle au taux de perte :

$$K = \frac{k_B T}{h Q_T} \int |\mathcal{S}_{01}|^2 e^{-\varepsilon/k_B T} \frac{d\varepsilon}{k_B T} \quad (3.53)$$

où $Q_T = (2\pi\mu k_B T/h^2)^{3/2}$ [120].

3.2.2 Etude des sources d'élargissement

Elargissement radiatif L'équation (3.44) nous donne la largeur $\tilde{\gamma}_2$ de l'état associé à la résonance Raman. Dans la limite d'un paramètre de saturation s (3.38) nul (couplage Ω induit par le laser 2 nul), l'état associé à la résonance Raman est l'état $|0, \nu = 14, N_1 - 1, N_2 + 1\rangle$ de largeur γ_2 , non contaminé par l'état $|1, \nu = 0, N_1 - 1, N_2\rangle$. Dans la limite d'un grand désaccord $\tilde{\delta}_2 \gg \Omega$, le paramètre de saturation s tend vers 0, et s'écrit $(\Omega/\tilde{\delta}_2)^2$. L'état associé à la résonance Raman a alors une largeur $\tilde{\gamma}_2$ donnée par (3.44) :

$$\tilde{\gamma}_2 = \gamma_2 + \frac{\Omega^2(I_2)}{\tilde{\delta}_2^2} (\Gamma_{\nu=0}(I_1) + \gamma_1 - \gamma_2) \quad (3.54)$$

Dans les expériences réalisées, l'intensité I_1 du laser 1 est insuffisante pour induire un élargissement du signal : le taux de transition $\Gamma_{\nu=0}$ entre l'état du continuum et la molécule dans 0_u^+ est négligeable devant la largeur naturelle $\gamma_1 = 2\pi \times 3$ MHz de la molécule dans l'état 0_u^+ . En effet, l'expression de $\Gamma_{\nu=0}$ ((2.23)) fait intervenir la densité d'états du continuum à l'énergie de collision E_∞ via la normalisation des fonctions d'onde du continuum. Cette densité d'états est particulièrement faible aux températures considérées [51]. En conséquence, pour les valeurs $I_1 < 1$ W.cm⁻² utilisées, $\Gamma_{\nu=0}/2\pi$ est au plus de l'ordre de 100 kHz. L'intensité I_2 du laser 2 intervient linéairement via le terme Ω^2 dans la largeur $\tilde{\gamma}_2$ (3.54). Nous avons vérifié expérimentalement cette dépendance en étudiant la largeur à mi-hauteur du signal Raman en fonction de I_2 . Les résultats sont reportés sur la figure 3.12. Remarquons qu'il n'est pas immédiat de rendre compte précisément de la pente observée du fait que dans l'équation (3.54), $\tilde{\delta}_2$ fait intervenir un décalage lumineux de l'état $|1, \nu = 0, N_1 - 1, N_2\rangle$ que l'on ne peut mesurer dans les mêmes conditions que le pic Raman (cette difficulté a été évoquée plus haut dans le paragraphe 3.1.2).

D'autre part, nous avons vu que la largeur à mi-hauteur que nous mesurons ne donne pas directement $\tilde{\gamma}_2$ (voir figure 3.11). Nous proposons cependant un ordre de grandeur : nous négligeons dans (3.54) γ_2 et $\Gamma_{v=0}$ devant $\gamma_1 = 2\pi \times 3$ MHz et nous utilisons la figure 5 de la référence [100] pour calibrer Ω en fonction I_2 ($\Omega\sqrt{I_2} = 2\pi \times 6.67\text{W.cm}^{-2}$). Dans les conditions expérimentales de la figure 3.12, $\tilde{\delta}_2 = 20$ MHz, et on calcule un élargissement (augmentation de γ_2) de 0.33 MHz/W.cm⁻² du même ordre de grandeur que l'élargissement expérimental (augmentation de la largeur à mi-hauteur) de 0.49 ± 0.05 MHz/W.cm⁻².

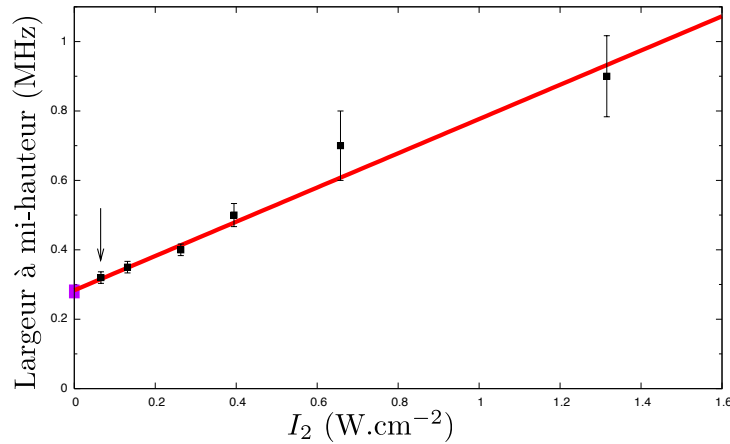


Figure 3.12 – Largeur à mi-hauteur du signal Raman en fonction de l'intensité I_2 . Les autres paramètres expérimentaux sont fixés : $I_1 = 660$ mW.cm⁻², $\Delta_1 - \Delta_2 = 20$ MHz, et $T \simeq 4\mu\text{K}$. La flèche indique l'intensité utilisée usuellement pour les autres expériences. L'extrapolation à intensité nulle donne 0.28 ± 0.02 MHz, et la pente de l'ajustement est de 0.49 ± 0.05 MHz/W.cm⁻².

Elargissement lié à la température Une température T non nulle induit une distribution de Boltzmann des énergies de collision E_∞ de largeur $\approx k_B T$ (voir la discussion de l'équation (3.53)). Les résultats sont portés sur la figure 3.13. L'ajustement des données expérimentales donne une largeur à mi-hauteur à $T = 0$ de 0.20 ± 0.05 MHz, et un élargissement de 0.015 ± 0.010 MHz/ μK , soit 0.71 ± 0.48 MHz/($k_B T h^{-1}$)

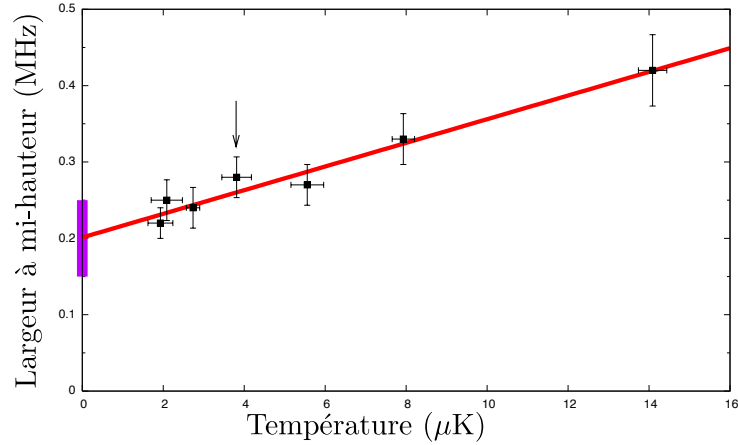


Figure 3.13 – Largeur à mi-hauteur du signal Raman en fonction de la température du nuage d’atomes. La température est changée en modifiant la fréquence finale du champ radiofréquence utilisé pour le refroidissement évaporatif. Les autres paramètres expérimentaux sont fixés : $I_1 = 660 \text{ mW.cm}^{-2}$, $I_2 = 66 \text{ mW.cm}^{-2}$ et $\Delta_1 - \Delta_2 = 20 \text{ MHz}$. La flèche indique la température utilisée usuellement pour les autres expériences. La droite rouge est l’ajustement aux données expérimentales : $(0.20 \pm 0.05 \text{ MHz}) + (0.015 \pm 0.010) \text{ MHz}/\mu\text{K}$, soit $0.71 \pm 0.048 \text{ MHz}/(k_B T h^{-1})$.

Élargissement lié à la durée de l’interaction La durée τ_{PA} de l’interaction avec les lasers est ajustée en fonction de l’intensité I_2 de manière à obtenir la meilleure qualité de signal. Une valeur élevée de τ_{PA} peut induire une déformation de la raie : si τ_{PA} est grand, le nombre d’atomes photoassociés peut représenter une fraction non négligeable du nombre d’atomes disponibles initialement, et ce d’autant plus que le laser est proche de résonance. En revanche, une valeur τ_{PA} trop faible limite spectralement la largeur minimale de raie observable à environ $1/\tau_{PA}$. Nous avons varié τ_{PA} entre $50 \mu\text{s}$ et 1 ms , et nous n’avons observé aucune dépendance de la largeur τ_{PA} . Les résultats sont consignés sur la figure (3.14), et sont compatibles avec aucun élargissement.

3.2.3 Résultat

Nous utilisons comme résultat la valeur de la largeur du pic Raman à température nulle déduite des résultats de la figure 3.13 : $(0.20 \pm 0.05 \text{ MHz})$. Cette valeur est mise en relation avec le paramètre $\gamma_2/2\pi$ en utilisant la forme de raie (3.53) à température nulle,

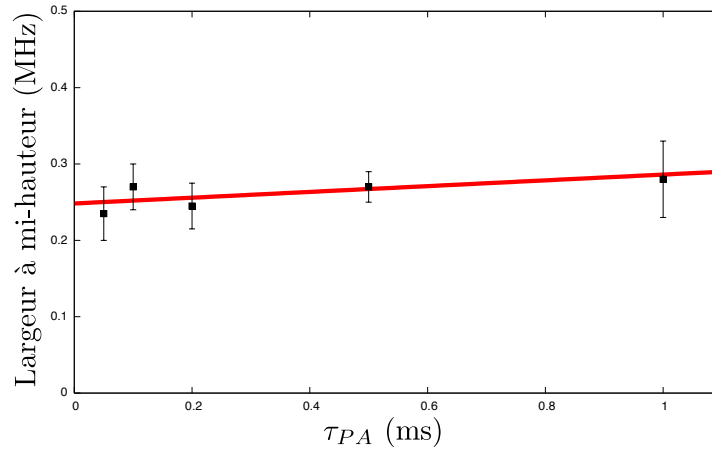


Figure 3.14 – Largeur à mi-hauteur du signal Raman en fonction du temps de photoassociation. Les autres paramètres expérimentaux sont fixés : $I_1 = 650 \text{ mW.cm}^{-2}$, $I_2 = 65 \text{ mW.cm}^{-2}$, $\Delta_1 - \Delta_2 = 20 \text{ MHz}$ et $T \simeq 4 \mu\text{K}$. Les données sont totalement compatibles avec l'absence de dépendance.

et l'expression de $|\mathcal{S}_{01}|^2$ (3.48). Nous avons déjà vu sur la figure 3.11 le fonctionnement de cette procédure. La figure 3.15 traduit le même calcul, mais en fonction des données expérimentales. On trouve :

$$\gamma_2/2\pi = (0.12 \pm 0.025) \text{ MHz}$$

Nous en déduisons la valeur de la durée de vie

$$\tau = 1/\gamma_2 = (1.4 \pm 0.3) \mu\text{s} \quad (3.55)$$

3.2.4 Etude expérimentale des collisions atome-molécule

La molécule ${}^4\text{He}_2^*$ est exotique car elle est constituée de deux atomes métastables. La durée de vie déduite de l'expérience correspond à celle d'une molécule ${}^4\text{He}_2^*$ dans un nuage comportant des atomes ${}^4\text{He}^*$ et d'autres molécules ${}^4\text{He}_2^*$. Dès lors, on peut se demander si la durée de vie n'est pas limitée par des collisions avec les espèces environ-

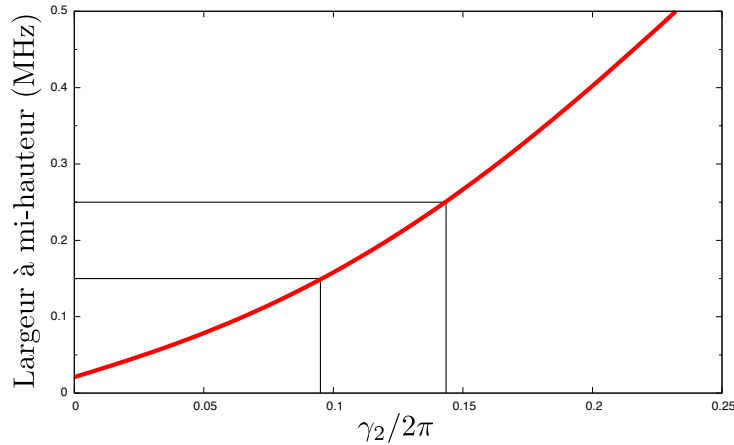
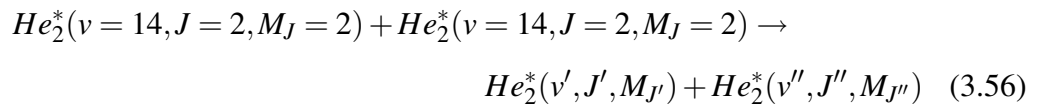


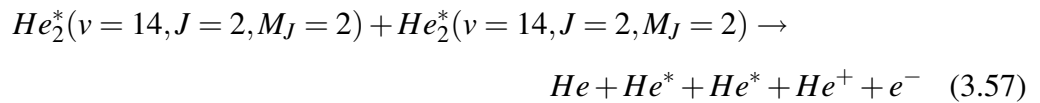
Figure 3.15 – Largeur du pic Raman en fonction de γ_2 . Cette courbe, analogue à celle de la figure 3.11, est calculée à température nulle pour l’intensité et le désaccord du laser 2 utilisés dans la plupart des expériences ($I_2 = 66 \text{ mW.cm}^{-2}$ et $\Delta_1 - \Delta_2 = 20 \text{ MHz}$). La largeur pour $\gamma_2 = 0$ est non nulle du fait de la présence d’un élargissement radiatif faible mais non nul dû au laser 2.

nantes, comme cela a déjà été observé dans des expériences analogues où des molécules ont été formées dans un condensat de Rb_2 [101, 102, 121]. Les diverses collisions envisageables sont les suivantes :

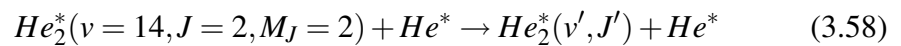
- collision molécule-molécule avec relaxation vibrationnelle ou rotationnelle



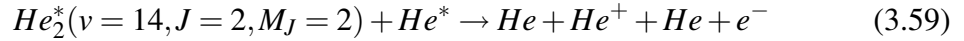
- collision Penning molécule-molécule



- collision atome-molécule avec relaxation vibrationnelle ou rotationnelle



– collision Penning atome-molécule



Les collisions (3.56) et (3.57) sont des collisions molécule-molécule, et sont beaucoup moins probables que les collisions atome-molécule (3.58) et (3.59) du fait que la densité de molécules est bien inférieure à la densité d'atomes. Les collisions (3.57) et (3.59) sont des collisions Penning. Du fait que les atomes et les molécules sont polarisées, celles-ci devraient être inhibées car la collision Penning ne conserve alors pas le spin.²

Nous avons réalisé deux types d'expérience afin d'étudier l'importance des collisions (3.58) et (3.59).

- Dans un premier temps, nous avons modifié la densité d'atomes $^4He^*$ dans le piège afin de voir son influence sur la durée de vie des molécules He_2^* . Il n'a pas été possible de la modifier de plus d'un facteur trois en gardant les autres paramètres expérimentaux fixés : les fortes densités sont limitées par notre source d'atomes, et les faibles densités conduisent à la destruction du nuage si l'intensité laser n'est pas réduite. Les résultats sont illustrés sur la figure 3.16 pour $I_2 = 66 \text{ mW.cm}^{-2}$ et $T = 4 \mu\text{K}$. Un ajustement des données par une droite donne une largeur à densité nulle de $(0.04 \pm 0.08) \text{ MHz}$, et un élargissement compatible avec zéro de $(0.029 \pm 0.057) \text{ MHz}/10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Remarquons que la durée de vie $\tau \approx 1.4 \mu\text{s}$ mesurée dans le paragraphe 3.2 correspond à une densité de $1.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Si les collisions atome-molécule sont le facteur limitant la durée de vie, le taux de collision atome-molécule est alors de $6 \times 10^{-8} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$. Un tel taux est peu vraisemblable car très élevé. Les expériences similaires menées sur des molécules dans un condensat de *Rb* ont conduit à un taux inférieur à $8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$.
- Dans un second temps, nous avons modifié la polarisation du laser 2 pour qu'elle soit σ^+ , en gardant une polarisation σ^- pour le laser 1. La fréquence du laser 2

²En toute rigueur, la molécule $He_2^*(v = 14, J = 2)$ n'est pas dans un état de spin bien défini $S = 2, M_S = 2$ du fait du couplage spin-dipôle entre les deux atomes de spin $S = 1, M_S = 1$ qui la constituent. Cependant, un calcul rigoureux montre que le poids des autres composantes de spin dans la décomposition est inférieur à 10^{-4} en terme de module carré d'amplitude.

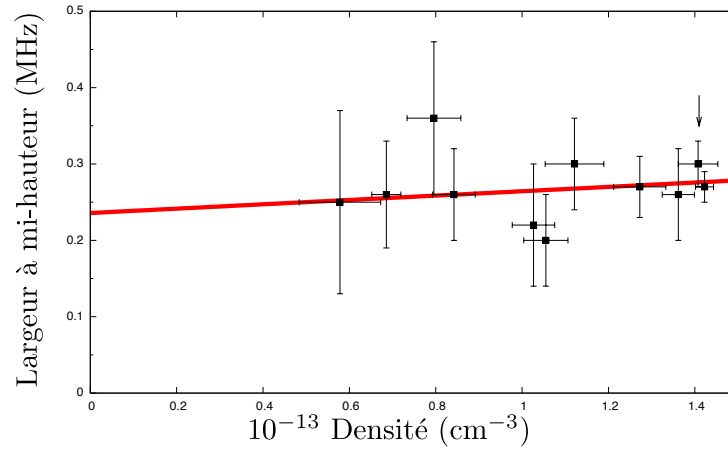


Figure 3.16 – Largeur du pic Raman en fonction de la densité d’atomes. La densité est variée en modifiant les caractéristiques du refroidissement évaporatif. Les paramètres expérimentaux sont $I_1 = 660 \text{ mW.cm}^{-2}$, $I_2 = 66 \text{ mW.cm}^{-2}$, $\tau_{PA} = 500 \mu\text{s}$ et $\Delta_1 - \Delta_2 = 20 \text{ MHz}$.

est choisie à résonance avec la transition couplant l’état moléculaire $|1, \nu = 0\rangle$ et l’état moléculaire $|S = 2, M_S = 0, \ell = 0, M_\ell = 0, \nu = 14\rangle$. Celui-ci a une énergie inférieure de $2g\mu_B B$ (B est le champ magnétique, μ_B le magnéton de Bohr, et g un facteur de Landé) par rapport à l’état $|S = 2, M_S = 2, \ell = 0, M_\ell = 0, \nu = 14\rangle$ étudié précédemment du fait de l’effet Zeeman. Etant donné que l’état initial a un moment cinétique total $J = 2$, $M_J = 2$ on produit alors des molécules $He_2^*(\nu = 14, J = 2, M_J = 0)$ non polarisées plutôt que des molécules $He_2^*(\nu = 14, J = 2, M_J = 2)$ polarisées³. Le principe de cette expérience est présenté sur la figure 3.17. Les collisions atome-molécule devraient présenter des taux supérieurs : les collisions du type 3.58 impliquent des surfaces de potentiel supplémentaires par rapport au cas polarisé, et les collisions Penning 3.59 ne sont plus inhibées. Si la durée de vie τ mesurée expérimentalement pour la molécule polarisée était limitée par les collisions atome-molécule, alors la durée de vie que l’on mesure pour la molécule non polarisée devrait être encore inférieure, et la largeur de raie plus grande. Le contraire a été établi expérimentalement à l’aide d’un signal dit de résonance noire

³On définit les états polarisés pour la molécule $^4He_2^*$ comme les états $S = 2$, $M_S = \pm 2$. Les autres états sont dits non polarisés. L’état polarisé piégé magnétiquement qui nous intéresse ici est $S = 2$, $M_S = 2$

qui est présenté sur la figure 3.18 [100]. Le profil théorique correspondant est présenté dans le paragraphe 3.1.2 et la figure 3.8. Un tel signal est obtenu quand le laser 2 est accordé sur la transition entre les deux états moléculaires, et la fréquence du laser 1 est balayée au voisinage de la transition de photoassociation.

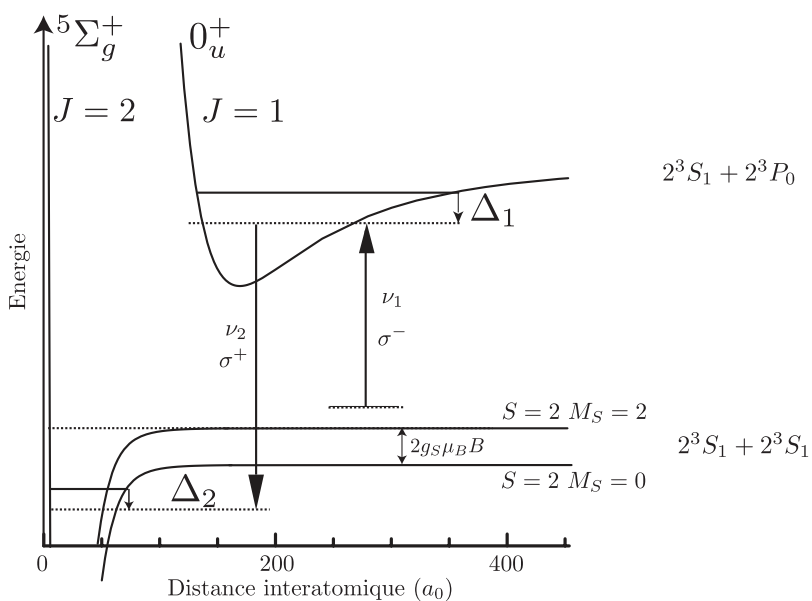


Figure 3.17 – Schéma de niveaux pour la photoassociation à deux photons $\sigma^- - \sigma^+$. Le potentiel ${}^5\Sigma_g^+$, $S = 2$, $M_S = 2$ est décalé de $2g\mu_B B$ (B est le champ magnétique, μ_B le magnéton de Bohr, et g un facteur de Landé) par rapport au potentiel ${}^5\Sigma_g^+$, $S = 2$, $M_S = 2$ envisagé précédemment.

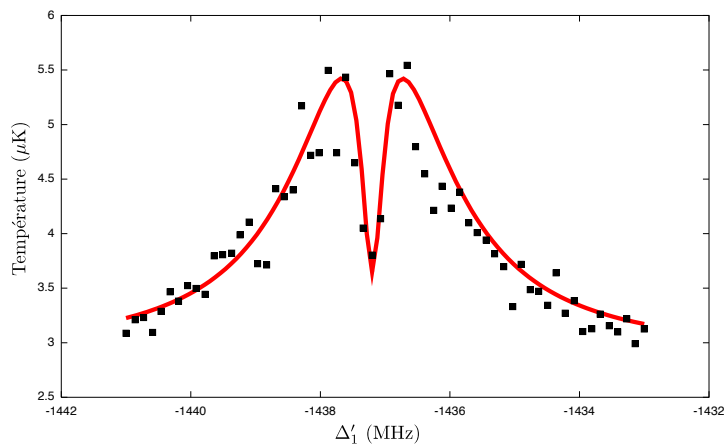


Figure 3.18 – Signal de résonance noire atome-molécule non polarisée. La largeur de l'inhibition de l'augmentation de la température en fonction du désaccord Δ'_1 n'est pas supérieure à la largeur des pics Raman étudiés précédemment.

3.2.5 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons mené à bien un calcul original des formes de raies de photoassociation à deux photons. Nous avons distingué les pertes issues de la désexcitation radiative de l'état $|1, \nu = 0\rangle$ de celles issues de la désexcitation de l'état $|0, \nu = 14\rangle$. Nous avons vu que les spectres expérimentaux présentent l'asymétrie du profil de Fano caractéristique des pertes radiatives de $|1, \nu = 0\rangle$. Après avoir identifié différentes sources d'élargissement, nous avons déterminé la durée de vie $\tau = (1.4 \pm 0.3) \mu\text{s}$ d'une molécule exotique ${}^4\text{He}_2^*$. Afin de déterminer si cette durée de vie était limitée par des collisions atome-molécule, nous avons réalisé des expériences où la densité d'atomes est variée, et où l'état électronique de la molécule est différent. Celles-ci ont montré que la durée de vie de la molécule étudiée ne dépend pas de son environnement, et doit donc être une durée de vie intrinsèque. Le chapitre suivant étudie la possibilité que cette durée de vie soit limitée par autoionisation Penning.

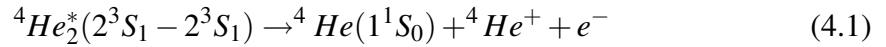
Bien que la photoassociation à deux photons se soit révélée très efficace pour mesurer une énergie de liaison [39], nous remarquons dans ce chapitre que la détermination de la largeur naturelle d'une raie est compliquée par les nombreuses sources d'élargissement. Une expérience plus directe pour mesurer la durée de vie τ consisterait à produire une population de molécules en un temps court devant τ (ce qui n'est pas évident en soi si τ est de l'ordre de $1 \mu\text{s}$), détecter les produits de désexcitation de ces molécules, et déterminer le temps caractéristique de leur production. S'il s'agit d'ions, l'utilisation d'un multiplicateur d'électrons tubulaire que nous avons récemment installé sur notre dispositif expérimental permettrait cette détection.

Une autre piste pour l'étude de molécules ${}^4\text{He}_2^*$, $\nu = 14$ est l'utilisation de transition à un photon à l'aide d'un champ radiofréquence [122, 123]. Cette méthode ne permettrait cependant pas de produire des molécules dans le même état électronique que l'état de collision, comme c'est le cas pour la transition à deux photons optiques que nous avons étudiée dans ce chapitre. Elle propose en revanche l'avantage de ne pas coupler le système à des états soumis à la désexcitation radiative, comme l'état 0_u^+ .

CHAPITRE 4

AUTOIONISATION PENNING DE DIMÈRES D'HÉLIUM MÉTASTABLE

Dans le chapitre 3, nous avons déterminé la durée de vie intrinsèque $\tau = 1/\gamma_2 = (1.4 \pm 0.3) \mu\text{s}$ du dimère ${}^4\text{He}_2^*$ dans l'état ${}^5\Sigma_g^+$, $J = 2$, $M_J = 2$, $v = 14$. Dans le présent chapitre, nous voulons déterminer s'il est possible d'expliquer la durée de vie de cette molécule par un mécanisme d'ionisation Penning interne à la molécule :



Le mécanisme d'autoionisation vibrationnelle est introduit par Nielsen et Berry dans [124]. A notre connaissance, nous réalisons ici la première étude d'ionisation Penning où les réactifs ne sont pas libres, mais sous forme de molécule. Le dimère est dans l'état électronique ${}^5\Sigma_g^+$, de spin total $S = 2$, et la réaction (4.1) ne conserve pas le spin total de la molécule S . Nous verrons dans ce chapitre que l'ionisation fait intervenir une transition virtuelle induite par le couplage entre le spin des deux atomes vers un état non polarisé ${}^1\Sigma_g^+$ pour lequel l'ionisation est directe.

Ce chapitre est divisé en deux parties. Dans la première partie, nous commençons par un rappel historique sur les collisions Penning, et évoquons leur inhibition quand les partenaires de collision sont polarisés. Nous montrons sur un problème de collision simple deux manières de modéliser l'ionisation Penning dans le potentiel ${}^1\Sigma_g^+$: à l'aide d'une largeur d'ionisation qui est utilisée comme la partie imaginaire du potentiel d'interaction [82, 125], où à l'aide d'une condition aux limites absorbante pour une distance interatomique caractéristique du recouvrement des nuages atomiques (quelques a_0) [26, 27]. Nous obtenons un résultat original : dans la limite où la largeur d'ionisation est très grande, les deux descriptions se rejoignent.

Dans la deuxième partie, nous calculons la durée de vie τ de la molécule en utilisant les deux modélisations, et une théorie de perturbation. Après avoir calculé le Hamiltonien spin-dipôle qui couple les états ${}^5\Sigma_g^+$ et ${}^1\Sigma_g^+$, nous mettons tout d'abord en œuvre

une condition aux limites totalement absorbante de façon analogue à l'étude des collisions Penning d'hélium polarisé de G. Shlyapnikov [26, 27]. Ce calcul est présenté pour la première fois dans cette thèse. Dans un deuxième temps, nous utilisons la largeur d'ionisation issue de calculs *ab initio*. Nous retrouvons alors le calcul et les résultats publiés par I. Whittingham [126]. Nous obtenons comme dans cette référence une durée de vie de l'ordre de 120 μs , ce qui en étant environ cent fois plus grand que le résultat du chapitre 3 ne peut en aucun cas rendre compte des observations expérimentales. Nous remarquons que dans notre modèle, nous utilisons des calculs *ab initio* anciens de l'interaction dans le potentiel $^1\Sigma_g^+$ [82], et non vérifiés par d'autres équipes¹. Nous partons alors du principe que l'interaction à courte distance dans le potentiel $^1\Sigma_g^+$ est mal connue, et nous la remplaçons par une condition aux limites partiellement absorbante. Nous calculons la durée de vie en fonction de la phase et l'amplitude de la réflexion sur la condition aux limites, et mettons en évidence l'influence possible d'un état quasi-lié ou *résonance* dans le potentiel $^1\Sigma_g^+$. Il existe alors une limite physique inférieure à la durée de vie τ de l'ordre de 50 ns, limitée par l'intensité du couplage entre les spins des deux atomes. Il est alors possible de rendre compte de la durée de vie expérimentale de l'ordre de 1 μs , mais à la condition de supposer que l'ionisation Penning directe dans le potentiel $^1\Sigma_g^+$ est un processus peu efficace. Nous proposons finalement des expériences complémentaires pour tester notre explication de la durée de vie τ .

Nous avons reporté dans l'annexe B des calculs de durée de vie de dimères $^4\text{He}_2^*$ dans l'état $^5\Sigma_g^+$ pour des situations différentes de celles de l'expérience décrite dans le chapitre 3 : états vibrationnels $\nu < 14$ (section B.1), champ magnétique élevé et/ou état électronique $S = 2$, $M_S = -2$ (section B.2). Celles-ci mettent révèlent une physique intéressante que nous interprétons, et qui pourrait être observée expérimentalement. Nous proposons également la description du calcul numérique non perturbatif qui a permis de vérifier l'ensemble des résultats de ce chapitre (section B.3).

¹Mentionnons ici deux points qui vont dans le sens de cette remarque : dans la référence [82], les coefficients de l'interaction à longue portée C_{2n} utilisés sont sensiblement inexacts à la lumière de calculs postérieurs [85, 86], et le calcul du potentiel $^5\Sigma_g^+$, effectué avec la même méthode que le potentiel $^1\Sigma_g^+$, n'est pas assez précis pour prédire le bon nombre d'états liés.

