



HAL
open science

**Optique quantique dans les microcavités
semi-conductrices. Spectroscopie de l'ion moléculaire
H₂⁺**

Jean-Philippe Karr

► **To cite this version:**

Jean-Philippe Karr. Optique quantique dans les microcavités semi-conductrices. Spectroscopie de l'ion moléculaire H₂⁺. Physique [physics]. Université d'Evry-Val d'Essonne, 2008. tel-00347825

HAL Id: tel-00347825

<https://theses.hal.science/tel-00347825>

Submitted on 16 Dec 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.



Laboratoire Kastler Brossel - UMR 8552 CNRS

Habilitation à diriger des recherches

Optique quantique dans les microcavités
semi-conductrices

Spectroscopie de l'ion moléculaire H_2^+

présentée par :

Jean-Philippe Karr

Soutenue le 3 décembre 2008 devant le jury composé de :

Mme Jacqueline BLOCH	
M. Christian CHARDONNET	Rapporteur
M. Laurent HILICO	
M. Vladimir KOROBOV	
M. Daniel LE SI DANG	Rapporteur
M. Stephan SCHILLER	Rapporteur

Table des matières

1. Parcours personnel	1
2. Optique quantique dans les microcavités semi-conductrices	5
2.1 Introduction	5
2.2 Mélange à quatre ondes de polaritons	9
2.2.1 Polaritons de cavité	9
2.2.2 Hamiltonien non linéaire	10
2.2.3 Relaxation et bruit quantique des polaritons	11
2.2.4 Calcul des fluctuations des champs lumineux sortants	14
2.3 Le mélange à quatre onde dégénéré	15
2.3.1 Prédictions théoriques	15
2.3.2 Etudes expérimentales	16
2.4 Excitation à l'angle magique	22
2.4.1 Prédictions théoriques	22
2.4.2 Expériences	23
2.5 Deux faisceaux pompe	24
2.5.1 Prédictions théoriques	25
2.5.2 Résultats expérimentaux	27
2.6 Cohérence spatiale des polaritons de cavité	29
2.6.1 Dégénérescence quantique des polaritons	30
2.6.2 Etude de la configuration à deux pompes	32
2.7 Dynamique de spin des polaritons	33
2.7.1 Effet Hall optique de spin	34
2.7.2 Contrôle du mélange à quatre ondes par la polarisation	37
2.8 Bilan et perspectives	39
2.8.1 Dynamique non linéaire et de spin des polaritons de cavité	39
2.8.2 Les microcavités comme sources de lumière non classique	40
2.8.3 Vers d'autres systèmes	42

2.9	Publications personnelles sur ce sujet	43
3.	Spectroscopie de l'ion moléculaire H_2^+	45
3.1	Introduction	45
3.1.1	Méetrologie optique du rapport m_p/m_e	45
3.1.2	Principe de l'expérience	46
3.1.3	Les besoins théoriques	48
3.2	Calculs de haute précision sur les ions moléculaires hydrogène	49
3.2.1	Niveaux d'énergie non relativistes	50
3.2.2	Structure hyperfine	56
3.2.3	Transitions à deux photons	62
3.2.4	Effets systématiques	67
3.3	Montage d'une expérience de spectroscopie à deux photons de l'ion H_2^+	71
3.3.1	Source laser à $9.2 \mu\text{m}$	72
3.3.2	Piège à ions	77
3.3.3	Photo-dissociation	81
3.3.4	Spectroscopie de H_2^+	85
3.4	Projets de recherche	89
3.4.1	Un montage expérimental de deuxième génération	89
3.4.2	Amélioration des prédictions théoriques	95
3.5	Publications personnelles sur ce sujet	97
	Annexe	99
	A. Introduction au spin des polaritons	101
	A.1 Propriétés de base	101
	A.2 Relaxation du spin	101
	A.3 Dépendance en spin de l'interaction polariton-polariton	102
	B. Correction relativiste en p^4 aux énergies des états S de H_2^+	105

1. Parcours personnel

Ce mémoire présente mes travaux dans deux thématiques distinctes. Cette introduction a pour but principal d'expliquer comment se sont articulées ces activités, et de préciser mes contributions dans chacune d'elles.

Mon activité scientifique a commencé en 1998 avec une thèse effectuée dans le groupe d'Optique Quantique du laboratoire Kastler Brossel, sous la direction d'Elisabeth Giacobino. Cette thèse portait sur l'étude des processus non linéaires dans les microcavités semi-conductrices, et leur utilisation pour générer des états non classiques du rayonnement.

Au moment de soutenir, j'étais partagé (comme, peut-être, beaucoup de thésards) entre l'envie de participer au développement futur des idées et des projets qui étaient nés lors de mon travail de thèse, et le besoin d'élargir mon horizon. J'ai eu la chance de pouvoir réaliser ces deux souhaits de manière à peu près simultanée. Tout d'abord, j'ai poursuivi mon activité sur les microcavités en 2001-02 dans le cadre d'un poste d'ATER à l'Université Paris 7. C'est notamment lors de cette année que nous avons observé une réduction de bruit quantique, dont mon travail de thèse avait montré la possibilité. J'ai ensuite candidaté avec succès à un poste de maître de conférences à l'Université d'Evry-Val d'Essonne, et rejoint l'équipe de Laurent Hilico et Nicolas Billy au sein du groupe Dynamique des Systèmes Coulombiens du LKB. Le projet de recherche associé à ce poste était la construction dans les locaux de l'Université d'Evry d'une expérience de spectroscopie vibrationnelle à deux photons de l'ion H_2^+ , et le développement de calculs de haute précision sur ce système, nécessaire pour que l'expérience puisse aboutir à une nouvelle détermination du rapport des masses du proton et de l'électron.

L'année 2002-03 a été pour moi une période de transition. En effet, la prise de fonctions d'Elisabeth Giacobino comme directrice de la recherche au ministère de 2002 à 2005 avait laissé l'équipe microcavités sans aucun membre permanent. J'ai donc poursuivi mon activité de recherche sur les microcavités, participant de façon importante à la direction des activités pendant la thèse d'Augustin Baas (2000-03) et le début de thèse de Marco Romanelli (2002-05). Nous avons commencé l'étude expérimentale des processus de mélange à quatre ondes non dégénérés avec la configuration de "l'angle magique", et abordé les propriétés de cohérence spatiale des polaritons de cavité. En parallèle, avec ma nouvelle équipe j'ai participé aux premières commandes de matériel pour l'expérience de spectroscopie de H_2^+ , et je me suis

initié aux méthodes de calcul variationnel des niveaux d'énergie non relativistes des système coulombiens à trois corps, avec comme premier objectif le calcul des énergies des états P^o de l'ion HD^+ , autre candidat possible pour la métrologie de m_p/m_e .

Vers fin 2003, Alberto Bramati, qui travaillait jusque là sur d'autres thèmes du groupe d'Optique Quantique, a commencé à s'investir dans les activités de l'équipe microcavités (qu'il co-dirige maintenant avec Elisabeth Giacobino), et dans le même temps j'ai réduit progressivement mon implication sur ce sujet pour me consacrer essentiellement à mes recherches sur H_2^+ . J'ai cessé vers cette époque d'encadrer directement l'activité expérimentale sur les microcavités, mais j'ai continué de collaborer avec cette équipe pour la modélisation et l'interprétation des résultats expérimentaux. Nos travaux se sont orientés vers la génération de faisceaux corrélés au niveau quantique, grâce à un nouveau schéma de mélange à quatre ondes utilisant deux faisceaux pompes, et vers l'étude de la dynamique de spin des polaritons de cavité. Suite aux résultats obtenus, avec notamment une première observation expérimentale de corrélations quantiques réalisée en collaboration avec le Laboratoire Pierre Aigrain et le Laboratoire de Photonique et Nanostructures, l'équipe a obtenu en 2007 un financement de l'ANR pour la mise au point d'une source semi-conductrice de photons corrélés. Dans le cadre de ce projet, j'ai participé aux études théoriques visant à déterminer le niveau de corrélations pouvant être atteint, ainsi que les caractéristiques optimales des futurs échantillons. Enfin, l'activité va s'élargir très prochainement à l'étude des micropiliers, en vue de réaliser des sources de photons uniques de haute efficacité.

Sur le projet de métrologie de m_p/m_e , je me suis essentiellement consacré, dans un premier temps, aux aspects théoriques. Je me suis d'abord intéressé aux probabilités de transition à deux photons de l'ion HD^+ , et j'ai étendu les calculs variationnels aux états D^e du problème coulombien à trois corps. L'étape suivante est l'évaluation des corrections relativistes et radiatives aux niveaux d'énergie, pour laquelle nous avons débuté en 2004 une collaboration avec Vladimir Korobov du Joint Institute for Nuclear Research (Dubna, Russie). Je me suis alors initié aux techniques de calcul de ces corrections. L'utilisation de la méthode variationnelle développée dans notre équipe ayant rapidement montré que celle-ci n'était pas bien adaptée pour ce calcul, nous avons adopté la méthode développée par V. Korobov. L'étude de la structure hyperfine de H_2^+ a permis d'améliorer notablement la précision des prédictions théoriques, et d'obtenir les spectres des transitions à deux photons. Plus récemment, nous avons commencé l'évaluation précise des effets systématiques en commençant par l'effet Zeeman. Cette collaboration se poursuivra avec le calcul des corrections d'électrodynamique quantique d'ordre plus élevé.

A partir de 2006, je me suis investi plus fortement dans l'activité expérimentale. J'ai travaillé notamment à l'optimisation des conditions de piégeage, l'étude de la photo-dissociation,

et la mise au point de la séquence expérimentale. L'ensemble du montage est maintenant opérationnel, et une première recherche de signal a pu avoir lieu ; les estimations du rapport signal sur bruit montrent toutefois qu'un grand nombre d'acquisitions serait nécessaire pour observer la transition à deux photons. Plusieurs améliorations du dispositif expérimental sont prévues ou en cours de réalisation, et permettront d'augmenter le rapport signal sur bruit de plusieurs ordres de grandeur.

Les deux thématiques de recherche que je viens d'évoquer ne sont évidemment pas totalement étrangères l'une à l'autre. Elles ont en commun, au niveau expérimental, l'utilisation des outils de l'optique et des lasers ; au niveau théorique, l'étude de l'interaction lumière-matière en régime quantique. Ce serait néanmoins un exercice de style tout à fait vain que de chercher un "fil directeur" autre que mes goûts personnels à l'ensemble de mes activités. Je renvoie donc la description du contexte scientifique de mes travaux aux introductions des chapitres 2 -qui traite des microcavités- et 3 -consacré à la spectroscopie de H_2^+ .

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont permis, directement ou indirectement, de mener à bien ces travaux. Un grand merci tout d'abord à Laurent Hilico pour m'avoir soutenu et guidé pendant ces six dernières années, ainsi qu'à Albane Douillet, Dominique Delande et Benoît Grémaud. Du côté des microcavités, je remercie Elisabeth Giacobino et Alberto Bramati, avec qui j'ai pris un grand plaisir à collaborer. N'oublions pas les anciens (thésards, post-docs ou permanents) à qui je souhaite bonne chance dans leurs activités présentes et futures. Je voudrais également remercier Vladimir Korobov dont la collaboration fut à la fois cruciale et très enrichissante. Je remercie enfin l'ensemble des membres du LKB et du département de physique de l'université d'Evry, qui forment un environnement scientifique très stimulant et un environnement humain très agréable. Et bien sûr un immense merci à Sara (et David, et Matteo)!

2. Optique quantique dans les microcavités semi-conductrices

2.1 Introduction

Au cours des deux dernières décennies, le développement des techniques de croissance a permis de réaliser des hétérostructures semi-conductrices où l'interaction matière-rayonnement peut être modifiée et contrôlée. Ces systèmes sont très étudiés d'un point de vue fondamental, mais jouent également un rôle de premier plan dans le domaine des applications en opto-électronique, comme le montre par exemple le succès des lasers à émission de surface à cavité verticale (VCSELs) [Iga 00]. Plus récemment, la prise de conscience du fort potentiel des dispositifs semi-conducteurs comme composants intégrés pour l'information et la communication quantiques (sources de photons uniques ou de paires de photons, portes logiques) et pour l'électronique de spin a stimulé de nombreuses études, visant à la fois une meilleure compréhension de la physique de ces systèmes et le développement d'applications. Les propriétés non linéaires et quantiques, ainsi que la dynamique de spin d'hétérostructures de géométries variées (boîtes et fils quantiques, microcavités et guides d'onde...) sont actuellement étudiées dans cette perspective.

Parmi les dispositifs cités ci-dessus, les microcavités semi-conductrices planaires à puits quantiques [A.V. Kavokin 07] (voir figure 2.1) possèdent des propriétés optiques non linéaires très intéressantes qui en font de bons candidats pour l'observation d'effets quantiques. Dans ce type de structure, il est possible d'atteindre le régime de couplage fort entre les excitons piégés dans les puits quantiques et les photons confinés dans la cavité [Weisbuch 92]. Les nouveaux états propres du système sont alors des états mixtes excitons-photons à deux dimensions, appelés polaritons de cavité. Les polaritons étaient connus depuis longtemps dans les semi-conducteurs massifs [Hopfield 58], mais leur observation y est difficile car leur couplage au champ électromagnétique ne peut se faire directement. Au contraire, dans les microcavités, les polaritons peuvent être excités directement par un faisceau laser résonnant, et observés via leur composante photonique, ce qui rend leur étude expérimentale beaucoup plus aisée.

La nature composite des polaritons leur confère des propriétés particulières. Par leur com-

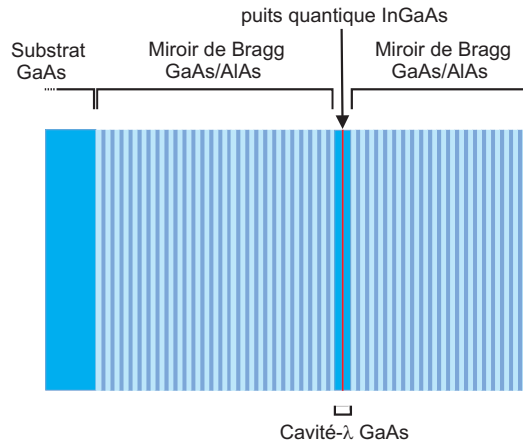


Fig. 2.1: Structure typique d'une microcavité planaire de semi-conducteurs III-V. Sur les échantillons que nous utilisons, $\lambda \sim 830 - 840$ nm.

posante photonique, ils possèdent une courbe de dispersion aux variations très prononcées ; par leur composante excitonique, ils présentent de fortes non-linéarités provenant des interactions coulombiennes entre excitons. Pour simplifier, on pourrait dire que les polaritons "se propagent comme des photons mais interagissent comme des excitons". Grâce à la première de ces propriétés, les polaritons de cavité ont été identifiés comme de bons candidats pour l'observation de la condensation de Bose-Einstein en matière condensée¹. En effet, la condensation peut se produire lorsque la longueur de de Broglie des particules devient comparable à leur séparation moyenne ; la masse effective des polaritons étant typiquement de l'ordre de 10^5 fois plus petite que celle des excitons, les critères de température et de densité pour la condensation sont beaucoup plus facilement satisfaits. La deuxième propriété permet d'envisager la génération d'états non classiques du rayonnement. En effet, l'insertion d'un milieu non linéaire (ici, les excitons de puits quantiques) dans une cavité optique afin de renforcer son interaction avec la lumière est le principe de base de nombreux systèmes utilisés pour modifier les fluctuations quantiques du champ lumineux. On peut noter par exemple l'analogie des microcavités en couplage fort avec des ensembles d'atomes [Raizen 87]. C'est cette considération qui a conduit au démarrage d'une activité de recherche sur les microcavités semi-conductrices au laboratoire Kastler Brossel, avec les thèses d'Hichem Eleuch [Eleuch 98] et de Gaétan Messin [Messin 00].

Le mécanisme à l'origine des non-linéarités est la diffusion de paires de polaritons de vecteurs d'onde \mathbf{k}, \mathbf{k}' dans le plan des couches vers des états $\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}' - \mathbf{q}$ (que l'on peut également décrire comme un mélange à quatre ondes de polaritons). La condition de résonance s'écrit

¹ Lorsque leur densité est modérée, les excitons (et donc les polaritons également) peuvent être considérés comme des bosons en interaction.