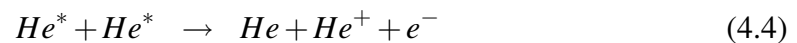
4.1 Collisions Penning

4.1.1 Rappels sur les collisions Penning

On note A^* un état excité d'un atome A , et B l'état d'un autre atome, ou d'une molécule. Les processus (4.2) et (4.3)



sont appelés respectivement ionisation Penning [127], et ionisation associative. Si A^* est métastable, au sens où il ne peut se désexciter par l'émission spontanée d'un photon optique, sa durée de vie est assez longue pour que l'on puisse étudier ces processus expérimentalement, ce qui a été fait premièrement sur des jets atomiques [128, 129]. L'observation de l'énergie cinétique et de la distribution angulaire des ions et électrons produits renseigne sur l'interaction entre A^* et B . L'hélium métastable fut en particulier l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques pour plusieurs raisons : son énergie interne ($\simeq 20$ eV) est suffisante pour ioniser un grand nombre d'espèces, sa durée de vie ($\simeq 8000$ s) permet de l'étudier dans de nombreuses conditions expérimentales, l'hélium est abondant dans l'univers, et enfin il dispose d'une structure électronique suffisamment simple pour être accessible théoriquement par des calculs *ab initio*. Dans une situation où la concentration en espèce métastable A^* est suffisante, les processus (4.2) et (4.3) avec $B = A^*$ peuvent avoir lieu. Dans le cas de He^* , la réaction



est responsable de la perte d'atomes métastables et de la production d'ions He^+ et He_2^+ [125, 130, 131]. Remarquons que dans le cas où les espèces entrant en collision sont polarisées, le spin total n'est pas conservé au cours des collisions (4.2) et (4.3). Prenons l'exemple (4.4) et (4.5) pour l'isotope 4He de spin nucléaire nul. Un atome métastable

dans l'état 2^3S_1 a un spin électronique de 1. Un système de deux tels atomes polarisés, comme les réactifs de (4.4) et (4.5), a donc un spin total de 2. Les produits de la réaction étant un électron de spin 1/2, un atome de spin nul et un ion de spin 1/2, leur spin total est au maximum de 1. En conséquence, on s'attend à ce que les processus Penning soient inhibés par la polarisation des atomes puisqu'ils n'obéissent pas à la conservation du spin. Cela a été prouvé expérimentalement pour la première fois dans la référence [132]. L'utilisation de l'hélium métastable $^4He^*$ dans des expériences de refroidissement subrecoil et de piégeage magnéto-optique [10, 110, 133] a suscité un intérêt supplémentaire concernant l'étude cette inhibition en vue du refroidissement évaporatif dans un piège magnétique. On souhaite en effet dans ce cadre que le taux de collisions inélastiques, comme l'ionisation Penning, soit le plus faible possible devant le taux de collision élastique. Des études théoriques [26, 27, 90] ont établi que les collisions Penning dans un échantillon d'atomes polarisés ultrafroid ne seraient pas un obstacle à la réalisation d'un condensat de Bose-Einstein, ce qui a été confirmé expérimentalement [1, 2, 3, 4]. D'autres recherches ont concerné les collisions assistées par lumière d'atomes métastables avec des atomes dans l'état 2^3P [134], ainsi que les collisions du mélange $^4He^* - ^3He^*$ [135, 136] dont les propriétés se sont révélées favorables à la réalisation d'un mélange dégénéré [5]. Mentionnons pour terminer la réalisation de piège magnéto-optique et d'études de collisions d'autres gaz rares comme le néon [7], l'argon [137] (et son mélange avec le rubidium [138, 139] et le néon [140]), le krypton [141], le xénon [142, 143].

4.1.2 Modélisation des collisions Penning

4.1.2.1 Modélisation par une largeur d'ionisation

Les collisions (4.2) et (4.3) sont possibles si l'énergie de l'excitation de A vers A^* est supérieure à l'énergie d'ionisation de B . Pour des énergies de collision assez faibles, on peut les décrire en utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer qui sépare le mouvement des électrons du mouvement des noyaux [144]. Ainsi, les processus Penning sont un exemple du problème modèle de mécanique quantique du couplage d'un état discret

à un continuum [57, 105, 106] appliqué à la physique moléculaire [145, 146, 147] : pour une distance donnée entre les espèces A^* et B , l'état électronique correspondant à (A^*, B) est couplé à un continuum d'états du type $(A, B^+) + e^-$ paramétré par l'énergie cinétique de l'électron, ce qui est illustré par la figure 4.1. En fait, les processus Penning (4.2) et (4.3) peuvent être vus comme un problème de couplage d'un état électronique discret à un continuum, compliqué par le fait qu'il y a mouvement relatif des noyaux de A^* et B . En conséquence, pour chaque distance r entre A et B , on peut définir une largeur $\Gamma(r)$ (en unité d'énergie) associée à $V_0(r)$ qui traduit le couplage au continuum d'états électroniques $V_+(r) + \epsilon$. $\Gamma(r)/\hbar$ est la probabilité par unité de temps que deux atomes distants de r s'ionisent. Le formalisme correspondant est développé dans [148]. Le mé-

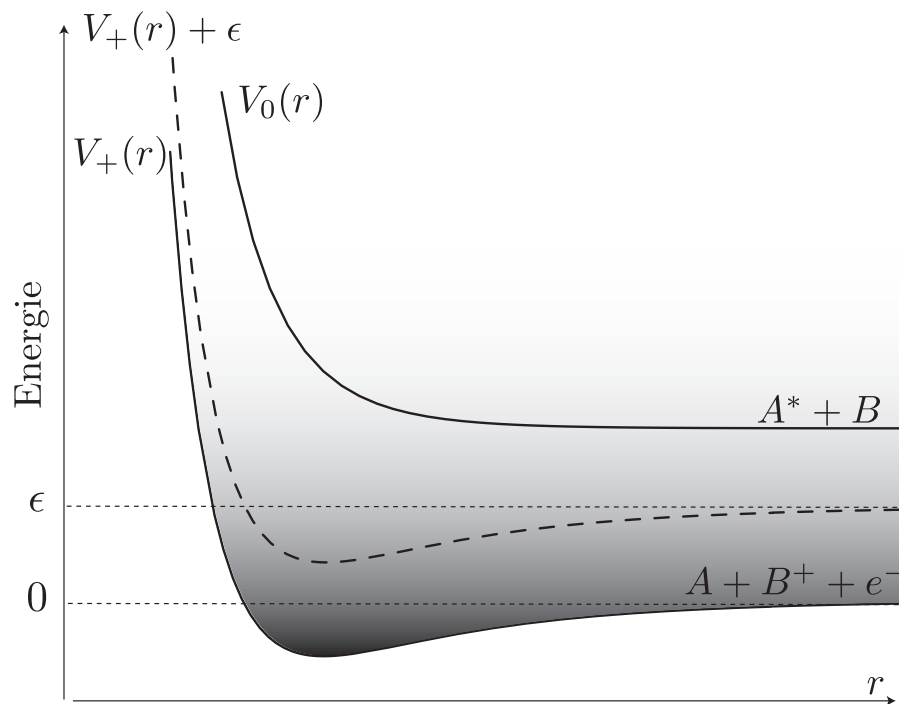


Figure 4.1 – Les potentiels Born-Oppenheimer V_0 et V^+ sont les potentiels d'interaction entre A et B connectés respectivement à l'asymptote $A^* + B$ et $A + B^+$. Si l'énergie d'excitation de A vers l'état A^* est supérieure à l'énergie d'ionisation de B , alors le potentiel V_0 est situé dans un continuum de potentiels $V_+ + \epsilon$ représenté par une zone ombragée, où ϵ est l'énergie de l'électron issu de l'ionisation de B . Dans les expériences qui intéressent cette thèse, $B \equiv A^* \equiv {}^4\text{He}(2^3S_1)$, $A \equiv {}^4\text{He}(1^1S_0)$ et $B^+ \equiv {}^4\text{He}^+$.

canisme responsable des processus Penning est la réorganisation des électrons de A^* et B due à l'interaction d'échange. En conséquence $\Gamma(r)$ est de courte portée (de l'ordre de l'étendue des nuages électroniques, c'est à dire quelques rayons de Bohr a_0). La première étude théorique complète de la fonction $\Gamma(r)$ a été effectuée par Garrison, Miller et Schaefer [125] selon le modèle de Miller [144], en adaptant le calcul effectué pour les collisions Penning avec l'hydrogène [144]. Cette étude estime la même largeur pour un état collisionnel de spin total $S = 0$ ou $S = 1$, et donne

$$\Gamma_{GMS}(r) = 0.3 \times E_h \exp(-r/1.086a_0) \quad (4.6)$$

où E_h est l'énergie de Hartree, et a_0 le rayon de Bohr. Des largeurs distinctes pour les collisions dans l'état $S = 0$ et $S = 1$ ont été proposées ultérieurement par Müller *et al.* à partir d'un calcul *ab initio* des potentiels d'interaction de l'hélium métastable [82, 130]. Dans le cadre de l'étude des collisions inélastiques entre atomes ultrafroids, nous ne sommes intéressés que par l'état de spin total singulet (voir l'annexe A.1). Nous proposons un ajustement $\Gamma_M(r)$ des données de [82] utilisant des fonctions de la distance interatomique exponentiellement décroissantes, caractéristiques de l'interaction d'échange :

$$\Gamma_M(r) = 0.011E_h \exp\left(-\frac{r}{5.682a_0} - \left(\frac{r}{5.404a_0}\right)^2\right) \quad (4.7)$$

Les deux fonctions Γ_M et Γ_{GMS} sont comparées sur la figure 4.2. Remarquons que Γ_M devrait être une meilleure estimation de la largeur d'ionisation étant donné qu'elle s'appuie sur des calculs *ab initio* pour les collisions Penning avec l'hélium métastable et non sur une extrapolation de calculs pour l'hydrogène. Cependant, à la manière de nombreuses études sur l'hélium métastable [25, 90, 126, 149, 150], nous prenons dans la suite l'habitude d'estimer les résultats physiques à l'aide des deux fonctions, et d'étudier l'influence d'une variation de $\pm 20\%$ de celles-ci. Nous illustrons dès à présent ce point en envisageant le calcul du taux de collision Penning entre deux atomes dans l'état de spin total singulet $^1\Sigma_g^+$ interagissant selon le potentiel $^1V(r)$. Ce taux contribue par exemple aux pertes dans un piège magnéto-optique. Pour cette illustration, l'énergie de

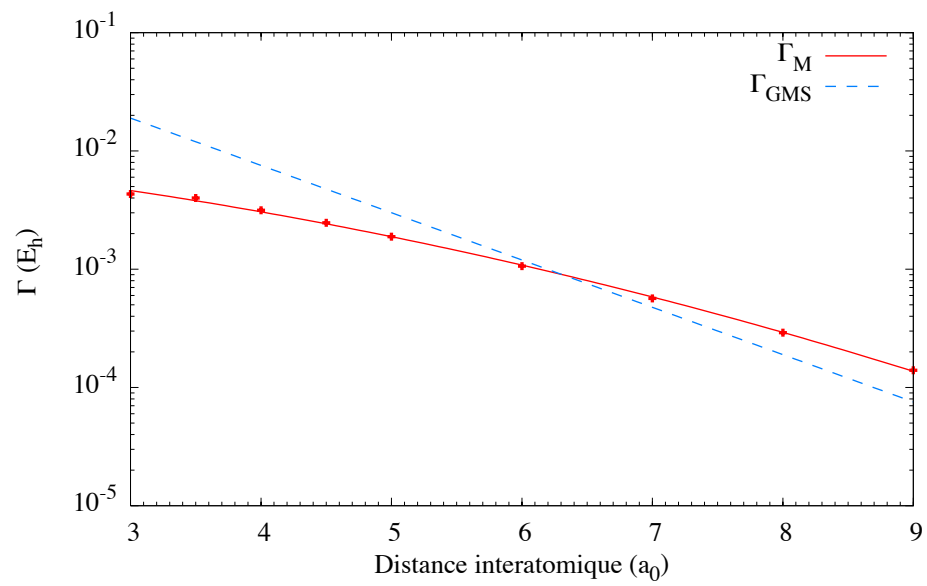


Figure 4.2 – Largeurs d’ionisation Γ de deux atomes d’hélium métastable dans un état de spin total singulet, en fonction de la distance interatomique. $\Gamma(r)/\hbar$ est la probabilité par unité de temps qu’il y ait ionisation. Sont présentés la fonction $\Gamma_{GMS}(r)$ (4.6) issue de [125], et les points du calcul *ab initio* de [82] accompagnés de notre ajustement $\Gamma_M(r)$ (4.7)

collision $E_\infty = \hbar^2 k^2 / 2\mu$, où k est le vecteur d'onde de collision et μ la masse réduite du système, tend vers zéro. On utilise la modélisation par des largeurs d'ionisation $\Gamma(r)$ qui sont $\eta\Gamma_M(r)$ et $\eta\Gamma_{GMS}(r)$, où $\eta = 0.8, 1.0, 1.2$ est un paramètre qui traduit arbitrairement l'incertitude des calculs *ab initio*. En utilisant l'annexe C.3, on se ramène à une équation de Schrödinger radiale pour l'onde partielle $\ell = 0$ (voir l'équation (22) de la référence [82]).

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}u''(r) + \left({}^1V(r) - i\frac{\Gamma(r)}{2} \right) u(r) = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}u(r) \quad (4.8)$$

On cherche numériquement des nombres α et $\mathcal{S}(k)$ qui spécifient les conditions aux limites :

- $u(0) = 0$ et $u'(0) = \alpha$
- $u(r \rightarrow \infty) = e^{-ikr} - \mathcal{S}(k)e^{ikr}$

On utilise l'équation (C.26) de l'annexe C.8 donnant le taux de collision inélastique en laissant de côté dans cet exemple l'éventuel effet de l'indiscernabilité des particules. On considère que l'énergie de collision est bien définie et tend vers zéro (comme c'est le cas pour des collisions dans un nuage atomique à température nulle). Seule la contribution de l'onde partielle $\ell = 0$ ne tend pas vers zéro. On a alors pour le taux d'ionisation Penning K_{ion} :

$$K_{ion}(k \rightarrow 0) = \frac{\pi\hbar}{k\mu}(1 - |\mathcal{S}(k)|^2) \quad (4.9)$$

Les résultats sont présentés dans le tableau 4.1. On constate qu'étant donné l'incertitude envisagée sur la largeur d'ionisation, le taux d'ionisation n'est calculé qu'à 20% près :

4.1.2.2 Modélisation par une condition aux limites absorbante

Une autre manière de modéliser les collisions Penning qui a été utilisée dans les références [26, 27] consiste à imposer une condition aux limites absorbante à une distance interatomique r_0 : la fonction d'onde y est proportionnelle à $\exp(-ik_0(r - r_0))$. Ceci assure que dans la zone $r < r_0$, aucun flux de probabilité ne circule vers les grandes distances interatomiques, ou de façon équivalente que deux atomes s'approchant à moins

	K_{ion} en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ calculé avec la largeur $\eta\Gamma_M$	K_{ion} en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ calculé avec la largeur $\eta\Gamma_{GMS}$
$\eta = 0.8$	4.44×10^{-10}	5.63×10^{-10}
$\eta = 1.0$	5.13×10^{-10}	6.07×10^{-10}
$\eta = 1.2$	5.65×10^{-10}	6.43×10^{-10}

Tableau 4.1 – Illustration de l’effet de l’incertitude sur les largeurs d’ionisation Penning Γ_M et Γ_{GMS} : taux de collision Penning en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour la collision à énergie nulle de deux atomes $^4\text{He}^*$ dans l’état de spin total singulet $^1\Sigma_g^+$. Les résultats sont donnés pour des calculs utilisant des largeurs d’ionisation $\eta\Gamma$ où $\eta = 0.8, 1, 1.2$ et $\Gamma = \Gamma_M(r)$ ou $\Gamma = \Gamma_{GMS}$ (équations (4.7) et (4.6))

de r_0 font une collision Penning, et ne peuvent retourner dans l’état métastable. Cette procédure est illustrée sur la figure 4.3. Les distances caractéristiques apparaissant dans les largeurs (4.6) et (4.7) suggèrent de prendre une distance r_0 de l’ordre de quelques a_0 . Les références [26, 27] utilisent $r_0 \approx 7 a_0$, ce qui se situe au voisinage du minimum du potentiel d’interaction. Le choix exact de r_0 autour de cette valeur a peu d’influence sur les résultats physiques que l’on peut calculer en utilisant cette modélisation, puisque le mouvement relatif des noyaux y est quasi-classique : le flux absorbé en $r = r_0$ varie peu en fonction de r_0 . Ceci est illustré sur la figure 4.4 où l’on reprend l’exemple du calcul du taux d’ionisation Penning à énergie de collision nulle pour une paire d’atomes se trouvant dans l’état de spin total singulet. Le calcul est analogue à celui du paragraphe 4.1.2.1. L’équation de Schrödinger radiale que l’on résout est ici :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}u''(r) + V(r)u(r) = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}u(r) \quad (4.10)$$

et on cherche numériquement des nombres α et $\mathcal{S}(k)$ tel que :

$$\begin{aligned} - u(r_0) &= \alpha e^{(-ik_0(r-r_0))} \text{ et } u'(r_0) = -ik_0\alpha e^{(-ik_0(r-r_0))} \\ - u(r \rightarrow \infty) &= e^{-ikr} - \mathcal{S}(k)e^{ikr} \end{aligned}$$

Le taux de collision inélastique est encore donné par (4.9). Sur la figure 4.4, on observe que la distance interatomique $r_0 = 6.1 a_0$ donne une moyenne des estimations du résultat que l’on obtient en faisant varier r_0 , c’est à dire $K_{ion} = 7.0 \cdot 10^{-13} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette distance correspond en fait au minimum du potentiel d’interaction. Comme celui-ci y

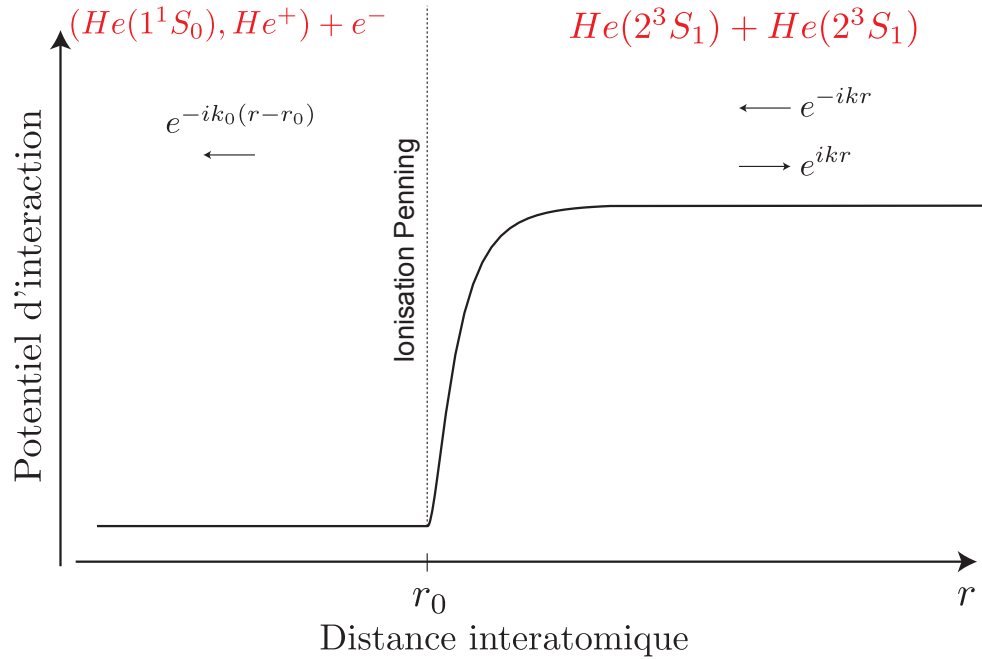


Figure 4.3 – Schématisation de la modélisation de l'ionisation Penning par une condition aux limites absorbante pour une distance interatomique $r = r_0$. Pour $r > r_0$, l'onde stationnaire de diffusion (voir l'annexe C.4) contient une onde entrante (se propageant vers $r = -\infty$) et une onde sortante (se propageant vers $r = +\infty$) de vecteur d'onde k . Pour $r < r_0$, on considère qu'il y a eu processus Penning, et que les atomes ne peuvent retourner dans l'état métastable. L'onde stationnaire de collision ne contient qu'une contribution se propageant vers $r = -\infty$ et s'écrit $\exp(-ik_0(r - r_0))$ où k_0 est le vecteur d'onde local en $r = r_0$ ($k_0 = \sqrt{2\mu/\hbar^2(E_\infty - V(r_0))}$ où μ est la masse réduite du système, E_∞ est l'énergie cinétique de collision, et V le potentiel d'interaction).

est approximativement constant (sa dérivée première par rapport à la distance interatomique est nulle), on évite des artefacts liés à la réflexion des ondes de collision entrantes et sortantes au voisinage de r_0 . Pour r_0 inférieur au point de rebroussement interne du potentiel (distance interatomique minimale pour laquelle le potentiel est égal à sa valeur asymptotique), le mouvement n'est plus quasi-classique, et le flux de probabilité absorbé, ainsi que le taux de collision inélastique sont exponentiellement décroissants en fonction de r_0 .

On remarque enfin que le résultat trouvé par une condition aux limites absorbante en $r_0 = 6.1 a_0$ diffère jusqu'à 35% par rapport aux modélisations par les largeurs d'ionisation du paragraphe 4.1.2.1.

4.1.2.3 Comparaison des deux modélisations

Dans ce paragraphe, nous répondons à la question suivante : quelle largeur d'ionisation $\Gamma(r)$ faut-il utiliser pour retrouver la modélisation par une condition aux limites absorbante ? Nous montrons ici que la modélisation par condition aux limites absorbante correspond à une modélisation utilisant une largeur d'ionisation très grande. La figure 4.5 reprend le calcul du taux de collision Penning entre deux atomes dans l'état de spin total singulet, à énergie de collision nulle. On envisage des largeurs d'ionisation $\eta\Gamma_M$ et $\eta\Gamma_{GMS}$ avec $0 \leq \eta \leq 4$. Remarquons qu'une valeur $\eta = 1$ correspond aux résultats de calculs *ab initio* issus des références [82, 125], et que les valeurs $\eta = 0.8$ et $\eta = 1.2$ ont déjà été envisagées dans le tableau 4.1. On observe que pour η petit, le taux de collision varie linéairement, tandis que pour η grand le taux de collision tend vers une valeur limite qui coïncide avec l'estimation utilisant une condition aux limites absorbante en $r_0 = 6.1 a_0$, le minimum du potentiel d'interaction (voir figure 4.4). Ceci valide a posteriori le choix d'un tel r_0 . Interprétons à présent la valeur $\eta \approx 0.5$ pour laquelle on passe du comportement linéaire au comportement asymptotique du taux de collision en fonction de η . L'inspection des états liés du potentiel comprenant la contribution du potentiel d'interaction singulet et d'une largeur d'ionisation $\eta\Gamma(r)$ est sur ce point enrichissante. Le calcul montre que pour $\eta \approx 0.5$, l'influence de l'ionisation est suffisante pour que le dernier état lié du potentiel d'interaction soit juste déplacé dans le continuum, et que la

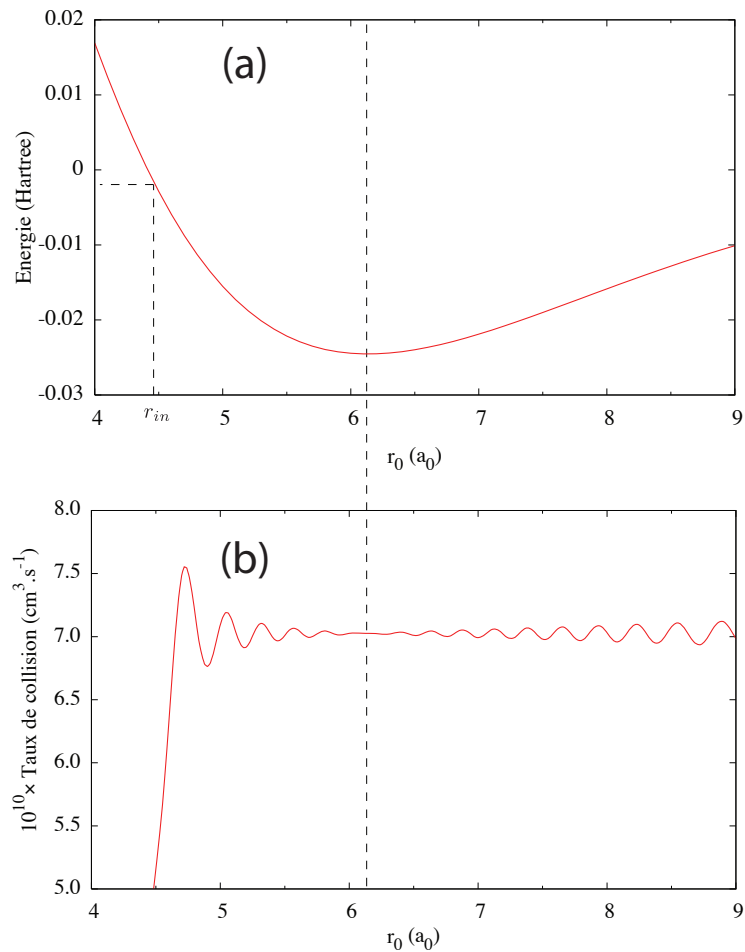


Figure 4.4 – Illustration du choix de la position r_0 de la condition aux limites absorbantes traduisant l’ionisation Penning : (a) Potentiel d’interaction singulet $^1\Sigma_g^+$ (b) taux de collision Penning en $cm^3.s^{-1}$ pour la collision à énergie nulle de deux atomes $^4He^*$ dans l’état de spin total singulet. En deçà de la distance interatomique r_0 on considère qu’il y a eu ionisation. On observe une modulation dont la longueur est liée au vecteur d’onde local en r_0 , k_0 . Cette modulation est particulièrement faible au voisinage de $6.1 a_0$ qui est le minimum du potentiel d’interaction indiqué par la droite verticale en pointillé. Pour $5 a_0 < r_0 < 9 a_0$, le résultat varie de moins de 5% autour de sa valeur moyenne car le mouvement est quasi-classique, et le flux absorbé en r_0 varie peu. Pour $r_0 < 5 a_0$, r_0 se trouve au voisinage du point de rebroussement interne $r_{in} \approx 4.2 a_0$ du potentiel d’interaction, et le résultat varie de façon plus prononcée : le flux absorbé en r_0 y est une fonction exponentiellement décroissante de r_0 .

largeur des derniers états liés devienne du même ordre que la différence de leur énergie de liaison. Pour η sensiblement supérieur à 0.5, on ne peut alors plus proprement parler d'états liés. On retrouve la modélisation décrite par la figure 4.3 pour laquelle il existe un continuum d'états d'énergie inférieure à l'énergie de dissociation, correspondant à des ondes planes de déplaçant vers $r = -\infty$.

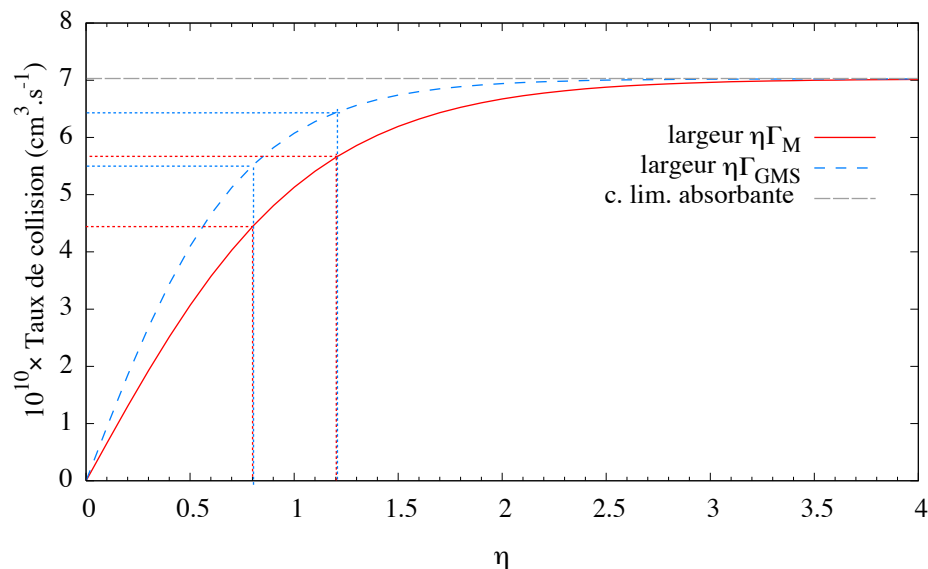


Figure 4.5 – Comparaison de la modélisation par largeur d'ionisation et par condition aux limites absorbante : taux de collision Penning en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour la collision à énergie nulle de deux atomes ${}^4\text{He}^*$ dans l'état de spin total singulet. Le résultat est donné pour des largeurs $\eta\Gamma_M$ et $\eta\Gamma_{GMS}$ en fonction de η . On remarque que pour η grand, on retrouve le résultat calculé dans avec la modélisation par une condition aux limites absorbante en $r_0 = 6.1 a_0$, le minimum du potentiel d'interaction singulet (figure 4.4). Les pointillés reprennent les résultats du tableau 4.1 pour lequel on a étudié les valeurs $\eta = 0.8$ et $\eta = 1.2$ correspondant à une barre d'erreur arbitraire de 20% pour les calculs issus des référence [82, 125].

4.2 Limite intrinsèque de la durée de vie d'un dimère d'hélium métastable ${}^4\text{He}_2^*$

Nous présentons dans le paragraphe 4.2.1 l'Hamiltonien spin-dipôle qui décrit l'interaction entre les spins électroniques des deux atomes de la molécule. Nous montrons que le dimère que nous étudions, dans l'état électronique $S = 2$, $M_S = 2$, est couplé à

d'autres états électroniques $S = 2$ et $S = 0$. Nous présentons dans le paragraphe 4.2.2 les processus intrinsèques que ces couplages impliquent et qui peuvent limiter la durée de vie d'une telle molécule : dissociation en deux atomes métastables (couplage à des états $S = 2$) et autoionisation Penning (couplages à l'état $S = 0$). Pour les faibles champs magnétiques utilisés expérimentalement, nous montrons que seule l'autoionisation Penning est possible. Les résultats calculés pour la durée de vie utilisent une théorie de perturbation du second ordre et les modélisations de l'ionisation Penning présentées dans le paragraphe 4.1.2. Ils sont présentés dans les paragraphes 4.2.2.1 et 4.2.2.2 et donnent une durée de vie qui est cent fois supérieure à la mesure expérimentale établie au paragraphe 3.2.3. Dans le paragraphe 4.2.3, nous étudions un phénomène qui pourrait expliquer la durée de vie observée expérimentalement, à savoir le couplage avec un éventuel état quasi-lié du potentiel $^1\Sigma_g^+$. Dans le paragraphe 4.2.3, nous discutons la vraisemblance de cette explication, et évoquons des expériences complémentaires pour la mettre à l'épreuve.

4.2.1 Expression de l'Hamiltonien spin-dipôle

Les expressions de l'Hamiltonien spin-dipôle utilisées dans la littérature traitant de l'hélium métastable sont très diverses ([26, 27, 90, 126, 149, 150]) selon le système d'unités choisi, et l'intégration ou non sur les variables angulaires d'espace. Ceci motive les détails inclus dans ce paragraphe. On calcule ici l'Hamiltonien spin-dipôle H_{sd} décrivant l'interaction dipôle magnétique-dipôle magnétique entre deux atomes d'hélium 4 métastable $^4He^*$ en vue de l'écriture de l'équation de Schrödinger radiale. Ce calcul est présenté dans la référence [126]. Les moments magnétiques des atomes 1 et 2 sont désignés par \mathbf{M}_1 et \mathbf{M}_2 et sont reliés aux spins $\mathbf{S}_{i=1,2}$ par $\mathbf{M}_i = g_S \mu_B \mathbf{S}_i$, où $g_S = 2$ est le facteur de Landé pour l'état 2^3S_1 , et $\mu_B = e\hbar/2m_e$ est le magnéton de Bohr qui s'exprime en fonction de la charge e et de la masse m_e de l'électron. L'expression de l'Hamiltonien spin-dipôle est reliée à l'expression de l'énergie d'interaction du dipôle magnétique \mathbf{M}_i avec le champ magnétique créé par le dipôle magnétique \mathbf{M}_j en i (Fig. 4.6). En notant \mathbf{r} le vecteur de module r joignant la position de l'atome 1 à la position de l'atome 2, on a l'expression suivante ([151], complément B_{XI}) :

$$H_{sd}(\mathbf{r}) = -\frac{\mu_0 (g_S \mu_B)^2}{4\pi r^5} (3(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{r}) - \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) \quad (4.11)$$

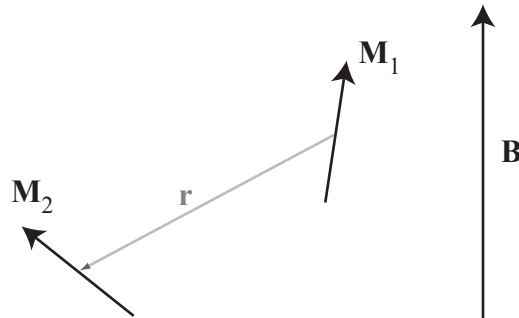


Figure 4.6 – Disposition relative des moments magnétiques \mathbf{M}_1 et \mathbf{M}_2 de deux atomes ${}^4\text{He}^*$. Le vecteur qui joint la position des deux atomes est noté \mathbf{r} . Les opérateurs moments magnétiques se projettent naturellement dans un repère lié à un axe de quantification fixe dans le référentiel du laboratoire, donné par exemple par le champ magnétique \mathbf{B} appliqué par l'expérimentateur. Par contre, l'opérateur moment cinétique de rotation des atomes se projette naturellement dans un repère lié à \mathbf{r} , colinéaire à l'axe de la quasi-molécule.