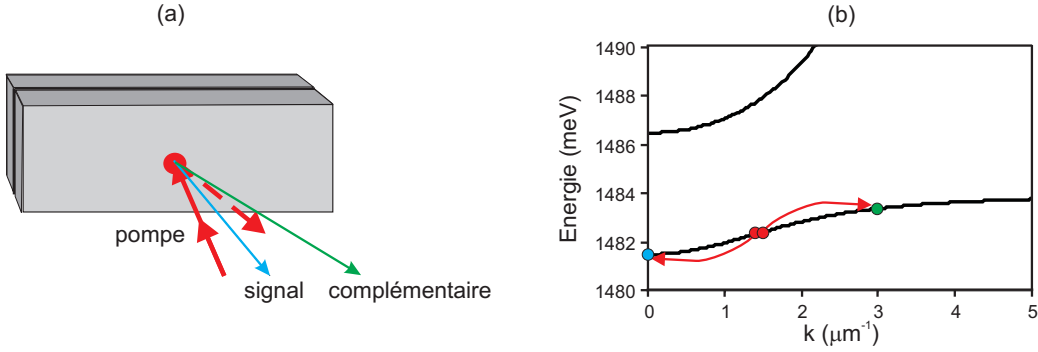


Fig. 2.2: (a) Conversion paramétrique à l'angle magique (représentée par commodité dans la direction réfléchi). La flèche en pointillés est le faisceau pompe réfléchi. (b) Allure typique de la dispersion des polaritons ; le processus de diffusion de paire $\{\mathbf{k}_p, \mathbf{k}_p\} \rightarrow \{\mathbf{0}, 2\mathbf{k}_p\}$ est schématisé.

$E(k) + E(k') = E(k + q) + E(k' - q)$, où $E(k)$ est la relation de dispersion des polaritons. La première mise en évidence expérimentale de ce type de processus [Savvidis 00, Stevenson 00] a été réalisée dans la configuration décrite figure 2.2 : un faisceau pompe résonant crée des polaritons de vecteur d'onde \mathbf{k}_p ; lorsque l'angle d'incidence coïncide avec un angle particulier dit "angle magique" satisfaisant la condition de résonance pour la diffusion $\{\mathbf{k}_p, \mathbf{k}_p\} \rightarrow \{\mathbf{0}, 2\mathbf{k}_p\}$, on observe une émission non linéaire sur ces deux modes (appelés respectivement "signal" et "complémentaire"), qui présente un seuil d'oscillation. Ce processus a de nombreuses analogies avec la conversion paramétrique dans les cristaux non linéaires $\chi^{(2)}$ [Baumberg 00]. Notons cependant que la non-linéarité est ici *résonante*, de type $\chi^{(3)}$, et que la conversion paramétrique ne concerne pas des photons, mais des polaritons dont on observe la composante photonique.

Cette analogie permet de mieux cerner le potentiel des microcavités semi-conductrices pour l'optique quantique : les oscillateurs paramétriques optiques (OPO) sont à ce jour les systèmes les plus performants pour produire des photons jumeaux (fluorescence paramétrique) ou des faisceaux jumeaux (au-dessus du seuil d'oscillation), et sont utilisés dans de nombreuses expériences d'information quantique. Néanmoins, il s'agit de systèmes encombrants et complexes à utiliser, et les microcavités pourraient permettre la réalisation de sources intégrées pour des applications à grande échelle. Une autre propriété intéressante des microcavités est leur versatilité. Comme nous le verrons, la configuration de l'angle magique n'est pas la seule permettant d'obtenir l'accord de phase, différentes géométries d'excitation peuvent être utilisées selon le type d'application recherché. Par ailleurs, les paramètres cruciaux que sont les composantes photonique et excitonique du polariton, déterminant respectivement l'efficacité de son couplage au champ extérieur et la force de la non-linéarité, peuvent être modifiés très facilement. En effet, lors de la croissance d'un échantillon il est possible d'introduire un lé-

ger angle entre les deux miroirs. Il suffit alors de déplacer le spot d'excitation sur la surface de l'échantillon pour modifier le désaccord entre les résonances de la cavité et de l'exciton, et donc les composantes photonique et excitonique du polariton. Toutes ces caractéristiques font des microcavités un système modèle pour l'étude d'effets d'optique quantique en milieu semi-conducteur.

Depuis une dizaine d'années, plusieurs groupes ont étudié théoriquement les propriétés quantiques du rayonnement émis dans ces systèmes (voir, par exemple, [Savasta 96, Kira 03, Schwendimann 03, Verger 07, Savasta 08] et les publications 1, 6, 14). Une compression du bruit quantique a été prédite théoriquement dans différentes configurations expérimentales. Les travaux récents se sont focalisés sur les corrélations quantiques entre polaritons (voir [Schwendimann 03, Ciuti 04, Verger 07] et publications 6, 14, et sur la statistique des condensats de polaritons (en régime d'excitation non résonante) [Tassone 00, Schwendimann 08]. Au plan expérimental, quelques études ont porté sur ce dernier point [Deng 02, Kasprzak 08]. Dans le régime d'oscillation paramétrique (sous excitation résonante), une signature indirecte des corrélations quantiques entre polaritons a été obtenue expérimentalement en exploitant le concept de complémentarité quantique [Savasta 05]. Une avancée importante a été obtenue dans notre équipe avec les premières observations d'états non classiques du rayonnement (publication 5, référence [Leyder 08]), confirmant le potentiel des microcavités dans le domaine de l'information quantique.

J'ai travaillé sur les microcavités semi-conductrices depuis le début de ma thèse en 1998 [Karr 01], au plan théorique et expérimental. L'axe principal de cette activité est la recherche d'effets quantiques, essentiellement dans le régime des "faisceaux intenses" (compression du bruit quantique, génération de faisceaux jumeaux...) c'est-à-dire relevant de l'information quantique des "variables continues" [Braunstein 05]. Un autre aspect important à souligner est la spécificité de notre approche, utilisant des outils théoriques et expérimentaux typiques de l'optique quantique, qui peuvent se révéler complémentaires des techniques traditionnelles employées en physique de la matière condensée. Ces recherches ne se limitent donc pas au cadre de l'optique quantique, mais contribuent également à la compréhension de la physique des polaritons de cavité, par exemple à travers l'étude des mécanismes non linéaires en jeu et de leurs propriétés de cohérence temporelle et spatiale.

Les principaux résultats de ce travail sont décrits dans la suite de ce chapitre. Le phénomène de mélange à quatre ondes de polaritons et l'approche suivie pour modéliser la dynamique des fluctuations quantiques sont introduits dans la partie 3.2. Ce modèle offre une vue d'ensemble sur les expériences réalisées dans trois configurations différentes : celle correspondant au mélange à quatre ondes dégénéré (partie 2.3), celle de l'angle magique décrite ci-dessus (partie 2.4) et une géométrie comprenant deux faisceaux pompe de vecteurs d'onde

opposés (partie 2.5). Les deux parties suivantes abordent des thèmes qui sont moins directement reliés à la recherche d'effets non classiques, mais auxquels nos méthodes expérimentales ont permis d'apporter une contribution importante : l'étude des propriétés de cohérence spatiale des polaritons de cavité (partie 2.6) et de leur dynamique de spin (partie 2.7). Enfin, un bilan de ces recherches et des perspectives d'évolution sont proposés dans la partie 2.8.

2.2 Mélange à quatre ondes de polaritons

Cette partie contient une présentation générale des polaritons de cavité, de leurs propriétés non linéaires et du calcul des propriétés du bruit quantique dans les microcavités semi-conductrices, qui donne les outils pour aborder l'ensemble des phénomènes étudiés dans les parties 2.3 à 2.5. J'insiste en particulier sur les mécanismes de relaxation et les fluctuations associées, pour montrer comment l'excitation résonante du matériau semi-conducteur est à l'origine d'un excès de bruit qui risque de réduire les effets quantiques observables. La minimisation de ce bruit induit par l'excitation est une des problématiques centrales pour l'observation d'effets quantiques.

2.2.1 Polaritons de cavité

Le couplage fort dans les microcavités peut être traité dans le cadre d'un modèle quantique simple où l'exciton et le mode de cavité sont représentés par des oscillateurs harmoniques quantifiés couplés linéairement. L'hamiltonien correspondant s'écrit, en omettant la sommation sur les polarisations et sur les états de spin de l'exciton² :

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \left[E_{exc}(k) b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} + E_{cav}(k) a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} + \frac{\Omega_R}{2} (a_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} + b_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}) \right] \quad (2.1)$$

où $\{a_{\mathbf{k}}^\dagger, a_{\mathbf{k}}\}$ et $\{b_{\mathbf{k}}^\dagger, b_{\mathbf{k}}\}$ sont respectivement les opérateurs de création et d'annihilation d'un photon et d'un exciton de vecteur d'onde \mathbf{k} dans le plan des couches, qui satisfont les relations de commutation de bosons. Les deux premiers termes sont les hamiltoniens libres des modes excitoniques et photoniques, d'énergies $E_{exc}(k) = E_{exc} + \hbar^2 k^2 / 2M$ et $E_{cav}(k) = (\hbar c/n) \sqrt{k^2 + (p\pi/L)^2}$ (M est la masse effective de l'exciton, n l'indice de la cavité, L sa longueur, p l'ordre du mode). Le dernier terme décrit un couplage linéaire entre excitons et photons provenant de l'interaction dipolaire, $\Omega_R/2$ étant la constante de couplage de Rabi. Cet hamiltonien se diagonalise comme suit :

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \left[E_P(k) p_{\mathbf{k}}^\dagger p_{\mathbf{k}} + E_U(k) u_{\mathbf{k}}^\dagger u_{\mathbf{k}} \right] \quad (2.2)$$

² Les propriétés de spin sont abordées dans la partie 2.7. Voir aussi l'annexe A.

Les états propres du système, décrits par les opérateurs $\{p_{\mathbf{k}}, p_{\mathbf{k}}^\dagger\}$ et $\{u_{\mathbf{k}}, u_{\mathbf{k}}^\dagger\}$ sont les polaritons de cavité. Leurs énergies sont données par

$$E_{P(U)}(k) = \frac{1}{2} \left(E_{exc}(k) + E_{cav}(k) - (+) \sqrt{\delta_k^2 + \Omega_R^2} \right) \quad (2.3)$$

où $\delta_k = E_{cav}(k) - E_{exc}(k)$ est appelé désaccord exciton-cavité. Elles présentent un anticroisement caractéristique du couplage fort. Les opérateurs de polariton s'écrivent comme des combinaisons linéaires des opérateurs de photon et d'exciton :

$$p_{\mathbf{k}} = -C_k a_{\mathbf{k}} + X_k b_{\mathbf{k}} \quad (2.4a)$$

$$u_{\mathbf{k}} = X_k a_{\mathbf{k}} + C_k b_{\mathbf{k}} \quad (2.4b)$$

où C_k et X_k sont les coefficients de Hopfield [Hopfield 58], qui donnent les poids statistiques respectifs du photon et de l'exciton :

$$X_k^2 = \frac{\delta_k + \sqrt{\delta_k^2 + \Omega_R^2}}{2\sqrt{\delta_k^2 + \Omega_R^2}} \quad (2.5a)$$

$$C_k^2 = \frac{\Omega_R^2}{2\sqrt{\delta_k^2 + \Omega_R^2} (\delta_k + \sqrt{\delta_k^2 + \Omega_R^2})}. \quad (2.5b)$$

2.2.2 Hamiltonien non linéaire

La dynamique des polaritons dans le régime non linéaire peut être étudiée en utilisant l'hamiltonien déduit de la référence [Rochat 00]. Les termes non linéaires qui s'ajoutent à l'hamiltonien (2.1) sont un terme effectif d'interaction exciton-exciton (d'origine coulombienne) et un terme de saturation anharmonique du couplage exciton-photon due à des effets de statistique (blocage de Pauli) :

$$H_{exc-exc} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} V_q b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}'} \quad (2.6)$$

$$H_{sat} = - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} V_{sat} \left(a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}'} + b_{\mathbf{k}'}^\dagger b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \right) \quad (2.7)$$

Le terme $V_q \simeq V_0 = 6e^2 a_{exc} / \epsilon A$ (pour $q a_{exc} \ll 1$) est le potentiel effectif d'interaction exciton-exciton, où a_{exc} est le rayon de Bohr bidimensionnel de l'exciton, ϵ la constante diélectrique du puits quantique et A l'aire de quantification. Le terme de saturation s'écrit $V_{sat} = \hbar \Omega_R / 2n_{sat} A$ où $n_{sat} = 7/16\pi a_{exc}^2$ est la densité de saturation de l'exciton.

Dans l'ensemble des expériences considérées par la suite, seule la branche basse de polariton (notée ici p) est excitée de façon résonante par un laser quasi-monochromatique. Lorsque

l'intensité d'excitation n'est pas trop élevée, les termes non linéaires restent petits devant $\Omega_R/2$, et l'interaction non linéaire entre polaritons de la branche basse et de la branche haute, qui donne lieu à des termes non résonants, est négligeable. On est donc amené à réécrire l'hamiltonien du système $H = H_0 + H_{exc-exc} + H_{sat}$ dans la base des polaritons, en négligeant tous les termes contenant la branche haute. Cette transformation aboutit à l'hamiltonien effectif suivant [Ciuti 00, Ciuti 03] :

$$H = H_P + H_{PP}^{eff}, \quad (2.8)$$

$$H_P = \sum_{\mathbf{k}} E_P(k) p_{\mathbf{k}}^\dagger p_{\mathbf{k}} \quad (2.9)$$

$$H_{PP}^{eff} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}}^{PP} p_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger p_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger p_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}'} \quad (2.10)$$

Le premier terme correspond à l'évolution libre, et H_{PP}^{eff} est l'hamiltonien effectif d'interaction polariton-polariton, où le potentiel effectif d'interaction est donné par

$$V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}}^{PP} = \{V_0 X_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|} X_{\mathbf{k}'} + 2V_{sat} (C_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|} X_{\mathbf{k}'} + C_{\mathbf{k}'} X_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|})\} X_{|\mathbf{k}'-\mathbf{q}|} X_{\mathbf{k}} \quad (2.11)$$

2.2.3 Relaxation et bruit quantique des polaritons

Afin d'étudier la dynamique des fluctuations quantiques, nous avons développé un modèle reposant sur les équations de Heisenberg-Langevin. En plus de l'évolution cohérente décrite par l'hamiltonien (2.8), il faut prendre en compte les différents mécanismes de relaxation affectant les polaritons et les fluctuations qui leur sont associées.

Pour la partie photonique du polariton, il s'agit principalement de la relaxation du champ dans une cavité Fabry Péro, problème bien connu en optique quantique. Celle-ci peut être modélisée par un couplage linéaire avec un réservoir harmonique constitué par l'ensemble des modes du champ à l'extérieur de la cavité. Pour une cavité vide à deux miroirs de coefficients de transmission en énergie T_1 et T_2 petits devant 1, l'équation de Heisenberg-Langevin du mode $a_{\mathbf{k}}$ prend la forme suivante :

$$\frac{da_{\mathbf{k}}}{dt} = -(\gamma_a + i\delta_{a\mathbf{k}})a_{\mathbf{k}} + \sqrt{2\gamma_1}A_{\mathbf{k}1}^{in} + \sqrt{2\gamma_2}A_{\mathbf{k}2}^{in} \quad (2.12)$$

avec $\gamma_1 = T_1/2\tau$, $\gamma_2 = T_2/2\tau$ (τ est le temps d'un aller-retour du champ dans la cavité), $\gamma_a = \gamma_1 + \gamma_2$, $\delta_{a\mathbf{k}} = \omega_{cav}(k) - \omega_{a\mathbf{k}}$ est le désaccord entre la pulsation $\omega_{a\mathbf{k}}$ du champ et la pulsation de résonance de la cavité $\omega_{cav}(k)$. $A_{\mathbf{k}1}^{in}$ et $A_{\mathbf{k}2}^{in}$ sont les champs entrants, qui en l'absence de pompage ne sont que les fluctuations du vide. La seule fonction de corrélation non nulle s'écrit

$$\langle A_{\mathbf{k}i}^{in}(t) A_{\mathbf{k}i}^{in\dagger}(t') \rangle = \delta(t - t'), \quad i = 1, 2. \quad (2.13)$$

En revanche, la relaxation due à la partie excitonique et les termes de fluctuations associés méritent une discussion approfondie. Il s'agit là d'un point crucial de la modélisation de ce système, dont les performances ultimes en termes de réduction de bruit quantique dépendent fortement d'éventuels bruits ajoutés par l'interaction des polaritons avec leur environnement.