On souhaite exprimer l'action de l'Hamiltonien (4.11) sur la base des états électroniques $|S(S_1 S_2) M_S\rangle$ utilisant le spin électronique total $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ de projection M_S selon l'axe de référence du laboratoire, et sur la base des harmoniques sphériques $|\ell M_\ell\rangle$. Cet Hamiltonien couple évidemment des états de spin différent, mais aussi les différentes harmoniques sphériques : le couplage spin-spin est anisotrope puisqu'il dépend de l'orientation relative des moments magnétiques. En sa présence seul le moment angulaire total $\mathbf{J} = \mathbf{S} + \ell$ est conservé. En développant les produits scalaires de (4.11) en fonction des variables angulaires spatiales ([151], complément B_{XI} , [126]) on peut montrer la décomposition suivante :

$$H_{sd}(\mathbf{r}) = -\frac{\beta}{r^3} \mathbf{S}^{(2)} \cdot \mathbf{C}^{(2)}$$

- $\beta = \frac{\mu_0}{4\pi} (g_S \mu_B)^2$ s'exprime aisément en fonction de la constante de structure fine $\alpha \approx 1/137$, le rayon de Bohr a_0 , l'énergie de Hartree $E_h = \hbar^2/m_e a_0^2$: $\beta = \alpha^2 E_h a_0^3$. Cette deuxième expression utilisée dans [126, 150] est particulièrement pratique

pour l'utilisation du système d'unités atomiques où $\hbar = m_e = e = a_0 = 1$.

- $\mathbf{C}^{(2)}$ est un opérateur tensoriel irréductible d'ordre 2 agissant sur la base $|\ell M_\ell\rangle$ dont les composantes sont formées à partir des harmoniques sphériques $Y_{2,i}(\Omega)$:

$$\mathbf{C}_q^{(2)} = \sqrt{2}\sqrt{2+1}\sqrt{\frac{4\pi}{2 \times 2 + 1}}Y_{\ell,q}(\Omega)$$

En utilisant la relation sur l'intégrale du produit d'harmoniques sphériques ([89], Appendice C3 ou [151], Complément C_X),

$$\begin{aligned} \int Y_{\ell_1, M_{\ell_1}}(\Omega) Y_{\ell_2, M_{\ell_2}}(\Omega) Y_{\ell_3, M_{\ell_3}}(\Omega) d\Omega &= (-1)^{M_{\ell_3}} \sqrt{\frac{(2\ell_1 + 1)(2\ell_2 + 1)}{4\pi(2\ell_3 + 1)}} \\ &\times \langle \ell_1, 0; \ell_2, 0 | \ell_3, 0 \rangle \langle \ell_1, M_{\ell_1}; \ell_2, M_{\ell_2} | \ell_3, -M_{\ell_3} \rangle \end{aligned}$$

on obtient l'expression suivante :

$$\langle \ell', M_{\ell'} | \mathbf{C}_q^{(2)} | \ell, M_\ell \rangle = \sqrt{\frac{2\ell + 1}{2\ell' + 1}} \langle \ell, 0; 2, 0 | \ell', 0 \rangle \langle \ell, M_\ell; 2, q | \ell', M_{\ell'} \rangle \quad (4.12)$$

L'observation des coefficients de Clebsch-Gordan dans (4.12) permet de remarquer que l'interaction spin-dipôle couple les états $|\ell, M_\ell\rangle$ et $|\ell', M_{\ell'}\rangle$ tels que $\ell' = \ell \pm 2$, $\ell' = \ell$ si $\ell \neq 0$, et $|M_{\ell'} - M_\ell| \leq 2$. Cela était attendu du fait que $\mathbf{C}^{(2)}$ est un tenseur d'ordre 2.

- $\mathbf{S}^{(2)}$ est un opérateur tensoriel irréductible d'ordre 2 agissant sur la base $|S(S_1 S_2) M_S\rangle$. C'est le produit tensoriel des opérateurs \mathbf{S}_1 et \mathbf{S}_2 qui sont des opérateurs tensoriels d'ordre 1 dans notre cas. Le théorème de Wigner-Eckart (4.13) donne les composantes de $\mathbf{S}_q^{(2)}$ en fonction des éléments de matrices réduits notés $\langle || || \rangle$ (4.14) faisant intervenir des coefficients 9j de Wigner ([89], Appendices C14 et C15).

$$\begin{aligned} \langle S'(S'_1 S'_2), M_{S'} | \mathbf{S}_q^{(2)} | S(S_1 S_2), M_S \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2S' + 1}} \langle S'(S'_1 S'_2) || \mathbf{S}^{(2)} || S(S_1 S_2) \rangle \\ &\langle S, M_S, 2, q | S', M_{S'} \rangle \quad (4.13) \end{aligned}$$

$$\langle S'(S'_1 S'_2) \| \mathbf{S}^{(2)} \| S(S_1 S_2) \rangle = \sqrt{(2S' + 1)(2 \times 2 + 1)(2S + 1)} \\ \times \begin{Bmatrix} S_1 & S_2 & S \\ 1 & 1 & 2 \\ S'_1 & S'_2 & S' \end{Bmatrix} \langle S'_1 \| \mathbf{S}_1 \| S_1 \rangle \langle S'_2 \| \mathbf{S}_2 \| S_2 \rangle \quad (4.14)$$

Les éléments de matrice réduits dans le membre de droite de (4.14) sont définis par le théorème de Wigner-Eckart appliqué aux opérateurs tensoriels $\mathbf{S}_{i=1,2}$ d'ordre 1 et valent chacun $\sqrt{6}$.

– Le produit scalaire $\mathbf{S}^{(2)} \cdot \mathbf{C}^{(2)}$ est défini par la relation suivante :

$$\mathbf{S}^{(2)} \cdot \mathbf{C}^{(2)} = \sum_q (-1)^q S_q^{(2)} C_{-q}^{(2)}$$

On en déduit les expressions des éléments de matrice qui seront utilisés ultérieurement pour l'étude des collisions d'un nuage d'atomes piégé magnétiquement dans la limite d'une température nulle (état initial $S = 0, M_S = 0; \ell = 0, M_\ell = 0$) :

$$A_{S, M_S; \ell, M_\ell}^{S', M_{S'}; \ell', M_{\ell'}} = \langle S'(S'_1 S'_2) M_{S'}; \ell', M_{\ell'} | \mathbf{S}^{(2)} \cdot \mathbf{C}^{(2)} | S(S_1 S_2) M_S; \ell, M_\ell \rangle$$

$$A_{22;00}^{21;21} = \sqrt{6/5} \quad A_{22;00}^{20;20} = 2/\sqrt{5} \quad A_{22;00}^{00;22} = \sqrt{2/5} \quad (4.15)$$

En définitive, on a l'expression suivante pour l'élément de matrice de l'Hamiltonien spin-dipôle radial qui couple l'état $S, M_S; \ell, M_\ell$ à l'état $S', M_{S'}; \ell', M_{\ell'}$:

$$\langle S', M_{S'}; \ell', M_{\ell'} | H_{sd}(r) | S, M_S; \ell, M_\ell \rangle = -A_{S, M_S; \ell, M_\ell}^{S', M_{S'}; \ell', M_{\ell'}} \frac{\beta}{r^3} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{\mu_0}{4\pi} (g_S \mu_B)^2 = \alpha^2 E_h a_0^3 \quad (4.16)$$

L'expression utilisée dans [26] est différente car elle ne contient que l'intégration sur les variables de spin décrite par l'équation (4.12), et que $\mu_0/4\pi$ est pris égal à 1 (système CGS électromagnétique).

4.2.2 Durée de vie du dimère ${}^4\text{He}_2^*$ induite par interaction spin-dipôle

Nous calculons dans ce paragraphe la limite de la durée de vie du dimère ${}^4\text{He}_2^*$ induite par l'interaction spin-dipôle décrite au paragraphe précédent. Nous nous intéressons en premier lieu à la molécule dans l'état vibrationnel $\nu = 14$, et qui en l'absence de l'interaction spin-dipôle serait dans un état électronique $S = 2$, $M_S = 2$ (état ${}^5\Sigma_g^+$ dans la base du cas (a) de Hund) et rotationnel $\ell = 0$. L'ionisation Penning directe est inhibée pour tel un état (voir le paragraphe 4.1.1). Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 4.2.1, cet état est couplé à des états $S = 2$, $M_S \neq 2$ et $S = 0$ (qui correspondent respectivement dans la base du cas (a) de Hund à des états ${}^5\Sigma_g^+$ et ${}^1\Sigma_g^+$), dans un état rotationnel $\ell = 2$. Le couplage avec l'état singulet ${}^1\Sigma_g^+$ permet comme mécanisme de désexcitation l'autoionisation Penning. On parle d'ionisation Penning induite par relaxation de spin. D'autre part, si la conservation de l'énergie le permet (énergie de liaison + énergie magnétique de la molécule = énergie cinétique + énergie magnétique des produits de désexcitation), il peut y avoir dissociation de la molécule en paire d'atomes métastables. Ces deux mécanismes sont représentés sur la figure 4.7. Ils sont analogues respectivement à l'ionisation Penning induite par relaxation de spin, et à la relaxation de spin, deux types de collisions élastiques entre atomes d'hélium métastables polarisés étudiés par G. Shlyapnikov [26, 27].

Expérimentalement, le champ magnétique est de quelques gauss, et le décalage Zeeman entre la voie de collision initiale $M_S = 2$ et une voie de collision finale $M_S = 1$ ou $M_S = 0$, est au plus de 20 MHz en unité de h . Ce décalage est plus petit que l'énergie de liaison de la molécule $\nu = 14$, et la dissociation de la molécule en deux atomes métastables est interdite (cas (a) de la figure 4.7). D'autre part, le décalage Zeeman est négligeable devant la taille de la barrière centrifuge correspondant à un état de rotation $\ell = 2$. C'est pourquoi dans ce chapitre, nous ne traitons que le cas de l'autoionisation Penning en champ nul. L'annexe B.2 traite les cas des champs magnétiques non nuls, et valide notre approximation. Dans les calculs de ce paragraphe, nous utilisons la théorie de perturbation du second ordre, ce qui est justifié car l'interaction spin-dipôle est petite devant l'interaction de Van der Waals entre les atomes. Nous mettons en œuvre une

modélisation de l'ionisation Penning par condition aux limites absorbante (paragraphe 4.2.2.1), puis par une largeur d'ionisation (paragraphe 4.2.2.2). Par ailleurs, l'annexe B.3 montre le principe du calcul exact de la durée de vie pour les deux modélisations.

4.2.2.1 Calcul perturbatif à champ magnétique nul avec modélisation par une condition aux limites absorbante

On s'intéresse ici aux équations de Schrödinger couplées mettant en jeu les composantes singulet ${}^1\Psi(r)$ et quintuplet ${}^5\Psi(r)$ de la fonction d'onde moléculaire :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} {}^5\Psi''(r) + ({}^5V(r) - E) {}^5\Psi(r) = h_{sd}(r) {}^1\Psi(r) \quad (4.17)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} {}^1\Psi''(r) + \left({}^1V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2\mu r^2} - E \right) {}^1\Psi(r) = h_{sd}(r) {}^5\Psi(r) \quad (4.18)$$

$h_{sd}(r)$ est l'élément de matrice du couplage spin-dipôle (4.16) entre les états $|S=2, M_S=2; \ell=0, M_\ell=0\rangle$ et $|S=0, M_S=0; \ell=2, M_\ell=2\rangle$. $E < 0$ est l'énergie de liaison de la molécule. Les conditions aux limites pertinentes sont celles d'un état lié pour ${}^5\Psi$ (c'est à dire ${}^5\Psi(0) = {}^5\Psi(\infty) = 0$). Pour ${}^1\Psi$, on tient compte de l'ionisation Penning en imposant une condition aux limites

$${}^1\Psi(r_0) \propto \exp(-ik_{f0}(r - r_0))$$

où r_0 est le minimum de potentiel d'interaction ${}^1V(r) + \ell(\ell+1)/2\mu r^2$ (voir le paragraphe 4.1.2.2), et k_{f0} est le vecteur d'onde local défini par (4.19).

$$k_{f0} = \sqrt{2\mu(E - {}^1V(r_0) - \ell(\ell+1)/2\mu r_0^2)/\hbar^2} \quad (4.19)$$

Enfin, comme $E < 0$, la solution physique vérifie ${}^1\Psi(\infty) = 0$. Nous calculons ${}^1\Psi$, et le courant de probabilité absorbé en r_0 . Son inverse est interprété comme la durée de vie τ de la molécule. La fonction d'onde ${}^1\Psi$ peut s'exprimer en fonction de h_{sd} , ${}^5\Psi$, et le

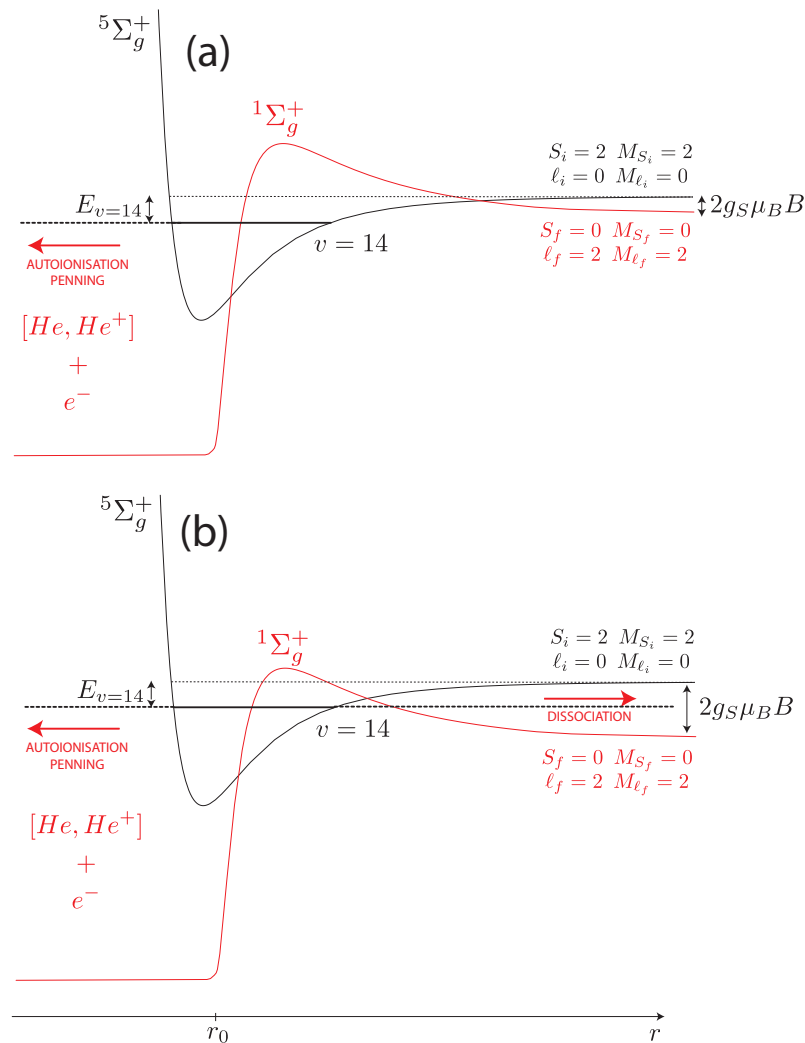


Figure 4.7 – Processus limitant la durée de vie de la molécule $5\Sigma_g^+$, $v = 14$, $J = 2$, $M_J = 2$ induits par le couplage spin-dipôle avec la voie $1\Sigma_g^+$, $J = 1$, $M_J = 2$. (a) Si le champ magnétique B est tel que le décalage Zeeman $2g_S\mu_B B$ qu'il induit est inférieur à l'énergie de liaison $E_{v=14}$ de la molécule, le seul processus envisageable est l'autoionisation Penning induite par relaxation de spin : l'ionisation Penning étant inhibée pour deux atomes dans l'état électronique $5\Sigma_g^+$, le passage de l'état initial à l'état final se fait par une transition virtuelle via l'état électronique $1\Sigma_g^+$, médiée par l'interaction spin-dipôle. Sur cette représentation l'ionisation Penning est figurée par une condition aux limites absorbante (voir figure 4.3). (b) Si le champ magnétique B est tel que le décalage Zeeman $2g_S\mu_B B$ qu'il induit est supérieur à l'énergie de liaison $E_{v=14}$ de la molécule, un autre processus envisageable est la dissociation de la molécule en deux atomes métastables. (Les potentiels sont issus des références [82] et [56])

propagateur $\mathcal{G}_0(r, r')$ de l'équation (4.18) avec $h_{sd} = 0$:

$${}^1\Psi(r) = \int \mathcal{G}_0(r, r') h_{sd}(r') {}^5\Psi(r') dr' \quad (4.20)$$

Nous cherchons une solution perturbative du problème telle que ${}^5\Psi(r) \approx {}^5\Psi^{(0)}(r)$, où ${}^5\Psi^{(0)}$ est la fonction d'onde d'un état lié du potentiel ${}^5V(r)$ non perturbé par l'interaction spin-dipôle. On a alors :

$${}^1\Psi(r) = \int \mathcal{G}_0(r, r') h_{sd}(r') {}^5\Psi^{(0)}(r') dr' \quad (4.21)$$

L'expression de ${}^1\Psi(r \approx r_0)$ nécessite l'expression de $\mathcal{G}_0(r \approx r_0, r' > r_0)$ qui est donnée par en appliquant l'annexe C.9 :

$$\mathcal{G}_0(r \approx r_0, r' > r_0) = -\frac{2\mu e^{-ik_{f0}(r-r_0)} {}^1\Psi^{(0)}(r')}{\hbar^2 - k_{f0} e^{i\eta_0(k_{f0})}} \quad (4.22)$$

La fonction d'onde ${}^1\Psi^{(0)}(r')$ est la solution de (4.18) avec $h_{sd} = 0$ régulière à droite, c'est à dire se comportant comme une exponentielle décroissante en $r' = +\infty$. L'expression de ${}^1\Psi^{(0)}(r \approx r_0)$ définit la phase $\eta_0(k_{f0})$.

$${}^1\Psi^{(0)}(r \approx r_0) = \sin(k_{f0}(r - r_0) + \eta_0(k_{f0})) \quad (4.23)$$

Par définition du courant de probabilité :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\hbar}{\mu} \text{Im} ({}^1\Psi^*(r_0) {}^1\Psi'(r_0)) \quad (4.24)$$

On utilise l'expression du couplage spin-dipôle (4.16), et celle du propagateur en $r = r_0$ (4.22) pour trouver finalement :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{4\mu}{m_e} \frac{\hbar}{m_e a_0^2} \alpha^4 \left(a_0^2 \left| \int \frac{{}^1\Psi^{(0)}(r') {}^5\Psi^{(0)}(r')}{\sqrt{k_{f0}} r'^3} dr' \right| \right)^2 \quad (4.25)$$

Remarquons que ce résultat peut aussi être dérivé de la façon suivante : on peut associer à la condition aux limites absorbante en r_0 , ${}^1\Psi(r_0) \propto e^{-ik_{f0}(r-r_0)}$, un continuum d'états de collision pour des particules venant de $r \rightarrow -\infty$. En utilisant la formule dérivée dans le chapitre 2 pour l'élargissement de l'état discret décrit par la fonction d'onde ${}^5\Psi^{(0)}(r')$ couplé à ce continuum par le couplage $h_{sd}(r)$, on obtient pour l'élargissement $\Gamma_v = 1/\tau$ (voir la formule (2.29)) :

$$\frac{\Gamma_v}{2} = -\text{Im} \left[\int \int \mathcal{G}_0(r, r') h_{sd}(r) h_{sd}(r') {}^5\Psi_v^*(r) {}^5\Psi_v(r') dr dr' \right] \quad (4.26)$$

$$= 2\pi \left| \int {}^1f(r) h_{sd}(r) \Psi_{v=14}(r) dr \right|^2 \quad (4.27)$$

où ${}^1f(r)$ est une fonction d'onde normalisée en énergie (voir l'annexe C.11) :

$${}^1f(r) = \sqrt{\frac{2\mu}{\pi\hbar^2 k_{f0}}} {}^1\Psi^{(0)}(r) \quad (4.28)$$

L'application numérique pour le niveau vibrationnel $v = 14$ donne $\tau_{v=14} = 127.5 \mu\text{s}$ (le calcul pour des niveaux vibrationnels plus profondément liés est reporté dans l'annexe B.1). Cette valeur est environ cent fois supérieure à la durée de vie mesurée expérimentalement (3.55). A ce niveau, il semble peu probable que l'autoionisation Penning limite la durée de vie de la molécule. Nous allons tout de même mener à bien le calcul avec modélisation de l'ionisation Penning par les largeurs d'ionisation issues de calculs *ab initio*. Il semble naturel de penser que nous allons calculer des durées de vie plus grandes étant donné que nous utilisons une modélisation moins radicale de l'ionisation Penning. Cette idée sera réfutée et les résultats obtenus mettront en évidence un phénomène de résonance qui sera détaillé dans le paragraphe 4.2.3.

4.2.2.2 Calcul perturbatif avec modélisation par une largeur d'ionisation

Dans ce paragraphe, nous présentons le calcul issu de [126] qui utilise la théorie des perturbations et la modélisation par une largeur d'ionisation. La molécule $S = 2$, $M_S = 2$; $\ell = 0$, $M_\ell = 0$, $v = 14$ est couplée par l'Hamiltonien spin-dipôle aux états vibration-

nels et de collision d'autres voies, ce qui induit un décalage de l'énergie de liaison de la molécule. Le formalisme pour étudier ce phénomène a été établi dans le paragraphe 2.4.1.3 dans le cadre d'un couplage induit par laser. Dans le cas présent, l'état électronique $S = 2$ est couplé à des états électroniques singulets et quintuplets. Comme on l'a vu dans le paragraphe 4.1.2.1, on peut rendre compte de l'ionisation Penning dans l'état singulet $S = 0$ par une largeur d'ionisation $\Gamma(r)$, c'est à dire une partie imaginaire du potentiel d'interaction. En conséquence, le décalage de l'énergie de liaison $\delta_{v=14}$ qui en résulte est complexe, et on interprète sa partie imaginaire comme la largeur $\Gamma_{v=14}$ de l'état $v = 14$. La durée de vie associée à la décroissance exponentielle de la probabilité que la molécule soit dans l'état $v = 14$ est $\tau = 1/\Gamma_{v=14} = 2/\text{Im } \delta_{v=14}$. C'est l'approche qui est adoptée dans [126]. Comme établi dans le chapitre 2 (équation (2.31)), le décalage $\delta E_{v=14}$ s'écrit de la façon suivante :

$$\delta_{v=14} = \int \int \mathcal{G}_0(r, r') h_{sd}(r) h_{sd}(r') \psi_{v=14}^*(r) \psi_{v=14}(r') dr dr' \quad (4.29)$$

Comme montré en annexe C.9, le propagateur $\mathcal{G}_0(r, r')$ pour le canal $S = 0$ s'écrit de la façon suivante :

$$\mathcal{G}_0(r, r') = \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{\chi_g(r<) \chi_d(r>)}{w(\chi_g, \chi_d)} \quad (4.30)$$

χ_g et χ_d sont deux solutions de l'équation de Schrödinger radiale pour le potentiel singulet dites respectivement régulière à gauche et régulière à droite :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \chi''(r) + \left({}^1V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2\mu r^2} - i\frac{\Gamma(r)}{2} \right) \chi(r) = E_{v=14} \chi(r) \quad (4.31)$$

$$\chi_g(r \rightarrow 0) = 0 \quad (4.32)$$

$$\chi_d(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (4.33)$$

La quantité $w(\chi_g, \chi_d)$ est le wronskien de χ_g et χ_d dont on sait qu'il est indépendant de r puisque χ_g et χ_d sont solution de la même équation différentielle.

$$w(\chi_g, \chi_d) = \chi_g(r)\chi_d'(r) - \chi_g'(r)\chi_d(r) \quad (4.34)$$

Remarquons que pour retrouver la contribution du canal singulet de l'équation (27) de [126], il faut adopter les notations suivantes :

$$\begin{aligned} h_{sd}(r) &\equiv \sqrt{\frac{2}{5}} \frac{\beta}{r^3} \\ \Psi_\nu(r) &\equiv R_{\nu a}(r) \\ g_{a'}(r) &\equiv \int \mathcal{G}_0(r, r') \frac{1}{r'^3} \Psi_{\nu=14}(r') dr' \end{aligned}$$

et on obtient bien l'équation (27) de [126]² :

$$\delta E_{\nu=14} = \sqrt{\frac{2}{5}} \beta^2 \int R_{\nu a}^*(r') \frac{1}{r'^3} g_{a'}(r) \quad (4.35)$$

Nous proposons dans le tableau 4.2 l'application numérique pour les largeurs d'ionisation $\eta\Gamma_{GMS}$ et $\eta\Gamma_M$ avec $\eta = 0.8, 1.0, 1.2$ en vue d'étudier l'effet de l'incertitude sur la largeur d'ionisation sur le calcul de la durée de vie. De la même manière que les auteurs de [126], on utilise également des potentiels ${}^1V(r)$ pour lesquels la partie interne est modifiée de $\pm 2\%$ pour étudier l'effet de l'incertitude du potentiel ${}^1\Sigma_g^+$. Pour une raison inconnue, nous trouvons des résultats du même ordre de grandeur, mais sensiblement différents de ceux de [126] où les durées de vie calculées sont comprises entre $132.7 \mu s$ et $187.9 \mu s$. Dans le cas où la partie interne du potentiel ${}^1\Sigma_g^+$ n'est pas modifiée, ou multipliée par 0.98 (pour simuler l'incertitude de -2%), on trouve qu'une largeur d'ionisation plus grande se manifeste par une durée de vie plus longue, ce qui semble surprenant. Nous verrons dans le paragraphe 4.2.3 que cela est dû à la présence d'un état quasi-lié dans le potentiel ${}^1\Sigma^+$, d'énergie voisine de celle de $\nu = 14$ dans le potentiel

²Remarquons que les auteurs de [126] ne précisent pas les conditions aux limites de $g_{a'}(r)$, qui sont pourtant cruciales pour le calcul. Celles-ci sont données par celles de $\mathcal{G}_0(r, r')$ (voir les équations (4.30), (4.32) et (4.33))

${}^5\Sigma_g^+$. Dans le cas où la partie interne du potentiel ${}^1\Sigma_g^+$ est multipliée par 1.02 (pour simuler l'incertitude de +2%), il n'y a pas d'états liés d'énergie proche, et la variation de la durée de vie en fonction du paramètre η est intuitive. Nous avons contrôlé en utilisant une largeur d'ionisation $\eta \times \Gamma_M$ ou $\eta \times \Gamma_{GMS}$ avec $\eta \gg 1$ que nous retrouvons bien exactement le résultat obtenu avec une condition aux limites absorbante du paragraphe 4.2.2.1, conformément aux observations du paragraphe 4.1.2.3. Tous ces calculs sont en excellent accord avec le calcul numérique exact de l'annexe B.3.

Bien que tous les résultats du tableau 4.2 soient environ cent fois plus grand que la mesure expérimentale (3.55), nous avons vu qu'il est possible en jouant sur la partie interne du potentiel d'interaction de réduire ou augmenter la durée de vie calculée pour une largeur d'ionisation donnée. Comme nous l'avons souligné en introduction du chapitre 4, l'interaction dans le potentiel singulet est mal connue, surtout à courte distance interatomique. Dans le paragraphe suivant, nous remplaçons la partie à courte portée du potentiel par la condition aux limites la plus générale, et calculons la durée de vie de la molécule $\nu = 14$ dans le potentiel ${}^5\Sigma_g^+$.

	-2%	0%	+2%
$0.8 \times \Gamma_{GMS}$	113.7	100.9	179.6
$1.0 \times \Gamma_{GMS}$	120.6	110.5	159.5
$1.2 \times \Gamma_{GMS}$	124.1	116.9	147.9
$0.8 \times \Gamma_M$	90.5	85.4	208.2
$1.0 \times \Gamma_M$	102.4	96.3	179.8
$1.2 \times \Gamma_M$	110.8	104.8	162.6

Tableau 4.2 – Durée de vie de la molécule ${}^5\Sigma_g^+$, $\nu = 14$ induite par autoionisation Penning modélisée par une largeur d'ionisation. Les résultats sont donnés pour des largeurs d'ionisation $\eta\Gamma_{GMS}$ et $\eta\Gamma_M$ avec $\eta = 0.8, 1.0, 1.2$, ainsi que pour des potentiels d'interaction de la voie singulet dont la partie interne est soit laissée intacte, soit modifiée de $\pm 2\%$. Ceci illustre l'effet de l'incertitude théorique de la largeur d'ionisation et du potentiel d'interaction singulet. On remarque que pour les potentiels correspondant aux deux premières colonnes, une largeur d'ionisation plus grande se traduit par une durée de vie plus longue, ce qui peut sembler surprenant au premier abord. Cette observation est expliquée dans le paragraphe 4.2.3 par la présence d'un état quasi-lié dans le potentiel ${}^1\Sigma_g^+$.

4.2.3 Effet d'un état quasi lié dans le potentiel ${}^1\Sigma_g^+$

Dans cette partie, nous reprenons tout d'abord l'approche perturbative et la modélisation de l'ionisation Penning par une conditions aux limites absorbante. Nous voulons étudier l'effet d'une résonance qui affecte l'état final de l'ionisation Penning, c'est à dire le fait que la transition vers l'état final passe par un état partiellement lié. On peut envisager plusieurs explications physiques à un tel phénomène :

- La probabilité que deux atomes dans l'état ${}^1\Sigma_g^+$ ne s'ionisent pas lorsqu'ils sont proches est petite mais non nulle. D'autre part, le potentiel ${}^1\Sigma_g^+$, $\ell = 2$ pourrait posséder un état lié d'énergie voisine de celle de la molécule dont on veut déterminer la durée de vie si l'on met en doute la fiabilité des calculs *ab initio* disponibles [82]. En conséquence la molécule ${}^5\Sigma_g^+$ dont on veut déterminer la durée de vie pourrait être couplée avec un état quasi-lié ${}^1\Sigma_g^+$ d'énergie voisine, et de durée de vie non nulle associée à la faible probabilité que deux atomes proches dans l'état ${}^1\Sigma_g^+$ ne s'ionisent pas.
- Les produits finaux de l'ionisation Penning $He({}^1S_0) + He^+$ peuvent être sous forme d'une molécule (ionisation associative) dont la durée de vie serait limitée par des collisions avec d'autres atomes métastable.

Nous allons modéliser cette résonance par une condition aux limites partiellement absorbante en $r = r_0$ pour la fonction d'onde de la voie singulet ${}^1\psi$, définie par l'amplitude ρ et la phase ϕ_{res} de l'onde réfléchiée vers $r \rightarrow +\infty$:

$${}^1\psi(r_0) \propto e^{-ik_{f0}(r-r_0)} - \rho e^{i\phi_{\text{res}}} e^{+ik_{f0}(r-r_0)} \quad (4.36)$$

Dans le cas $\rho = 1$, il existe une énergie E_{res} déterminée par ϕ_{res} correspondant à un état lié dans le potentiel ${}^1\Sigma_g^+$, $\ell = 2$. Dans le cas $\rho < 1$, et pour le même ϕ_{res} , on se réfère à l'état d'énergie E_{res} , de durée de vie finie, comme *état de résonance*.

Nous nous demandons à présent de façon préliminaire comment peut-être modifiée la durée de vie de la molécule ${}^5\Sigma_g^+$ par rapport au cas où il n'y a pas de résonance. Il existe deux moyens pour que cette molécule soit transférée vers le continuum d'état de la voie ${}^1\Sigma_g^+$ correspondant à des ondes se propageant vers $-\infty$, c'est à dire vers l'état

final de l'autoionisation Penning dans notre modélisation. Ceux-ci sont schématisés sur la figure 4.8 :

- Le transfert peut se faire de façon directe (processus (a) sur la figure 4.8), de façon analogue au cas $\rho = 0$. Le transfert est moins favorable dans le cas $\rho > 0$ que dans le cas $\rho = 0$ pour la raison suivante : l'amplitude de la fonction d'onde du continuum de la voie $^1\Sigma_g^+$ a alors une amplitude plus faible dans la région $r > r_0$, qui est la région où la fonction d'onde de la voie $^5\Sigma_g^+$ prend des valeurs significatives. En conséquence, le recouvrement des fonctions d'onde est plus faible, et le transfert moins favorable.
- Le transfert peut se faire de façon indirecte : si l'énergie de la molécule est la même que celle de l'état de résonance, la molécule est transférée dans l'état de résonance par l'interaction spin-dipôle (processus (b) sur la figure 4.8). De là, l'état de résonance se dissocie en atomes évoluant vers $r = -\infty$ en un temps d'autant plus court que ρ est petit (processus (b') sur la figure 4.8). Nous verrons que ce processus peut s'avérer beaucoup plus efficace que le processus direct.

La notion de mécanisme direct et indirect dans le cadre de la dissociation de molécules a été introduite pour la première fois par Bardsley [145, 146, 147]. Nous comprenons alors que la durée de vie peut être diminuée dans le cas $\rho > 0$ par rapport au cas $\rho = 0$ si un état de résonance a une énergie proche de l'énergie de la molécule $^5\Sigma_g^+$ (ce qui dépend de ϕ_{res}), et augmentée dans le cas contraire.

Le problème que nous posons ici est formellement analogue à celui soulevé dans les références [152, 153] où est étudiée la dissociation d'une molécule en un couple d'atomes dans un état électronique différent, et dans un état de rotation $\ell \neq 0$. Les auteurs formulent le problème comme un couplage entre une résonance de Feshbach et une résonance de forme. Dans notre cas, ceci se transpose de la façon suivante : considérons la collision entre particules dans l'état $^1\Sigma_g^+$ venant de $r = -\infty$; la présence de la condition aux limites partiellement absorbante en r_0 est analogue à la présence d'une barrière centrifuge qui réfléchit et transmet une partie du flux incident. La présence d'un état quasi-lié à l'intérieur de cette barrière centrifuge est appelée *résonance de forme*. D'autre part l'état de collision $^1\Sigma_g^+$ est couplé par l'interaction spin-dipôle à la molécule

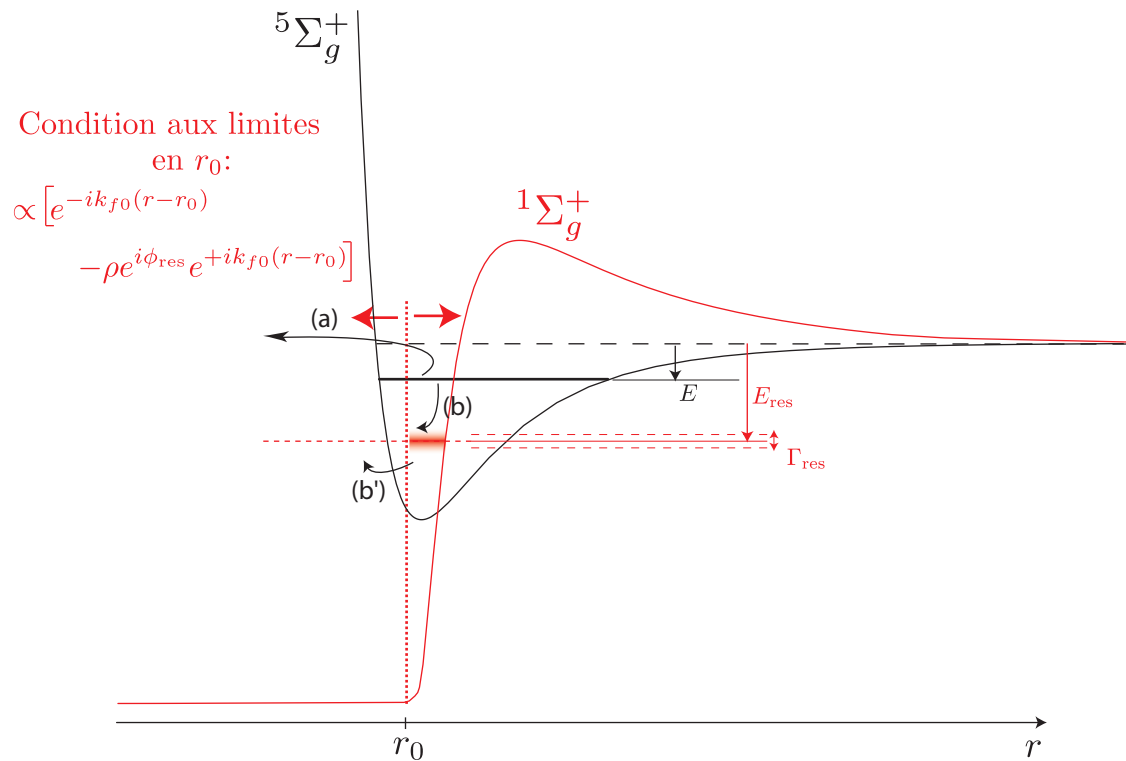


Figure 4.8 – Autoionisation Penning d’une molécule $^5\Sigma_g^+$ d’énergie de liaison E en présence d’une résonance dans le potentiel $^1\Sigma_g^+$. On modélise l’ionisation Penning par une condition aux limites partiellement absorbante en $r = r_0$, paramétrée par un coefficient ρ et une phase ϕ_{res} de réflexion. L’autoionisation Penning correspond ici au transfert de la molécule $^5\Sigma_g^+$ vers une onde de propageant vers $-\infty$ dans l’état $^1\Sigma_g^+$. La condition aux limites partiellement absorbante fait apparaître un état lié d’énergie E_{res} et de largeur Γ_{res} dans le potentiel $^1\Sigma_g^+$. Une telle résonance est susceptible d’augmenter le taux d’ionisation Penning, et donc de diminuer la durée de vie. En effet, le transfert de la molécule $^5\Sigma_g^+$ vers un état de collision $^1\Sigma_g^+$ se propageant vers $-\infty$ peut se faire de deux façons. Celui-ci peut être direct (chemin (a)) ou indirect (transfert (b) vers un état de résonance puis transmission (b’) à travers la barrière en r_0). Nous verrons que le chemin indirect peut s’avérer particulièrement efficace et induire une durée de vie inférieure à celle en l’absence de résonance.

${}^5\Sigma_g^+$, on parle de *résonance de Feshbach*³. Avec ce vocabulaire, nous pouvons dire que nous voulons déterminer la durée de vie d'une résonance de Feshbach (la molécule ${}^5\Sigma_g^+$) couplée à une résonance de forme (l'état quasi-lié ${}^1\Sigma_g^+$).

Nous reprenons à présent le calcul du paragraphe 4.2.2.1, et en particulier celui du propagateur en r_0 (voir l'équation (4.22)). D'après l'appendice C.9, celui-ci s'écrit

$$\mathcal{G}_0(r, r') = -\frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{{}^1\psi^g(r_<) {}^1\psi^{(0)}(r_>)}{w({}^1\psi^g, {}^1\psi^{(0)})} \quad (4.37)$$

Les fonctions d'onde ${}^1\psi^g$ et ${}^1\psi^{(0)}$ sont solutions de l'équation de Schrödinger radiale pour la voie singulet avec les conditions aux limites respectives (4.36) et (4.23). La quantité $w({}^1\psi^g, {}^1\psi^{(0)})$ est le wronskien de ${}^1\psi^g$ et ${}^1\psi^{(0)}$ qui est indépendant de r car ${}^1\psi^g$ et ${}^1\psi^{(0)}$ sont solutions de la même équation différentielle (équation 4.18 sans second membre). En utilisant l'expression de $w({}^1\psi^g, {}^1\psi^{(0)})$ en r_0 , on donne l'expression du propagateur en $r = r_0$ en fonction de la différence de phase $\Delta\phi = \phi_{\text{res}} - \eta_0$ (voir la notation η_0 dans l'équation (4.23))

$$\mathcal{G}(r \approx r_0, r' > r) = -\frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{(e^{-ik_{f0}(r-r_0)} - \rho e^{i\phi_{\text{res}}} e^{+ik_{f0}(r-r_0)}) {}^1\psi^{(0)}(r_>)}{-k_{f0}(1 - \rho e^{i\Delta\phi})} \quad (4.38)$$

En utilisant (4.38), (4.20) et (4.24), on trouve la durée de vie $\tau(\rho, \Delta\phi)$ correspondant à la condition aux limites (4.36) en fonction de la durée de vie τ correspondant à la condition aux limites parfaitement absorbante où $\rho = 0$:

$$\frac{1}{\tau(\rho, \Delta\phi)} = \frac{1 - \rho^2}{|1 - \rho e^{i\Delta\phi}|^2} \frac{1}{\tau} \quad (4.39)$$

soit

$$\frac{\tau(\rho, \Delta\phi)}{\tau} = \frac{1 + \rho^2 - 2\rho \cos \Delta\phi}{1 - \rho^2} \quad (4.40)$$

³Remarquons que l'étude de la section efficace de collision pour la voie de dissociation fait apparaître des résonances de Fano abondamment illustrées et commentées dans [153], et que nous avons déjà rencontrées dans les paragraphes 3.1.1 et 3.1.2. Ici les chemins qui interfèrent sont les (continuum/résonance de forme/continuum) et (continuum/résonance de forme/résonance de Feshbach/résonance de forme/continuum).

La figure 4.9 montre $\tau(\rho, \Delta\phi)/\tau$ pour différentes valeurs de ϕ . L'analyse de (4.40) montre que pour $\pi/2 < \phi < \pi$, $\tau(\rho, \Delta\phi)/\tau$ est une fonction croissante de ρ , supérieure à un. Pour $0 < \phi < \pi/2$, $\tau(\rho, \phi)/\tau$ admet un minimum inférieur à 1 pour une valeur $0 < \rho_{min} < 1$:

$$\rho_{min} = \sin \Delta\phi$$

$$\frac{\tau(\rho_{min}, \Delta\phi)}{\tau} = \frac{1 - \sin \Delta\phi}{\cos \Delta\phi}$$

Nous pouvons *a posteriori* interpréter le tableau 4.2. Les valeurs $\eta = 0.8, 1.0, 1.2$ qui paramètrent la largeur d'ionisation correspondent à trois valeurs croissantes de ρ . Les deux premières colonnes du tableau correspondent à un potentiel tel que $0 < \phi < \pi/2$, et il est possible d'observer une évolution croissante de τ en fonction de ρ .

Pour $\rho \rightarrow 0$ et $\Delta\phi = 0$, ce calcul donne une valeur minimale de la durée de vie qui tend vers zéro. Ceci est dû au fait que dans ce cas on évalue le propagateur à l'énergie d'un état lié du potentiel singulet, et celui-ci est divergent. La théorie de perturbation est inappropriée pour rendre compte du couplage entre deux états liés dégénérés. Pour calculer la durée de vie minimale envisageable en présence d'une résonance, nous allons donc adopter un point de vue non perturbatif et considérer un Hamiltonien effectif pour décrire le couplage entre la molécule ${}^5\Sigma_g^+$ d'énergie de liaison E décrite par une fonction d'onde ${}^5\Psi_v$, et l'état quasi-lié dans le potentiel ${}^1\Sigma_g^+$ d'énergie de liaison $E_{res} - i\Gamma_{res}/2$ décrit par une fonction d'onde ${}^1\Psi_{res}$. ${}^1\Psi_{res}$ est déterminé par les conditions aux limites ${}^1\Psi_{res}(\infty) = 0$, (4.36), et $\int_{r_0}^{\infty} |{}^1\Psi_{res}(r)|^2 dr = 1$. L'énergie Γ_{res} rend compte de la durée de vie finie de l'état résonant du fait de la condition aux limites partiellement absorbante. On note $\Omega_{sd} = \langle {}^1\Psi_{res} | H_{sd} | {}^5\Psi_v \rangle$. On a $\Omega_{sd} = \Omega_{sd}^*$ du fait que les fonctions d'ondes sont choisies réelles.

$$H_{eff} = \begin{pmatrix} E & \Omega_{sd} \\ \Omega_{sd} & E_{res} - i\frac{\Gamma_{res}}{2} \end{pmatrix} \quad (4.41)$$

On s'intéresse à l'état propre qui est la molécule ${}^5\Sigma_g^+$ quand Ω tend vers zéro. La partie imaginaire $\Gamma/2$ de son énergie de liaison donne la durée de vie $\tau = 1/\Gamma$ de la molécule

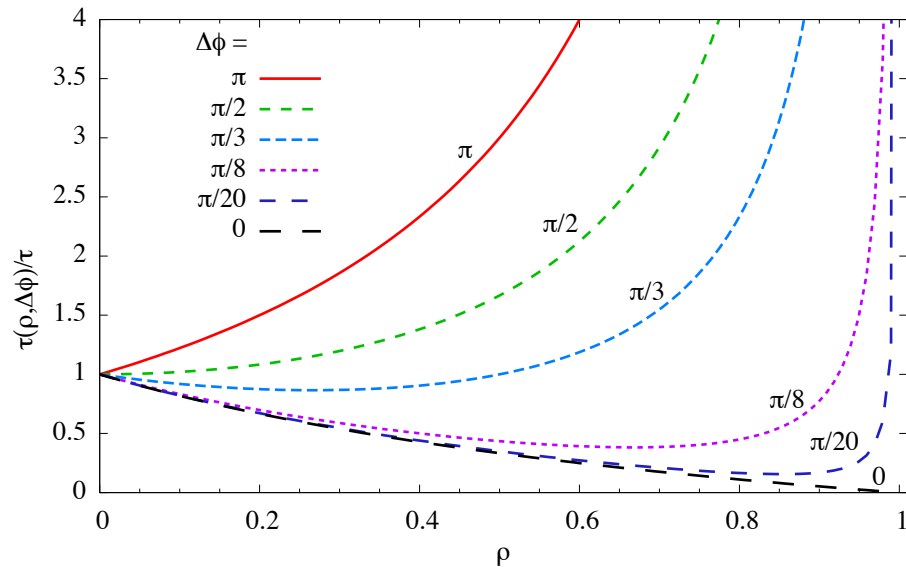


Figure 4.9 – Rapport de la durée de vie $\tau(\rho, \Delta\phi)$ d'une molécule ${}^5\Sigma_g^+$ induite par auto-ionisation Penning en présence d'une résonance en $r = r_0$ dans la voie ${}^1\Sigma_g^+$ caractérisée par une amplitude et une phase de réflexion ρ et $\Delta\phi$ sur la durée de vie τ de la même molécule en l'absence de résonance. Une amplitude $\rho = 0$ correspond à la modélisation de l'ionisation Penning par une condition aux limites parfaitement absorbante, $0 < \rho < 1$ à une condition aux limites partiellement absorbante, et $\rho = 1$ à une condition aux limites parfaitement réfléchissante (absence d'ionisation Penning). L'origine des phases est choisi tel que $\Delta\phi = 0$ correspond pour $\rho = 1$ à un état lié dans le potentiel ${}^1\Sigma_g^+$ de même énergie de liaison que l'état lié dans le potentiel ${}^5\Sigma_g^+$ en l'absence de couplage spin-dipôle. On observe que dans le cas $\Delta\phi < \pi/2$, la durée de vie en présence de résonance peut être inférieure à la durée de vie en l'absence de résonance. Le calcul utilisant une théorie de perturbation qui ne peut rendre compte du couplage entre deux états liés dégénérés, On observe une singularité en $\rho = 1$ et $\Delta\phi = 0$: le taux d'autoionisation Penning de la molécule est infini, et la durée de vie nulle. Ce résultat est physiquement incorrect car on utilise alors une théorie de perturbation pour rendre compte du couplage entre deux états discrets dégénérés. La figure 4.10 traite de façon non perturbative le cas $\Delta\phi \approx 0$ en paramétrant la résonance par le désaccord $E - E_{\text{res}}$ de l'état lié à l'état de résonance et la largeur Γ_{res} de la résonance qui peuvent être mis en correspondance avec respectivement les quantités $\Delta\Phi$ et ρ utilisées ici.

${}^5\Sigma_g^+$. Le calcul donne :

$$\frac{\Gamma}{2} = \frac{\Gamma_{\text{res}}}{4} - \frac{1}{4} \text{Im} \sqrt{(2(E - E_{\text{res}}) + i\Gamma_{\text{res}})^2 + 16\Omega_{\text{sd}}^2} \quad (4.42)$$

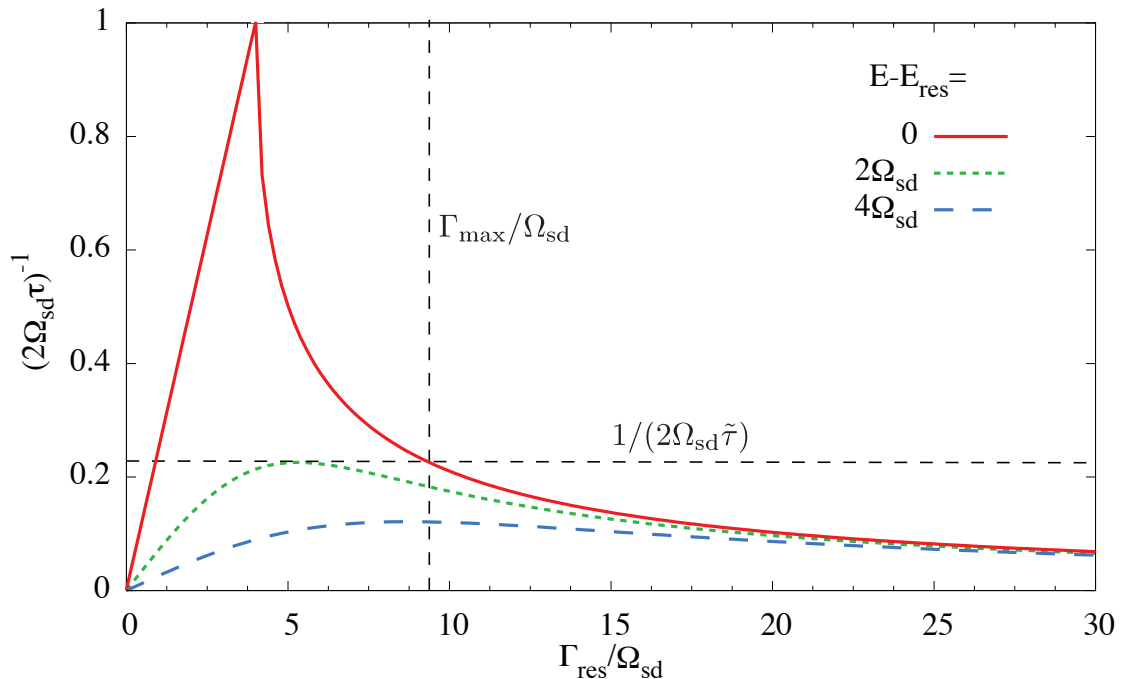


Figure 4.10 – Etude de la durée de vie τ de la molécule ${}^5\Sigma_g^+$ d'énergie de liaison E au voisinage d'une résonance dans l'état ${}^1\Sigma_g^+$ d'énergie de liaison E_{res} et de largeur Γ_{res} . On traite ici de façon non perturbative le cas $\Delta\Phi \approx 0$ de la figure 4.9. Les grandeurs sont normalisées en fonction de Ω_{sd} qui est la pulsation de Rabi relative au couplage par l'interaction spin-dipôle de la molécule ${}^5\Sigma_g^+$ à l'état de résonance ${}^1\Sigma_g^+$. On observe que la durée de vie minimale envisageable $\tau_{\text{min}} = 1/2\Omega_{\text{sd}}$ est donnée pour $E - E_{\text{res}} = 0$ et $\Gamma_{\text{res}} = 4\Omega_{\text{sd}}$ (maximum de la courbe rouge). Soit une durée de vie $\tilde{\tau} > \tau_{\text{min}}$, repérée par la ligne horizontale en pointillés. On remarque qu'il existe une valeur maximale Γ_{max} de Γ_{res} , repérée par la ligne verticale en pointillés, pouvant rendre compte de $\tilde{\tau}$. Il existe aussi une valeur maximale de $|E - E_{\text{res}}|$ pouvant rendre compte de $\tilde{\tau}$. Sur l'exemple représenté, cette valeur est de $2\Omega_{\text{sd}}$ (courbe verte), et pour $|E - E_{\text{res}}| > 2\Omega_{\text{sd}}$ (courbe bleue), on ne peut trouver de largeur Γ_{res} donnant une durée de vie $\tilde{\tau}$.

La figure 4.10 illustre l'équation (4.42) pour différentes valeurs de $E - E_{\text{res}}$ et Γ_{res} . La valeur minimale pour la durée de vie τ_{min} est donnée par :

$$E - E_{\text{res}} = 0 \quad (4.43)$$

$$\Gamma_{\text{res}} = 2\Omega_{\text{sd}} \quad (4.44)$$

$$\tau_{\text{min}} = 1/2\Omega_{\text{sd}} \quad (4.45)$$

L'interprétation est la suivante : si le temps Ω_{sd}^{-1} nécessaire pour passer dans l'état résonant par retournement de spin est petit devant la durée de vie Γ_{res}^{-1} de l'état résonant, la durée de vie est déterminée par la durée de vie de l'état résonant. Dans le cas contraire, la durée de vie est déterminé par le temps nécessaire pour passer dans l'état résonnant. La durée de vie est minimale quand les deux temps caractéristiques sont comparables.

Il existe plusieurs valeurs du désaccord $E - E_{\text{res}}$ et de la largeur de résonance Γ_{res} pouvant conduire à une durée de vie $\tilde{\tau}$ donnée. Dans ce cadre, la figure 4.10 montre que l'on peut déterminer des valeurs maximales Γ_{max} et E_{max} . On observe que Γ_{max} est obtenu conjointement avec $E - E_{\text{res}} = 0$ (courbe rouge). En supposant que $\Gamma_{\text{max}} \gg \Omega_{\text{sd}}$, le développement de l'équation (4.42) donne :

$$\frac{1}{\tilde{\tau}} = \frac{4\Omega_{\text{sd}}^2}{\Gamma_{\text{max}}} \quad (4.46)$$

En supposant que $|E - E_{\text{max}}| \gg \Omega_{\text{sd}}$, le développement de l'équation (4.42) donne :

$$\frac{1}{\tilde{\tau}} = \frac{4\Omega_{\text{sd}}^2}{\Gamma_{\text{res}}} \left[1 + 4 \left(\frac{E - E_{\text{max}}}{\Gamma_{\text{res}}} \right)^2 \right]^{-1} \quad (4.47)$$

L'étude de (4.47) montre que l'égalité ne peut être satisfaite que si :

$$|E - E_{\text{res}}| < |E - E_{\text{max}}| < \Omega^2 \tilde{\tau} \quad (4.48)$$

Nous en venons maintenant à l'application numérique pour l'état $v = 14$ du potentiel $^5\Sigma_g^+$. On trouve $\Omega_{sd} = 2\pi \times 3.2$ MHz, ce qui conduit d'après (4.45) à $\tau_{min} = 48$ ns. Cette valeur est bien inférieure à celle mesurée expérimentalement $\tilde{\tau} = 1.4 \mu\text{s}$.

On peut donc *a priori* interpréter le résultat expérimental comme dû à l'autoionisation Penning induite par le couplage spin-dipôle en présence d'un état résonnant dans le potentiel $^1\Sigma_g^+$. Son énergie de liaison doit vérifier d'après (4.48) $|E - E_{res}| < h \times 90$ MHz, et sa largeur d'après (4.46) $\Gamma_{res} < \Gamma_{max} = 2\pi \times 0.36$ GHz. Il est intéressant de déterminer le coefficient de réflexion en amplitude ρ qui correspond à la largeur Γ_{max} . Γ_{max} peut être interprété comme l'inverse du temps nécessaire pour faire un aller-retour dans le potentiel singulet multiplié par le nombre de réflexions $1/(1 - \rho^2)$ sur la condition aux limites partiellement absorbante en $r = r_0$. Cette quantité peut être évaluée semi-classiquement en utilisant la vitesse $v(r) = \hbar k(r)/\mu$ avec [153] :

$$k(r) = \sqrt{2\mu(E_{res} - V(r)) - \ell(\ell + 1)/2\mu r^2}/\hbar$$

$$\Gamma_{max}^{-1} = 2(1 - \rho^2) \int_{r_0}^{r_{out}} \frac{1}{v(r)} dr = (1 - \rho^2) \tau_{A/R} \quad (4.49)$$

La validité de cette approximation semi-classique est vérifiée par un calcul numérique exact tel que celui de l'appendice B.3. On calcule le temps $\tau_{A/R} = 69$ ps défini ci-dessus pour trouver $\rho > 0.92$. Cette valeur semble très élevée puisqu'elle signifie que hors résonance, seuls $1 - \rho^2 \approx 15\%$ du flux incident sur la condition aux limites en $r = r_0$ subit l'ionisation Penning. D'autre part, étant donné la proximité nécessaire de la résonance $|E - E_{res}| < h \times 90$ MHz, un décalage Zeeman de quelques dizaines de MHz entre la voie quintuplet et singulet résultant d'un champ magnétique modéré de quelques Gauss devrait changer de façon appréciable la durée de vie mesurée expérimentalement. Un tel comportement n'a pas été observé, même s'il faut admettre qu'une telle étude est particulièrement peu aisée dans le cas d'un nuage piégé magnétiquement où le biais du champ magnétique ne peut être changé indépendamment du confinement.

4.3 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les connaissances actuelles sur l'ionisation Penning, et montré qu'il est possible de la modéliser de façon équivalente par un potentiel d'interaction complexe faisant intervenir une largeur d'ionisation, ou par une condition aux limites absorbante fixée à une petite distance interatomique. Nous avons calculé la durée de vie de la molécule mise en évidence dans le chapitre 3 en supposant que celle-ci est limitée par autoionisation Penning induite par relaxation de spin. En utilisant une modélisation par condition aux limites totalement absorbante, ou par des largeurs d'ionisation issues de calculs *ab initio*, nous trouvons un résultat de l'ordre de $100 \mu\text{s}$, c'est à dire cent fois supérieur à la détermination expérimentale. Nous avons alors incriminé le manque de connaissances disponibles sur la partie à courte portée du potentiel singulet, et sur les largeurs d'ionisation. Nous les avons remplacés par une condition aux limites partiellement absorbante, et montré qu'il est possible d'envisager une durée de vie de l'ordre de $1 \mu\text{s}$ à condition de supposer que seul 15% du flux absorbé sur la condition aux limites subit l'ionisation Penning. Ceci semble en contradiction avec le fait que l'ionisation Penning dans le potentiel singulet est usuellement considérée comme très efficace.

Nous avons également montré que si la durée de vie mesurée est limitée par autoionisation Penning, celle-ci est la signature d'une résonance relativement étroite au voisinage de l'énergie de la molécule $S = 2, M_S = 2$. En conséquence, en changeant le champ magnétique de façon appréciable, et en utilisant éventuellement des molécules dans d'autres états électroniques comme dans l'expérience du paragraphe 3.2.4, nous devrions observer des modifications de la durée de vie. En ce sens, il serait appréciable de réaliser les expériences du chapitre 3 dans le piège optique dipolaire qui va être ajouté à notre dispositif expérimental. Il serait alors possible de modifier le champ magnétique dans des proportions beaucoup plus grandes que dans le cas du piège magnétique, et il serait également possible d'étudier des molécules piégées dans l'état $S = 2, M_S = -2$ (voir l'annexe B.2). L'étude d'autres niveaux vibrationnels $v < 14$, même si leur production expérimentale semble peu évidente, permettrait d'obtenir des informations com-

plémentaires (voir l'annexe **B.1**). Nous n'avons actuellement pas d'idées qui pourraient expliquer la durée de vie mesurée dans le chapitre **3** au cas où de futures expériences mettraient en défaut les résultats de ce présent chapitre.

CHAPITRE 5

CONCLUSION

Dans ce mémoire, nous avons tout d'abord élaboré et appliqué une méthode originale pour déterminer une longueur de diffusion, à savoir l'étude des décalages lumineux dans la spectroscopie de photoassociation. Ceux-ci ont pour origine physique le couplage induit par laser d'un état moléculaire excité avec des continuum d'états de diffusion. Le cas de l'hélium métastable s'est révélé tout à fait favorable à une telle étude : sa structure simple permet une prise en compte exhaustive de toutes les voies de collision, tandis que l'existence et l'exploitation d'un potentiel excité purement à longue portée permet de s'affranchir de la connaissance de l'interaction à courte distance. Le résultat obtenu pour la longueur de diffusion entre atomes métastables polarisés $a = 7.2 \pm 0.5$ nm [36, 81] a été confirmé par la mesure de l'énergie de liaison du dernier état lié du potentiel d'interaction [39], ainsi que par des calculs *ab initio* [56].

Nous avons ensuite mis en évidence la production d'un dimère d'hélium métastable ${}^4\text{He}_2^*$ formé à partir de deux atomes polarisés par photoassociation à deux photons. Une telle molécule peut sans hésitation être qualifiée d'exotique du fait qu'elle est constituée de deux atomes métastables, chacun portant une énergie interne de 20 eV suffisante pour ioniser l'autre. Celle-ci offre l'opportunité d'étudier pour la première fois l'ionisation Penning dans un système où les deux atomes ne sont pas dans un état de diffusion, mais dans un état lié. Nous avons proposé un calcul original des spectres de photoassociation à deux photons, en les décomposant en produits et sommes de profils de Breit-Wigner et de Fano associés à différents processus. Nous avons ainsi été capables d'interpréter les résultats expérimentaux et nous avons mesuré une durée de vie intrinsèque $\tau = 1.4 \pm 0.3$ μs .

En dernier lieu, nous avons tenté d'interpréter cette durée de vie, et de vérifier si le processus la limitant est l'autoionisation Penning induite par relaxation de spin. Nous avons alors déterminé que cette interprétation suppose la présence d'un état quasi-lié proche de la limite de dissociation dans le potentiel d'interaction de spin singulet. Elle

devra être vérifiée par des expériences complémentaires rendues possibles par les modifications réalisées et à venir sur le dispositif expérimental :

- La mise en place d’un multiplicateur d’électrons devrait permettre de mesurer directement les électrons ou les ions issus de la désexcitation de la molécule exotique. Ceci autoriserait également la réalisation d’expériences de photoassociation sur un condensat de Bose-Einstein, ce qui était difficile jusqu’à présent du fait de la détection du nuage par imagerie après temps de vol. L’avantage serait alors l’absence d’élargissement Doppler au prix d’un éventuel élargissement dû aux effets de champ moyen [101]. La photoassociation d’un condensat de Bose-Einstein est un domaine très étudié théoriquement, mais qui connaît peu de réalisations expérimentales : saturation du taux de photoassociation [49, 154], dynamique de la formation de paires d’atomes [155, 156], création de paires d’atomes corrélées [19, 157, 158], décohérence *rogue*¹ [159], production d’un condensat de molécule par passage adiabatique Raman stimulé (STIRAP) [160, 161, 162, 163, 164, 165], oscillation de Rabi atomes-molécules [166, 167], superposition d’un nombre macroscopique d’atomes et de molécules [159, 168, 169].
- Le piégeage du nuage ultrafroid dans un piège optique dipolaire permettra de modifier indépendamment l’intensité champ magnétique de biais et le confinement du piège. Il sera alors possible d’étudier expérimentalement les collisions élastiques et inélastiques en fonction du champ magnétique, ainsi que d’utiliser des atomes polarisés dans l’état de spin $M_S = -1$ qui ont à champ magnétique élevé des propriétés collisionnelles différentes de l’état $M_S = +1$.

Une perspective intéressante concerne le contrôle des interactions. En ce qui concerne l’interaction élastique, on peut à cet effet exploiter des résonances de Feshbach² qui apparaissent quand un état de collision dans un état électronique donné est couplé à un état lié de même énergie et d’état électronique différent. Les expériences utilisant

¹en anglais *rogue decoherence* : les atomes du condensat, d’impulsion nulle, sont photoassociés en une molécule qui se dissocie en paires d’atomes d’impulsions non nulles et opposées.