On peut se donner une image simple du bruit quantique excitonique en remarquant que, si la notion de photon provient de la quantification du champ électromagnétique, l'exciton apparaît lorsque l'on quantifie du champ de polarisation du matériau semi-conducteur. La non-commutation des opérateurs de quadrature d'amplitude et de phase du champ électromagnétique se traduit par une inégalité d'Heisenberg pour le produit de leurs incertitudes, et impose l'existence de fluctuations. Les fluctuations de l'état vide définissent une référence pour les fluctuations quantiques, appelée limite quantique standard. De la même façon, une inégalité d'Heisenberg relie les opérateurs de quadrature d'amplitude et de phase du champ de polarisation, ce qui implique l'existence de fluctuations de polarisation, dont la référence est donnée par les fluctuations dans l'état vide des excitons.

La relaxation associée à la partie excitonique est essentiellement due à trois processus : la diffusion par le désordre, l'interaction exciton-phonon et l'interaction exciton-exciton. Le désordre statique du matériau affecte en réalité à la fois les composantes excitonique (rugosités d'interface des puits quantiques) et photonique (rugosité des miroirs de Bragg), et se traduit par la diffusion élastique (Rayleigh) résonante des polaritons [Haacke 01, Langbein 02]. A cause de la dispersion très prononcée des polaritons, la conservation de l'énergie se traduit par une diffusion fortement directionnelle, prenant la forme d'un anneau dans l'espace réciproque [Houdré 00a]. De plus, un polariton de vecteur d'onde \mathbf{k} peut être diffusé vers un état $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ par absorption (émission) d'un phonon acoustique de vecteur d'onde \mathbf{q} ($-\mathbf{q}$) dans le plan des couches. Enfin, l'interaction effective polariton-polariton décrite par l'hamiltonien (2.10) est elle aussi à l'origine de pertes, en plus des processus cohérents de mélange à quatre ondes auxquels nous nous intéressons.

Ces processus peuvent être décrits comme le couplage entre un état discret \mathbf{k} et un continuum d'états \mathbf{k}' qui sont essentiellement des états excitoniques (les polaritons n'occupant qu'une petite région dans l'espace réciproque). Un point important est que les polaritons de branche basse au voisinage de $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ sont découplés de ce réservoir excitonique en raison du "trou" creusé dans la relation de dispersion par le couplage fort exciton-photon [Ciuti 04]. La branche basse est ainsi très peu sensible à l'élargissement inhomogène induit par le désordre, alors que la branche haute est élargie par un couplage efficace aux états excitoniques de la branche basse [Savona 97]. Pour une microcavité typique refroidie à l'hélium liquide, on a $k_B T < \Omega_R/2$ (la constante de Rabi Ω_R valant typiquement quelques meV), si bien que seuls les états de la région de couplage fort peuvent être atteints lors d'une diffusion par phonon ; le

nombre d'états finaux, et donc le taux de diffusion donné par la règle d'or de Fermi, est fortement réduit [Tassone 97]. Pour le même type de raisons, les pertes non linéaires des polaritons de branche basse liées à l'interaction exciton-exciton sont très faibles pour des intensités d'excitation modérées [Ciuti 98b, Huynh 03b]. Cette protection vis-à-vis de la relaxation renforce l'intérêt du régime de couplage fort en vue de la réduction du bruit quantique.

Un traitement rigoureux de la relaxation passe par la résolution numérique de la dynamique couplée de l'ensemble des états \mathbf{k} [Tassone 97, Tassone 00, Portolan 08a, Portolan 08b]. Cependant, la mise en oeuvre de ce type d'approche est complexe, et il est difficile d'en extraire une compréhension physique des phénomènes en jeu. Nous avons adopté une approche plus simple consistant à décrire la relaxation par un couplage linéaire avec un réservoir harmonique, si bien que l'équation de Heisenberg-Langevin d'un mode exciton $b_{\mathbf{k}}$ prend une forme similaire à celle d'un mode de cavité :

$$\frac{db_{\mathbf{k}}}{dt} = -(\gamma_{b_{\mathbf{k}}} + i\delta_{b_{\mathbf{k}}})b_{\mathbf{k}} + \sqrt{2\gamma_{b_{\mathbf{k}}}}B_{\mathbf{k}}^{in} \quad (2.14)$$

$\delta_{b_{\mathbf{k}}} = \omega_{exc}(k) - \omega_{b_{\mathbf{k}}}$ est le désaccord entre la pulsation $\omega_{b_{\mathbf{k}}}$ du champ et celle de la résonance excitonique $\omega_{exc}(k)$. Le taux de relaxation $\gamma_{b_{\mathbf{k}}}$ est un paramètre phénoménologique qui peut être déduit de mesures de la largeur de raie des polaritons. Enfin, le champ entrant $B_{\mathbf{k}}^{in}$ correspond aux fluctuations du réservoir excitonique. Le point important est que les états du réservoir peuvent être peuplés significativement par des diffusions depuis l'état \mathbf{k} étudié lorsque celui-ci est excité par un laser résonant (contrairement au cas du mode de cavité, où le réservoir est constitué de l'ensemble des modes vides du champ à l'extérieur). On attribue donc au réservoir une population (incohérente) croissant avec la population du mode pompé. Si les processus de diffusion vers le réservoir sont linéaires (comme l'interaction exciton-phonon) cette population peut être supposée proportionnelle à celle du mode pompé, le coefficient de proportionnalité β étant un paramètre du modèle³. Les fonctions de corrélation non nulles du bruit entrant s'écrivent alors :

$$\langle B_{\mathbf{k}}^{in}(t)B_{\mathbf{k}}^{in\dagger}(t') \rangle = (1 + \beta n_{\mathbf{k}}) \delta(t - t') \quad (2.15a)$$

$$\langle B_{\mathbf{k}}^{in\dagger}(t)B_{\mathbf{k}}^{in}(t') \rangle = \beta n_{\mathbf{k}} \delta(t - t') \quad (2.15b)$$

avec $n_{\mathbf{k}} = \langle b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} \rangle$. Pour tenir compte des mécanismes de relaxation non linéaires (interaction polariton-polariton), une variation non linéaire de la population du réservoir en fonction de celle du mode de pompe peut être introduite ; de plus le taux de relaxation $\gamma_{b_{\mathbf{k}}}$ augmente lui aussi en fonction de la population du mode de pompe [Ciuti 98b, Huynh 03b].

³ On verra dans la partie 2.3 comment ce paramètre peut être déterminé expérimentalement.

2.2.4 Calcul des fluctuations des champs lumineux sortants

A partir de ce modèle de forces de Langevin et du hamiltonien non linéaire (2.10), il est facile de dériver l'équation de Heisenberg-Langevin pour chaque mode \mathbf{k} de polariton. On obtient un grand nombre d'équations couplées puisque chaque mode \mathbf{k} est couplé à tous les autres modes \mathbf{k}' par l'interaction polariton-polariton. Il est toutefois possible de simplifier ce système d'équations, étant donné que l'on s'intéresse à des situations favorables pour l'observation d'effets quantiques, où le mélange à quatre ondes $\{\mathbf{k}, \mathbf{k}'\} \rightarrow \{\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}' - \mathbf{q}\}$ est résonant pour des valeurs bien déterminées de $\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}$. On peut alors restreindre l'étude à la dynamique couplée des 4 modes en jeu (éventuellement 1, 2 ou 3 si le processus est totalement ou partiellement dégénéré), si l'intensité d'excitation n'est pas trop grande (auquel cas les diffusions multiples peuvent jouer un rôle important [Savvidis 01]). Les interactions avec d'autres modes se traduisent par des pertes supplémentaires et des fluctuations associées, comme cela a été discuté.

Le système d'équations différentielles ainsi obtenu peut être résolu par des méthodes bien connues en optique quantique que nous ne détaillerons pas ici. Pour l'étude des fluctuations quantiques, on le linéarise autour de son état stationnaire (ce qui est justifié lorsque les fluctuations sont petites devant les valeurs moyennes) et on effectue une transformée de Fourier. On aboutit un système linéaire d'équations dont la résolution donne les fluctuations des opérateurs $p_{\mathbf{k}}$ à une fréquence donnée. Celles du champ intracavité s'obtiennent en inversant les relations (2.4), la contribution de la branche haute étant négligée :

$$a_{\mathbf{k}} = -C_k p_{\mathbf{k}} \quad (2.16)$$

Une fois connues les fluctuations des champs intracavité, on utilise les relations entre champs entrants et sortants des miroirs de la cavité pour obtenir les fluctuations des champs réfléchis et transmis, dont on calcule les fonctions de corrélation pour en déduire le spectre de bruit de toutes les quadratures des champs sortants, ou le spectre des corrélations entre les quadratures de deux champs sortants distincts.

L'approche théorique décrite dans cette partie a été utilisée pour étudier les propriétés de bruit quantique dans les microcavités semi-conductrices dans plusieurs géométries d'excitation différentes (publications 5, 6, 14). Ce modèle reproduit les aspects principaux du comportement du système, et a permis de guider les efforts expérimentaux visant à l'observation d'effets quantiques. De plus, sa simplicité permet dans de nombreux cas d'obtenir des expressions analytiques, dont on peut tirer une meilleure compréhension physique du rôle des différents paramètres, et des analogies avec d'autres systèmes. Une modélisation plus complète, prenant en compte une grille d'états \mathbf{k} afin de reproduire précisément

l'excès de bruit induit par l'excitation, est bien sûr un complément indispensable à ces études [Vergier 07, Portolan 08a, Portolan 08b].

2.3 Le mélange à quatre onde dégénéré

Une première configuration intéressante consiste à pomper de façon résonante la branche basse de polariton sous incidence normale ($\mathbf{k} = \mathbf{0}$). Le processus non linéaire dominant est alors le mélange à quatre ondes totalement dégénéré : $\{\mathbf{0}, \mathbf{0}\} \rightarrow \{\mathbf{0}, \mathbf{0}\}$. L'hamiltonien correspondant,

$$H_{PP}^{eff} = \frac{1}{2} X_0^4 V_0 p_0^\dagger p_0^\dagger p_0 p_0 \quad (2.17)$$

est analogue à celui d'un milieu Kerr optique. Les milieux Kerr en cavité ont fait partie des premières configurations étudiées pour la génération d'états comprimés, et une compression du bruit quantique a effectivement été démontrée dans plusieurs systèmes [Kimble 92]. Cette considération nous a conduit à étudier théoriquement et expérimentalement les fluctuations du champ réfléchi par la cavité.

2.3.1 Prédictions théoriques

L'étude théorique permet de préciser les analogies et différences de notre système avec un milieu Kerr en cavité, et de dégager les paramètres importants à optimiser. Notre modèle prévoit une réduction de bruit optimale à fréquence nulle au voisinage d'un point tournant de bistabilité⁴, le bruit minimal obtenu (normalisé à la limite standard) en négligeant les sources d'excès de bruit valant

$$S_{opt} = 1 - C_0^2 \frac{\gamma_1}{\gamma_p} = 1 - C_0^2 \frac{\gamma_1}{C_0^2 \gamma_a + X_0^2 \gamma_b} \quad (2.18)$$

Dans le cas d'un milieu Kerr idéal en cavité, le bruit minimal vaut $1 - \gamma_1/\gamma_a$; on obtient ici le même type d'expression avec un facteur C_0^2 supplémentaire. Cela s'interprète en considérant que l'effet non linéaire concerne des polaritons dont on n'observe que la composante photonique : tout se passe comme si on mesurait le champ de polaritons à travers une lame semi-transparente dont le coefficient de transmission en intensité vaudrait C_0^2 , d'où une réduction du squeezing par le même facteur. Si l'on ajoute des pertes (avec un taux γ') dans le modèle de milieu Kerr en cavité, le squeezing optimal est réduit d'un facteur $\gamma_a/(\gamma_a + \gamma')$. On voit donc que la quantité $C_0^2 \gamma_a$ correspond aux pertes des miroirs de la cavité, et $X_0^2 \gamma_b$ aux pertes intracavité.

⁴ Il faut cependant noter que la linéarisation des fluctuations n'est plus valable trop près du seuil puisque les fluctuations divergent au voisinage du point critique.

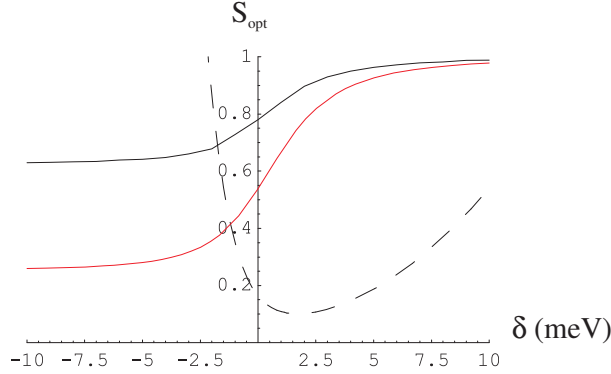


Fig. 2.3: Bruit minimal en fonction du désaccord exciton-cavité, en l'absence d'excès de bruit ($\beta = 0$, cf. équations (2.15)) et avec un excès de bruit ($\beta = 5 \times 10^{-5}$); en tiretés, profil des variations du seuil de bistabilité (unités arbitraires).

La réduction de bruit serait optimale à désaccord très négatif ($X_0^2 \rightarrow 0$, $C_0^2 \rightarrow 1$), mais il faut prendre en compte le fait que le seuil de bistabilité augmente très rapidement, la non-linéarité variant comme X_0^4 (voir figure 2.3). Au voisinage du désaccord nul, on réalise un compromis permettant d'obtenir une réduction de bruit notable (de l'ordre de 50%) avec des puissances de quelques mW seulement. Bien sûr, ce chiffre est une limite supérieure, puisqu'à ce stade les sources d'excès de bruit éventuelles n'ont pas été prises en compte.

Le régime de couplage fort ne semble pas ici directement utile à la compression du bruit, apparaissant comme un "effet collatéral" : il est souhaitable d'utiliser une cavité de haute finesse pour obtenir des seuils non linéaires très bas, ce qui amène le système dans le régime de couplage fort. Mais cette analyse ne tient pas compte d'un argument crucial discuté plus haut : les modifications de la dispersion induites par le couplage fort permettent une meilleure protection vis-à-vis la relaxation. C'est aussi pour cette raison que l'on choisit l'état de plus basse énergie $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ (donc le mieux protégé) pour étudier le mélange à quatre ondes dégénéré.

2.3.2 Etudes expérimentales

Les expériences ont été réalisées sur des échantillons de haute qualité fournis par les équipes de G. Khitrova (Optical Sciences Center, Tucson, Arizona) et de R. Houdré (EPFL de Lausanne), refroidis à 4K dans un cryostat à circulation d'hélium. Il s'agit de microcavités GaAs/AlAs contenant un ou trois puits quantiques InGaAs à faible teneur en indium, qui présentent des raies très fines (100-200 μeV pour le polariton de basse énergie). Un laser titane-saphir monomode (de largeur spectrale inférieure à 1 MHz) est focalisé sur l'échantillon en incidence normale avec une polarisation circulaire ; un circulateur optique (cube polariseur + lame $\lambda/4$) permet de récupérer la lumière émise dans la direction réfléchie. Celle-ci peut être

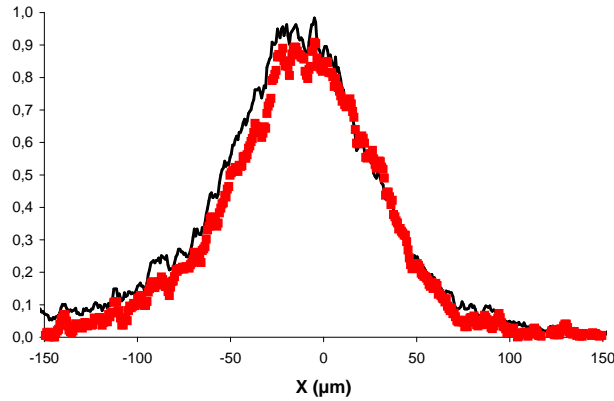


Fig. 2.4: Excès de bruit d'intensité normalisé au bruit quantique standard (trait fin) comparé au profil de l'absorption au carré (trait épais). Les courbes sont tracées en fonction de la position de la tache d'excitation sur l'échantillon : c'est la longueur d'onde de résonance du polariton qui est balayée via la variation de la longueur de cavité, la longueur d'onde d'excitation restant fixée. La position du centre du pic correspond à un désaccord $\delta = -1$ meV.

analysée par détection équilibrée (mesure du bruit d'intensité) ou par détection homodyne (mesure du bruit de toutes les quadratures ; une partie du faisceau incident est alors prélevée pour servir d'oscillateur local). La fréquence d'analyse du bruit (quelques MHz) est négligeable par rapport à la largeur des résonances (25-50 GHz) : on peut donc considérer que l'analyse est réalisée à fréquence nulle.