²Une publication récente suggère un mécanisme différent d’une résonance de Feshbach, et qui utilise l’interaction dipôle-dipôle magnétique [170]. Cependant, cette méthode ne pourrait être réellement appliquée qu’au chrome qui a un grand dipôle magnétique.

des alcalins exploitent à cet effet des résonances de Feshbach accordées par un champ magnétique et induites par l'interaction d'origine électronique entre les atomes [171]. Dans le cas de l'hélium métastable polarisé, deux obstacles se posent pour appliquer la même méthode :

- L'état piégé magnétiquement $M_S = +1$ est l'état fondamental de plus haute énergie en présence d'un champ magnétique. Il n'est donc pas possible de coupler de façon résonante l'état de collision piégé magnétiquement avec un état lié dans un autre état électronique puisque ce dernier a une énergie nécessairement plus faible.
- Si l'on utilise l'état polarisé $M_S = -1$ dans un piège dipolaire, du fait de l'absence de structure hyperfine, la seule interaction susceptible de coupler l'état de collision avec un état lié est l'interaction spin-spin qui est trop faible.

Il faut donc stimuler le couplage entre l'état de collision et l'état lié, ce qui peut être fait de deux manières différentes. Tout d'abord, il est possible d'utiliser un champ laser, qui couple l'état de collision à un état moléculaire excité électroniquement. On parle de résonances de Feshbach optique [41, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72]. Dans le cas de l'hélium métastable, l'état de collision polarisé $S = 2$ peut par exemple être couplé à un état vibrationnel du potentiel 0_u^+ étudié dans cette thèse. Le cas de l'hélium métastable est étudié dans [67]. D'autre part, il est possible d'utiliser un champ radiofréquence [122, 172, 173, 174]. Dans le cas de où les collisions entre atomes d'hélium métastable polarisés font intervenir un état de collision $S = 2$, $M_S = +2$, un champ radiofréquence peut facilement être utilisé pour induire un couplage avec l'état moléculaire le moins lié $v = 14$ dans le potentiel d'interaction $S = 2$, $M_S = +1$. Il reste un inconvénient quant à l'utilisation de tels schémas pour l'hélium métastable, à savoir que la durée de vie de l'état lié couplé (environ 100 ns pour le couplage optique, et 1 μ s pour le couplage radiofréquence) limite la durée de vie du nuage d'atomes. Cet inconvénient pourrait être compensé par le moyen de détection rapide dont on dispose avec le multiplicateur d'électrons (résolution temporelle de quelques ns). Il sera aussi intéressant à l'avenir de contrôler les collisions Penning. Pour un échantillon polarisé, nous avons vu que celles-ci font intervenir l'interaction spin-dipôle, qui est notamment anisotrope. Une étude récente montre que des nuages d'atomes polarisés dans des pièges anisotropes

très confinants avec des rapports d'aspects adéquats peuvent être stables malgré l'ionisation Penning [175] et prédit des résonances induites par le confinement [150, 176, 177]. Celle-ci pourrait être appliquée à des nuages polarisés unidimensionnels ou bidimensionnels piégés aux nœuds d'un réseau optique. On peut forcer la direction des moments magnétiques des atomes par rapport à la direction de l'axe interatomique décrivant une collision entre atomes en choisissant la direction d'un champ magnétique de biais par rapport aux directions des lasers créant le réseau optique. Pour des angles adaptés entre les deux directions, on devrait pouvoir observer une inhibition ou un rehaussement des collisions Penning.

ANNEXE A

ANNEXES DU CHAPITRE 2

A.1 Etats symétrisés de collision entre deux atomes métastables

L'état qui décrit la collision de deux atomes ${}^4He^*$ doit être invariant par la permutation des deux atomes. Ils sont obtenus en faisant agir l'opérateur de symétrisation $(1 + P_{ab})/2$ sur la base non symétrisée (2.7). En utilisant le changement de base de $|(S_a, S_b)S, M_S\rangle$ vers $|S_a, M_{S_a}; S_b, M_{S_b}\rangle$ où S_a, S_b et M_{S_a}, M_{S_b} sont les spins des atomes a, b et leur projection sur l'axe de quantification du laboratoire respectivement, nous obtenons :

$$\begin{aligned} |(S_a, S_b)S, M_S\rangle &= \sum_{M_{S_a}, M_{S_b}} \langle S_a, M_{S_a}; S_b, M_{S_b} | (S_a, S_b)S, M_S \rangle |S_a, M_{S_a}; S_b, M_{S_b}\rangle \\ &= \sum_{M_{S_a}, M_{S_b}} (-1)^{S_a+S_b-S} \langle S_b, M_{S_b}; S_a, M_{S_a} | (S_b, S_a)S, M_S \rangle \\ &\quad |S_a, M_{S_a}; S_b, M_{S_b}\rangle \end{aligned}$$

Nous en déduisons l'action de P_{ab} sur l'espace des spins :

$$P_{ab} |(S_a, S_b)S, M_S\rangle = (-1)^{S_a+S_b-S} |(S_b, S_a)S, M_S\rangle$$

L'action de P_{ab} sur la partie spatiale de la fonction d'onde est donnée par :

$$P_{ab} |\ell, M_\ell\rangle = (-1)^\ell |\ell, M_\ell\rangle$$

Nous obtenons alors la base symétrisée :

$$\frac{1 + P_{ab}}{2} |(S_a, S_b)S, M_S; \ell, M_\ell\rangle = \frac{1}{2} |(S_a, S_b)S, M_S; \ell, M_\ell\rangle + \frac{(-1)^{S_a+S_b-S+\ell}}{2} |(S_b, S_a)S, M_S; \ell, M_\ell\rangle \quad (\text{A.1})$$

Dans le cas de ${}^4He^*$, $S_a = S_b = 1$, nous avons $S = 0, 1, 2$ (états singulet, triplets et quintuplets). Nous utilisons la notation simplifiée :

$$|S, M_S; \ell, M_\ell\rangle = \frac{1}{2} |(S_a, S_b) S, M_S; l, M_l\rangle + \frac{(-1)^{-S+\ell}}{2} |(S_b, S_a) S, M_S; \ell, M_\ell\rangle \quad (\text{A.2})$$

L'équation (A.2) montre que les états singulets ($S = 0$) et quintuplets ($S = 2$) ont une fonction d'onde spatiale qui se décompose sur des harmoniques sphériques ℓ paires, et les états triplets sur des harmoniques sphériques ℓ impaires.

Nous étudions à présent les propriétés de l'état de collision vis à vis de l'inversion des coordonnées électroniques par le centre de charge de la molécule (symétrie gerade/ungerade). Dans le cas d'un dimère homonucléaire, le centre de charge est aussi le centre de masse. Comme l'atome ${}^4He^*$ et son noyau sont des bosons, l'échange des atomes d'une part, et des noyaux d'autre part doivent laisser inchangé la fonction d'onde de collision. Le produit de ces deux opérations est l'échange des nuages électroniques, et doit donc la fonction d'onde de collision inchangée.

Dans l'espace des coordonnées électroniques, l'échange des nuages électroniques est le produit de l'inversion des coordonnées électroniques d'un nuage électronique par le centre de masse de l'atome correspondant, suivi de l'inversion des coordonnées électroniques par le centre de masse de la molécule (symétrie gerade/ungerade). Comme les atomes sont dans l'état 2^3S avec une fonction d'onde électronique spatiale paire, la première opération est l'identité. La deuxième opération multiplie la fonction d'onde par $(-1)^w$, où $w = 0$ pour un état gerade, et $w = 1$ pour un état ungerade.

Dans l'espace des spins, l'échange des nuages électroniques multiplie la fonction d'onde par $(-1)^{S_a+S_b-S} = (-1)^S$.

En conséquence, $(-1)^{w+S} = +1$ du fait que les atomes ${}^4He^*$ et leurs noyaux sont des bosons. Les états singulets ($S = 0$) et quintuplets ($S = 2$) sont des états gerade ($w = 0$) tandis que les états triplets ($S = 1$) sont ungerade ($w = 1$)

A.2 Décalages lumineux d'origine atomique : " *dressing effects* "

Les développements du paragraphe 2.4.2 calculent le décalage lumineux d'états vibrationnels dans le potentiel 0_u^+ . Cependant, l'état initial de collision $^5\Sigma_g^+$ est lui aussi perturbé par la lumière. Nous montrons ici que ce phénomène peut être négligé dans l'étude des décalages lumineux du chapitre 2.

Quand les deux atomes entrant en collision sont éloignés, ils sont soumis à l'excitation non résonnante du laser de photoassociation dont la fréquence est désaccordée de $\Delta < 0$ par rapport à la transition atomique $S - P_0$. Il en résulte un décalage des niveaux atomiques de l'ordre de Ω_∞^2/Δ , où Ω_∞ est la pulsation de Rabi caractérisant le couplage lumineux pour une grande distance interatomique. Dans le cadre de la photoassociation de niveaux vibrationnels $v = 0, 1, 2$, $|\Delta| > 200$ MHz est beaucoup plus grand que la largeur naturelle $\gamma_{at}/2\pi = 1.62$ MHz de l'état atomique P, de telle sorte que γ_{at} n'intervient pas dans l'expression dans ce décalage lumineux. Comme $\Delta < 0$, le décalage Ω_∞^2/Δ est négatif et induit un décalage de la fréquence de résonance de photoassociation vers le bleu. L'amplitude de ce décalage représente moins de 20% de celui que nous avons mesuré expérimentalement. Rappelons que la valeur absolue du décalage lumineux n'est mesurée qu'à environ 50% près du fait de la difficulté à calibrer l'intensité du laser de photoassociation. Le décalage Ω_∞^2/Δ dépend aussi des états vibrationnels puisqu'il dépend de Δ . Nous avons calculé $\delta_v/(\Omega_\infty^2/\Delta_v)$, où δ_v est le décalage mesuré expérimentalement, et Δ_v est le désaccord du laser associé au niveau vibrationnel v . Cette quantité dépend très peu de v , et n'affecte donc pas nos conclusions sur la détermination de a qui utilise des rapports entre δ_v (voir le paragraphe 2.4.3). Le calcul montre en effet que le rapport entre décalages lumineux de la raie de photoassociation change de moins de 3% selon que l'on prenne en compte cet effet ou non, ce qui est bien en deçà de la précision expérimentale. En conséquence, il apparaît que la précision expérimentale n'est pas suffisante pour mettre en évidence ce décalage lumineux additionnel.

Mentionnons cependant comment en rendre compte : il faudrait décrire la photoassociation comme un problème de collision, et relier le signal expérimental à une perte d'atomes, c'est à dire à une perte d'unitarité de matrice de diffusion \mathcal{S} [120]. La perte

d'atomes présente une résonance en fonction du désaccord du laser, qui est décalée de δ (équations (2.17) et (2.31)). On rencontre alors une difficulté du fait que les voies de collision sont couplées par la lumière pour une distance interatomique infinie du fait de l'excitation non résonnante de la transition atomique $S - P_0$. Il faut effectuer un changement de base qui découple les voies de collision pour une distance interatomique infinie pour formuler correctement le problème en terme de collision. Certains effets observables expérimentalement rendus compte par une telle description ont été abordés dans les références [74, 178, 179, 180] et ont été nommés *dressing effects*, mais les décalages lumineux n'ont jamais été traités dans ce contexte. Dans notre cas, il faudrait aussi prendre en compte le potentiel excité répulsif 1_u qui est connecté à l'asymptote P_0 (voir la figure 2.1). Celui-ci est en effet dégénéré avec le potentiel 0_u^+ pour les grandes distances interatomiques.

ANNEXE B

ANNEXES DU CHAPITRE 4

B.1 Calcul de la durée de vie de niveaux vibrationnels $\nu < 14$

La figure B.1 donne les résultats du calcul du paragraphe 4.2.2.1 de la durée de vie des niveaux vibrationnels $\nu = 5$ à $\nu = 14$. On observe un comportement qui peut sembler *a priori* surprenant : les états les plus profondément liés sont ceux qui ont la durée de vie induite par autoionisation la plus élevée. Le mécanisme que l'on étudie est en effet indirect : la transition vers les états finaux de l'ionisation Penning à partir d'espèces polarisées se fait via une transition virtuelle par l'état non polarisé induite par le couplage spin-dipôle. Bien que la probabilité d'ionisation Penning directe dans le potentiel $^1\Sigma_g^+$ ainsi que le couplage spin-dipôle soient plus importants aux faibles distances interatomiques auxquelles sont confinés les états les plus liés, l'ionisation Penning indirecte implique aussi le recouvrement des fonctions d'onde $^1\Psi$ et $^5\Psi_\nu$. La figure B.2 les montre dans les cas $\nu = 5, 13, 14$. Dans le cas $\nu = 14$, l'énergie de liaison (0.09 GHz) est faible devant l'énergie de la barrière centrifuge de la voie singulet (environ 1 GHz). L'étendue de la fonction d'onde $^5\Psi_{\nu=14}$ est donc plus grande que celle de la fonction d'onde $^1\Psi$, et le recouvrement n'est pas maximal. Dans le cas $\nu = 13$, l'énergie de liaison (environ 37 GHz) est plus élevée que dans le cas de $\nu = 14$, mais encore négligeable devant la profondeur du potentiel quintuplet (environ 30000 GHz). Pour la plupart des distances interatomiques qu'explore cette molécule, l'interaction dominante est celle de Van der Waals, que ce soit dans la voie quintuplet ou singulet. Les fonctions d'onde $^5\Psi_{\nu=13}$ et $^1\Psi$ ont des formes tout à fait similaires, et le recouvrement est maximal. Il s'en déduit que $\tau_{\nu=13} < \tau_{\nu=14}$. Pour $\nu = 5$, l'énergie de liaison (environ 10000 GHz) n'est pas négligeable devant la profondeur du potentiel quintuplet. La fonction d'onde quintuplet a une étendue limitée aux petites distance interatomiques et ne décrit que quelques oscillations. La profondeur du potentiel singulet étant trois fois supérieure à celle du potentiel quintuplet, la fonction d'onde $^1\Psi$ décrit un nombre d'oscillations bien supérieur à $^5\Psi$. Le

recouvrement est donc faible, et la durée de vie plus élevée : $\tau_{v=5} > \tau_{v=13}$. Nous n'avons pas donné de résultats pour les niveaux vibrationnels $\nu < 5$, car les résultats dépendent dans ce cas particulièrement de r_0 , la distance interatomique choisie pour la condition aux limites absorbante. En effet, la probabilité de trouver les deux atomes à une distance interatomique de l'ordre de r_0 pour les états les plus liés n'est pas négligeable.

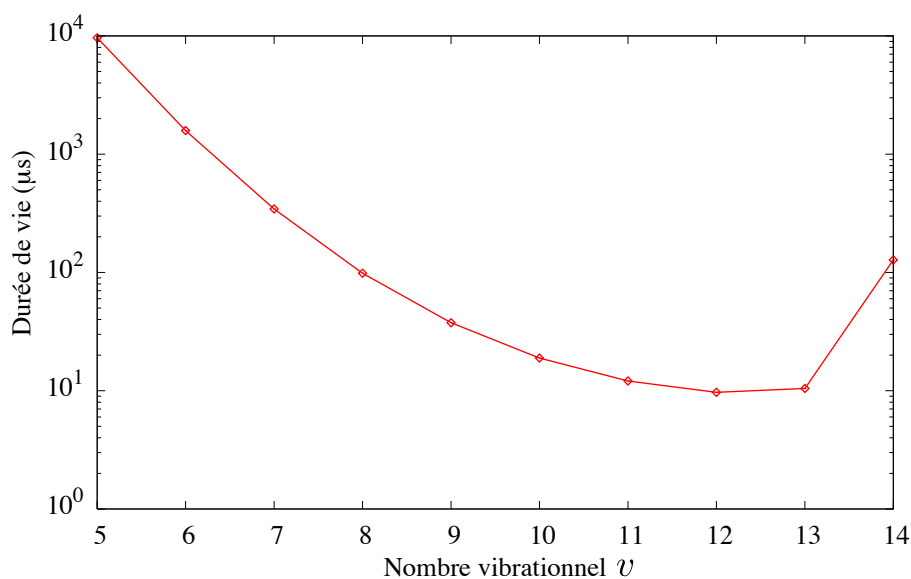


Figure B.1 – Durée de vie des états liés $\nu = 5$ à $\nu = 14$ du potentiel ${}^5\Sigma_g^+$ induite par autoionisation Penning d'après le calcul (4.25). Les variations sont dues au recouvrement des fonctions d'onde des voies singulet et quintuplet pour lesquelles trois exemples ($\nu = 5, 13, 14$) sont donnés sur la figure B.2.

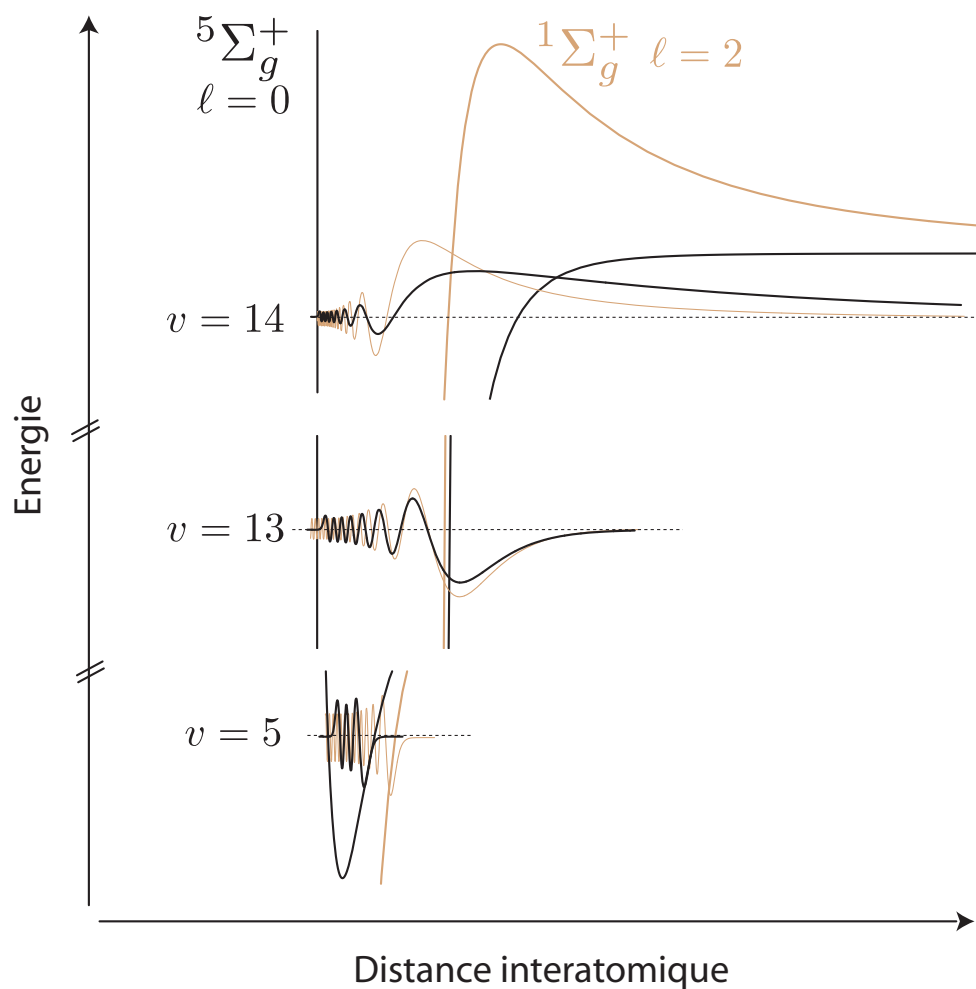


Figure B.2 – Fonctions d’onde des voies quintuplet (en noir) et singulet (en marron latte) pour les niveaux vibrationnels $\nu = 5, 13, 14$. Sont également représentés les potentiels ${}^5\Sigma_g^+$ et ${}^1\Sigma_g^+$ plus le potentiel centrifuge $\ell = 2$. Le choix de ces trois niveaux vibrationnels est motivé par leurs énergies de liaison : pour $\nu = 5$ et $\nu = 13$, la barrière centrifuge est négligeable devant l’énergie de liaison ; pour $\nu = 13$ et $\nu = 14$, l’énergie de liaison est négligeable devant la profondeur du potentiel ${}^5\Sigma_g^+$. La partie interne du potentiel ${}^1\Sigma_g^+$ n’est pas représentée, car elle est remplacée par une condition aux limites absorbante.

B.2 Calcul de la durée de vie à champ magnétique non nul

Nous généralisons le résultat du paragraphe 4.2.2.1 au cas d'un champ magnétique non nul. Comme nous l'avons déjà remarqué sur la figure 4.7, la molécule peut se dissocier en deux atomes métastables si la champ magnétique est suffisant. D'après le paragraphe 4.2.1, il existe trois états électroniques couplés à la molécule dans l'état $S = 2, M_S = 2$, correspondant à autant de voies de dissociation : $S = 2, M_S = 1$; $S = 2, M_S = 0$; $S = 0, M_S = 0$. On note ici ${}^{2S+1}\psi_{M_S}$ les composantes des fonctions d'onde dans les voies S, M_S . Nous utilisons à nouveau une méthode perturbative en remplaçant ${}^5\Psi_2 = {}^5\Psi_\nu$, la fonction d'onde de l'état vibrationnel ν du potentiel ${}^5\Sigma_g^+$. Nous allons de la même façon déduire de l'expression de ${}^1\Psi_0(r_0)$ le taux de désexcitation par autoionisation Penning, et de ${}^2\Psi_1(\infty)$, ${}^2\Psi_0(\infty)$ et ${}^1\Psi_0(\infty)$ le taux de dissociation en atomes libres dans les état $S = 2, M_S = 1$, $S = 2, M_S = 0$, et $S = 0, M_S = 0$. Nous définissons le vecteur d'onde local k_{f0} par (B.1) où intervient $2g_S\mu_B B$ le décalage Zeeman d'une voie $M_S = 2$ par rapport à $M_S = 0$ (g_S est un facteur de Landé, μ_B le magnéton de Bohr, B le champ magnétique). :

$$k_{f0} = \sqrt{2\mu(E - {}^1V(r_0) - \ell(\ell+1)/2\mu r_0^2 + 2g_S\mu_B B)/\hbar^2} \quad (\text{B.1})$$

Nous définissons $k_{M_S\infty}$ le vecteur d'onde dans une voie de sortie S, M_S qui n'est défini que si le décalage Zeeman d'une voie $M_S = 2$ par rapport à $M_S = 0$ est supérieur à l'énergie de liaison E . La voie M_S est dite ouverte en $+\infty$.

$$k_{M_S\infty} = \sqrt{2\mu(E + (2 - M_S)g_S\mu_B B)/\hbar^2} \quad (\text{B.2})$$

Nous définissons $\kappa_{M_S\infty}$ si le décalage Zeeman d'une voie $M_S = 2$ par rapport à $M_S = 0$ est inférieur à l'énergie de liaison E . La voie M_S est dite fermée en $+\infty$:

$$\kappa_{M_S\infty} = \sqrt{-2\mu(E + (2 - M_S)g_S\mu_B B)/\hbar^2} \quad (\text{B.3})$$

Pour $B < -E/2g_S\mu_B$, toutes les voies sont fermées en $+\infty$ et la dissociation en deux atomes métastables est impossible. Nous cherchons les solutions perturbatives à l'aide de propagateurs \mathcal{G}_{S,M_S} :

$${}^{2S+1}\Psi_{M_S}(r) = \int \mathcal{G}_{S,M_S}(r,r') h_{sd}^{S,M_S}(r') {}^5\Psi_v(r') dr' \quad (\text{B.4})$$

h_{sd}^{S,M_S} est l'élément de matrice de l'Hamiltonien spin-dipôle calculé dans le paragraphe 4.2.1. Ces propagateurs sont calculés dans l'annexe C.9 en fonction de fonctions d'onde ${}^{2S+1}\Psi_{M_S}^{g/d}$ dites régulières à gauche ou à droite qui sont solutions des équations de Schrödinger suivantes avec $\ell = 2$:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} {}^{2S+1}\Psi_{M_S}''(r) + \left({}^{2S+1}V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2\mu r^2} + (2-M_S)g_S\mu_B B \right) {}^{2S+1}\Psi_{M_S}(r) = E {}^{2S+1}\Psi_{M_S}(r) \quad (\text{B.5})$$

La condition de régularité à gauche correspond à une condition aux limites absorbante pour $S = 0$, et à une décroissance exponentielle pour $S = 2$. La condition de régularité à droite correspond à une décroissance exponentielle de distance caractéristique $\kappa_{M_S\infty}^{-1}$ si $(2-M_S)g_S\mu_B B < E$, et à une onde sortante de vecteur d'onde $k_{M_S\infty}$ si $(2-M_S)g_S\mu_B B > E$. On définit le taux d'autoionisation Penning Γ_{AP} comme le flux de ${}^1\Psi_0$ en $r = r_0$ et le taux de dissociation Γ_{S,M_S} dans la voie S, M_S comme le flux de ${}^{2S+1}\Psi_{M_S}$ en $r = +\infty$. On trouve :

$$\Gamma_{AP} = \frac{4\mu}{m_e} \frac{\hbar}{m_e a_0^2} \alpha^4 \left(a_0^2 \left| \int \frac{{}^1\Psi_0^g(r') {}^5\Psi_v(r')}{\sqrt{k_{f0}} r'^3} dr' \right| \right)^2 \quad (\text{B.6})$$

et si $k_{M_S\infty}$ est défini (champ magnétique suffisant)

$$\Gamma_{S,M_S} = \frac{4\mu}{m_e} \frac{\hbar}{m_e a_0^2} \alpha^4 \left(a_0^2 \left| \int \frac{{}^{2S+1}\Psi_{M_S}^d(r') {}^5\Psi_v(r')}{\sqrt{k_{M_S\infty}} r'^3} dr' \right| \right)^2 \quad (\text{B.7})$$

et $\Gamma_{S,M_S} = 0$ sinon. La durée de vie induite par le couplage spin-dipôle est $\tau = (\Gamma_{AP} + \Gamma_{2,1} + \Gamma_{2,0} + \Gamma_{0,0})^{-1}$, et les durées de vie induites par autoionisation Penning $\tau_{AP} = (\Gamma_{APP})^{-1}$ et dissociation $\tau_{diss} = (\Gamma_{2,1} + \Gamma_{2,0} + \Gamma_{0,0})^{-1}$.

La figure B.3 illustre le calcul pour $v = 14$. Pour $B < -E/2g_S\mu_B \approx 17$ G, la dis-

sociation en deux atomes métastables est interdite. Celle-ci se produit de façon significative quand l'énergie de collision des atomes dissociés est du même ordre de grandeur que la barrière centrifuge dans la voie de dissociation : les fonctions d'onde de la molécule et des atomes dissociés ont un bon recouvrement. Pour une énergie de collision finale plus importante, la fonction d'onde des atomes dissociés décrit de nombreuses oscillations, et le recouvrement tend vers zéro. En conséquence de ces observations, τ_{diss} tend vers l'infini pour $B \approx 17 G$ et $B \rightarrow \infty$, et admet un minimum pour B de l'ordre de quelques centaines de Gauss. En ce qui concerne l'autoionisation Penning, $\tau_{AP} \rightarrow \infty$ si le décalage Zeeman est grand devant la barrière centrifuge de la voie sortante pour la même raison que τ_{diss} . Pour un décalage Zeeman petit devant la barrière centrifuge, τ_{AP} varie peu. Les champs magnétiques de quelques gauss utilisés dans les expériences décrites dans le chapitre 3 peuvent donc être considérés comme nul.

Nous étudions à présent le cas de la molécule $v = 14$ dans l'état $M_S = -2$. Dans ce cas, les voies de dissociation sont fermées en $r = +\infty$ pour tout champ magnétique, et il ne peut y avoir de dissociation en deux atomes métastables. Il est possible de reprendre le traitement précédent de l'autoionisation Penning en adaptant le signe du décalage Zeeman avec l'état $S = 0$, $M_S = 0$. Le résultat est tracé sur la figure B.4. La durée de vie tend vers l'infini quand le champ magnétique tend vers l'infini. En effet, plus le champ magnétique est grand, plus l'énergie de liaison dans la voie singulet est grande. La fonction d'onde est localisée aux faibles distances interatomiques alors que la fonction d'onde dans la voie quintuplet est de forte élancement : le recouvrement tend vers zéro.

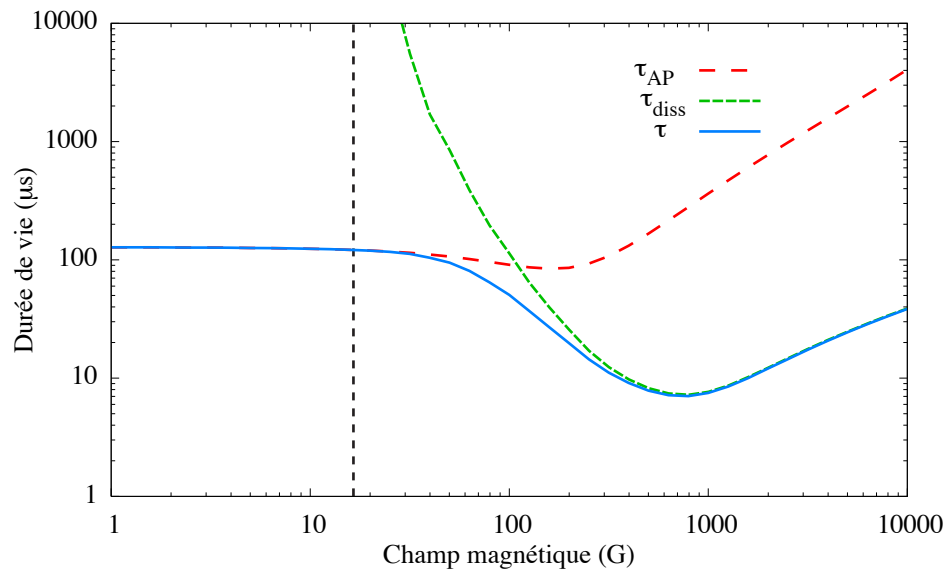


Figure B.3 – Durée de vie τ_{sd} du niveau vibrationnel $v = 14$ induite par l'interaction spin-dipôle en fonction du champ magnétique. Sont également représentés τ_{AP} la contribution due à l'autoionisation Penning, et τ_{diss} la contribution due à la dissociation en atomes métastables. On a $\tau = (\tau_{diss}^{-1} + \tau_{APP}^{-1})^{-1}$. Le droite en pointillé représente le champ magnétique en deça duquel le dissociation est interdite du fait que les décalages Zeeman avec les voies sortantes sont inférieurs à l'énergie de liaison. On observe un changement de comportement pour un champ magnétique de quelques centaines de Gauss : le décalage Zeeman est alors du même ordre de grandeur que la barrière centrifuge dans la voie sortante.

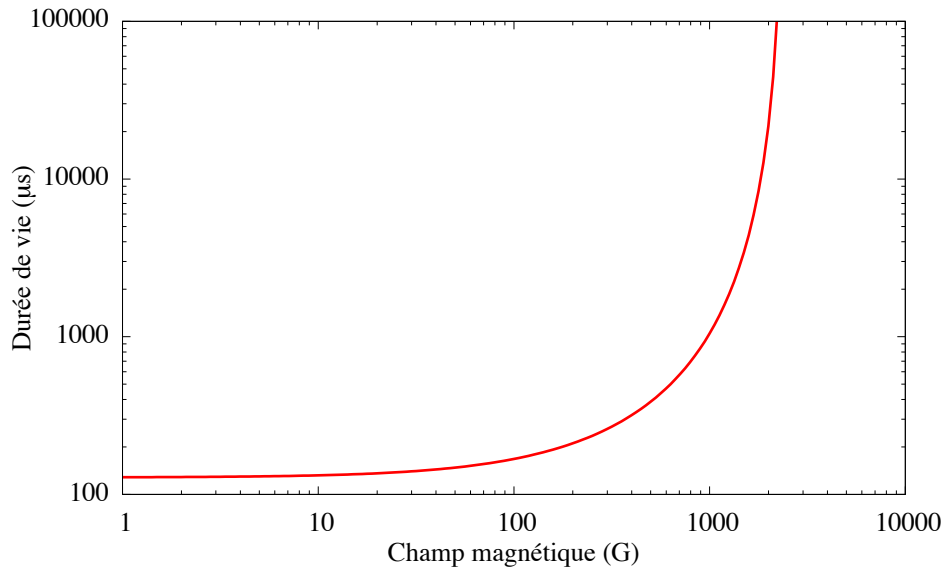


Figure B.4 – Durée de vie induite par l’interaction spin-dipôle pour la molécule $v = 14$, $M_S = -2$ en fonction du champ magnétique.

B.3 Calcul numérique exact de durées de vie

Nous décrivons à présent le calcul non perturbatif et numérique de la durée de vie d’une molécule. Celui-ci peut s’appliquer à tous les cas envisagés dans le chapitre 4.

On considère les équations de Schrödinger radiales couplées évaluées à une énergie complexe \mathcal{E} :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} {}^5\psi''(r) + {}^5V_{\ell=0}(r) {}^5\psi(r) = \mathcal{E} {}^5\psi(r) + H_{sd}(r) {}^1\psi(r) \quad (\text{B.8})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} {}^0\psi''(r) + \left({}^1V_{\ell=2}(r) - i\frac{\Gamma(r)}{2} \right) {}^1\psi(r) = \mathcal{E} {}^1\psi(r) + H_{sd}(r) {}^5\psi(r) \quad (\text{B.9})$$

Nous avons utilisé la référence [181] pour les résoudre numériquement de façon efficace. Nous cherchons un état propre d’énergie \mathcal{E} vérifiant les conditions suivantes dépendant de la façon dont on modélise l’ionisation Penning :

- Si on utilise la modélisation par condition aux limites absorbante en r_0 , on prend $\Gamma(r) = 0$ dans B.9, et on souhaite que ${}^5\psi(0) = {}^5\psi(\infty) = {}^1\psi(\infty) = 0$, et que

$${}^1\psi(r_0) \propto \exp(-ik_{f0}(r - r_0))$$

- Si on utilise la modélisation par largeur d'ionisation, on souhaite que ${}^5\psi(0) = {}^5\psi(\infty) = {}^1\psi(0) = {}^1\psi(\infty) = 0$

Nous définissons quatre solutions de (B.9), Ψ_{g1} , Ψ_{g2} , Ψ_{d1} , Ψ_{d2} pour les conditions aux limites suivantes en fonction de la façon dont on modélise l'ionisation Penning :

- Si on utilise la modélisation par condition aux limites absorbante en r_0

$${}^5\psi_{g1}(0) = 0 \quad {}^5\psi'_{g1}(0) = 1 \quad {}^1\psi_{g1}(0) = 0 \quad {}^1\psi'_{g1}(0) = 0 \quad (\text{B.10})$$

$${}^5\psi_{g2}(0) = 0 \quad {}^5\psi'_{g2}(0) = 0 \quad {}^1\psi_{g2}(r_0) = 1 \quad {}^1\psi'_{g2}(r_0) = -ik_{f0} \quad (\text{B.11})$$

$${}^5\psi_{d1}(\infty) = 0 \quad {}^5\psi'_{d1}(\infty) = 1 \quad {}^1\psi_{d1}(\infty) = 0 \quad {}^1\psi'_{d1}(\infty) = 0 \quad (\text{B.12})$$

$${}^5\psi_{g2}(\infty) = 0 \quad {}^5\psi'_{g2}(\infty) = 0 \quad {}^1\psi_{g2}(\infty) = 0 \quad {}^1\psi'_{g2}(\infty) = 1 \quad (\text{B.13})$$

- Si on utilise la modélisation par largeur d'ionisation

$${}^5\psi_{g1}(0) = 0 \quad {}^5\psi'_{g1}(0) = 1 \quad {}^1\psi_{g1}(0) = 0 \quad {}^1\psi'_{g1}(0) = 0 \quad (\text{B.14})$$

$${}^5\psi_{g2}(0) = 0 \quad {}^5\psi'_{g2}(0) = 0 \quad {}^0\psi_{g2}(0) = 0 \quad {}^1\psi'_{g2}(0) = 1 \quad (\text{B.15})$$

$${}^5\psi_{d1}(\infty) = 0 \quad {}^5\psi'_{d1}(\infty) = 1 \quad {}^1\psi_{d1}(\infty) = 0 \quad {}^1\psi'_{d1}(\infty) = 0 \quad (\text{B.16})$$

$${}^5\psi_{g2}(\infty) = 0 \quad {}^5\psi'_{g2}(\infty) = 0 \quad {}^1\psi_{g2}(\infty) = 0 \quad {}^1\psi'_{g2}(\infty) = 1 \quad (\text{B.17})$$

Ψ_{g1} et Ψ_{g2} forment une base des fonctions d'onde solution de (B.9) qui ont le comportement souhaité à gauche (c'est à dire annulation en $r = 0$ ou condition absorbante en $r = r_0$ selon la modélisation), et Ψ_{d1} et Ψ_{d2} à droite (annulation en r infini). Nous cherchons un état lié, c'est à dire un état qui satisfait aux conditions à gauche et à gauche. Il doit donc s'écrire comme une combinaison linéaire des Ψ_{g1} , Ψ_{g2} à gauche, et Ψ_{d1} et Ψ_{d2} à droite. Les composantes de la fonction d'onde Ψ et sa dérivée doivent être dérivables. Soit une distance interatomique b , ceci n'est possible que si $\Psi_{g1}(b)$, $\Psi_{g2}(b)$, $\Psi_{d1}(b)$ et

$\Psi_{d2}(b)$ forment une famille libre, ce qui s'écrit :

$$\begin{vmatrix} {}^5\Psi_{g1}(b) & {}^5\Psi_{g2}(b) & {}^5\Psi_{d1}(b) & {}^5\Psi_{d2}(b) \\ {}^5\Psi'_{g1}(b) & {}^5\Psi'_{g2}(b) & {}^5\Psi'_{d1}(b) & {}^5\Psi'_{d2}(b) \\ {}^1\Psi_{g1}(b) & {}^1\Psi_{g2}(b) & {}^1\Psi_{d1}(b) & {}^1\Psi_{d2}(b) \\ {}^1\Psi'_{g1}(b) & {}^1\Psi'_{g2}(b) & {}^1\Psi'_{d1}(b) & {}^1\Psi'_{d2}(b) \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{B.18})$$

Nous cherchons donc des solutions de (B.18) en fonction de \mathcal{E} . Celles-ci sont les énergies de liaison complexes des états liés des potentiel couplés ${}^5\Sigma_g^+$ et ${}^1\Sigma_g^+$. La partie imaginaire de ces énergies de liaison est reliée à l'inverse de leur durée de vie.

ANNEXE C

RAPPELS DE THÉORIE DES COLLISIONS

On considère une particule de masse μ , d'énergie cinétique $\hbar^2 k^2 / 2\mu$ évoluant dans un potentiel $V(r)$ de courte portée ($r^2 V(r) \rightarrow_{r \rightarrow \infty} 0$). Dans cette thèse, les résultats suivants sont appliqués à la collision de deux particules identiques de masse $m = 2\mu$. Dans le référentiel du centre de masse, la dynamique est celle d'une particule fictive de masse $\mu = m/2$ diffusée par un potentiel $V(r)$ décrivant l'interaction entre les deux particules distantes de r . Les résultats de cette annexe sont en grande partie présentés dans les références [89, 115, 151]

C.1 Définition d'un état stationnaire de diffusion

L'équation aux valeurs propres pour le problème de collision s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(r) - \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \right] \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{C.1})$$

Par définition, l'état stationnaire de collision $\Psi_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r})$ est la solution de (C.1) dont le comportement asymptotique est de la forme onde plane + onde sortante/entrante (voir par exemple [151], chapitre VIII.B) :

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + f_{\mathbf{k}}(\theta_r, \varphi_r) \frac{e^{\pm ikr}}{r} \quad (\text{C.2})$$

L'équation (C.2) définit l'amplitude de diffusion $f_{\mathbf{k}}(\theta_r, \varphi_r)$ dans la direction du vecteur \mathbf{r} , repérée par les angles θ_r et φ_r . On peut montrer que la section efficace de diffusion dans cette même direction est $|f_{\mathbf{k}}(\theta_r, \varphi_r)|^2$.

C.2 Développement d'une onde plane en ondes sphériques libres

Un état d'impulsion bien définie $\hbar\mathbf{k}$ est une superposition d'états correspondant à tous les moments cinétiques possibles, comme le montre la relation suivante (voir par exemple [151], chapitre VIII, formule (C-31)) :

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{\ell,m} i^\ell Y_{\ell,m}^*(\theta_k, \varphi_k) Y_{\ell,m}(\theta_r, \varphi_r) j_\ell(kr) \quad (\text{C.3})$$

La fonction j_ℓ est la fonction de Bessel sphérique de la première espèce d'ordre ℓ [182]. Son comportement asymptotique est le suivant :

$$j_\ell(z \rightarrow \infty) = \frac{1}{z} \sin\left(z - \ell\frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{C.4})$$

D'autre part, $j_\ell(kr)$ est solution de l'équation de Schrödinger radiale pour un potentiel centrifuge $\hbar^2\ell(\ell+1)/2\mu r^2$:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} y''(r) + \left(\frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r^2} - \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \right) y(kr) = 0 \quad (\text{C.5})$$

Le théorème d'addition de Legendre permet d'exprimer (C.3) en fonction de l'angle θ défini par $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = kr \cos(\theta)$:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} i^\ell \sqrt{4\pi(2\ell+1)} j_\ell(kr) Y_{\ell,0}(\theta) \quad (\text{C.6})$$

C.3 Ondes partielles dans le potentiel V

On définit l'onde partielle $\psi_{k,\ell,m}$ dans un potentiel V central de la façon suivante :

$$\psi_{k,\ell,m}(\mathbf{r}) = \frac{u_{k,\ell}(r)}{r} Y_{\ell,m}(\theta_r, \varphi_r) \quad (\text{C.7})$$

où $u_{k,\ell}(r)$ est solution de l'équation de Schrödinger radiale¹ :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}u_{k,\ell}''(r) + \left(\frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r^2} + V(r) - \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \right) u_{k,\ell}(r) = 0 \quad (\text{C.8})$$

satisfaisant la condition à l'origine $u_{k,\ell}(0) = 0$. Pour r grand, l'équation (C.8) est approchée par (C.5), et on cherche à écrire asymptotiquement $u_{k,\ell}$ à l'aide de solutions de (C.5). On dispose d'un premier jeu de deux solutions linéairement indépendantes de (C.5) avec $j_\ell(kr)$ et $n_\ell(kr)$ où n_ℓ est la fonction de Bessel sphérique de la seconde espèce d'ordre ℓ [183] qui a le comportement asymptotique suivant :

$$n_\ell(z \rightarrow \infty) = -\frac{1}{z} \cos\left(z - \ell\frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{C.9})$$

On définit l'élément de matrice de réactance K_ℓ de telle sorte que $u_{k,\ell}$ s'écrive asymptotiquement de la façon suivante :

$$u_{k,\ell}(r \rightarrow \infty) = j_\ell(kr) - K_\ell(k)n_\ell(kr) \quad (\text{C.10})$$

On introduit un déphasage $\eta_\ell(k)$ de telle sorte que $u_{k,\ell}$ s'exprime de la façon suivante :

$$u_{k,\ell}(r \rightarrow \infty) = \sin(kr - \ell\pi/2 + \eta_\ell(k)) \quad (\text{C.11})$$

On dispose d'un deuxième jeu de deux solutions linéairement indépendantes de (C.5) avec $h_\ell(kr) = (j_\ell(kr) + in_\ell(kr))/2i$ et $h_\ell^*(kr) = (j_\ell(kr) - in_\ell(kr))/2i$. On montre que l'on a alors :

$$u_{k,\ell}(r \rightarrow \infty) = h_\ell(kr) + e^{2i\eta_\ell(k)} h_\ell^*(kr) \quad (\text{C.12})$$

$$= \frac{e^{-ikr+i\ell\pi/2} - e^{2i\eta_\ell} e^{ikr-i\ell\pi/2}}{2ikr} \quad (\text{C.13})$$

¹Dans le cas où V ne serait pas central, il faudrait résoudre un système d'équations où sont couplées les ondes partielles de ℓ différent

L'équation (C.13) peut être interprétée de la façon suivante : on a au départ la même onde entrante que dans le cas d'une particule libre. Cette onde est perturbée et réfléchiée par le potentiel $V(r)$, et se transforme en onde sortante, déphasée de $2\eta_\ell$ par rapport au cas de la particule libre. Ce déphasage résume l'effet de du potentiel due une particule de moment cinétique ℓ . On définit l'élément de matrice de diffusion \mathcal{S} de la façon suivante² :

$$\mathcal{S}_\ell(k) = e^{2i\eta_\ell(k)} \quad (\text{C.14})$$

On peut l'exprimer en fonction de l'élément matrice de réactance K :

$$\mathcal{S}_\ell = \frac{1 + iK_\ell}{1 - iK_\ell} \quad (\text{C.15})$$

Dans le cas $\ell = 0$, on montre que $\eta_0(k)/k$ admet une limite quand k tend vers 0, ce qui permet de définir la longueur de diffusion a .

$$\lim_{k \rightarrow 0} -\frac{\delta_0(k)}{k} = a \quad (\text{C.16})$$

L'équation (C.11) s'écrit alors

$$u_{k \rightarrow 0,0}(r) = k(r - a) \quad (\text{C.17})$$

C.4 Ondes stationnaires dans le potentiel V

On vérifie que la fonction d'onde suivante est bien une onde stationnaire pour le potentiel central V , c'est à dire qu'elle vérifie (C.2) ([89],XIX-P, exercice 4), où $u_{k,\ell}$ est défini par (C.8), et les conditions aux limites $u_{k,\ell}(0) = 0$ et (C.11) :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{kr} \sum_{\ell,m} i^\ell e^{i\eta_\ell} Y_{\ell,m}^*(\theta_k, \varphi_k) Y_{\ell,m}(\theta_r, \varphi_r) u_{k,\ell}(r) \quad (\text{C.18})$$

²Alternativement, on définit souvent la matrice de diffusion à partir de la limite de l'opérateur d'évolution $U(t \rightarrow -\infty, t \rightarrow -\infty)$ (voir par exemple [89] XIX-30). L'équivalence des deux définitions est délicate à démontrer (voir par exemple [115])

Pour cela, on utilise l'équation (C.13) et la relation suivante :

$$e^{2i\eta_\ell} = 1 + 2ie^{i\eta_\ell} \sin(\eta_\ell) \quad (\text{C.19})$$

On regroupe dans (C.18) les termes indépendants des η_ℓ :

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = & \frac{4\pi}{kr} \sum_{\ell,m} i^\ell e^{i\eta_\ell} Y_{\ell,m}^*(\theta_k, \varphi_k) Y_{\ell,m}(\theta_r, \varphi_r) \\ & \times \left[\frac{e^{-ikr+i\ell\pi/2} - e^{ikr-i\ell\pi/2}}{2ikr} - \frac{e^{ikr}}{r} \frac{1}{k} e^{-i\ell\pi/2} e^{i\eta_\ell} \sin \eta_\ell \right] \quad (\text{C.20}) \end{aligned}$$

En utilisant (C.3), on voit que (C.18) s'écrit asymptotiquement (C.2), avec l'amplitude de diffusion suivante :

$$f_{\mathbf{k}}(\theta_r, \varphi_r) = \frac{4\pi}{k} \sum_{\ell,m} i^\ell Y_{\ell,m}^*(\theta_k, \varphi_k) Y_{\ell,m}(\theta_r, \varphi_r) e^{i\eta_\ell} \sin \eta_\ell \quad (\text{C.21})$$

C.5 Section efficace de diffusion

En intégrant $|f_{\mathbf{k}}(\theta_r, \varphi_r)|^2$ de l'équation (C.21) sur les variables angulaires, on obtient la section efficace de diffusion σ (chapitre VIII, formule C-58, cd [151]) :

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell} (2\ell + 1) \sin^2 \eta_\ell \quad (\text{C.22})$$

L'équation (C.22) s'écrit aussi d'après (C.14) et (C.19) :

$$\sigma = \frac{\pi}{k^2} \sum_{\ell} (2\ell + 1) |1 - \mathcal{S}_\ell|^2 \quad (\text{C.23})$$

C.6 Taux de collision élastique

Le taux de collision élastique K est donné par $\langle \sigma v \rangle$, où $v = \hbar k / \mu$ est l'énergie cinétique de la particule et les crochets désignent le moyennage sur les énergies de collision :

$$K = \left\langle \frac{\pi \hbar}{k \mu} \sum_{\ell} (2\ell + 1) |1 - \mathcal{S}_{\ell}|^2 \right\rangle \quad (\text{C.24})$$

C.7 Collision entre bosons indiscernables

Dans le cas d'une collision entre deux bosons indiscernables, la fonction d'onde (C.18) doit être symétrisée. On montre que (voir par exemple [115] ou [184]) :

$$K = \left\langle \frac{2\pi \hbar}{k \mu} \sum_{\ell \text{ pair}} (2\ell + 1) |1 - \mathcal{S}_{\ell}|^2 \right\rangle \quad (\text{C.25})$$

C.8 Collision avec absorption

Dans l'équation (C.13), on a vu que l'effet du potentiel se traduit par le fait que l'onde partielle sortante est multipliée par un facteur $\mathcal{S}_{\ell} = e^{2i\eta_{\ell}}$ de module un. L'amplitude de l'onde entrante est égale à l'amplitude de l'onde sortante, et il y a conservation de la probabilité. On veut maintenant prendre en compte la possibilité qu'au cours de la collision des particules soient créées ou annihilées, comme c'est le cas au cours d'une collision Penning. Ceci peut être modélisé par un déphasage η_{ℓ} complexe, de telle sorte que $|\mathcal{S}_{\ell}| < 1$. Les équations (C.24) et (C.25) donnant le taux de collision élastique restent valables. Le taux d'absorption K_{abs} est relié à la perte d'unitarité de la matrice \mathcal{S} ([151], complément B_{VIII}). On a alors pour une collision entre particules discernables :

$$K_{abs} = \left\langle \frac{\pi \hbar}{k \mu} \sum_{\ell} (2\ell + 1) (1 - |\mathcal{S}_{\ell}|^2) \right\rangle \quad (\text{C.26})$$

et pour des bosons inndiscernables

$$K_{abs} = \left\langle \frac{2\pi\hbar}{k\mu} \sum_{\ell \text{ pair}} (2\ell + 1)(1 - |S_\ell|^2) \right\rangle \quad (\text{C.27})$$

C.9 Fonction de Green

Les résultats de ce paragraphe sont basés sur la référence [185]. On cherche à résoudre un problème de collision analogue à (C.1) pour la diffusion par un potentiel central V , mais en présence d'une perturbation notée $\tilde{V}(\mathbf{r})\tilde{\Psi}(\mathbf{r})$.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(r) - \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \right] \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \tilde{V}(\mathbf{r})\tilde{\Psi}(\mathbf{r}) \quad (\text{C.28})$$

Si on connaît une solution $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ du problème suivant, où δ^3 désigne la fonction δ de Dirac en dimension 3 :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\mathbf{r}} + V(r) - \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \right] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta^3(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \quad (\text{C.29})$$

alors, la solution de (C.28) s'écrit :

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \tilde{V}(\mathbf{r}') \tilde{\Psi}(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}' \quad (\text{C.30})$$

Remarquons que pour que le problème (C.28) soit complètement spécifié, il faut imposer des conditions aux limites pour $\Psi_{\mathbf{k}}$ dont dépendra $G(r, r')$.

Nous allons maintenant chercher à résoudre (C.29). Développons $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ sur les harmoniques sphériques :

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\ell, \ell', m, m'} \frac{\mathcal{G}_{\ell, \ell', m, m'}(r, r')}{rr'} Y_{\ell, m}(\theta_r, \varphi_r) Y_{\ell', m'}^*(\theta_{r'}, \varphi_{r'}) \quad (\text{C.31})$$

$$= \sum_{\ell, m} \left[\sum_{\ell', m'} \frac{\mathcal{G}_{\ell, \ell', m, m'}(r, r')}{rr'} Y_{\ell', m'}^*(\theta_{r'}, \varphi_{r'}) \right] Y_{\ell, m}(\theta_r, \varphi_r) \quad (\text{C.32})$$

La fonction δ^3 peut aussi être développée sur les harmoniques sphériques (VI.D.c.β et

appendice II.4 dans [151]) :

$$\delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{\delta(r - r')}{rr'} \sum_{\ell, m} Y_{\ell, m}(\boldsymbol{\theta}_r, \boldsymbol{\varphi}_r) Y_{\ell, m}^*(\boldsymbol{\theta}_{r'}, \boldsymbol{\varphi}_{r'}) \quad (\text{C.33})$$

En observant l'action suivante du Laplacien $\Delta_{\mathbf{r}}$ où $u(r)$ est une fonction d'onde radiale,

$$\Delta_{\mathbf{r}} \left[\frac{u(r)}{r} Y_{\ell, m}(\boldsymbol{\theta}_r, \boldsymbol{\varphi}_r) \right] = \frac{Y_{\ell, m}(\boldsymbol{\theta}_r, \boldsymbol{\varphi}_r)}{r} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} \right] u(r)$$

on injecte (C.33) et (C.32) dans (C.29), puis on identifie les termes se décomposant sur l'harmonique sphérique $Y_{\ell, m}(\boldsymbol{\theta}_r, \boldsymbol{\varphi}_r)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\mu r^2} - \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \right] \sum_{\ell', m'} \mathcal{G}_{\ell, \ell', m, m'}(r, r') Y_{\ell', m'}^*(\boldsymbol{\theta}_{r'}, \boldsymbol{\varphi}_{r'}) = \delta(r - r') Y_{\ell, m}^*(\boldsymbol{\theta}_r, \boldsymbol{\varphi}_r) \quad (\text{C.34})$$

On remarque que $\mathcal{G}_{\ell, \ell', m, m'}$ est indépendant de ℓ' , m et m' ce qui est une conséquence du caractère central du potentiel V . En utilisant l'orthogonalité des harmoniques sphériques, on peut écrire (C.32) sous la forme :

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\ell, m} \frac{\mathcal{G}_{\ell}(r, r')}{rr'} Y_{\ell, m}(\boldsymbol{\theta}_r, \boldsymbol{\varphi}_r) Y_{\ell, m}^*(\boldsymbol{\theta}_{r'}, \boldsymbol{\varphi}_{r'}) \quad (\text{C.35})$$

où $\mathcal{G}_{\ell}(r, r')$ est solution de l'équation de Schrödinger radiale :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\mu r^2} - \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \right] \mathcal{G}_{\ell}(r, r') = \delta(r - r') \quad (\text{C.36})$$

Soit $p_{\ell}(r)$ et $q_{\ell}(r)$ deux solutions de l'équation (C.36) sans second membre spécifiées respectivement par une condition aux limites en $r \rightarrow 0$ et en $r \rightarrow \infty$, et α_{ℓ} un nombre. On définit la fonction de Heavside $\theta(x)$ par $\theta(x > 0) = 1$, $\theta(x < 0) = 0$ et $\theta(0) = 1/2$. Nous allons prouver que la fonction suivante est solution de (C.36) pour un certain α_{ℓ} que nous allons spécifier :

$$\mathcal{G}_{\ell}(r, r') = \alpha_{\ell} (p(r)q(r')\theta(r' - r) + q(r)p(r')\theta(r - r')) \quad (\text{C.37})$$

On injecte (C.37) dans (C.36), on utilise le fait que $\theta'(x) = \delta(x)$, $\delta(x) = \delta(-x)$, $\delta'(-x) = -\delta'(x)$ et que $p(r)$ et $q(r)$ sont solutions de l'équation (C.36) sans second membre :

$$\left(2(-p'(r)q(r') + q'(r)p(r')) + \frac{2\mu}{\hbar^2 \alpha_\ell} \right) \delta(r-r') + (q(r)p(r') - p(r)q(r')) \delta'(r-r') = 0 \quad (\text{C.38})$$

On utilise les propriétés suivantes de la fonction δ et de sa dérivée δ' , pour une fonction $u(r)$:

$$u(r)\delta(r-r') = u(r')\delta(r-r')$$

$$u(r)\delta'(r-r') = -u(r')\delta(r-r') + u(r')\delta'(r-r')$$

On obtient donc :

$$\left(-p'(r')q(r') + q'(r')p(r') + \frac{2\mu}{\hbar^2 \alpha_\ell} \right) \delta(r-r') = 0$$

Ceci impose que le facteur de $\delta(r-r')$ est nul. On définit le wronskien w_ℓ de $p_\ell(r)$ et $q_\ell(r)$, dont on sait qu'il est indépendant de r puisque p et q sont solutions de la même équation différentielle (voir [89]) :

$$w_\ell(r) = w_\ell = p'_\ell(r)q_\ell(r) - q'_\ell(r)p_\ell(r) \quad (\text{C.39})$$

Avec cette notation, on a alors :

$$\alpha_\ell = -\frac{2\mu}{\hbar^2 w_\ell}$$

En utilisant (C.37) et (C.35), on a donc :

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{2\mu}{\hbar^2} \sum_{\ell, m} \frac{p_\ell(r<)q_\ell(r>)}{w_\ell r r'} Y_{\ell', m'}^*(\theta_{r'}, \varphi_{r'}) Y_{\ell, m}(\theta_r, \varphi_r) \quad (\text{C.40})$$

Nous retrouvons à présent la solution de l'exercice 4(ii) du chapitre XIX de [89]. On envisage tout d'abord le cas où l'on impose que la fonction d'onde (C.30) ait un comportement d'onde sortante pour $r \rightarrow \infty$ et soit régulière en $r \rightarrow 0$. On impose alors les

conditions aux limites $p_\ell(r \rightarrow 0) = 0$ et $q_\ell(r \rightarrow \infty) = \exp(ikr - \ell\pi/2)$. On sait alors que l'on peut définir η_ℓ tel que $p_\ell(r \rightarrow \infty) \propto \sin(kr - \ell\pi/2 + \eta_\ell)$. On calcule le wronskien de p et q en utilisant leur forme asymptotique :

$$\begin{aligned} w_\ell &= w_\ell(r \rightarrow \infty) = k e^{ikr - \ell\pi/2} (\cos(kr - \ell\pi/2 + \eta_\ell) - i \sin(kr - \ell\pi/2 + \eta_\ell)) \\ &= k e^{-i\eta_\ell} \end{aligned} \quad (\text{C.41})$$

On a alors :

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{2\mu}{\hbar^2} \sum_{\ell, m} \frac{e^{i\eta_\ell} p_\ell(r_{<}) q_\ell(r_{>})}{k r r'} Y_{\ell', m'}^*(\boldsymbol{\theta}_{r'}, \varphi_{r'}) Y_{\ell, m}(\boldsymbol{\theta}_r, \varphi_r) \quad (\text{C.42})$$

Avec $\mathbf{k} = kr/r$, le comportement de G pour $r \rightarrow \infty$ peut s'exprimer en fonction de l'onde stationnaire sortante (C.18) :

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \underset{r \rightarrow \infty}{=} -\frac{2\mu}{4\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \Psi_{-\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \quad (\text{C.43})$$

On remarque que l'expression trouvée dans l'exercice 4(ii) du chapitre XIX de [89] comporte donc une erreur.

C.10 Collisions complexes

On envisage le cas où l'état interne des particules est susceptible d'être modifié par la collision. On note $a_{j=1,..,n}$ une base des états internes du système constitué par les deux particules. L'interaction entre les deux atomes n'est pas supposée isotrope, et est susceptible de coupler différentes ondes partielles de collision. L'interaction est spécifiée par des éléments $V_{a_i, \ell_i, m_i}^{a_f, \ell_f, m_f}(r)$ que l'on suppose à décroissance rapide :

$$r^2 V_{a_i, \ell_i, m_i}^{a_f, \ell_f, m_f}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0$$

On appelle voie de collision la donnée de a, ℓ, m_ℓ . On note $E_{j=1,..,n}$ l'énergie de l'état électronique a_j . Parmi les états a_j , on distingue ceux qui ont une énergie inférieure

à l'énergie cinétique initiale $E = \hbar^2 k^2 / 2\mu$. Les produits de la collision ne pourront être que dans ces états électroniques auxquels sont associés des voies dites ouvertes. Les autres voies sont dites fermées.