Régime linéaire

Lorsque l'intensité d'excitation est suffisamment basse, les interactions non linéaires entre polaritons sont négligeables. Il est intéressant d'étudier ce régime pour évaluer le bruit ajouté par les processus linéaires. Celui-ci provient essentiellement de l'interaction exciton-phonon, et peut s'interpréter comme correspondant à la *photoluminescence résonante* de la microcavité [Stanley 97]. La lumière émise dans la direction réfléchi est en effet la superposition du laser réfléchi (très fin spectralement) et de la photoluminescence réémise (à spectre large). Le bruit d'intensité à une fréquence d'analyse Ω (de l'ordre de quelques MHz) provient du battement entre le laser de fréquence ω_L et les composantes spectrales à $\omega_L \pm \Omega$ de la luminescence ; la puissance de bruit est directement proportionnelle à l'intensité de photoluminescence. La détection de bruit donne donc accès à la luminescence émise dans la direction réfléchi, à des fréquences extrêmement proches de ω_L , qui serait très difficile à mesurer par des méthodes conventionnelles. On voit ici un premier exemple de l'utilisation des méthodes expérimentales de l'optique quantique pour obtenir des informations nouvelles sur la dynamique du système.

A basse intensité, on observe un excès de bruit augmentant linéairement avec l'intensité,

indépendant de la quadrature ; ceci confirme qu'aucun processus cohérent n'est en jeu. Nous avons comparé la forme du pic de bruit avec celle du pic d'absorption (déduite de mesures de réflectivité et de transmission), de façon à tester notre modèle de forces de Langevin qui prévoit en régime linéaire un excès de bruit proportionnel au carré de l'absorption. En ajustant le pic de bruit par une fonction proportionnelle au carré de l'absorption, on obtient un excellent accord (voir figure 2.4). L'ajustement permet de fixer le paramètre β (défini par l'équation (2.15)) caractérisant l'efficacité du transfert de population du mode pompé vers le réservoir. Ce résultat important valide notre traitement de l'excès de bruit associé à l'interaction exciton-phonon.

Le niveau de bruit thermique mesuré, même s'il ne remet pas en question la possibilité d'une réduction du bruit quantique, est loin d'être négligeable. Bien que la relaxation assistée par phonons soit globalement peu efficace pour la branche basse de polariton (voir section 2.2.3), elle joue un rôle important au voisinage immédiat d'un mode pompé.

Amplification sensible à la phase

Les mesures à plus haute intensité mettent en évidence un seuil d'amplification du bruit, à l'approche duquel le signal de détection homodyne acquiert une dépendance en fonction de la phase de l'oscillateur local (voir figure 2.5), certaines quadratures du champ émis étant amplifiées et d'autres "dé-amplifiées" en dessous du bruit thermique. La *dépendance en phase* de l'émission non linéaire est caractéristique des phénomènes de conversion paramétrique où on a une relation de phase bien définie entre les champs générés et le champ de pompe. Ces mesures ont permis d'établir la nature *cohérente* du mécanisme non linéaire à l'origine de l'amplification, et de l'identifier sans ambiguïté comme un mélange à quatre ondes de polaritons. Cette démonstration est intervenue dans un contexte controversé où l'amplification observée dans d'autres configurations avait été attribuée à des diffusions stimulées par la population de l'état final, c'est-à-dire à un mécanisme de gain incohérent comme celui d'un laser ; si c'était le cas ici, on observerait une amplification indépendante de la phase. On observe enfin un déplacement des résonances proportionnel à l'intensité, dont le signe (vers le bleu correspondant à une interaction répulsive entre polaritons) et l'amplitude sont en accord avec le modèle de mélange à quatre ondes. L'ensemble de ces résultats est décrit dans la publication 2.

Bistabilité et réduction du bruit quantique

L'existence d'une non-linéarité cohérente ouvre la voie à la possibilité d'une réduction du bruit quantique. Ici, le bruit est réduit en dessous du bruit thermique mais reste supérieur à la limite quantique standard. Ce résultat a pu être amélioré lors de la thèse d'Augustin Baas en

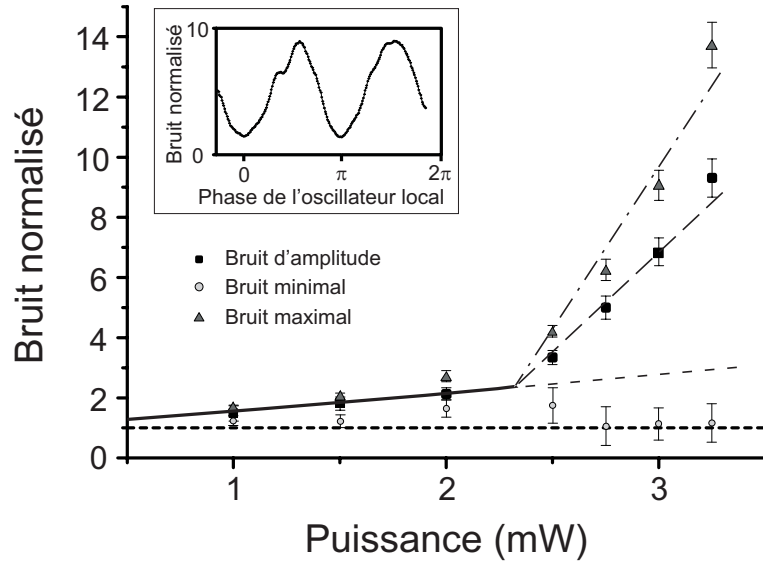


Fig. 2.5: Bruit normalisé à la limite quantique standard des quadratures présentant un bruit minimal, maximal, et de la quadrature d'amplitude, en fonction de l'intensité d'excitation. Pour chaque valeur de l'intensité, la position du spot d'excitation est réajustée pour compenser le déplacement non linéaire de la résonance. La ligne continue représente le bruit thermique en dessous du seuil non linéaire, et la ligne en pointillés est son extrapolation au-dessus du seuil. En encart : signal de détection homodyne obtenu en faisant varier la phase de l'oscillateur local, pour une puissance d'excitation de 3 mW.

prenant en compte les aspects de structure transverse, dont l'importance est illustrée par les images en champ proche du faisceau réfléchi (figure 2.6). Ces effets transverses peuvent être expliqués de façon satisfaisante en invoquant deux causes principales : (i) le léger angle entre les miroirs de la cavité, qui se traduit par une variation linéaire -en première approximation- de l'énergie du polariton en fonction de la position. En régime linéaire, la résonance a lieu sur une ligne d'égale épaisseur de l'échantillon comme on peut le voir sur l'image (a). (ii) La non-linéarité de type Kerr, combinée avec la distribution gaussienne d'intensité dans le spot d'excitation, entraîne une déformation de la ligne de résonance qui peut prendre des formes variées en fonction du désaccord à résonance du laser (images (b) à (d)). Les images (d) et (d') sont prises dans les mêmes conditions mais à des instants différents : on observe un clignotement entre ces deux images. Il s'agit d'une observation directe de la bistabilité optique attendue pour un milieu non linéaire de type Kerr en cavité ; on a ici un cas limite où les fluctuations d'intensité du laser et les vibrations mécaniques suffisent à induire des sauts d'un état stable à l'autre.

Dans ces conditions, une mesure de l'ensemble du faisceau réfléchi consiste à faire une moyenne d'expériences réalisées dans différentes conditions ; une réduction de bruit quantique

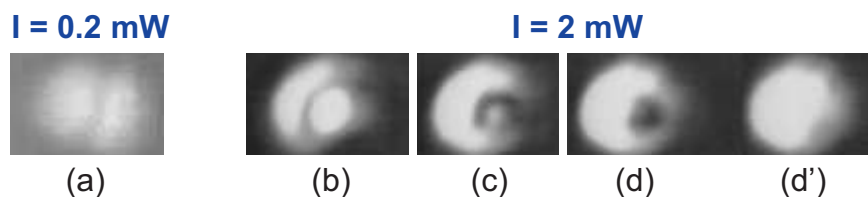


Fig. 2.6: Images en champ proche du faisceau réfléchi. La longueur d'onde d'excitation est fixe, choisie pour être résonante avec le polariton de basse énergie pour $\delta = 0.3$ meV. Les images (b), (c), (d) sont prises pour des positions différentes du spot d'excitation sur l'échantillon. Les images (d) et (d') sont prises à la même position : on observe un clignotement entre ces deux états. Le diamètre de la tache d'excitation est de $50 \mu\text{m}$.

d'une région du faisceau pourrait ainsi être masquée par un excès de bruit sur une autre région. Nous avons donc mis en place un filtrage spatial de la lumière réfléchie permettant de sélectionner une zone d'environ $10 \mu\text{m}$ de diamètre. L'effet de moyenne est éliminé, ce qui permet d'obtenir des spectres plus simples à interpréter.

Le régime de bistabilité optique a ainsi pu être clairement mis en évidence sur les spectres de réflectivité (figure 2.7, voir la publication 4 pour plus de détails). Il faut souligner les caractéristiques originales de ce comportement bistable, qui intervient dans le régime de couplage fort : l'indice de réfraction dépend du nombre de polaritons, et non du nombre de photons comme dans le cas d'un milieu Kerr.

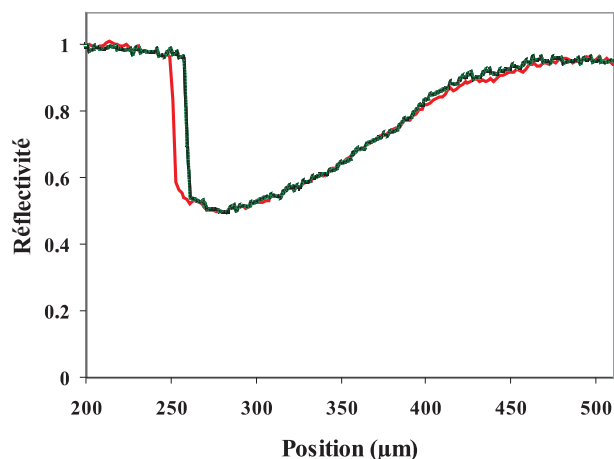


Fig. 2.7: Cycle d'hystérésis observé sur la réflectivité en fonction de la position du spot d'excitation sur l'échantillon. Les deux courbes correspondent à deux sens de balayage opposés. Le laser est résonant avec le polariton de basse énergie pour un désaccord $\delta = 1.5$ meV, la puissance incidente est de 6 mW.

Des mesures de détection homodyne sur le champ réfléchi filtré spatialement, au voisinage des points tournants de bistabilité (où on attend la meilleure réduction de bruit), en faisant varier le désaccord exciton-cavité et l'intensité d'excitation, ont permis d'observer une réduction de bruit quantique de 4% (figure 2.8, voir la publication 5). Il s'agit de la première démonstration expérimentale d'une réduction de bruit quantique dans une microcavité semi-conductrice, qui confirme le potentiel de ces systèmes pour des applications en information quantique. Dans le régime de couplage fort, le squeezing du champ réfléchi est la signature d'une réduction des fluctuations du champ de polaritons mi-matière, mi-lumière, que le calcul permet d'estimer à 6%. On peut donc envisager le contrôle des fluctuations quantiques du champ de polarisation dans le matériau semi-conducteur.

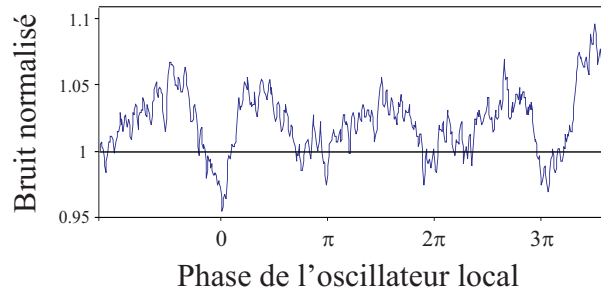


Fig. 2.8: Bruit mesuré par détection homodyne (normalisé à la limite quantique standard) lorsque la phase de l'oscillateur local est variée. L'origine de l'axe des abscisses est arbitraire. Les variations d'un balayage à l'autre sont dues aux vibrations mécaniques. Le désaccord exciton-cavité est $\delta = 0.3$ meV, la puissance incidente est de 2.2 mW.

La réduction de bruit n'est observée que dans une gamme très restreinte de paramètres, à désaccord légèrement positif et juste au-dessus du seuil de bistabilité ; de plus elle est inférieure aux prédictions du modèle, qui donne une valeur d'environ 20% compte tenu du niveau de bruit thermique mesuré à basse intensité. Cela peut être en partie dû au filtrage spatial, nécessairement imparfait, qui occasionne des pertes (si le filtrage est trop sélectif) ou un moyennage avec une zone ne présentant pas de compression de bruit (s'il ne l'est pas assez). Mais le désaccord tient principalement à une source de bruit supplémentaire qui a été négligée jusqu'ici : les pertes non linéaires associées à l'interaction polariton-polariton. Le traitement exact de ce processus est difficile (voir la partie 2.2.3), mais pour estimer son effet on peut se contenter d'un traitement phénoménologique en injectant dans le modèle l'élargissement collisionnel du polariton, mesuré à partir des spectres de réflectivité et de transmission. La réduction de bruit prévue est alors de l'ordre de 10%, en accord raisonnable avec l'expérience ; on comprend aussi pourquoi la réduction de bruit n'est observée que pour l'état "bas" de la région bistable et à intensité juste supérieure au seuil : ce sont les conditions qui permettent

de minimiser la population d'excitons, et donc les pertes non linéaires.

Ce résultat peut certainement être amélioré. Le filtrage spatial du faisceau réfléchi, et les pertes qu'il occasionne, pourraient être évités en utilisant un échantillon présentant un angle très faible entre les deux miroirs, et en filtrant le faisceau *avant* l'interaction avec la microcavité afin d'obtenir un spot d'excitation aussi homogène que possible. Le miroir arrière de la microcavité devrait être idéalement un miroir R_{\max} pour minimiser les pertes en transmission (dans l'échantillon étudié, on a $\gamma_2 = \gamma_1/3$). Enfin, la formule 2.18 indique que la réduction de bruit est moins sensible aux pertes excitoniques si on augmente la transmission du miroir avant ; celle-ci ne doit cependant pas être trop grande pour garder un seuil non linéaire suffisamment bas. Il semble malgré tout peu probable que la réduction de bruit dépasse 20-30% en raison des bruits d'origine thermique et collisionnelle, même si le bruit thermique pourrait être minimisé en refroidissant l'échantillon à plus basse température.

2.4 Excitation à l'angle magique

La mise en évidence du mélange à quatre ondes de polaritons dans la configuration de "l'angle magique" [Savvidis 00, Stevenson 00], où la microcavité se comporte comme un "micro-OPO" [Baumberg 00], a immédiatement attiré l'attention sur la possibilité de générer des faisceaux corrélés au niveau quantique [Schwendimann 03]. Les résultats théoriques et expérimentaux décrits ci-dessous nous ont amené à conclure que la détection de corrélations quantiques serait très difficile dans ce régime où signal et complémentaire sont très dissymétriques. Cependant, les études expérimentales ont mis en lumière un aspect jusqu'alors inexploré de la physique de ce système, à savoir un comportement bistable qui apparaît lorsque l'OPO est désaccordé par rapport à des conditions de fonctionnement optimales.

De manière générale, on peut remarquer un avantage des géométries non dégénérées sur celle étudiée dans la partie précédente : les modes signal et complémentaire sont éloignés du mode de pompe en énergie et en vecteur d'onde, donc moins susceptibles d'être peuplés par des diffusions depuis ce mode. Le bruit induit par l'excitation (qui limite fortement le squeezing observé dans le cas dégénéré) devrait être significativement réduit.

2.4.1 Prédictions théoriques

L'étude théorique de la configuration de l'angle magique par l'approche décrite en section 3.2, confirme qu'il est possible de générer au-dessus du seuil d'oscillation des faisceaux fortement corrélés, sur le même principe que dans un OPO triplement résonnant (le détail du calcul est donné dans la publication 6). Pour situer ces corrélations par rapport à la limite quantique, on peut utiliser la "gémellité" [Treppe 05], qui correspond dans un cas plus

général au critère sur le bruit de la différence des intensités habituellement utilisé dans le cas de faisceaux d'intensités égales. Si la gémellité G est plus petite que 1, les corrélations sont quantiques, au sens qu'il est impossible d'en donner une description classique.