Les fonctions d'onde qui décrivent le système ont des composantes selon les différents états électroniques a_j . On veut généraliser les définitions précédentes, et on commence par définir le développement de la fonction d'onde :

$$\Psi_{k,a_j,\ell,m}(r) = \frac{u_{k,a_j,\ell,m}(r)}{r} Y_{l,m}(\theta_r, \varphi_r) \quad (\text{C.44})$$

On note $\mathbf{V}(r)$ la matrice de composantes $V_{a_i,\ell_i,m_i}^{a_f,\ell_f,m_f}(r)$, $\mathbb{1}_n$ la matrice identité d'ordre n , $V_c(r)$ la matrice diagonale de composantes $\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2}$, $u_k(r)$ un vecteur de composantes $u_{k,a_j,\ell,m}(r)$ qui sont une solution des équations de Schrödinger radiales couplées

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \right) \mathbb{1}_n + V_c(r) + \mathbf{V}(r) \right] u_k(r) = u_k(r) \quad (\text{C.45})$$

avec pour condition aux limites $u_{k,a,\ell,m_\ell}(0) = 0$. On définit les composantes $K_{a_i,\ell_i,m_i}^{a_f,\ell_f,m_f}$ de la matrice de réactance K de telle sorte que les composantes d'une solution u_{k,a_i,ℓ_i,m_i} selon les canaux ouverts s'écrivent asymptotiquement :

$$u_{k,a_i,\ell_i,m_i}(r \rightarrow \infty) = j_\ell(k_i r) \delta_{a_i,a_f} \delta_{\ell_i,\ell_f} \delta_{m_i,m_f} + K_{a_i,\ell_i,m_i}^{a_f,\ell_f,m_f} n_\ell(k_f r) \quad (\text{C.46})$$

et comme des exponentielles décroissantes selon les canaux fermés. On définit de même les composantes $\mathcal{S}_{a_i,\ell_i,m_i}^{a_f,\ell_f,m_f}$ de la matrice de diffusion \mathcal{S} :

$$u_{k,a_i,\ell_i,m_i}(r \rightarrow \infty) = \frac{h_\ell(k_i r) \delta_{a_i,a_f} \delta_{\ell_i,\ell_f} \delta_{m_i,m_f} + \mathcal{S}_{a_i,\ell_i,m_i}^{a_f,\ell_f,m_f} h_\ell^*(k_f r)}{2i} \quad (\text{C.47})$$

On peut montrer que :

$$\mathcal{S} = (\mathbb{1} + iK)(\mathbb{1} - iK)^{-1} \quad (\text{C.48})$$

En l'absence d'absorption, la matrice de diffusion est unitaire, ce qui s'écrit

$$\sum_{a_f, \ell_f, m_f} |S_{a_i, \ell_i, m_i}^{a_f, \ell_f, m_f}|^2 = 1 \quad (\text{C.49})$$

Les taux de collision élastique K_{el} , inélastique K_{inel} et d'absorption K_{abs} pour des bosons indiscernables préparés dans l'état a_i avec l'énergie cinétique $\hbar^2 k^2 / 2\mu$ s'écrivent :

$$K_{el} = \frac{2\pi\hbar}{k\mu} \sum_{\ell_i \text{ pair}} \sum_{m_i = -\ell_i}^{\ell_i} \sum_{\ell_f, m_f} |1 - \mathcal{S}_{a_i, \ell_i, m_i}^{a_i, \ell_f, m_f}|^2 \quad (\text{C.50})$$

$$K_{inel} = \frac{2\pi\hbar}{k\mu} \sum_{\ell_i \text{ pair}} \sum_{m_i = -\ell_i}^{\ell_i} \sum_{a_f \neq a_i, \ell_f, m_f} |\mathcal{S}_{a_i, \ell_i, m_i}^{a_f, \ell_f, m_f}|^2 \quad (\text{C.51})$$

$$K_{abs} = \frac{2\pi\hbar}{k\mu} \sum_{\ell_i \text{ pair}} \sum_{m_i = -\ell_i}^{\ell_i} \sum_{a_f, \ell_f, m_f} (1 - |S_{a_i, \ell_i, m_i}^{a_f, \ell_f, m_f}|^2) \quad (\text{C.52})$$

C.11 Normalisation de fonctions d'ondes de continuum

L'ensemble des résultats de ce paragraphe est extrait de et [59, 117]. Nous cherchons un ensemble orthonormé de fonctions d'ondes ψ_E avec $E > 0$ qui sont des solutions physiques de l'équation de Schrödinger radiale :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \psi_E''(r) + \left(V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2\mu r^2} \right) \psi_E(r) = E \psi_E(r) \quad (\text{C.53})$$

Celles-ci vérifient avec $k = \sqrt{2\mu E / \hbar^2}$, et $\mathcal{N}(k)$ un facteur de normalisation que nous voulons déterminer :

$$\psi_E(r \rightarrow 0) = 0 \quad (\text{C.54})$$

$$\psi_E(r \rightarrow \infty) = \mathcal{N}(k) \sin(kr + \eta(k) - \ell\pi/2) \quad (\text{C.55})$$

On cherche un ensemble orthonormé, c'est à dire que :

$$\langle \psi_{\tilde{E}} | \psi_E \rangle = \delta(\tilde{E} - E) \quad (\text{C.56})$$

soit, sous forme d'une intégrale :

$$\int_0^\infty \psi_E(r) \psi_{\tilde{E}}^*(r) dr = \frac{2\mu}{\hbar^2} \delta(\tilde{k}^2 - k^2) \quad (\text{C.57})$$

On note $y_E(r)$ la solution de (C.53) avec (C.54) et avec (C.55) avec $\mathcal{N}(k) = 1$. L'équation (C.57) s'écrit alors :

$$\int_0^\infty \mathcal{N}(k) \mathcal{N}(\tilde{k}) y_E(r) y_{\tilde{E}}^*(r) dr = \frac{2\mu}{\hbar^2} \delta(\tilde{k}^2 - k^2) \quad (\text{C.58})$$

D'après le théorème de wronskien [89], et en utilisant (C.54) :

$$(\tilde{k}^2 - k^2) \int_0^\infty y_E(r) y_{\tilde{E}}^*(r) dr = w(y_E, y_{\tilde{E}}^*)(\infty) \quad (\text{C.59})$$

avec le wronskien $w(y_E, y_{\tilde{E}}^*)(r)$:

$$w(y_E, y_{\tilde{E}}^*)(r) = y_E \left(\frac{d}{dr} y_{\tilde{E}}^* \right) - \left(\frac{d}{dr} y_E \right) y_{\tilde{E}}^* \quad (\text{C.60})$$

En utilisant dans l'expression de $w(y_E, y_{\tilde{E}}^*)(\infty)$ les identités $\sin(a) \cos(b) = 1/2(\sin(a+b) + \sin(a-b))$, $\lim_{r \rightarrow \infty} \sin(kr)/r = \pi \delta(k)$, et le fait que $\delta(k + \tilde{k}) = 0$ puisque $k > 0$ et $k \gtrsim 0$, on obtient à partir de (C.59) :

$$\int_0^\infty y_E(r) y_{\tilde{E}}^*(r) dr = \frac{\pi}{2} \delta(\tilde{k} - k) \quad (\text{C.61})$$

En utilisant le fait que $\delta(\tilde{k} - k) = 2k \delta(\tilde{k}^2 - k^2)$, on obtient à partir de (C.55) et (C.57) que $|\mathcal{N}(k)|^2 = 2\mu/\pi \hbar^2 k$, soit :

$$\psi_E(r \rightarrow \infty) = \sqrt{\frac{2\mu}{\pi \hbar^2 k}} \sin(kr + \eta(k) - \ell\pi/2) \quad (\text{C.62})$$

C.12 Equivalence entre deux expressions de la fonction de Green

Nous étudions ici l'équation de Schrödinger radiale (C.53), et nous montrons explicitement que la forme (C.37) du propagateur de cette équation contient la contribution d'états liés du potentiel. Nous faisons le calcul complet dans le cas du pseudo-potential pour une longueur de diffusion positive. Nous indiquons ensuite comment généraliser ce résultat pour un potentiel central quelconque admettant des états liés. Une démonstration rigoureuse peut être construite à partir des indications de l'annexe de [113], ainsi que [115].

C.12.1 Exemple du pseudo-potential

Nous étudions ici le cas du pseudo-potential de longueur de diffusion a [186] pour lequel les états de diffusion de vecteur d'onde \mathbf{k} s'écrivent :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \frac{ka}{1+ika} \frac{e^{ikr}}{kr} \quad (\text{C.63})$$

L'amplitude de diffusion ($a/1+ika$) est isotrope, et le pseudo-potential ne produit un déphasage que dans l'onde s . On s'intéresse à la composante radiale $\psi_k(r)$ de la fonction d'onde correspondant à l'harmonique sphérique s . D'après la decomposition (C.6), on a :

$$\psi_k(r) = \sin kr - \frac{ka}{1+ika} e^{ikr} \quad (\text{C.64})$$

En définissant $\mathcal{S}(k) = (1-ika)/(1+ika)$, on a :

$$\psi_k(r) = -\frac{1}{2i} \left(-\mathcal{S}(k)e^{ikr} + e^{-ikr} \right) \quad (\text{C.65})$$

En utilisant la normalisation en énergie du paragraphe précédent, on a :

$$\psi_E(r) = -\sqrt{\frac{2\mu}{\pi\hbar^2 k}} \frac{1}{2i} \left(-\mathcal{S}(k)e^{ikr} + e^{-ikr} \right) \quad (\text{C.66})$$

On sait que pour $a > 0$, le pseudo-potential admet un état lié d'énergie de liaison

$-\hbar^2/2\mu a^2$, et de fonction d'onde radiale ψ_{lie} :

$$\psi_{lie}(r) = \sqrt{\frac{2}{a}} e^{-r/a} \quad (\text{C.67})$$

Le projecteur sur les états de diffusion s'écrit

$$\int_0^\infty |\psi_E\rangle\langle\psi_E| dE \quad (\text{C.68})$$

Nous nous intéressons aux éléments de matrice de (C.68) entre deux états de position bien définie $|r\rangle$ et $|r'\rangle$. En utilisant le fait que $|\mathcal{S}(k)|^2$, on montre que l'élément de matrice du projecteur sur l'état de diffusion de vecteur d'onde k s'écrit :

$$\psi_E(r)\psi_E(r')^* = -\frac{2\mu}{\pi\hbar^2 k} \frac{1}{4} \left(e^{ik(r-r')} + e^{-ik(r-r')} - \mathcal{S}(k)e^{ik(r+r')} - \mathcal{S}(k)e^{-ik(r+r')} \right) \quad (\text{C.69})$$

En remarquant que (C.69) est une fonction paire de k , on obtient pour (C.68)

$$\int_0^\infty \psi_E(r)\psi_E(r')^* dE = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^\infty \left(e^{ik(r-r')} + e^{-ik(r-r')} \right) dk + \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^\infty \left(-\mathcal{S}(k)e^{ik(r+r')} - \mathcal{S}^*(k)e^{-ik(r+r')} \right) dk \quad (\text{C.70})$$

En utilisant l'identité :

$$\delta(r-r_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(r-r_0)} dk \quad (\text{C.71})$$

on s'aperçoit que la première intégrale du membre de droite de (C.70) correspond à l'élément de matrice de l'identité $\delta(r-r')$. La deuxième intégrale contient deux éléments : le premier peut être intégré en utilisant le théorème des résidus sur un contour passant par le demi-plan complexe supérieur, et le deuxième en utilisant un contour passant par le demi-plan complexe inférieur (r et r' sont des quantités positives). En remarquant que $\mathcal{S}(k)$ a un pôle en $k = -i/a$, et $\mathcal{S}(k)^*$ en $k = i/a$, on obtient dans le cas où $a > 0$:

$$\int_0^\infty \psi_E(r)\psi_E(r')^* dE = \delta(r-r') - \frac{2}{a} e^{-(r+r')/a} \quad (\text{C.72})$$

Le deuxième terme du membre de droite de a n'est autre que l'élément de matrice du projecteur sur l'état lié (C.67). Nous avons donc retrouvé la relation de fermeture. Ce calcul illustre le fait que l'amplitude de diffusion contient une information sur l'état lié. Nous avons extrait explicitement de (C.68) le projecteur sur l'état lié (C.67).

Nous en venons à présent au propagateur. On définit l'opérateur résolvante $G(z) = (z - H)^{-1}$, dont les éléments de matrice sur la base des états de position bien définie correspond au propagateur [89]. En utilisant la relation de fermeture, on a :

$$G(z) = \int_0^{+\infty} \frac{|\Psi_{E'}\rangle\langle\Psi_{E'}|}{z - E'} dE' + \frac{|\Psi_{lie}\rangle\langle\Psi_{lie}|}{z - \hbar^2/2\mu a^2} \quad (\text{C.73})$$

L'élément de matrice $\langle r'|G(E + i\varepsilon)|r\rangle$ pour $\varepsilon \rightarrow 0^+$ est le propagateur $\mathcal{G}_E^+(r, r')$:

$$\mathcal{G}_E^+(r, r') = \int_0^{+\infty} \frac{\Psi_{E'}(r)\Psi_{E'}^*(r')}{E - E' + i\varepsilon} dE' + \frac{\Psi_{lie}(r)\Psi_{lie}^*(r')}{E - \hbar^2/2\mu a^2 + i\varepsilon} \quad (\text{C.74})$$

Nous nous intéressons au premier terme de (C.74). On note $q = \sqrt{2\mu E'/\hbar^2}$ et $k = \sqrt{2\mu E/\hbar^2}$:

$$\int_0^{+\infty} \frac{\Psi_{E'}(r)\Psi_{E'}^*(r')}{E - E' + i\varepsilon} dE = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{iq(r-r')} + e^{-iq(r-r')} - \mathcal{S}(q)e^{iq(r+r')} - \mathcal{S}^*(q)e^{-iq(r+r')}}{k^2 - q^2 + i\varepsilon} dq \quad (\text{C.75})$$

On utilise le théorème des résidus pour calculer l'intégrale (C.75). Si $r - r' > 0$ (resp $r - r' < 0$), on utilise pour intégrer le terme en $\exp(iq(r - r'))$ un contour englobant le demi-plan complexe supérieur (resp inférieur) où se trouve un pôle en $q = k + i\varepsilon$ (resp $k = q - i\varepsilon$), et pour intégrer le terme $\exp(-iq(r - r'))$ un contour englobant le demi-plan complexe inférieur (resp supérieur) où se trouve en pôle en $q = k - i\varepsilon$ (resp $q = k + i\varepsilon$). Pour intégrer le terme en $\exp(iq(r + r'))$ (resp $\exp(-iq(r + r'))$), on utilise un contour englobant le demi-plan complexe supérieur qui contient un pôle en $q = k + i\varepsilon$ et en $q = i/a$ (resp en $q = k - i\varepsilon$ et $q = -i/a$). Les pôles en $q = \pm i/a$ viennent de $\mathcal{S}(q)$ et

$\mathcal{S}^*(q)$. On trouve finalement en notant $r_>$ et $r_<$ le plus grand et le plus petit de r et r' :

$$\int_0^{+\infty} \frac{\Psi_{E'}(r)\Psi_{E'}^*(r')}{E' - E + i\varepsilon} dk = \frac{2\mu}{\hbar^2 k} \Psi_E(r_<) \mathcal{S}(k) e^{ikr_>} - \frac{|\Psi_{lie}\rangle\langle\Psi_{lie}|}{\hbar^2 q^2/2\mu - \hbar^2/2\mu a^2} \quad (\text{C.76})$$

En remplaçant (C.76) dans (C.74), les termes contenant Ψ_{lie} s'éliminent, et on a :

$$\mathcal{G}_E^+(r, r') = \frac{2\mu}{\hbar^2 k} \Psi_E(r_<) \mathcal{S}(k) e^{ikr_>} \quad (\text{C.77})$$

En remarquant que $\Psi_E(r)$ et e^{ikr} sont solutions de l'équation de Schrödinger radiale pour le pseudo-potentiel régulières à respectivement à gauche ($r = r_0$ ou $r = 0$ selon le cas) et à droite ($r = +\infty$), et que $k/\mathcal{S}(k)$ est leur wronskien, on a bien la forme attendue (C.37).

C.12.2 Cas d'un potentiel central

Nous généralisons l'étude précédente dans le cas d'un potentiel V central qui admet $n + 1$ états vibrationnels $\nu = 0..n$ d'énergie de liaison $-E_\nu = -\hbar^2 \kappa_\nu^2/2\mu$ et de fonction d'onde Ψ_ν . Nous nous restreignons au cas de de l'onde partielle $\ell = 0$, le résultat se généralisant facilement. L'expression du propagateur à partir de l'opérateur résolvante et de la relation de fermeture donne :

$$\mathcal{G}_E^+(r, r') = \int_0^{+\infty} \frac{\Psi_{E'}(r)\Psi_{E'}^*(r')}{E - E' + i\varepsilon} dE' + \sum_\nu \frac{\Psi_\nu(r)\Psi_\nu^*(r')}{E - \hbar^2 \kappa_\nu^2/2\mu + i\varepsilon} \quad (\text{C.78})$$

Nous nous intéressons au premier terme de (C.78). On note $q = \sqrt{2\mu E'/\hbar^2}$ et $k = \sqrt{2\mu E/\hbar^2}$. On note $h_q(r)$ la solution de l'équation de l'équation de Schrödinger radiale ayant un comportement asymptotique en $\exp(iqr)$. Le premier terme de (C.78) s'écrit alors en fonction du prolongement analytique $\mathcal{S}(q)$ de la matrice de diffusion :

$$\int_0^{+\infty} \frac{\Psi_{E'}(r)\Psi_{E'}^*(r')}{E - E' + i\varepsilon} dE = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{h_q(r)h_q^*(r') - \mathcal{S}(q)h_q(r)h_{-q}^*(r') + h.c}{k^2 - q^2 + i\varepsilon} dq \quad (\text{C.79})$$

Nous voulons comme dans le paragraphe précédent utiliser le théorème des résidus. Il faut donc notamment identifier les pôles de $\mathcal{S}(q)$ où q appartient au plan complexe.

Rappelons que pour $q > 0$, la matrice de diffusion $\mathcal{S}(q)$ est définie par le comportement asymptotique de la solution physique de l'équation de Schrödinger radiale ψ_q , qui s'annule en 0 :

$$\psi_q(r \rightarrow \infty) \propto e^{-iqr} - \mathcal{S}(q)e^{iqr}$$

Nous généralisons cette définition à un q complexe. Si la matrice de diffusion $\mathcal{S}(q)$ admet un pôle en q_0 , alors :

$$\psi_{q_0}(r \rightarrow \infty) \propto \mathcal{S}(q_0)e^{iq_0r}$$

Cette relation ne peut être vérifiée que pour q_0 imaginaire pur, dans le plan complexe supérieur. La fonction d'onde ψ_{q_0} est alors asymptotiquement une exponentielle décroissante, et correspond donc à un état lié. L'évaluation de la contribution des états du continuum de (C.78) va donc faire apparaître des résidus pour qui compensent la contribution des états liés, de la même manière que dans le cas du pseudo-potentiel.

ANNEXE D

LISTE DE PUBLICATIONS

- Photoassociation Spectroscopy of Ultracold Metastable Helium Atoms : Numerical Analysis. M. Leduc, M. Portier, J. Léonard, M. Walhout, F. Masnou-Seeuws, K. Willner, A. Mosk, *Laser Spectroscopy XVI, Proceedings of the XVI International Conference on Laser Spectroscopy* (2003)
- Observation of the Photoassociation Resonances of Ultracold Metastable Helium Dimers by a Mechanical Effect. J. Kim, S. Moal, M. Portier, M. Leduc *Laser Physics* **15**,7,1075-1079 (2005)
- Frequency shifts of photoassociative spectra of ultracold metastable Helium atoms : a new measurement of the s-wave scattering length. J.Kim, S.Moal, M.Portier, J.Dugué, M.Leduc, and C.Cohen-Tannoudji *Europhys. Lett.* **72**, 548-554 (2005)
- Accurate determination of the scattering length of metastable Helium atoms using dark resonances between atoms and exotic molecules. S.Moal, M.Portier, J.Kim, J.Dugué, U.D.Rapol, M.Leduc, and C.Cohen-Tannoudji *Phys. Rev. Lett.* **96**, 023203 (2006)
- Analysis of light-induced frequency shifts in the photoassociation of ultracold metastable helium atoms. M. Portier, S. Moal, J. Kim, M. Leduc, C. Cohen-Tannoudji and O. Dulieu *J. Phys. B* **39** S881 (2006)
- Lifetime of weakly-bound dimers of ultracold metastable helium studied by photoassociation. S.Moal, M.Portier, N.Zahzam, M.Leduc, *Phys. Rev. A* **75**, 033415 (2007)
- Novel atom trap for optimized loading of a condensate into a 3D optical lattice. Ch. Buggle, M. Portier, N. Zahzam, J. Dugué, M. Leduc, prochainement soumis à *Rev. Sci. Instr.*
- Photo-mechanical effect in the photoassociation of ultracold metastable helium atoms. S. Moal, M. Portier, J. Kim, E. Arimondo, M. Leduc, prochainement soumis à *Eur. Phys. Lett.*

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Robert, O. Sirjean, A. Browaeys, J. Poupard, S. Nowak, D. Boiron, C. I. Westbrook, and A. Aspect. A Bose-Einstein Condensate of Metastable Atoms. *Science*, 292 :461–464, April 2001. Available from : <http://dx.doi.org/10.1126/science.1060622>.
- [2] F. P. Dos Santos, J. Léonard, J. Wang, C. J. Barrelet, F. Perales, E. Rasel, C. S. Unnikrishnan, M. Leduc, and C. Cohen-Tannoudji. Bose-Einstein Condensation of Metastable Helium. *Physical Review Letters*, 86 :3459–3462, April 2001. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.3459>.
- [3] A. S. Tychkov, T. Jelten, J. M. McNamara, P. J. J. Tol, N. Herschbach, W. Hogervorst, and W. Vassen. Metastable helium Bose-Einstein condensate with a large number of atoms. *Phys. Rev. A*, 73(3) :031603–+, March 2006. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.73.031603>.
- [4] R. G. Dall and A. G. Truscott. Bose-Einstein condensation of metastable helium in a bi-planar quadrupole Ioffe configuration trap. *Optics Communications*, 270 :255–261, February 2007. Available from : <http://dx.doi.org/10.1016/j.optcom.2006.09.031>.
- [5] J. M. McNamara, T. Jelten, A. S. Tychkov, W. Hogervorst, and W. Vassen. Degenerate Bose-Fermi Mixture of Metastable Atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 97(8) :080404–+, August 2006.
- [6] V. P. Mogendorff, E. J. Vredenbregt, and H. C. Beijerinck. Coupled-channel analysis of Ne^* thermalization cross section. *Phys. Rev. A*, 73(1) :012712–+, January 2006. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.73.012712>.
- [7] P. Spoden, M. Zinner, N. Herschbach, W. J. van Drunen, W. Ertmer, and G. Birkl. Collisional Properties of Cold Spin-Polarized Metastable Neon Atoms. *Phys. Rev.*

- Lett.*, 94(22) :223201–+, June 2005. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.223201>.
- [8] K. J. Matherson, R. D. Glover, D. E. Laban, and R. T. Sang. Absolute metastable atom-atom collision cross section measurements using a magneto-optical trap. *Review of Scientific Instruments*, 78 :3102–+, July 2007. Available from : <http://dx.doi.org/10.1063/1.2754444>.
- [9] K. M. Jones, E. Tiesinga, P. D. Lett, and P. S. Julienne. Ultracold photoassociation spectroscopy : Long-range molecules and atomic scattering. *Rev. Mod. Phys.*, 78 :483–535, April 2006. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.78.483>.
- [10] F. Bardou, O. Emile, J.-M. Courty, C. I. Westbrook, and A. Aspect. Magneto-optical trapping of metastable helium : collisions in the presence of resonant light. *Europhysics Letters*, 20 :681–+, December 1992.
- [11] J. C. Koelemeij, R. J. Stas, W. Hogervorst, and W. Vassen. Magneto-optical trap for metastable helium at 389 nm. *Phys. Rev. A*, 67(5) :053406–+, May 2003. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.67.053406>.
- [12] A. S. Tychkov, J. C. Koelemeij, T. Jelten, W. Hogervorst, and W. Vassen. Two-color magneto-optical trap for metastable helium. *Phys. Rev. A*, 69(5) :055401–+, May 2004. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.69.055401>.
- [13] J. C. J. Koelemeij, A. S. Tychkov, T. Jelten, W. Hogervorst, and W. Vassen. High densities and optical collisions in a two-colour magneto-optical trap for metastable helium. *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics*, 37 :3501–3520, September 2004. Available from : <http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/37/17/007>.
- [14] M. Kumakura and N. Morita. Visible observation of metastable helium atoms confined in an infrared/visible double resonance trap. *Jpn. J. Appl. Phys.*,

- 31 :L276, janvier 1992. Available from : <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.31.L276>.
- [15] K. A. H. van Leeuwen and W. Vassen. Helium $2^3S - 2^1S$ metrology at $1.557 \mu\text{m}$. *Europhysics Letters*, 76 :409–415, November 2006. Available from : <http://dx.doi.org/10.1209/epl/i2006-10284-4>.
- [16] S. Fölling, F. Gerbier, A. Widera, O. Mandel, T. Gericke, and I. Bloch. Spatial quantum noise interferometry in expanding ultracold atom clouds. *Nature*, 434 :481–484, March 2005. Available from : <http://dx.doi.org/10.1038/nature03500>.
- [17] A. Öttl, S. Ritter, M. Köhl, and T. Esslinger. Correlations and Counting Statistics of an Atom Laser. *Physical Review Letters*, 95(9) :090404–+, August 2005. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.090404>.
- [18] R. Dumke, M. Johanning, E. Gomez, J. D. Weinstein, K. M. Jones, and P. D. Lett. All-optical generation and photoassociative probing of sodium Bose Einstein condensates. *New Journal of Physics*, 8 :64–+, May 2006. Available from : <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/8/5/064>.
- [19] P. Naidon and F. Masnou-Seeuws. Photoassociation and optical Feshbach resonances in an atomic Bose-Einstein condensate : Treatment of correlation effects. *Phys. Rev A*, 73(4) :043611–+, April 2006. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.73.043611>.
- [20] M. Schellekens, R. Hoppeler, A. Perrin, J. V. Gomes, D. Boiron, A. Aspect, and C. I. Westbrook. Hanbury Brown Twiss Effect for Ultracold Quantum Gases. *Science*, 310 :648–651, October 2005. Available from : <http://dx.doi.org/10.1126/science.1118024>.
- [21] C. I. Westbrook, M. Schellekens, A. Perrin, V. Krachmalnicoff, J. Viana Gomes, J.-B. Trebbia, J. Estève, H. Chang, I. Bouchoule, D. Boiron, A. Aspect, T. Jelten,

- J. McNamara, W. Hogervorst, and W. Vassen. Producing and Detecting Correlated Atoms. In C. Roos, H. Haffner, and R. Blatt, editors, *Atomic Physics 20*, volume 869 of *American Institute of Physics Conference Series*, pages 181–187, November 2006. Available from : <http://dx.doi.org/10.1063/1.2400648>.
- [22] J. V. Gomes, A. Perrin, M. Schellekens, D. Boiron, C. I. Westbrook, and M. Belsley. Theory for a Hanbury Brown Twiss experiment with a ballistically expanding cloud of cold atoms. *Phys. Rev. A*, 74(5) :053607–+, November 2006. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.74.053607>.
- [23] T. Jelte, J. M. McNamara, W. Hogervorst, W. Vassen, V. Krachmalnicoff, M. Schellekens, A. Perrin, H. Chang, D. Boiron, A. Aspect, and C. I. Westbrook. Comparison of the Hanbury Brown-Twiss effect for bosons and fermions. *Nature*, 445 :402–405, January 2007. Available from : <http://dx.doi.org/10.1038/nature05513>.
- [24] A. Perrin, H. Chang, V. Krachmalnicoff, M. Schellekens, D. Boiron, A. Aspect, and C. I. Westbrook. Atom-atom correlations in spontaneous four wave mixing of two colliding Bose-Einstein Condensates. *ArXiv e-prints*, 704, April 2007. Available from : <http://arxiv.org/abs/0704.3047>.
- [25] P. J. Leo, V. Venturi, I. B. Whittingham, and J. F. Babb. Ultracold collisions of metastable helium atoms. *Phys. Rev. A*, 64(4) :042710, October 2001. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.64.042710>.
- [26] G. V. Shlyapnikov, J. T. M. Walraven, U. M. Rahmanov, and M. W. Reynolds. Decay kinetics and bose condensation in a gas of spin-polarized triplet helium. *Phys. Rev. Lett.*, 73 :3247–3250, December 1994. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.3247>.
- [27] P. O. Fedichev, M. W. Reynolds, U. M. Rahmanov, and G. V. Shlyapnikov. Inelastic decay processes in a gas of spin-polarized triplet helium. *Phys. Rev. A*,

- 53 :1447–1453, March 1996. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.53.1447>.
- [28] O. Sirjean, S. Seidelin, J. V. Gomes, D. Boiron, C. I. Westbrook, A. Aspect, and G. V. Shlyapnikov. Ionization Rates in a Bose-Einstein Condensate of Metastable Helium. *Phys. Rev. Lett.*, 89(22) :220406–+, November 2002. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.220406>.
- [29] H. R. Thorsheim, J. Weiner, and P. S. Julienne. Laser-induced photoassociation of ultracold sodium atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 58 :2420–2423, June 1987. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.2420>.
- [30] E. R. I. Abraham, W. I. McAlexander, J. M. Gerton, R. G. Hulet, R. Côté, and A. Dalgarno. Singlet s-wave scattering lengths of ${}^6\text{Li}$ and ${}^7\text{Li}$. *Phys. Rev. A*, 53 :3713–+, June 1996. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.53.R3713>.
- [31] E. Tiesinga, C. J. Williams, P. S. Julienne, K. M. Jones, P. D. Lett, and W. D. Phillips. A spectroscopic determination of scattering lengths for sodium atom collisions. *J. res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 1996. Available from : <http://physlab2.nist.gov/Pubs/Bec/j4tiesin.pdf>.
- [32] C. J. Williams, E. Tiesinga, P. S. Julienne, H. Wang, W. C. Stwalley, and P. L. Gould. Determination of the scattering lengths of ${}^{39}\text{K}$ from 1_u photoassociation line shapes. *Phys. Rev. A*, 60 :4427–4438, December 1999. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.60.4427>.
- [33] C. Drag, B. Laburthe Tolra, B. T’Jampens, D. Comparat, M. Allegrini, A. Cru-bellier, and P. Pillet. Photoassociative spectroscopy as a self-sufficient tool for the determination of the cs triplet scattering length. *Phys. Rev. Lett.*, 85(7) :1408–1411, Aug 2000. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.1408>.

- [34] Y. Takasu, K. Komori, K. Honda, M. Kumakura, T. Yabuzaki, and Y. Takahashi. Photoassociation spectroscopy of laser-cooled ytterbium atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 93(12) :123202, 2004. Available from : <http://link.aps.org/abstract/PRL/v93/e123202>.
- [35] P. G. Mickelson, Y. N. Martinez, A. D. Saenz, S. B. Nagel, Y. C. Chen, T. C. Killian, P. Pellegrini, and R. Côté. Spectroscopic Determination of the s-Wave Scattering Lengths of ^{86}Sr and ^{88}Sr . *Phys. Rev. Lett.*, 95(22) :223002–+, November 2005. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.223002>.
- [36] J. Kim, S. Moal, M. Portier, J. Dugué, M. Leduc, and C. Cohen-Tannoudji. Frequency shifts of photoassociative spectra of ultracold metastable helium atoms : A new measurement of the s-wave scattering length. *Europhysics Letters*, 72 :548–554, November 2005.
- [37] E. R. I. Abraham, W. I. McAlexander, C. A. Sackett, and R. G. Hulet. Spectroscopic Determination of the s-Wave Scattering Length of Lithium. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :1315–1318, February 1995. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.1315>.
- [38] E. R. I. Abraham, W. I. McAlexander, J. M. Gerton, R. G. Hulet, R. Côtéand, and A. Dalgarno. Triplet s-wave resonance in ^6Li collisions and scattering lengths of ^6Li and ^7Li . *Phys. Rev. A*, 55 :3299–+, May 1997. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.55.R3299>.
- [39] S. Moal, M. Portier, J. Kim, J. Dugué, U. D. Rapol, M. Leduc, and C. Cohen-Tannoudji. Accurate Determination of the Scattering Length of Metastable Helium Atoms Using Dark Resonances between Atoms and Exotic Molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 96(2) :023203–+, January 2006. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.023203>.
- [40] M. Kitagawa, K. Enomoto, K. Kasa, Y. Takahashi, R. Ciurylo, P. Naidon, and P. S.

- Julienne. Two-color photoassociation spectroscopy of ytterbium atoms and the precise determinations of s-wave scattering lengths. *ArXiv e-prints*, 708, August 2007. Available from : <http://arxiv.org/abs/0708.0752>.
- [41] P. O. Fedichev, Y. Kagan, G. V. Shlyapnikov, and J. T. M. Walraven. Influence of Nearly Resonant Light on the Scattering Length in Low-Temperature Atomic Gases. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :2913–2916, September 1996. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.2913>.
- [42] E. Tiesinga, A. J. Moerdijk, B. J. Verhaar, and H. T. C. Stoof. Conditions for bose-einstein condensation in magnetically trapped atomic cesium. *Phys. Rev. A*, 46(3) :R1167–R1170, Aug 1992. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.46.R1167>.
- [43] J. Léonard, M. Walhout, A. P. Mosk, T. Müller, M. Leduc, and C. Cohen-Tannoudji. Giant Helium Dimers Produced by Photoassociation of Ultracold Metastable Atoms. *Physical Review Letters*, 91(7) :073203–+, August 2003. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.073203>.
- [44] J. Léonard, A. P. Mosk, M. Walhout, P. van der Straten, M. Leduc, and C. Cohen-Tannoudji. Analysis of photoassociation spectra for giant helium dimers. *Phys. Rev. A*, 69(3) :032702–+, March 2004. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.69.032702>.
- [45] J. Léonard. *Photo-association de l'hélium métastable au voisinage de la Condensation de Bose-Einstein et formation de dimères géants*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2003. Available from : <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00004295>.
- [46] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg. *Processus d'interaction entre photons et atomes*. EDP Sciences, 1996.

- [47] J. M. Gerton, B. J. Frew, and R. G. Hulet. Photoassociative frequency shift in a quantum degenerate gas. *Phys. Rev. A*, 64(5) :053410–+, November 2001.
- [48] C. McKenzie, J. Hecker Denschlag, H. Häffner, A. Browaeys, L. E. de Araujo, F. K. Fatemi, K. M. Jones, J. E. Simsarian, D. Cho, A. Simoni, E. Tiesinga, P. S. Julienne, K. Helmerson, P. D. Lett, S. L. Rolston, and W. D. Phillips. Photoassociation of Sodium in a Bose-Einstein Condensate. *Phys. Rev. Lett.*, 88(12) :120403–+, March 2002. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.120403>.
- [49] I. D. Prodan, M. Pichler, M. Junker, R. G. Hulet, and J. L. Bohn. Intensity dependence of photoassociation in a quantum degenerate atomic gas. *Phys. Rev. Lett.*, 91(8) :080402–+, August 2003. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.080402>.
- [50] C. Samuelis, S. Falke, T. Laue, P. Pellegrini, O. Dulieu, H. Knöckel, and E. Tiesinga. Optical manipulation of long-range interactions at the $3s + 3p$ asymptote of Na_2 . *European Physical Journal D*, 26 :307–318, 2003.
- [51] J. L. Bohn and P. S. Julienne. Semianalytic theory of laser-assisted resonant cold collisions. *Phys. Rev. A*, 60 :414–425, July 1999. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.60.414>.
- [52] A. Simoni, P. S. Julienne, E. Tiesinga, and C. J. Williams. Intensity effects in ultracold photoassociation line shapes. *Phys. Rev. A*, 66(6) :063406–+, December 2002. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.66.063406>.
- [53] S. Seidelin, J. V. Gomes, R. Hoppeler, O. Sirjean, D. Boiron, A. Aspect, and C. I. Westbrook. Getting the Elastic Scattering Length by Observing Inelastic Collisions in Ultracold Metastable Helium Atoms. *Physical Review Letters*, 93(9) :090409–+, August 2004. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.090409>.