La nature composite des polaritons a un impact important sur le niveau de corrélations que l'on peut observer. Si on suppose leurs pertes égales, les polaritons signal ($\mathbf{k} = \mathbf{0}$) et complémentaire ($\mathbf{k} = \mathbf{2k}_p$) sont fortement corrélés à l'intérieur de la cavité, mais les corrélations entre les champs lumineux sortants sont fortement réduites car les deux modes ont des fractions photoniques (et donc des efficacités de couplage à l'extérieur) très différentes : $C_0^2 = 0.5$ à désaccord nul, et typiquement $C_{2k_p}^2 \sim 0.05$. Sur les champs sortants, on prévoit que la limite quantique est dépassée d'environ 10% (i.e. $G = 0.9$). Il faut y ajouter que le mode complémentaire, moins bien protégé de l'interaction avec le réservoir d'états excitoniques (dont il est plus proche en énergie), subit des pertes beaucoup plus grandes que le mode signal, ce qui accentue encore le déséquilibre. Les rapports de puissance entre signal et complémentaire rapportés dans la littérature sont au moins de l'ordre de 50 [Butté 03]; dans ces conditions, l'écart vis-à-vis de la limite quantique, de l'ordre de quelques pour cent, serait difficile à mettre en évidence expérimentalement.

2.4.2 Expériences

Les études expérimentales ont été menées sur deux échantillons fournis par Romuald Houdré de l'EPFL. L'observation de l'émission non linéaire autour de l'angle nul et du seuil d'oscillation paramétrique ont permis de confirmer les résultats obtenus par Houdré *et al.* sur le même échantillon [Houdré 00b]. Des investigations plus détaillées ont révélé un nouvel aspect de la dynamique non linéaire des polaritons en régime d'oscillation paramétrique, à savoir l'existence d'un régime de bistabilité lorsque le système est désaccordé par rapport aux conditions optimales d'oscillation (figure 2.9; voir la publication 7). Nous avons développé un modèle inspiré des descriptions théoriques du régime bistable observé dans les OPO triplement résonants [Lugiato 88, Richy 95]. Le bon accord obtenu avec l'expérience, tant sur la région de bistabilité que sur les courbes d'hystérésis en fonction de la puissance de pompe, confirme que la bistabilité a une origine physique tout à fait analogue à celle observée dans les OPO. En revanche, la dynamique du phénomène -que nous n'avons pas pu étudier dans notre montage utilisant un laser continu- doit être très différente, puisque la conversion paramétrique implique ici des excitations réelles (et non virtuelles) du matériau.

Ces résultats ont été obtenus par l'observation du mode signal uniquement. Pour estimer la faisabilité d'une mesure de corrélations quantiques entre signal et complémentaire, nous avons entrepris de mesurer l'émission du complémentaire. Sa détection, qui s'est avérée délicate en raison de la très faible puissance émise (quelques nW) [Romanelli 05], a permis d'évaluer le

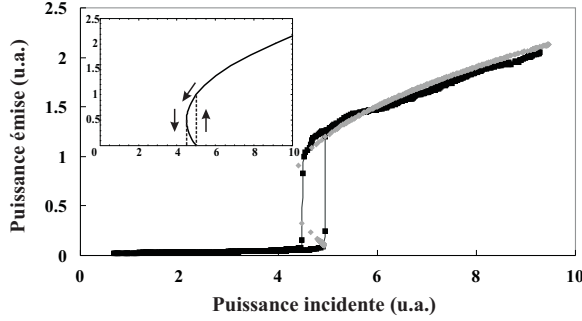


Fig. 2.9: Puissance du faisceau signal émis autour de $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ en fonction de la puissance incidente lorsque la pompe est désaccordée de -0.42 meV par rapport aux conditions optimales minimisant le seuil d'oscillation paramétrique. La courbe en gris est le résultat d'un ajustement par le modèle. L'encart montre plus clairement la branche instable et la série d'états intermédiaires obtenus en variant la puissance dans les deux sens.

rapport entre les puissances du signal et du complémentaire à environ 10^4 . Ce très grand déséquilibre indique que le complémentaire subit des pertes non radiatives très importantes par diffusion vers le réservoir excitonique, ce qui implique une forte dégradation des corrélations quantiques. Sans rentrer dans le détail des problèmes liés à la mesure elle-même (celle-ci ne peut pas être réalisée avec des photodiodes, mais nécessiterait des mesures de coïncidence en régime de comptage de photons), il est clair que la recherche de corrélations quantiques sur notre échantillon n'est pas un objectif réaliste. Une telle mesure serait réalisable sur une microcavité de moins bonne finesse, pour laquelle le déséquilibre entre signal et complémentaire serait moins important, de l'ordre de quelques dizaines. Cependant, au vu des résultats obtenus avec une nouvelle géométrie d'excitation décrite dans la section suivante, la configuration de l'angle magique n'apparaît plus comme le meilleur candidat pour l'observation de corrélations quantiques.

2.5 Deux faisceaux pompe

Les résultats de la section précédente ont mis en lumière un inconvénient majeur de la configuration de l'angle magique vis-à-vis de l'objectif de génération de faisceaux jumeaux, à savoir le grand déséquilibre entre les faisceaux signal et complémentaire. Avec cette considération à l'esprit, nous avons proposé et mis en oeuvre lors de la thèse de Marco Romanelli [Romanelli 05] un schéma original utilisant deux faisceaux pompe d'intensités égales et de vecteurs d'onde opposés $\mathbf{k}_p, -\mathbf{k}_p$. La conservation de l'impulsion et de l'énergie pour le processus de mélange à quatre ondes $\{\mathbf{k}_p, -\mathbf{k}_p\} \rightarrow \{\mathbf{k}, \mathbf{k}'\}$ est alors satisfaite pour tous les

couples d'états $\mathbf{k}, -\mathbf{k}$ vérifiant $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_p|$. Les modes générés sont donc "par construction" parfaitement symétriques : ils ont la même fraction photonique, la même largeur de raie et la même énergie. En outre, ils ont la même énergie que les modes de pompe, ce qui autorise d'étudier l'intrication entre les modes générés au moyen de mesures de corrélations entre quadratures (et non pas seulement de corrélations d'intensité) par détection homodyne, en utilisant le laser de pompe comme oscillateur local.

Cette configuration présente a priori un inconvénient de taille : l'émission non linéaire se superpose à l'émission due à la diffusion Rayleigh résonante, elle aussi localisée sur le cercle élastique $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_p|$. L'exploitation des propriétés de spin des interactions non linéaires entre polaritons permet de surmonter ce problème : pour des faisceaux pompe de même polarisation linéaire, le mélange à quatre onde produit des états finaux polarisés orthogonalement par rapport aux pompes (l'explication de cet effet est donnée dans la section A.3 de l'annexe A). Ceci permet de filtrer la diffusion Rayleigh, qui conserve la polarisation.

2.5.1 Prédictions théoriques

Etude au-dessus du seuil

Les corrélations quantiques entre les champs signal et complémentaire ont été d'abord étudiées au-dessus du seuil d'oscillation paramétrique [Romanelli 05], le montage expérimental ne permettant pas encore de mesurer les corrélations sous le seuil. Le système est similaire à celui considéré dans la configuration de l'angle magique, mais il faut remarquer qu'on a ici, en première analyse, une symétrie de rotation parfaite autour de l'axe de croissance ; l'oscillation d'un couple particulier signal-complémentaire (parmi tous les couples possibles $\mathbf{k}, -\mathbf{k}$ du cercle élastique) requiert donc un élément permettant de briser cette symétrie. Cet aspect du problème sera précisé dans le paragraphe suivant, on se contente ici de supposer qu'un seul couple signal-complémentaire a franchi le seuil d'oscillation, et on traite le système comme un système à quatre modes $\{\mathbf{k}_p, -\mathbf{k}_p, \mathbf{k}, -\mathbf{k}\}$.

L'une des différences importantes par rapport à l'oscillation paramétrique dans les cristaux non linéaires $\chi^{(2)}$ est que la conversion paramétrique $\{\mathbf{k}_p, -\mathbf{k}_p\} \rightarrow \{\mathbf{k}, -\mathbf{k}\}$ coexiste avec des non-linéarités de type Kerr (interactions entre polaritons d'un même mode) ou Kerr croisé (interactions entre deux modes). Celles-ci entraînent une renormalisation des énergies de chaque mode proportionnelle à la population de tous les autres modes, mais ont aussi des effets sur les fluctuations quantiques. Ces termes supplémentaires, qui avaient été négligés lors de l'étude à l'angle magique (publication 6), sont ici pris en compte.

Considérons tout d'abord un cas simple où le laser d'excitation est accordé de façon à compenser exactement la renormalisation induite par la population des pompes ; on néglige de plus la renormalisation induite par les populations du signal et du complémentaire, qui sont

beaucoup plus petites au voisinage du seuil d'oscillation. Ces simplifications permettent d'obtenir une expression analytique pour la gémellité G des faisceaux signal et complémentaire, égale dans notre cas parfaitement équilibré au bruit de la différence des intensités normalisé au bruit quantique standard :

$$G = 1 - C_k^2 \frac{\gamma_a}{\gamma_p} = 1 - C_k^2 \frac{\gamma_a}{C_k^2 \gamma_a + X_k^2 \gamma_b} \quad (2.19)$$

où la fréquence d'analyse du bruit a été fixée à zéro, et on a négligé l'excès de bruit excitonique. On retrouve une expression exactement analogue à celle donnant la réduction de bruit du faisceau réfléchi au point tournant de bistabilité dans le cas d'excitation à l'angle nul (équation (2.18))⁵. L'analogie avec l'OPO [Fabre 89] s'exprime dans les mêmes termes que celle remarquée dans la géométrie dégénérée avec un milieu Kerr en cavité : les effets quantiques sont réduits d'un facteur C_k^2 correspondant à la fraction photonique des polaritons en jeu ; la quantité $C_k^2 \gamma_a$ correspond aux pertes des miroirs de la cavité et $X_k^2 \gamma_b$ aux pertes intracavité, qui doivent être minimisées.

Un calcul numérique complet, incluant tous les termes de type Kerr, a montré que les corrélations quantiques restaient parfaitement inchangées par rapport à ce cas simplifié, et demeuraient maximales sur la quadrature d'amplitude. Bien sûr, cela ne signifie pas que ces termes n'aient aucun effet. Notamment, l'état stationnaire du système devient très compliqué [Whittaker 05], et pourrait présenter des régions de multistabilité. La robustesse des corrélations d'intensité est en accord avec l'image de la génération paramétrique comme la création simultanée d'une paire de polaritons.

Etude en dessous du seuil

Plus récemment, nous nous sommes intéressés au régime de fluorescence paramétrique en vue de générer des modes "vides" (et non plus des faisceaux "brillants") corrélés. Au-delà des corrélations quantiques d'intensité, nous avons étudié théoriquement l'*intrication* entre les modes signal et complémentaire, qui requiert simultanément des corrélations quantiques sur une observable (ici la quadrature d'amplitude) et des anti-corrélations quantiques sur l'observable conjuguée (la quadrature de phase). Ces paires de modes intriqués sont l'un des ingrédients clé pour des applications en information quantique, telles que la téléportation quantique [Yonezawa 04], le stockage quantique de l'information ou la cryptographie quantique [Braunstein 05]. L'intrication peut bien sûr être étudiée également au-dessus du seuil, mais ce régime semble moins prometteur en raison du taux de pompage plus important qui introduit nécessairement un excès de bruit plus grand. On peut d'ailleurs noter que les résultats

⁵ Le remplacement de γ_1 par γ_a s'explique par le fait que l'on considère ici une cavité à un seul miroir de couplage, l'autre miroir étant supposé de réflectivité très proche de 1.

expérimentaux obtenus dans les OPO sont nettement meilleurs en dessous du seuil [Laurat 05] qu'au-dessus [Keller 08].

Le détail du calcul est présenté dans la publication 14. La gémellité pour un couple signal-complémentaire $\{\mathbf{k}, -\mathbf{k}\}$ quelconque, à fréquence d'analyse nulle et en négligeant l'excès de bruit excitonique, est donnée par

$$G = 1 - 4C_k^2 \frac{\gamma_a}{\gamma_p} \frac{\sigma}{(\sigma + 1)^2} \quad (2.20)$$

où $\sigma = \sqrt{\frac{I_{in}}{I_{seuil}}}$ est le paramètre de pompage normalisé au seuil. Cette expression présente de nouveau des correspondances avec le résultat obtenu pour un OPO [Laurat 04]. La gémellité passe de 1 à sa valeur au-dessus du seuil lorsque σ varie entre 0 et 1. La gémellité G' correspondant aux anti-corrélations de phase est égale à G . Selon le critère d'intrication de Duan [Duan 00], les deux modes sont intriqués si la séparabilité S , égale à la moyenne de ces deux gémellités, est inférieure à 1. Dans notre configuration totalement symétrique où $G' = G = S$, les critères d'intrication et de corrélation quantique sont donc équivalents.

Nous pouvons maintenant conclure sur les perspectives d'observation d'effets quantiques. Comme dans le cas dégénéré, le paramètre de désaccord exciton-cavité doit concilier l'optimisation des corrélations quantiques (maximales à désaccord très négatif) avec un seuil d'oscillation raisonnablement bas, le point de compromis se situant au voisinage du désaccord nul. Il reste à prendre en compte l'excès de bruit excitonique, qui a été négligé jusqu'ici; celui-ci est plus difficile à estimer qu'à l'angle nul, où l'excès de bruit en régime linéaire ainsi que l'élargissement collisionnel du mode de pompe peuvent être mesurés directement. Il est néanmoins certain que le bruit ajouté par l'excitation est beaucoup plus faible ici que dans le cas dégénéré, les modes générés étant éloignés de la pompe dans l'espace des \mathbf{k} . Cet excès de bruit peut être minimisé en se plaçant juste au-dessus, ou mieux, en dessous du seuil d'oscillation. Tous ces facteurs pris en compte, on peut espérer atteindre une gémellité de l'ordre de 0.5 (i.e. une réduction du bruit quantique de 50% sur la différence des intensités).

2.5.2 Résultats expérimentaux

Le processus de mélange à quatre ondes dans cette nouvelle configuration à deux pompes a été démontré expérimentalement sur l'un des échantillons fournis par R. Houdré (voir la publication 11 pour plus de détails). Deux faisceaux de polarisation TM et d'intensités égales sont focalisés sur un même spot avec le même angle d'incidence. Celui-ci est choisi suffisamment petit (6°) pour éviter la compétition avec le processus à une pompe à l'angle magique (environ 12° pour cet échantillon). Les images du champ lointain de la lumière émise en polarisation TE en transmission, observées à l'aide d'une caméra CCD, mettent clairement en

évidence un seuil d'oscillation (figure 2.10) pour un couple signal-complémentaire particulier du cercle élastique. Cette paire de spots intenses n'apparaît pas sur les images en polarisation TM, ce qui montre une inversion de la polarisation lors de la diffusion polariton-polariton, déjà observée dans d'autres configurations [K.V. Kavokin 05, Renucci 05, Dasbach 05]. Les mesures de puissance émise en fonction de la puissance incidente confirment ces observations, et montrent que les puissances des faisceaux signal et complémentaire sont quasiment équilibrées, une amélioration cruciale par rapport au cas de l'angle magique.

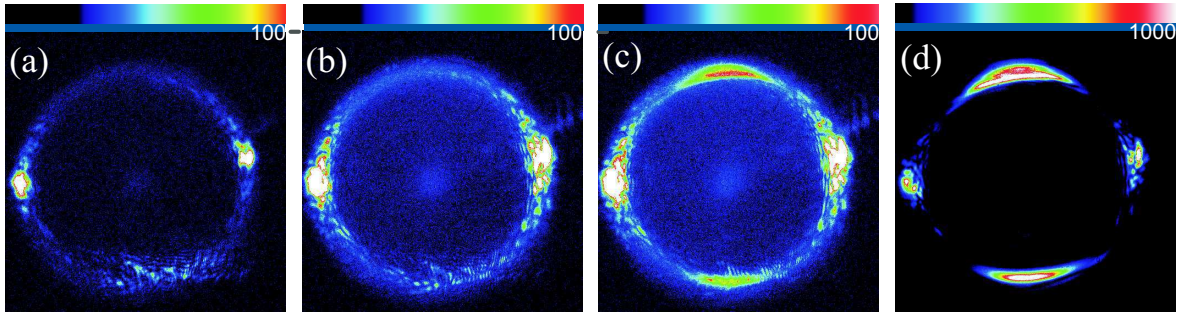


Fig. 2.10: Champ lointain de l'émission en polarisation TE, à désaccord exciton-cavité nul, pour une puissance de pompe totale de (a) 3 mW, (b) 19 mW (c) 27 mW (d) 39 mW.

Pourquoi l'oscillation se produit-elle sur le diamètre vertical plutôt qu'un autre ? Pour apporter des éléments de réponse à cette question, nous avons tourné l'échantillon sans changer les autres conditions expérimentales. Dans certains cas, le diamètre sur lequel se produit l'oscillation tourne du même angle ; ce comportement peut alors s'interpréter en remarquant que le diamètre choisi coïncide avec l'axe cristallin [110], ce qui introduit une direction privilégiée. Dans d'autres cas, le diamètre choisi reste perpendiculaire à la direction joignant les deux pompes, ce qui peut s'interpréter par un phénomène d'interférence quantique constructive (voir la partie 2.7.2). Le comportement général résulte probablement d'une compétition entre ces deux effets.

Les corrélations d'intensité sont mesurées en détectant les parties supérieure et inférieure de l'émission avec deux photodiodes identiques, et en mesurant les bruits de la somme et de la différence des intensités. La figure 2.11 représente la puissance émise, les bruits de la somme et de la différence, et la corrélation d'intensité normalisée (qui vaut 1 pour des corrélations parfaites et -1 pour des anti-corrélations parfaites). Au-dessus du seuil d'oscillation, de fortes corrélations (environ 90%) entre les polaritons générés par le mélange à quatre ondes sont mises en évidence pour la première fois. Le faible niveau de corrélations en dessous du seuil pourrait provenir d'une sélection imparfaite des zones d'émission, ou d'une émission parasite causée par d'autres processus comme la diffusion Rayleigh ou la luminescence quasi-résonante.

Ce sont probablement ces mêmes facteurs qui expliquent le bruit résiduel sur la différence des intensités au-dessus du seuil (plus de 10 fois la limite quantique standard sur la courbe (b)), empêchant l'observation de corrélations au niveau quantique. Le problème de la sélection spatiale est compliqué par la présence possible d'autres modes, vides puisqu'en dessous du seuil, mais présentant des fluctuations importantes. Cet aspect monomode/multimode transverse de l'émission non linéaire sera discuté dans la section suivante.

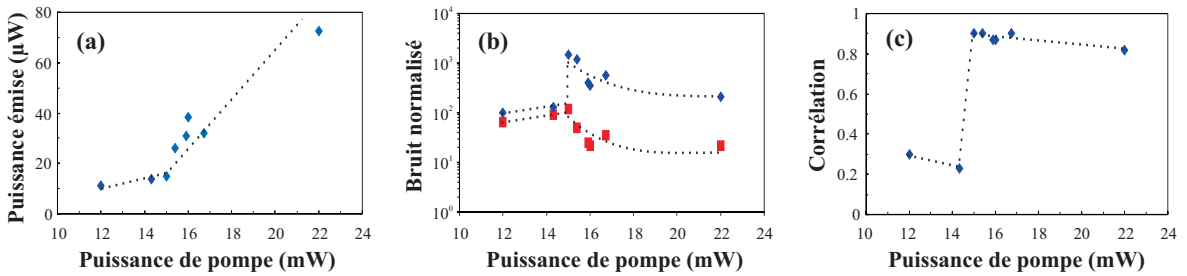


Fig. 2.11: (a) Puissance des faisceaux générés par le mélange à quatre ondes; (b) bruit de la somme (losanges) et de la différence (carrés) des photocourants; et (c) corrélation d'intensité normalisée, en fonction de la puissance de pompe.

Ces résultats ont été améliorés lors de la thèse de Charles Leyder en réduisant l'angle d'excitation à 3° afin de s'éloigner du réservoir excitonique, et en recherchant des conditions expérimentales dans lesquelles l'inversion de polarisation soit la plus forte possible. Une inversion de polarisation de -0.98 et une corrélation d'intensité supérieure à 0.99 ont ainsi pu être observées. Le bruit de la différence des intensités est effectivement abaissé dans ces conditions optimisées, mais reste supérieur d'environ un facteur 3 à la limite quantique standard [Leyder 07].

En conclusion, une nouvelle configuration d'oscillation paramétrique des polaritons de cavité, très prometteuse pour l'observation de corrélations quantiques, a été démontrée. De très fortes corrélations entre signal et complémentaire ont été obtenues, mais celles-ci restent dans le domaine classique. Je reviendrai dans la partie 2.8 sur les perspectives de franchir la limite quantique.

2.6 Cohérence spatiale des polaritons de cavité

Les expériences réalisées dans la configuration dégénérée (voir figure 2.6) ou à l'angle magique ([Baas 03] et publication 7) ont mis en lumière l'importance des aspects de structure spatiale transverse. Les effets combinés des interactions non linéaires entre polaritons, de la distribution gaussienne d'intensité du faisceau pompe, du léger angle entre les miroirs, et du

désordre, donnent à l'émission non linéaire une structure spatiale complexe [Sanvitto 06]. Une question importante reliée à ces aspects est celle de la *cohérence spatiale* de cette émission.

L'étude de ce problème est intéressante pour deux raisons. D'une part, elle contribue à une meilleure compréhension du phénomène d'oscillation paramétrique de polaritons dans les microcavités; les études se sont initialement concentrées sur l'augmentation de la cohérence temporelle au seuil d'oscillation, mais une caractérisation de la cohérence spatiale est également importante pour une compréhension globale de la transition de phase qui intervient [Carusotto 05]. D'autre part, les propriétés de cohérence transverse ont une implication sur ses fluctuations quantiques : si plusieurs modes transverses contribuent à l'émission non linéaire, cela peut induire une structure spatiale complexe du bruit quantique, et éventuellement une réduction voire une suppression des effets quantiques.

Les propriétés de cohérence du champ de polaritons sont transférées au champ lumineux émis, et peuvent donc être étudiées par les techniques habituelles de l'optique. La cohérence spatiale du premier ordre peut être sondée dans une expérience de type fentes d'Young consistant à faire interférer la lumière émise par deux points de l'échantillon. On peut accéder à la cohérence spatiale du second ordre par des mesures de corrélations d'intensité dans le plan transverse, soit en utilisant une détection équilibrée pour comparer la somme et la différence de bruit de deux portions du faisceau à tester, soit en mesurant le bruit du faisceau en fonction de la position d'une lame de rasoir qui le masque progressivement. Ici encore, des techniques expérimentales spécifiques de l'optique quantique montrent leur intérêt pour explorer de nouveaux aspects de la physique des microcavités semi-conductrices.

2.6.1 Dégénérescence quantique des polaritons

Lors des observations initiales de l'oscillation paramétrique dans les microcavités, il a été montré que la largeur spectrale et la divergence angulaire de l'émission diminuaient fortement au passage du seuil [Baumberg 00]. Sa cohérence de phase a été caractérisée directement dans des expériences de type contrôle cohérent [Huynh 03a, Kundermann 03] ou par détection homodyne (voir le paragraphe 2.3.2). Ces résultats indiquent une réduction du nombre de modes polaritons occupés, mais ne constituent pas une preuve suffisante du caractère monomode transverse du champ de polaritons (pourtant supposé dans la plupart des études théoriques); une caractérisation complète passe par l'étude de la cohérence spatiale du second ordre.

Nous avons effectué des mesures de corrélations d'intensité dans le plan transverse par les deux méthodes citées plus haut. Ce type de mesure permet de distinguer sans ambiguïté un état quantique monomode transverse d'un état multimode [Martinelli 03]. Par exemple, dans l'expérience utilisant la lame de rasoir, on mesure les fluctuations d'une partie du faisceau, ce qui pour un faisceau monomode où les photons sont distribués aléatoirement dans le plan

transverse, est équivalent à introduire des pertes : le bruit normalisé à la limite quantique standard doit donc varier linéairement avec l'intensité. Toute déviation par rapport à un comportement linéaire est la preuve du caractère multimode du faisceau. Inversement, un comportement linéaire n'est pas en toute rigueur une preuve définitive du caractère monomode (on pourrait imaginer un faisceau multimode reproduisant ce comportement) mais en est une très forte indication.

Nos résultats démontrent le caractère monomode de l'émission et donc la dégénérescence quantique du champ de polaritons au-dessus du seuil d'oscillation paramétrique⁶ (voir la publication 10 pour plus de détails), ce qui valide les modèles ne prenant en compte que quelques modes.

Cela implique la cohérence de phase de toute la zone d'émission. Sans réaliser une étude systématique de cette propriété, nous avons tiré parti de la localisation des polaritons par les effets non linéaires et par le désordre pour atteindre une situation où l'émission non linéaire a lieu en deux points séparés de la tache d'excitation, suffisamment petits (environ $10 \mu\text{m}$ de diamètre) pour avoir une divergence significative, si bien que les champs émis se recouvrent en champ lointain, comme dans la figure 2.12. Les franges d'interférences visibles sur la figure (b) montrent un degré de cohérence significatif entre des polaritons séparés d'environ $70 \mu\text{m}$. Ce résultat contraste avec celui des références [Krizhanovskii 06, Skolnick 06] où les émissions provenant de différentes taches sont séparées spectralement ; cette différence peut être due à la plus grande homogénéité de notre échantillon. Pour obtenir des informations plus complètes, il faut mettre en place un montage de fentes d'Young et faire varier la distance entre les zones sélectionnées afin de tracer la fonction de corrélation spatiale du premier ordre $g^{(1)}(\mathbf{r})$ [Deng 07].

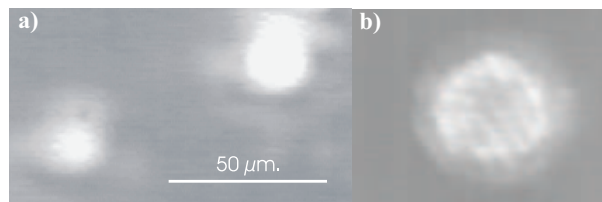


Fig. 2.12: Image de la lumière émise dans un cône de 2° autour de la direction normale (a) en champ proche, en réflexion et (b) en champ lointain, en transmission. Le désaccord exciton-cavité est $\delta = 1.3 \text{ meV}$. La puissance de pompe est de 2.8 mW , soit environ 1.5 fois la puissance de seuil.

L'ensemble de ces résultats est en bon accord qualitatif avec le modèle théorique de la référence [Carusotto 05], qui prévoit que les longueurs de cohérence du premier et du second ordre deviennent macroscopiques à l'approche du seuil d'oscillation. Il serait très intéressant

⁶ Les mesures ont été réalisées à environ 1.5 fois la puissance de seuil.

de compléter ces mesures en variant la puissance de pompe, de manière à étudier comment se construit cette cohérence macroscopique. Enfin, il faut noter que ce travail a permis de prendre conscience de l'intérêt de ces techniques expérimentales pour la mise en évidence et la compréhension de la condensation des polaritons, la cohérence spatiale du condensat étant évidemment une propriété fondamentale à étudier [Kasprzak 06, Deng 07].

2.6.2 Etude de la configuration à deux pompes

Le caractère monomode ou multimode transverse est également crucial pour l'observation d'effets quantiques. Même si un seul couple de modes polaritons acquiert une population cohérente macroscopique au-dessus du seuil d'oscillation paramétrique, d'autres modes en dessous du seuil peuvent présenter des fluctuations importantes, qui en raison de la compétition de modes sont anti-corrélées à celles du mode oscillant. Ces phénomènes se rencontrent dans les oscillateurs paramétriques optiques lorsque la cavité présente des modes transverses dégénérés (voir par exemple [Martinelli 03]). La comparaison avec le cas des VCSELs est particulièrement intéressante, leur structure étant très similaire à celle des microcavités en couplage fort (même s'il s'agit d'une émission de type laser et non paramétrique). Les études sur le bruit quantique de ces lasers, dans le contexte de la génération d'états comprimés selon le principe de la "pompe régulière", ont montré que même si un seul mode transverse oscille, le bruit de modes transverses d'ordre plus élevé en dessous du seuil doit être pris en compte pour comprendre la structure spatiale du bruit d'intensité [Bramati 99]. L'analogie avec ces systèmes incite à pousser plus loin l'analyse du caractère monomode ou multimode de l'émission paramétrique dans notre système. Une meilleure compréhension de la structure spatiale des corrélations signal-complémentaire permettrait d'optimiser la sélection spatiale de l'émission⁷. Un éventuel caractère multimode quantique de l'émission dans la configuration à deux pompes pourrait être l'un des facteurs empêchant d'observer des corrélations quantiques.

Afin d'explorer cette hypothèse, des mesures de corrélations d'intensité dans le plan transverse ont été effectuées lors de la thèse de Charles Leyder [Leyder 07]. Les résultats présentés figure 2.13 ont été obtenus avec une puissance totale de pompe de 12 mW, légèrement au-dessus du seuil d'oscillation paramétrique. Le faisceau signal est coupé horizontalement puis verticalement avec une lame de rasoir montée sur moteur. Les courbes de transmission (figures 2.13 (a) et (d)), ajustables de façon satisfaisante par des fonctions *Erf* de largeurs très proches, indiquent que le mode principal est, avec une bonne précision, un mode gaussien TEM₀₀. Le bruit normalisé ne varie pas linéairement en fonction de la transmission (figures 2.13 (b) et (e)), ce qui indique que le champ n'est pas monomode. Un ajustement prélimi-

⁷ Rappelons que c'est une sélection spatiale du faisceau réfléchi qui a permis d'observer une réduction de bruit dans la configuration de l'angle nul (partie 2.3).

naire des courbes de bruit par une superposition d'un mode brillant TEM_{00} et de modes d'Hermite-Gauss d'ordres plus élevés vides (figures 2.13 (c) et (f)), montre que les modes TEM_{10} et TEM_{20} pour le cas horizontal (TEM_{01} et TEM_{02} pour le cas vertical) ont une contribution importante. Ces modes présentent un excès de bruit beaucoup plus important que le mode principal et sont anti-corrélés avec lui. Lorsqu'on mesure le bruit de la différence des intensités du signal et du complémentaire, les fluctuations des modes secondaires peuvent introduire un excès de bruit masquant la réduction de bruit obtenue sur le mode principal.

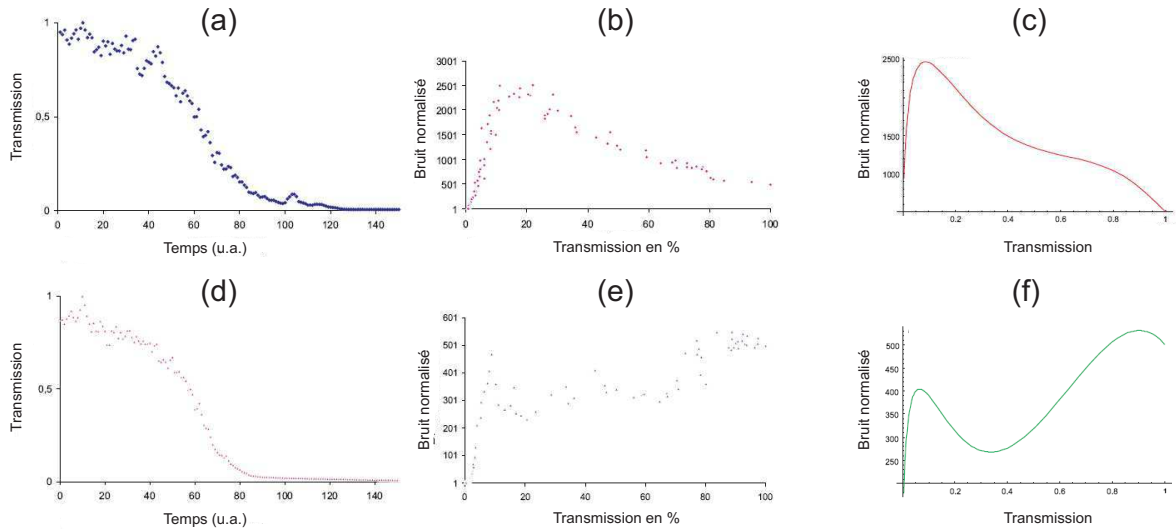


Fig. 2.13: (a) Transmission en fonction du temps pour une coupe horizontale. (b) Bruit d'intensité normalisé en fonction de la transmission. (c) Ajustement par une superposition d'un mode brillant TEM_{00} (bruit normalisé : 27 dB) et de modes vides TEM_{10} (bruit normalisé : 34.5 dB, corrélation avec le mode principal : -0.2) et TEM_{20} (bruit normalisé : 37.7 dB, corrélation : -0.05). (d), (e), (f) identiques à (a), (b), (c) pour une coupe verticale. L'ajustement utilise des modes vides TEM_{01} (bruit normalisé : 20 dB, corrélation avec le mode principal : -0.2) et TEM_{02} (bruit normalisé : 31 dB, corrélation : -0.1).

Ces premiers travaux confirment l'importance à accorder aux aspects transverses pour l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus dans la configuration à deux pompes. Pour améliorer ces résultats jusqu'à l'observation de corrélations quantiques, il paraît indispensable de reprendre ce type d'étude de façon plus systématique.