- [54] A. S. Dickinson, F. X. Gadéa, and T. Leininger. Scattering lengths for spin-polarized metastable helium-3 and helium-4. *J. Phys. B At. Mol. Phys.*, 37 :587–593, February 2004. Available from : <http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/37/3/005>.
- [55] S Moal. *La thèse de Steven*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2005.
- [56] M. Przybytek and B. Jeziorski. Bounds for the scattering length of spin-polarized helium from high-accuracy electronic structure calculations. *J. Chem. Phys.*, 123 :4315, October 2005. Available from : <http://dx.doi.org/10.1063/1.2042453>.
- [57] U. Fano. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts. *Physical Review*, 124 :1866–1878, December 1961. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.124.1866>.
- [58] M. L. Du, A. Dalgarno, and M. J. Jamieson. Level shifts of discrete states embedded in a continuum. *J. Chem. Phys.*, 91 :2980–2982, September 1989. Available from : <http://dx.doi.org/10.1063/1.456968>.
- [59] R. Napolitano. 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, June 1997. Available from : http://www.sbfisica.org.br/bjp/files/v27_162.pdf.
- [60] J. Kim, U. D. Rapol, S. Moal, J. Léonard, M. Walhout, and M. Leduc. Photoassociation experiments with ultracold metastable helium. *European Physical Journal D*, 31 :227–237, November 2004. Available from : <http://dx.doi.org/10.1140/epjd/e2004-00144-9>.
- [61] V. Venturi, P. J. Leo, E. Tiesinga, C. J. Williams, and I. B. Whittingham. Purely-long-range bound states of $he(2s^3s) + he(2p^3p)$. *Phys. Rev. A*, 68(2) :022706–

- +, August 2003. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.68.022706>.
- [62] J. Léonard, A. P. Mosk, M. Walhout, M. Leduc, M. van Rijnbach, D. Nehari, and P. van der Straten. Rotationally induced Penning ionization of ultracold photoassociated helium dimers. *Europhysics Letters*, 70 :190–196, April 2005. Available from : <http://dx.doi.org/10.1209/epl/i2005-10004-8>.
- [63] E. van der Zwan, D. van Oosten, D. Nehari, P. van der Straten, and H. T. C. Stoof. On the role of Penning ionization in photoassociation spectroscopy. *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics*, 39 :825–+, October 2006. Available from : <http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/39/19/S02>.
- [64] J. L. Bohn and P. S. Julienne. Prospects for influencing scattering lengths with far-off-resonant light. *Phys. Rev. A*, 56 :1486–1491, August 1997. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.56.1486>.
- [65] F. K. Fatemi, K. M. Jones, and P. D. Lett. Observation of Optically Induced Feshbach Resonances in Collisions of Cold Atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :4462–4465, November 2000. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.4462>.
- [66] V. Kokoouline, J. Vala, and R. Kosloff. Tuning the scattering length on the ground triplet state of cs_2 . *J. Chem. Phys.*, 114 :3046–3050, February 2001. Available from : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1343080>.
- [67] J. C. J. Koelemeij and M. Leduc. Prospects for measurement and control of the scattering length of metastable helium using photoassociation techniques. *European Physical Journal D*, 31 :263–271, November 2004. Available from : <http://dx.doi.org/10.1140/epjd/e2004-00154-7>.
- [68] M. Theis, G. Thalhammer, K. Winkler, M. Hellwig, G. Ruff, R. Grimm, and J. H. Denschlag. Tuning the Scattering Length with an Optically Induced Feshbach

- Resonance. *Phys. Rev. Lett.*, 93(12):123001–+, September 2004. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.123001>.
- [69] G. Thalhammer, M. Theis, K. Winkler, R. Grimm, and J. H. Denschlag. Inducing an optical Feshbach resonance via stimulated Raman coupling. *Phys. Rev. A*, 71(3):033403–+, March 2005. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.71.033403>.
- [70] R. Ciuryło, E. Tiesinga, and P. S. Julienne. Optical tuning of the scattering length of cold alkaline-earth-metal atoms. *Phys. Rev. A*, 71(3):030701–+, March 2005. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.71.030701>.
- [71] R. Ciuryło, E. Tiesinga, and P. S. Julienne. Stationary phase approximation for the strength of optical Feshbach resonances. *Phys. Rev. A*, 74(2):022710–+, August 2006. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.74.022710>.
- [72] P. Naidon and P. S. Julienne. Optical Feshbach resonances of alkaline-earth-metal atoms in a one- or two-dimensional optical lattice. *Phys. Rev. A*, 74(6):062713–+, December 2006. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.74.062713>.
- [73] G. F. Gribakin and V. V. Flambaum. Calculation of the scattering length in atomic collisions using the semiclassical approximation. *Phys. Rev. A*, 48:546–553, July 1993. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.48.546>.
- [74] R. W. Montalvão and R. D. Napolitano. Line shapes of singlet-state photoassociation spectra of trapped strontium atoms near the photon-recoil temperature. *Phys. Rev. A*, 64(1):011403–+, July 2001. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.64.011403>.

- [75] J. Pereira Dos Santos, F. *Condensation de Bose-Einstein de l'hélium métastable*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2002. Available from : <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00002267>.
- [76] E. Rasel, F. Pereira Dos Santos, F. Saverio Pavone, F. Perales, C. S. Unnikrishnan, and M. Leduc. White light transverse cooling of a helium beam. *European Physical Journal D*, 7 :311–316, 1999. Available from : <http://dx.doi.org/10.1007/s100530050573>.
- [77] W. D. Phillips and H. Metcalf. Laser Deceleration of an Atomic Beam. *Physical Review Letters*, 48 :596–599, March 1982. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.48.596>.
- [78] E. L. Raab, M. Prentiss, A. Cable, S. Chu, and D. E. Pritchard. Trapping of neutral sodium atoms with radiation pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 59 :2631–2634, December 1987. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.2631>.
- [79] T. Esslinger, I. Bloch, and T. W. Hänsch. Bose-Einstein condensation in a quadrupole-Ioffe-configuration trap. *Phys. Rev A*, 58 :2664–2667, October 1998. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.58.R2664>.
- [80] H. F. Hess. Evaporative cooling of magnetically trapped and compressed spin-polarized hydrogen. *Phys. Rev. B*, 34 :3476–3479, September 1986. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.34.3476>.
- [81] M. Portier, S. Moal, J. Kim, M. Leduc, C. Cohen-Tannoudji, and O. Dulieu. Analysis of light-induced frequency shifts in the photoassociation of ultracold metastable helium atoms. *J. Phys. B At. Mol. Phys.*, 39 :881–+, October 2006. Available from : <http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/39/19/S06>.
- [82] M. W. Müller, A. Merz, M.-W. Ruf, H. Hotop, W. Meyer, and M. Movre. Experimental and theoretical studies of the Bi-excited collision systems $He^*(2^3S) +$

- He** ($2^3S, 2^1S$) at thermal and subthermal kinetic energies. *Zeitschrift fur Physik D Atoms Molecules Clusters*, 21 :89, 1991. Available from : <http://dx.doi.org/10.1007/BF01425589>.
- [83] J. Stärck and W. Meyer. Long-range interaction potential of the $^5\Sigma_g^+$ state of *He*₂. *Chem. Phys. Lett.*, 225 :229–232, July 1994. Available from : [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)00647-4](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(94)00647-4).
- [84] F. X. Gadéa, T. Leininger, and A. S. Dickinson. Calculated scattering length for spin-polarized metastable helium. *J. Chem. Phys.*, 117 :7122–7127, October 2002. Available from : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1494062>.
- [85] Z.-C. Yan and J. F. Babb. Long-range interactions of metastable helium atoms. *Phys. Rev. A*, 58 :1247–1252, August 1998. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.58.1247>.
- [86] J.-Y. Zhang, Z.-C. Yan, D. Vranceanu, J. F. Babb, and H. R. Sadeghpour. Long-range interactions for *He*(*nS*)*He*(*n'S*) and *He*(*nS*)*He*(*n'P*). *Phys. Rev. A*, 74(1) :014704, July 2006. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.74.014704>.
- [87] J. M. Launay. Molecular collision processes. I - Body-fixed theory of collisions between two systems with arbitrary angular momenta. *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics*, 10 :3665–3672, December 1977. Available from : <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3700/10/18/023>.
- [88] A. Dalgarno and J. T. Lewis. The Exact Calculation of Long-Range Forces between Atoms by Perturbation Theory. *Royal Society of London Proceedings Series A*, 233 :70–74, December 1955. Available from : <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1955.0246>.
- [89] Albert Messiah. *Mécanique Quantique*. Dunod, 1961.
- [90] V. Venturi, I. B. Whittingham, P. J. Leo, and G. Peach. Close-coupled calculation of collisions of magnetostatically trapped metastable helium atoms. *Phys. Rev.*

- A, 60 :4635–4646, December 1999. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.60.4635>.
- [91] P. J. Tol, W. Hogervorst, and W. Vassen. Theory of evaporative cooling with energy-dependent elastic scattering cross section and application to metastable helium. *Phys. Rev. A*, 70(1) :013404–+, July 2004. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.70.013404>.
- [92] C. Degenhardt, T. Binnewies, G. Wilpers, U. Sterr, F. Riehle, C. Lisdat, and E. Tiemann. Photoassociation spectroscopy of cold calcium atoms. *Phys. Rev. A*, 67(4) :043408–+, April 2003. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.67.043408>.
- [93] M. Yasuda, T. Kishimoto, M. Takamoto, and H. Katori. Photoassociation spectroscopy of ^{88}Sr : Reconstruction of the wave function near the last node. *Phys. Rev. A*, 73(1) :011403–+, January 2006. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.73.011403>.
- [94] S. Tojo, M. Kitagawa, K. Enomoto, Y. Kato, Y. Takasu, M. Kumakura, and Y. Takahashi. High-Resolution Photoassociation Spectroscopy of Ultracold Ytterbium Atoms by Using the Intercombination Transition. *Physical Review Letters*, 96(15) :153201–+, April 2006.
- [95] S. B. Nagel, P. G. Mickelson, A. D. Saenz, Y. N. Martinez, Y. C. Chen, T. C. Killian, P. Pellegrini, and R. Côté. Photoassociative Spectroscopy at Long Range in Ultracold Strontium. *Physical Review Letters*, 94(8) :083004–+, March 2005. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.083004>.
- [96] C. Lisdat, N. Vanhaecke, D. Comparat, and P. Pillet. Line shape analysis of two-colour photoassociation spectra on the example of the Cs_2 ground state. *European Physical Journal D*, 21 :299–309, December 2002. Available from : <http://dx.doi.org/10.1140/epjd/e2002-00209-9>.

- [97] B. Lounis and C. Cohen-Tannoudji. Coherent population trapping and fano profiles. *Journal de Physique II*, 2 :579–592, avril 1994. Available from : <http://dx.doi.org/10.1051/jp2:1992153>.
- [98] J. L. Bohn and P. S. Julienne. Semianalytic treatment of two-color photoassociation spectroscopy and control of cold atoms. *Phys. Rev. A*, 54 :4637–+, December 1996. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.54.R4637>.
- [99] N. Vanhaecke. *Molécules froides : formation, piégeage et spectroscopie. Accumulation de dimères de césium dans un piège quadrupolaire magnétique. Spectroscopie par frustration de photoassociation*. PhD thesis, Ecole Polytechnique, 2003. Available from : <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00004296>.
- [100] S. Moal, M. Portier, N. Zahzam, and M. Leduc. Lifetime of weakly bound dimers of ultracold metastable helium studied by photoassociation. *Phys. Rev. A*, 75 :033415, mars 2007. Available from : <http://10.1103/PhysRevA.75.033415>.
- [101] R. Wynar, R. S. Freeland, D. J. Han, C. Ryu, and D. J. Heinzen. Molecules in a Bose-Einstein Condensate. *Science*, 287 :1016–1019, February 2000. Available from : <http://dx.doi.org/10.1126/science.287.5455.1016>.
- [102] K. Winkler, G. Thalhammer, M. Theis, H. Ritsch, R. Grimm, and J. H. Denschlag. Atom-Molecule Dark States in a Bose-Einstein Condensate. *Physical Review Letters*, 95(6) :063202–+, August 2005. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.063202>.
- [103] J-P Connerade and A M Lane. Interacting resonances in atomic spectroscopy. *Rep. Prog. Phys.*, 51(11) :1439–1478, novembre 1988. Available from : <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/51/11/002>.

- [104] H Beutler. Über absorptionsserien von argon, krypton und xenon zu termen zwischen den beiden ionisierungsgrenzen $2p_3^{2/0}$ und $2p_1^{2/0}$. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 93(3-4) :177–196, mars 1935. Available from : <http://dx.doi.org/10.1007/BF01365116>.
- [105] U Fano. Sullo spettro di assorbimento dei gas nobili presso il limite dello spettro d'arco. *Nuovo Cimento*, 12 :154–161, 1935.
- [106] U. Fano, G. Pupillo, A. Zannoni, and C. W. Clark. On the absorption spectrum of noble gases at on the absorption spectrum of noble gases at the arc spectrum limit. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 110 :583–587, novembre-décembre 2005. Available from : <http://nvl.nist.gov/pub/nistpubs/jres/110/6/j110-6fan.pdf>.
- [107] K.-J. Boller, A. Imamolu, and S. E. Harris. Observation of electromagnetically induced transparency. *Physical Review Letters*, 66 :2593–2596, May 1991. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.2593>.
- [108] G Alzetta, G Gozzini, L Moi, and G Orriols. An experimental method for the observation of RF transitions and laser beat resonances in oriented Na vapors. *Il Nuovo Cim.*, 36B :5, 1988.
- [109] U. Gaubatz, P. Rudecki, S. Schiemann, and K. Bergmann. Population transfer between molecular vibrational levels by stimulated Raman scattering with partially overlapping laser fields. A new concept and experimental results. *J. Chem. Phys.*, 92 :5363–5376, May 1990. Available from : <http://dx.doi.org/10.1063/1.458514>.
- [110] A. Aspect, E. Arimondo, R. Kaiser, N. Vansteenkiste, and C. Cohen-Tannoudji. Laser cooling below the one-photon recoil by velocity-selective coherent population trapping. *Physical Review Letters*, 61 :826–829, August 1988. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.826>.

- [111] J. E. Thomas, P. R. Hemmer, S. Ezekiel, C. C. Leiby, Jr., R. H. Picard, and C. R. Willis. Observation of Ramsey fringes using a stimulated, resonance Raman transition in a sodium atomic beam. *Phys. Rev. Lett.*, 48 :867–870, March 1982. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.48.867>.
- [112] R. Dumke, J. D. Weinstein, M. Johanning, K. M. Jones, and P. D. Lett. Sub-natural-linewidth quantum interference features observed in photoassociation of a thermal gas. *Phys. Rev. A*, 72(4) :041801–+, October 2005. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.72.041801>.
- [113] S. Dürr, T. Volz, N. Syassen, G. Rempe, E. van Kempen, S. Kokkelmans, B. Verhaar, and H. Friedrich. Dissociation of Feshbach molecules into different partial waves. *Phys. Rev. A*, 72(5) :052707–+, November 2005. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.72.052707>.
- [114] L P Landau and E M Lifshitz. *Quantum Mechanics*. Mir, 1965.
- [115] J R Taylor. *Scattering Theory*. Wiley, 1972.
- [116] U. Fano. *Atomic Collisions and Spectra*. Academic Press, 1986.
- [117] F. H. Mies. A scattering theory of diatomic molecules. *Molecular Physics*, 41(5) :953–972, December 1980. Available from : <http://dx.doi.org/10.1080/00268978000103711>.
- [118] U. Schlöder, C. Silber, T. Deuschle, and C. Zimmermann. Saturation in heteronuclear photoassociation of ${}^6\text{Li}{}^7\text{Li}$. *Phys. Rev. A*, 66(6) :061403–+, December 2002. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.66.061403>.
- [119] S. D. Kraft, M. Mudrich, M. U. Staudt, J. Lange, O. Dulieu, R. Wester, and M. Weidemüller. Saturation of Cs_2 photoassociation in an optical dipole trap. *Phys. Rev. A*, 71(1) :013417–+, January 2005. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.71.013417>.

- [120] R. Napolitano, J. Weiner, C. J. Williams, and P. S. Julienne. Line shapes of high resolution photoassociation spectra of optically cooled atoms. *Physical Review Letters*, 73 :1352–1355, September 1994. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.1352>.
- [121] R. H. Wynar. *Ultra-cold molecules in an atomic Bose-Einstein condensate*. PhD thesis, THE UNIVERSITY OF TEXAS AT AUSTIN, August 2000. Available from : <http://www.ph.utexas.edu/~coldatom/papers/roahnthesis.pdf>.
- [122] S. T. Thompson, E. Hodby, and C. E. Wieman. Ultracold Molecule Production via a Resonant Oscillating Magnetic Field. *Physical Review Letters*, 95(19) :190404–+, November 2005. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.190404>.
- [123] M. Bartenstein, A. Altmeyer, S. Riedl, R. Geursen, S. Jochim, C. Chin, J. H. Denschlag, R. Grimm, A. Simoni, E. Tiesinga, C. J. Williams, and P. S. Julienne. Precise Determination of ${}^6\text{Li}$ Cold Collision Parameters by Radio-Frequency Spectroscopy on Weakly Bound Molecules. *Physical Review Letters*, 94(10) :103201–+, March 2005. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.103201>.
- [124] S. E. Nielsen and R. S. Berry. Dynamic Coupling Phenomena in Molecular Excited States. III. Associative Ionization and Dissociative Recombination in H_2 . *Phys. Rev. A*, 4 :865–885, September 1971. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.4.865>.
- [125] B. J Garrison, W. H. Miller, and H. F. Schaefer. Penning and associative ionization of triplet metastable helium atoms. *J. Chem. Phys.*, 59(6) :3193, septembre 1973. Available from : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1680460>.
- [126] T. J. Beams, G. Peach, and I. B. Whittingham. Spin-dipole-induced lifetime of the least-bound Σ_g+5 state of $\text{He}(2S13)+\text{He}(2S13)$. *Phys. Rev. A*, 74(1) :014702,

- July 2006. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.74.014702>.
- [127] F. M. Penning. Uber Ionisation durch metastabile Atome. *Naturwissenschaften*, 15(40) :818, octobre 1927. Available from : <http://dx.doi.org/10.1007/BF01505431>.
- [128] J. R. Penton and E. E. Muschlitz. Ionization of hydrogen, hydrogen deuteride, and deuterium on impact of metastable helium atom. *J. Chem. Phys.*, 49(11) :5083–5088, décembre 1968. Available from : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1670002>.
- [129] V. Fuchs and A. Niehaus. Energy Analysis of Electrons from Penning Ionization Processes. *Physical Review Letters*, 21 :1136–1139, October 1968. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.21.1136>.
- [130] M. W. Müller, W. Bussert, M.-W. Ruf, H. Hotop, and W. Meyer. New oscillatory structure in electron energy spectra from autoionizing quasi-molecules : Subthermal collisions of $He(2^3S)$ atoms with $He(2^1S, 2^3S)$ atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 59 :2279–2282, November 1987. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.2279>.
- [131] P. S. Julienne and F. H. Mies. Collisions of ultracold trapped atoms. *Journal of the Optical Society of America B Optical Physics*, 6 :2257–2269, November 1989. Available from : <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=josab-6-11-2257>.
- [132] J. C. Hill, L. L. Hatfield, N. D. Stockwell, and G. K. Walters. Direct Demonstration of Spin-Angular-Momentum Conservation in the Reaction $He(2^3S_1) + He(2^3S_1) \rightarrow He(1^1S_0) + He^+ + e^-$. *Phys. Rev. A*, 5 :189–195, January 1972. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.5.189>.
- [133] H. J. Metcalf. Magneto-optical trapping and its application to helium metastables. *Journal of the Optical Society of America B Optical Physics*, 6 :2206–

- 2210, November 1989. Available from : <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=josab-6-11-2206>.
- [134] H. C. Mastwijk, J. W. Thomsen, P. van der Straten, and A. Niehaus. Optical Collisions of Cold, Metastable Helium Atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :5516–5519, June 1998.
- [135] M. Kumakura and N. Morita. Laser Trapping of Metastable ^3He Atoms : Isotopic Difference in Cold Penning Collisions. *Physical Review Letters*, 82 :2848–2851, April 1999. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.2848>.
- [136] J. M. McNamara, R. J. W. Stas, W. Hogervorst, and W. Vassen. Heteronuclear ionizing collisions between laser-cooled metastable helium atoms. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 75(6) :062715, 2007. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.75.062715>.
- [137] H. Katori and F. Shimizu. Lifetime measurement of the $1s_5$ metastable state of argon and krypton with a magneto-optical trap. *Phys. Rev. Lett.*, 70 :3545–3548, June 1993. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.3545>.
- [138] C. I. Sukenik and H. C. Busch. Simultaneous trapping of rubidium and metastable argon in a magneto-optical trap. *Phys. Rev. A*, 66(5) :051402–+, November 2002. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.66.051402>.
- [139] H. C. Busch, M. K. Shaffer, E. M. Ahmed, and C. I. Sukenik. Trap loss in a dual-species $Rb - Ar^*$ magneto-optical trap. *Phys. Rev. A*, 73(2) :023406–+, February 2006. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.73.023406>.
- [140] G. Corrége, M. Ben Arfa, P. Descourt, C. Tannous, E. Kassab, and F. M. E. Tuffin. Penning and associative ionization of argon atoms by excited metastable neon.

- J. Phys. B At. Mol. Phys.*, 34 :4997–5005, December 2001. Available from : <http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/34/24/303>.
- [141] H. Katori and F. Shimizu. Laser-induced ionizing collisions of ultracold krypton gas in the $1s_5$ metastable state. *Phys. Rev. Lett.*, 73 :2555–2558, November 1994. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.2555>.
- [142] M. Walhout, U. Sterr, C. Orzel, M. Hoogerland, and S. L. Rolston. Optical Control of Ultracold Collisions in Metastable Xenon. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :506–509, January 1995. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.506>.
- [143] K.-A. Suominen, K. Burnett, P. S. Julienne, M. Walhout, U. Sterr, C. Orzel, M. Hoogerland, and S. L. Rolston. Ultracold collisions and optical shielding in metastable xenon. *Phys. Rev. A*, 53 :1678–1689, March 1996. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.53.1678>.
- [144] W. H. Miller and Henry F Schaefer III. Theoretical treatment of pennong ionization- $he(1s2s^1s, ^3s) + h(1s^2s)^*$. *J. Chem. Phys.*, 4(53) :1421, août 1970. Available from : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1674191>.
- [145] J. N. Bardsley. Electron detachment and charge transfer in $h-h^-$ collisions. *Proc. Phys. Soc.*, 91 :300–305, 1967. Available from : <http://dx.doi.org/10.1088/0370-1328/91/2/306>.
- [146] J. N. Bardsley. Configuration interaction in the continuum states of molecules . *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics*, 1 :349–364, May 1968. Available from : <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3700/1/3/303>.
- [147] J. N. Bardsley. The theory of dissociative recombination . *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics*, 1 :365–380, May 1968. Available from : <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3700/1/3/304>.

- [148] R. J. Bieniek. Complex potential and electron spectrum in atomic collisions involving fast electronic transitions : Penning and associative ionization. *Phys. Rev. A*, 18 :392–413, August 1978. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.18.392>.
- [149] V. Venturi and I. B. Whittingham. Close-coupled calculation of field-free collisions of cold metastable helium atoms. *Phys. Rev. A*, 61(6) :060703, June 2000. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.61.060703>.
- [150] T. J. Beams, G. Peach, and I. B. Whittingham. Ultracold atomic collisions in tight harmonic traps : perturbation theory, ionization losses and application to metastable helium atoms. *J. Phys. B At. Mol. Phys.*, 37 :4561–4570, November 2004. Available from : <http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/37/22/014>.
- [151] C Cohen-Tannoudji, B Diu, and F Laloë. *Mécanique Quantique*. Hermann, 1973.
- [152] S. Dürr, T. Volz, and G. Rempe. Dissociation of ultracold molecules with Feshbach resonances. *Phys. Rev. A*, 70(3) :031601–+, September 2004. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.70.031601>.
- [153] T. Volz, S. Dürr, N. Syassen, G. Rempe, E. van Kempen, and S. Kokkelmans. Feshbach spectroscopy of a shape resonance. *Phys. Rev. A*, 72(1) :010704–+, July 2005. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.72.010704>.
- [154] T. Gasenzer. Photoassociation dynamics in a Bose-Einstein condensate. *Phys. Rev. A*, 70(4) :043618–+, October 2004. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.70.043618>.
- [155] P. Naidon and F. Masnou-Seeuws. Pair dynamics in the formation of molecules in a Bose-Einstein condensate. *Phys. Rev. A*, 68(3) :033612–+, September

2003. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.68.033612>.
- [156] T. Gasenzer. High-light-intensity photoassociation in a Bose-Einstein condensate. *Phys. Rev. A*, 70(2) :021603–+, August 2004. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.70.021603>.
- [157] J. Rogel-Salazar, G. H. C. New, and K. Burnett. Correlated pair excitations in Bose-Einstein condensates in the presence of a Raman coupling. *Journal of Optics B : Quantum and Semiclassical Optics*, 5 :90–+, April 2003. Available from : <http://dx.doi.org/10.1088/1464-4266/5/2/363>.
- [158] Zhan Ming-Sheng Cai Wei, Jing Hui and Xu Jing-Jun. Photoassociation of atomic bec within mean-field approximation : Exact solutions. *Chinese Physics Letters*, 24(4) :867–870, 2007. Available from : <http://dx.doi.org/10.1088/0256-307X/24/4/006>.
- [159] O. Dannenberg and M. Mackie. Rogue decoherence in the formation of a macroscopic atom-molecule superposition. *Phys. Rev. A*, 74(5) :053601–+, November 2006. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.74.053601>.
- [160] J. Javanainen and M. Mackie. Probability of photoassociation from a quasicontinuum approach. *Phys. Rev. A*, 58 :789–792, August 1998. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.58.R789>.
- [161] J. Javanainen and M. Mackie. Coherent photoassociation of a Bose-Einstein condensate. *Phys. Rev. A*, 59 :3186–+, May 1999. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.59.R3186>.
- [162] M. Mackie and J. Javanainen. Quasicontinuum modeling of photoassociation. *Phys. Rev. A*, 60 :3174–3187, October 1999. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.60.3174>.

- [163] M. Mackie, R. Kowalski, and J. Javanainen. Bose-Stimulated Raman Adiabatic Passage in Photoassociation. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :3803–3806, April 2000. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.3803>.
- [164] M. Kostrun, M. Mackie, R. Côté, and J. Javanainen. Theory of coherent photoassociation of a Bose-Einstein condensate. *Phys. Rev. A*, 62(6) :063616–+, December 2000. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.62.063616>.
- [165] M. Mackie, K. Härkönen, A. Collin, K.-A. Suominen, and J. Javanainen. Improved efficiency of stimulated Raman adiabatic passage in photoassociation of a Bose-Einstein condensate. *Phys. Rev. A*, 70(1) :013614–+, July 2004. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.70.013614>.
- [166] D. J. Heinzen, R. Wynar, P. D. Drummond, and K. V. Kheruntsyan. Superchemistry : Dynamics of Coupled Atomic and Molecular Bose-Einstein Condensates. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :5029–5033, May 2000. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5029>.
- [167] A. Vardi, V. A. Yurovsky, and J. R. Anglin. Quantum effects on the dynamics of a two-mode atom-molecule Bose-Einstein condensate. *Phys. Rev. A*, 64(6) :063611–+, December 2001. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.64.063611>.
- [168] John Calsamiglia, Matt Mackie, and Kalle-Antti Suominen. Superposition of macroscopic numbers of atoms and molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 87(16) :160403, Sep 2001. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.160403>.
- [169] Mark R. Dowling, Stephen D. Bartlett, Terry Rudolph, and Robert W. Spekkens. Observing a coherent superposition of an atom and a molecule. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 74(5) :052113, 2006. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.74.052113>.

- [170] I. E. Mazets and G. Kurizki. Modification of Scattering Lengths via Magnetic Dipole-Dipole Interactions. *Physical Review Letters*, 98(14) :140401–+, April 2007. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.140401>.
- [171] T. Köhler, K. Góral, and P. S. Julienne. Production of cold molecules via magnetically tunable Feshbach resonances. *Reviews of Modern Physics*, 78 :1311–1361, October 2006. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.78.1311>.
- [172] A. J. Moerdijk, B. J. Verhaar, and T. M. Nagtegaal. Collisions of dressed ground-state atoms. *Phys. Rev. A*, 53(6) :4343–4351, June 1996. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.53.4343>.
- [173] S. B. Papp and C. E. Wieman. Observation of heteronuclear feshbach molecules from a ^{85}Rb – ^{87}Rb gas. *Phys. Rev. Lett.*, 97(18) :180404, 2006. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.180404>.
- [174] T. M. Hanna, T. Köhler, and K. Burnett. Association of molecules using a resonantly modulated magnetic field. *Phys. Rev. A*, 75(1) :013606–+, January 2007. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.75.013606>.
- [175] Timothy J. Beams, Ian B. Whittingham, and Gillian Peach. Autoionization of spin-polarized metastable helium in tight anisotropic harmonic traps. *ArXiv Physics e-prints*, 2007. Available from : <http://arxiv.org/abs/0708.4072>.
- [176] M. Olshanii. Atomic scattering in the presence of an external confinement and a gas of impenetrable bosons. *Phys. Rev. Lett.*, 81(5) :938–941, Aug 1998. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.938>.

- [177] D. S. Petrov, M. Holzmann, and G. V. Shlyapnikov. Bose-einstein condensation in quasi-2d trapped gases. *Phys. Rev. Lett.*, 84(12) :2551–2555, Mars 2000. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.2551>.
- [178] P. S. Julienne. Laser modification of ultracold atomic collisions in optical traps. *Phys. Rev. Lett.*, 61 :698–701, August 1988. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.698>.
- [179] R. Napolitano, J. Weiner, and P. S. Julienne. Theory of optical suppression of ultracold-collision rates by polarized light. *Phys. Rev. A Rev A*, 55 :1191–1207, February 1997. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.55.1191>.
- [180] R. Napolitano. Non-Hermitian multichannel theory of ultracold collisions modified by intense light fields tuned to the red of the trapping transition. *Phys. Rev. A*, 57 :1164–1175, February 1998. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.57.1164>.
- [181] L. G. Ixaru. LILIX-A package for the solution of the coupled channel Schrödinger equation. *Computer Physics Communications*, 147 :834–852, September 2002. Available from : [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-4655\(02\)00459-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-4655(02)00459-9).
- [182] Eric W Weisstein. "spherical bessel function of the first kind" <http://mathworld.wolfram.com/sphericalbesselfunctionofthefirstkind.html>. *From MathWorld—A Wolfram Web Resource*. Available from : <http://mathworld.wolfram.com/SphericalBesselFunctionoftheFirstKind.html>.
- [183] Eric W Weisstein. "spherical bessel function of the second kind" <http://mathworld.wolfram.com/sphericalbesselfunctionofthesecondkind.html>. *From MathWorld—A Wolfram Web Resource*. Available from : <http://mathworld.wolfram.com/SphericalBesselFunctionoftheSecondKind.html>.

wolfram.com/SphericalBesselFunctionoftheSecondKind.html.

- [184] J P Burke. *Theoretical investigation of cold alkali atom collisions*. PhD thesis, University of Colorado, 1999. Available from : http://jilawww.colorado.edu/pubs/thesis/burke/burke_thesis.pdf.
- [185] D. L. Foulis. Partial-wave green-function expansions for general potentials. *Phys. Rev. A*, 70(2) :022706–+, August 2004. Available from : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.70.022706>.
- [186] Y. Castin. Course 1 : Bose-Einstein Condensates in Atomic Gases : Simple Theoretical Results. In R. Kaiser, C. Westbrook, and F. David, editors, *Coherent atomic matter waves. Editors : R. Kaiser, C. Westbrook, F. David, Les Houches Summer School, vol. 72, p.1*, pages 1–+, 2001. Available from : <http://fr.arxiv.org/abs/cond-mat/0105058>.