2.7 Dynamique de spin des polaritons

Les polaritons de cavités possèdent un degré de liberté supplémentaire qui n'a été que brièvement mentionné jusqu'ici, à savoir le spin. Cette variable peut également être exploi-

tée dans le domaine de l'information quantique (on peut penser par exemple à la génération de faisceaux intriqués en polarisation [Edamatsu 04]). L'étude des propriétés de spin du mélange à quatre ondes de polaritons est donc apparue dès le début comme une perspective intéressante pour notre équipe, mais les premières études expérimentales de la dynamique de spin des polaritons de cavité en régime non linéaire ont révélé une dynamique riche et complexe (voir par exemple [Lagoudakis 08, Martin 02]). Dans les travaux réalisés à l'angle nul et à l'angle magique, nous avons choisi d'exciter la microcavité en polarisation circulaire de manière à pouvoir négliger cet aspect du problème : dans ce cas un seul état de spin est significativement peuplé. C'est en étudiant la configuration à deux pompes que nous nous sommes intéressés à partir de 2005 aux effets de la polarisation, qui commençaient à être bien compris théoriquement (voir la référence [Shelykh 05] pour une revue des succès initiaux de la théorie). En effet, c'est un effet de polarisation, à savoir l'inversion de polarisation linéaire récemment mise en évidence et expliquée théoriquement dans la configuration de l'angle magique [K.V. Kavokin 05, Renucci 05], qui permet de filtrer la diffusion Rayleigh, point crucial pour l'observation de corrélations quantiques. L'équipe a mis en place une collaboration fructueuse avec Alexey Kavokin et ses collaborateurs, qui ont joué un rôle central dans la compréhension de la dynamique de spin des polaritons de cavité. Cette collaboration a débouché lors de la thèse de Charles Leyder [Leyder 07] sur la mise en évidence de deux phénomènes nouveaux présentant un fort potentiel pour des applications en spintronique, l'un dans le régime linéaire et l'autre dans le régime non linéaire. Pour mieux comprendre les résultats présentés dans les deux paragraphes suivants, il pourra être utile de se référer à l'annexe A qui introduit brièvement quelques propriétés de base du spin des polaritons et les phénomènes principaux qui gouvernent sa dynamique.

2.7.1 Effet Hall optique de spin

L'existence d'un effet Hall de spin a été proposée pour la première fois par Dyakonov et Perel' en 1971 [Dyakonov 71]. Leur raisonnement peut être résumé ainsi : si on fait circuler un courant électrique dans un semi-conducteur, les électrons vont être diffusés par des impuretés d'une façon qui dépend du spin à cause du couplage spin-orbite. Les électrons "spin-up" vont s'accumuler d'un côté du semi-conducteur et les électrons "spin-down" du côté opposé. Cette idée fut redécouverte en 1999 par J.E. Hirsch [Hirsch 99] et démontrée expérimentalement par deux groupes en 2004 [Kato 04, Wunderlich 05]. On distingue l'effet Hall de spin "extrinsèque" [Hirsch 99] causé par le renversement du spin des électrons lorsqu'ils sont diffusés par des impuretés (comme dans la proposition de Dyakonov et Perel') et l'effet "intrinsèque" [Sinova 04] qui ne requiert pas la présence d'impuretés, étant dû uniquement à la séparation de la bande de conduction induite par le couplage spin-orbite.

Ce phénomène a suscité un intérêt croissant ces dernières années en raison des nombreuses potentialités qu'il offre dans les domaines de la spintronique et de l'information quantique. En particulier, il permettrait le contrôle du spin dans des dispositifs de spintronique semi-conducteurs. Cependant, il faut noter que les courants de spin générés jusqu'à présent subissent un déphasage rapide dû à la diffusion des électrons : les très faibles longueurs de cohérence des gaz électroniques (de l'ordre du micron) interdisent tout transport efficace de spin dans ces milieux [Mishchenko 04].

C'est dans ce contexte qu'Alexey Kavokin et ses collaborateurs suggèrent en 2005 "l'effet Hall optique de spin" dans les microcavités semi-conductrices en régime de couplage fort [A.V. Kavokin 05], qui présente des analogies remarquables avec l'effet Hall de spin. L'origine physique de l'effet est présentée dans la section A.2 de l'annexe A : pour résumer, la séparation en énergie entre les polaritons de polarisation linéaire TE et TM se traduit par la précession du pseudospin du polariton autour d'un champ magnétique effectif. La direction de ce champ magnétique dépendant de celle du vecteur d'onde \mathbf{k} du polariton, l'évolution du pseudospin dépend elle aussi de l'orientation de \mathbf{k} (voir figure 2.14). Des polarisations différentes vont donc se développer dans des directions différentes. Lorsqu'un état polariton de \mathbf{k}_p donné est excité de façon résonante par un faisceau laser, il est redistribué par la diffusion Rayleigh vers les états du cercle élastique ($|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_p|$); l'anisotropie de l'orientation du champ magnétique effectif crée alors une anisotropie de la polarisation. La séparation des spins sur le cercle élastique se traduit également par une séparation dans l'espace réel, les polaritons se propageant de façon balistique. On obtient donc un courant de spin de polaritons, qui n'est pas généré par un courant électrique comme dans l'effet Hall de spin, mais par un faisceau laser polarisé linéairement.

Afin d'observer l'effet Hall optique de spin sur notre échantillon, la branche basse de polariton est excitée par un faisceau de faible intensité sous un angle d'incidence de 12° , suffisamment élevé pour avoir une séparation longitudinal-transverse non négligeable (en effet celle-ci s'annule en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ et est une fonction croissante de k), mais pas trop important afin de rester dans la zone de réflexion maximale des miroirs de Bragg. La polarisation de la pompe est linéaire et peut être ajustée pour correspondre aux polarisations TE ou TM. Deux caméras CCD précédées par un ensemble lame $\lambda/4$ - lame $\lambda/2$ - cube polariseur permettent d'obtenir des images résolues en polarisation du champ lointain et du champ proche de la lumière émise. La mesure des paramètres de Stokes de la lumière émise en champ lointain donne des informations sur la variation du pseudospin des états polaritons en fonction du vecteur d'onde \mathbf{k} . Un exemple des résultats obtenus est présenté sur la figure 2.15 (a), qui montre le degré de polarisation circulaire $\rho_c = (I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-}) / (I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-})$ pour un faisceau pompe polarisé TM. Celui-ci présente des extrema dans les directions diagonales (aux angles

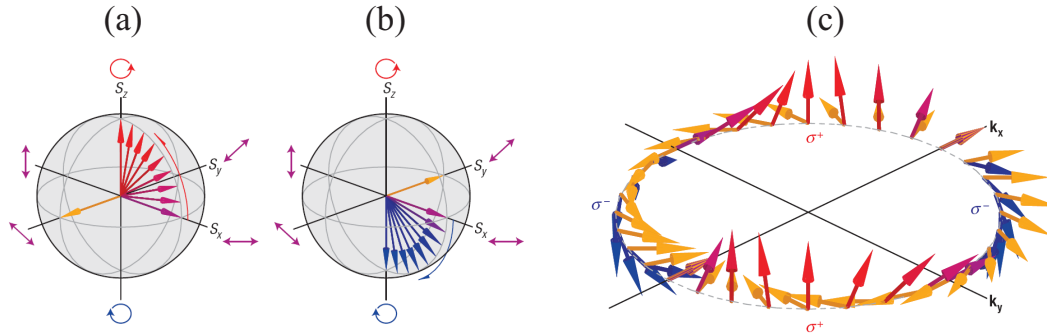


Fig. 2.14: Principe de l'effet Hall optique de spin. (a) L'état de spin des polaritons est représenté par un vecteur de pseudospin dans la sphère de Poincaré (pour un état pur, son extrémité se trouve sur la surface de la sphère). Si on utilise une pompe polarisée linéairement selon l'axe x (flèche violette). Il va ensuite tourner autour du champ magnétique effectif associé à la séparation longitudinal-transverse (voir texte). Si celui-ci est orienté selon y (flèche orange), le pseudospin tourne jusqu'à être parallèle à l'axe z (flèche rouge) : la polarisation linéaire initiale est transformée en une polarisation σ^+ . (b) Si le champ magnétique effectif est de sens opposé, l'état final est une polarisation σ^- . (c) Evolution des pseudospins sur le cercle élastique : la direction du champ magnétique (flèches oranges) fait avec l'axe x un angle double de celui du du vecteur d'onde \mathbf{k} . Pour un état initial polarisé linéairement selon x sur tout le cercle élastique, la précession du spin aboutit après un certain temps d'évolution à des états finaux différents le long du cercle (flèches rouges, bleues et violettes représentant respectivement des polarisations σ^+ , σ^- et linéaires).

polaires 45° , 135° , 225° et 315°). Il atteint une valeur maximale de 0.48 ± 0.03 à 45° et 225° , et son signe s'inverse dans les deux autres directions, ce qui traduit une séparation dans l'espace réciproque des polaritons de polarisations σ^+ et σ^- . En changeant la polarisation de la pompe de TM à TE, le signe de ρ_c est inversé (figure 2.15 (b)). Les images en champ proche (figure 2.15 (c)) montrent la séparation dans l'espace réel : les polaritons de σ^+ et σ^- suivent une propagation balistique sur des distances supérieures à $100 \mu\text{m}$ [Freixanet 00]. On crée ainsi des courants de spin macroscopiques, contrôlés par la polarisation de la pompe (le sens des courants s'inverse lorsqu'on passe de TM à TE). La direction de la polarisation linéaire de la pompe joue ici un rôle analogue au sens du courant électrique dans l'effet Hall de spin habituel. L'ensemble des résultats expérimentaux est en excellent accord avec les simulations numériques réalisées par Alexey Kavokin et ses collaborateurs, reposant sur la résolution d'une équation de Schrödinger à deux composantes tenant compte du désordre responsable de la diffusion Rayleigh (voir la publication 12 pour plus de détails).

L'effet Hall optique de spin a donc été démontré de façon convaincante. La microcavité agit comme un générateur de courant de spin contrôlé optiquement, pouvant être intégré dans des circuits photoniques. L'observation des courants de spin dans l'espace réel est particuliè-

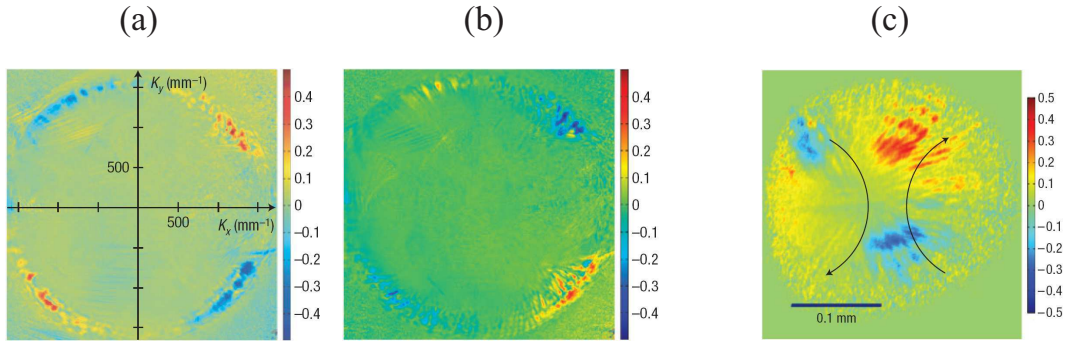


Fig. 2.15: Observation de l'effet Hall optique de spin. (a) Degré de polarisation circulaire de la lumière émise en champ lointain pour une pompe polarisée TM (i.e. selon l'axe x). L'échelle de couleurs (linéaire) permet de distinguer les zones polarisées σ^+ en rouge et σ^- en bleu. (b) Identique à (a), pour une pompe polarisée TE (i.e. selon l'axe y). (c) Degré de polarisation circulaire de la lumière émise en champ proche pour une pompe polarisée TM. Près du centre de la tache d'excitation (de diamètre $50 \mu\text{m}$), toute polarisation circulaire est masquée par la polarisation linéaire de la pompe ; mais lorsque les polaritons se sont propagés hors du centre de la tache, on peut voir que leur polarisation dépend de leur direction de propagation. Les directions des courants de spin σ^+ et σ^- sont indiquées par des flèches noires.

rement importante, car elle met en lumière un avantage spectaculaire de ce phénomène : les courants de spin se propagent sur des distances de plus de $100 \mu\text{m}$, ce qui serait difficilement réalisable dans l'effet Hall de spin électronique. Cette différence s'explique par le fait que les courants de spin sont portés par des particules neutres (excitons ou polaritons) qui ne subissent pas le déphasage rapide dû à l'interaction coulombienne. Enfin, la prédiction récente d'un comportement superfluide des polaritons en régime non linéaire [Carusotto 04] offre la perspective séduisante de créer des courants de spin superfluides. L'utilisation des polaritons de cavité comme porteurs de spin semble donc une direction prometteuse pour le domaine de la spintronique.

2.7.2 Contrôle du mélange à quatre ondes par la polarisation

Ces dernières années, les fortes non-linéarités optiques des polaritons de cavité ont attiré l'attention sur leurs potentialités dans le domaine du traitement tout-optique de l'information. Les microcavités semi-conductrices en régime de couplage fort pourraient permettre de réaliser des composants optiques fonctionnant à des puissances lumineuses beaucoup plus faibles que des systèmes similaires en couplage faible (VCSELs), avec des temps de réponse plus courts. Notamment, des solitons de cavité ont très récemment été observés dans le régime de couplage fort [Larionova 08]. Par ailleurs, les progrès dans la compréhension de la dynamique de spin

des polaritons ont montré que les microcavités pouvaient fonctionner comme des composants opto-électroniques dépendant du spin [Shelykh 04] intégrables dans des systèmes de communication optique à courte distance reposant sur la modulation de la polarisation (et non sur la modulation d'intensité ou de fréquence comme dans les technologies actuelles) [Zaghoul 06].

Notre collaboration avec Alexey Kavokin sur le mélange à quatre ondes de polaritons, dans la configuration utilisant deux faisceaux pompe, a permis de mieux comprendre la dynamique du processus, mais aussi de montrer qu'il pouvait être exploité pour réaliser une porte logique XNOR tout-optique contrôlée par la polarisation, présentant des caractéristiques compétitives en terme d'intensité de seuil et de temps de réponse (voir la publication 13 pour plus de détails).

Le fonctionnement de cette porte logique est illustré sur la figure 2.16. Les conditions expérimentales sont celles déjà décrites dans la partie 2.5 : deux faisceaux pompe de vecteurs d'onde opposés, résonants avec le polariton de basse énergie, sont superposés sur la surface de l'échantillon avec un angle d'incidence de 3° . Lorsque les deux pompes sont polarisées colinéairement (figure 2.16 (a)), on observe une diffusion efficace selon la direction perpendiculaire à l'axe des pompes, qui s'accompagne d'une inversion de polarisation linéaire. Ce dernier effet est une conséquence de la dépendance en spin des interactions polariton-polariton ; plus précisément, il provient de la différence de signe entre les constantes d'interaction polariton-polariton dans les configurations singulet et triplet (voir le paragraphe A.3 de l'annexe A pour une explication qualitative). Quant au rôle privilégié du diamètre vertical, il peut s'interpréter par un phénomène d'interférence quantique. La diffusion d'une paire de polaritons des états quantiques i, j vers les états m, n suit deux chemins qui peuvent interférer constructivement ou destructivement : le polariton i peut être diffusé vers l'état m (respectivement n) tandis que le polariton j est diffusé vers l'état n (respectivement m). Dans le cas particulier de la diffusion à $+90^\circ$ et -90° , les amplitudes de ces deux chemins coïncident pour des raisons de symétrie, d'où une interférence constructive. Notons cependant que ce phénomène n'est pas le seul facteur déterminant la direction choisie, les expériences ayant montré que celle-ci était également influencée par l'anisotropie cristalline (voir la discussion de la partie 2.5). Lorsque les deux pompes ont des polarisations linéaires croisées (figure 2.16 (b)), la diffusion est totalement inhibée, ce qui peut être compris en remarquant qu'il n'existe pas dans ce cas de direction privilégiée du pseudospin des polaritons signal et complémentaire. Il faut souligner que le comportement observé n'est pas un effet trivial de la dépendance en spin de l'efficacité du mélange à quatre ondes. L'interprétation en termes d'interférence quantique est confirmée par le très bon accord avec les simulations réalisées par Tim Liew, Alexey Kavokin et Ivan Shelykh sur la base d'équations de type Gross-Pitaevski [Carusotto 04, Shelykh 06].

La microcavité fonctionne bien ici comme une porte logique XNOR, c'est-à-dire une porte

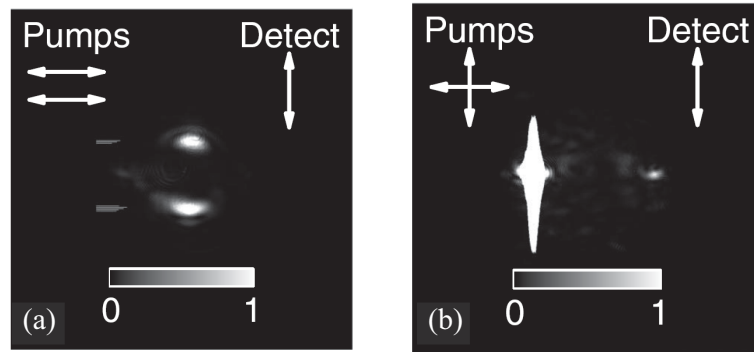


Fig. 2.16: Images en champ lointain de la composante polarisée verticalement de l'émission, pour une puissance d'excitation de 40 mW sur un spot de 40 μm de diamètre (ce qui correspond à 4 fois l'intensité de seuil). (a) Pompes de même polarisation linéaire horizontale ; (b) Pompes de polarisations linéaires orthogonales. La caméra est volontairement saturée pour détecter une éventuelle émission paramétrique.

logique binaire dont la sortie est "vraie" si les deux entrées sont identiques et "fausse" si elles sont différentes. Cette fonction logique et son inverse, le "OU exclusif" est utile à de nombreuses applications, dont par exemple la cryptographie (codage et décodage de messages en utilisant une clé secrète). L'intensité requise est modérée (de l'ordre de 1 kW/cm^2) et les simulations indiquent un temps de réponse de l'ordre de 1 ns. Cette valeur étant sensible à la diffusion spontanée (par les phonons ou par la diffusion Rayleigh) qui sert de sonde pour l'établissement de l'oscillation paramétrique, elle doit pouvoir être améliorée en jouant sur la température et sur le désordre de l'échantillon. Des expériences en régime pulsé seraient de toutes façons précieuses pour caractériser la dynamique du système.

2.8 Bilan et perspectives

J'ai présenté dans ce chapitre les résultats de mon activité de recherche sur les propriétés non linéaires, quantiques et de spin des microcavités semi-conductrices. Cette dernière section contient un rapide bilan des différentes thématiques abordées, et développe quelques perspectives d'évolution et d'élargissement.

2.8.1 Dynamique non linéaire et de spin des polaritons de cavité

La plupart de ces travaux se situent dans le régime non linéaire où les interactions polariton-polariton jouent un rôle prépondérant. De nouveaux aspects de la dynamique non linéaire des polaritons de cavité ont été mis en évidence, tels que la cohérence temporelle de la diffusion paramétrique polariton-polariton et l'existence de régimes de fonctionnement

bistable. Plus récemment, nos études sur la dynamique de spin ont abouti à la mise en évidence de deux phénomènes porteurs d'applications dans les domaines de la spintronique et des communications optiques : l'effet Hall optique de spin, et l'interférence quantique entre polaritons permettant le contrôle de l'émission non linéaire par la polarisation du faisceau exciteur.

Ces résultats interviennent dans le contexte d'un intérêt renouvelé pour la dynamique non linéaire et quantique (effets de spin inclus) de ces systèmes. On assiste depuis quelques années à un véritable foisonnement de propositions théoriques de nature aussi bien fondamentale qu'appliquée, stimulé d'une part par la démonstration récente de la condensation de Bose-Einstein hors d'équilibre des polaritons [Kasprzak 06] qui devrait se traduire par des phénomènes quantiques cohérents analogues à ceux démontrés dans les condensats atomiques ; d'autre part, par les atouts des microcavités en couplage fort pour le traitement optique de l'information (faibles intensités de seuil, temps de réponses courts)⁸. Citons en particulier :

- La superfluidité des polaritons de cavité [Carusotto 04, Ciuti 05] dont des preuves expérimentales ont été observées tout récemment en pompage non résonant [Utsunomiya 08, Lagoudakis 08] et résonant [Amo 07, Lefrère 08] ;
- La multistabilité de polarisation [Gippius 07] qui a déjà donné lieu à la proposition théorique d'un nouveau type de circuit optique [Liew 08] ;
- L'observation expérimentale de solitons de cavité en régime de couplage fort [Larionova 08].

Les tous derniers travaux de l'équipe microcavités ont porté sur la superfluidité, et ont conduit à la première démonstration claire de ce phénomène dans le régime de pompage résonant [Lefrère 08]. L'exploration de ces différentes thématiques me semble une direction de recherche très prometteuse, à la fois par la richesse des phénomènes physiques en jeu et par son potentiel applicatif. Plusieurs aspects du montage expérimental construit au fil des années, qui ont déjà permis la première observation de la bistabilité optique, le rendent particulièrement bien adapté pour ce type d'étude : l'utilisation d'un laser Titane-Saphir monomode et stabilisé en intensité, le système d'imagerie de haute résolution, et des microcavités de haute finesse présentant un faible désordre.

2.8.2 Les microcavités comme sources de lumière non classique

L'axe principal de ce travail est l'exploitation des fortes non-linéarités optiques des microcavités pour la génération d'états non classiques de la lumière. L'observation d'une réduction de bruit quantique par mélange à quatre ondes dégénéré de polaritons a été une étape importante dans cette direction, confirmant la validité de notre approche. La recherche d'effets

⁸ La mise au point récente d'une structure pompée électriquement [Bajoni 08] souligne la possibilité d'aboutir à des applications.

quantiques s'est ensuite ré-orientée vers la génération de faisceau jumeaux. Une nouvelle géométrie d'excitation utilisant deux faisceaux pompe a été mise en oeuvre, nettement plus prometteuse que celle de l'angle magique car le mélange à quatre ondes produit des faisceaux signal et complémentaire équilibrés. Les résultats obtenus jusqu'ici sont très encourageants : de très fortes corrélations d'intensité ont été mesurées, même si celles-ci restent dans le domaine classique.

Le potentiel de ce type de schéma "équilibré" a été démontré par la première observation de corrélations quantiques [Leyder 07, Diedrichs 07, Leyder 08] sur une microcavité triple [Diedrichs 06], dans le cadre d'une collaboration avec le groupe "Optique cohérente et non linéaire" du Laboratoire Pierre Aigrain, le "Groupe d'optique des nanostructures semi-conductrices" du Laboratoire de Photonique et de Nanostructures, et C. Ciuti du laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques. L'excitation s'effectue alors par un seul faisceau pompe en incidence normale, ce qui présente l'avantage de permettre l'intégration d'un VCSEL sur la structure. La démonstration de plus fortes corrélations quantiques, ainsi que de l'intrication des faisceaux émis, est l'un des objectifs du projet ANR PNANO "GEMINI" (GEneration of quantum correlated photons from multiple MIcrocavities and photoNIC microstructures) sélectionné en 2007, qui vise à terme la réalisation d'une source de photons corrélés pompée électriquement fonctionnant à température ambiante.

Les travaux sur les microcavités simples donnent quelques points de départ pour l'optimisation du niveau de corrélations. D'une part, l'analyse théorique (partie 2.5.1) indique qu'il est préférable de travailler sous le seuil d'oscillation (en mettant en place un montage de détection homodyne pour étudier l'intrication), sur des cavités asymétriques (avec un miroir arrière R_{\max} , en détectant l'émission paramétrique en réflexion) et de moins bonne finesse (voir les équations (2.19) et (2.20)). D'autre part, les mesures de corrélations transverses (partie 2.6.2) ont montré l'importance des aspects de structure spatiale du bruit quantique. Celle-ci pourra être étudiée expérimentalement à l'aide d'une caméra CCD de très haute sensibilité, selon la méthode développée dans le groupe de P. Di Trapani à l'université de Côme [Jedrkwicz 06].

Le lancement de ce projet est représentatif de l'intérêt suscité par ces expériences d'"optique quantique semi-conductrice". Des collaborations fructueuses ont été établies avec des groupes spécialistes des nanostructures semi-conductrices, permettant au sujet d'entrer dans une phase nouvelle, où des échantillons seront spécialement conçus pour l'optimisation des effets quantiques.

J'aimerais aussi souligner le renouvellement des approches théoriques associé à cette évolution. Le modèle d'équations de Langevin quantiques à quelques modes développé dans notre équipe a permis de défricher le sujet, de parvenir à une meilleure compréhension du rôle des paramètres-clé et ainsi de guider les efforts expérimentaux. Le modèle multimode utilisant

une méthode Monte Carlo quantique, récemment développé dans l'équipe de C. Ciuti, est un outil puissant permettant des prédictions quantitatives, importantes pour la phase à venir d'optimisation fine des paramètres en vue de la conception de nouveaux échantillons. Il sera très intéressant de comparer les résultats de ces deux types d'approches afin d'identifier les principaux ingrédients manquants dans les modèles simplifiés, et de préciser les régimes où ceux-ci peuvent donner des résultats fiables -on peut alors éviter d'avoir recours à l'approche complète qui nécessite des calculs numériques très lourds. Les modèles à quelques modes restent un outil précieux pour aborder l'étude de nouveaux phénomènes. Par exemple, la prédiction théorique récente d'un comportement multistable dû à la dépendance en polarisation des interactions polariton-polariton [Gippius 07], incite à étudier la possibilité d'observer du squeezing ou de l'intrication de polarisation, par analogie avec les recherches menées sur les atomes en cavité [Josse 03].

2.8.3 Vers d'autres systèmes

L'expérience acquise sur les microcavités planaires permet d'envisager l'élargissement des recherches à d'autres géométries de confinement de la lumière. Je pense en particulier aux micropiliers, qui seront aussi étudiés dans le cadre du projet GEMINI déjà cité. Dans ces systèmes, le mode de cavité est confiné latéralement par le contraste d'indice air/semiconducteur, et les modes propres sont des états polaritons 0D discrets. Le confinement latéral exalte la non-linéarité des polaritons et réduit la relaxation par interaction avec un réservoir d'états excitoniques. Ce dernier facteur suggère que des effets quantiques plus marqués pourraient être observés dans des micropiliers. Une première idée consiste à étudier le "squeezing" du faisceau réfléchi en exploitant la non-linéarité de type Kerr associée aux interactions entre polaritons au sein d'un même mode, de manière similaire à ce qui a été réalisé pour les microcavités. De plus, le processus paramétrique non dégénéré "vertical" récemment mis en évidence au LPN [Bajoni 07] peut être utilisé pour générer des photons corrélés; l'intensité émise semble suffisante pour permettre une détection directe des corrélations quantiques par détection équilibrée. Par contre, la différence de fréquence entre signal et complémentaire interdit de réaliser des mesures d'intrication par détection homodyne. L'intrication devra être étudiée par des mesures interférométrique (interféromètre de type Franson [Franson 89]) en régime de comptage de photons.

Une autre perspective intéressante, qui sera explorée dans le cadre du projet ANR non thématique "SENOQI" (SEmiconductor NanOsources for Quantum Information) sélectionné en 2008, est la réalisation d'une source de photons uniques utilisant le phénomène de "blocage quantique" récemment prédit théoriquement [Verger 06]. Dans un micropilier suffisamment petit, l'exaltation de la non-linéarité peut être suffisante pour que l'absorption d'un seul pho-

ton décale l'énergie de résonance d'une quantité supérieure à la largeur de raie du polariton, ce qui bloque l'introduction d'un deuxième polariton. Si les polaritons sont créés de façon résonante, l'émission de photons uniques ne peut être mise en évidence à cause de l'impossibilité d'éliminer par filtrage spectral le faisceau excitateur, mais une excitation résonante à deux photons permettrait de surmonter ce problème. La mise en oeuvre de cette idée représenterait une avancée importante par rapport aux dispositifs aujourd'hui disponibles, d'une part en termes de taux de répétition (qui peut être très élevé, grâce à la courte durée de vie des polaritons, de l'ordre de quelques picosecondes), et d'autre part en termes de taux de collection des photons émis, théoriquement de 100% grâce à la sélection modale opérée par la cavité.

La recherche de sources semi-conductrices de lumière non classique pourrait être élargie à des classes de dispositifs encore plus larges au vu de la remarque suivante : malgré les avantages qu'il offre (intensités de seuil plus basses, temps de réponse plus courts, nouveaux schémas d'accord de phase), le régime de couplage fort lumière-matière n'est pas une condition nécessaire à une réduction du bruit quantique. Comme je l'ai montré, il introduit même une limitation fondamentale liée à la perte de la partie excitonique du polariton lors de toute mesure optique. Il implique aussi (du moins pour une structure de semiconducteurs III-V) un fonctionnement à basse température. On peut même envisager d'utiliser les non-linéarités des matériaux semi-conducteurs dans leur zone de transparence plutôt que celles présentes au voisinage d'une résonance de puits quantiques, en trouvant des stratégies de confinement de la lumière pour limiter les intensités de pompe requises (voir par exemple la référence [Razzari 05]). Cet axe de recherche me semble très intéressant à explorer dans la perspective de réaliser des sources compactes fonctionnant à température ambiante pour l'information quantique des variables continues.

2.9 Publications personnelles sur ce sujet

1. G. Messin, J.-Ph. Karr, H. Eleuch, J.-M. Courty, E. Giacobino *Squeezed states and the quantum noise of light in semiconductor microcavities*, J. Phys. : Condens. Matter **11**, 6069 (1999).
2. G. Messin, J.-Ph. Karr, A. Baas, G. Khitrova, R. Houdré, R.P. Stanley, U. Oesterle, E. Giacobino, *Parametric polariton amplification in semiconductor microcavities*, Phys. Rev. Lett. **87**, 127403 (2001).
3. E. Giacobino, J.-Ph. Karr, G. Messin, H. Eleuch, A. Baas, *Quantum optical effects in semiconductor microcavities*, C. R. Acad. Sci. (Paris) **3**, 1 (2002).
4. A. Baas, J.-Ph. Karr, H. Eleuch, E. Giacobino, *Optical bistability in semiconductor*

- microcavities in the strong coupling regime*, Phys. Rev. A **69**, 023809 (2004).
5. J.-Ph. Karr, A. Baas, R. Houdré, E. Giacobino, *Squeezing in semiconductor microcavities in the strong coupling regime*, Phys. Rev. A **69**, 031802(R) (2004).
 6. J.-Ph. Karr, A. Baas, E. Giacobino, *Twin polaritons in semiconductor microcavities*, Phys. Rev. A **69**, 063807 (2004).
 7. A. Baas, J.-Ph. Karr, M. Romanelli, A. Bramati, E. Giacobino, *Optical bistability in semiconductor microcavities in the nondegenerate parametric oscillation regime : analogy with the optical parametric oscillator*, Phys. Rev. B **70**, 161307(R) (2004).
 8. E. Giacobino, J.-Ph. Karr, A. Baas, G. Messin, M. Romanelli, A. Bramati, *Quantum coherent effects in cavity exciton polariton systems*, Solid State Comm. **134**, 97 (2005).
 9. M. Romanelli, C. Leyder, J.-Ph. Karr, A. Baas, E. Giacobino, A. Bramati, *Towards quantum correlated polariton modes in semiconductor microcavities*, J. Opt. B : Quantum Semiclass. Opt. **7**, S523 (2005).
 10. A. Baas, J.-Ph. Karr, M. Romanelli, A. Bramati, E. Giacobino, *Quantum degeneracy of microcavity polaritons*, Phys. Rev. Lett. **96**, 176401 (2006).
 11. M. Romanelli, C. Leyder, J.-Ph. Karr, E. Giacobino, A. Bramati, *Four wave mixing oscillation in a semiconductor microcavity : generation of two correlated polariton populations*, Phys. Rev. Lett. **98**, 106401 (2007).
 12. C. Leyder, M. Romanelli, J.-Ph. Karr, E. Giacobino, T.C.H. Liew, M.M. Glazov, A.V. Kavokin, G. Malpuech, A. Bramati, *Observation of the optical spin Hall effect*, Nature Physics **3**, 628 (2007).
 13. C. Leyder, T.C.H. Liew, A.V. Kavokin, I.A. Shelykh, M. Romanelli, J.-Ph. Karr, E. Giacobino, A. Bramati, *Interference of coherent polariton beams in microcavities : polarization-controlled optical gates*, Phys. Rev. Lett. **99**, 196402 (2007).
 14. C. Leyder, M. Romanelli, J.-Ph. Karr, E. Giacobino, A. Bramati, *Generation of entangled vacuum modes by four-wave mixing in a semiconductor microcavity*, soumis à Phys. Rev. A (2008).

3. Spectroscopie de l'ion moléculaire H_2^+

3.1 Introduction

3.1.1 Métrologie optique du rapport m_p/m_e

La connaissance des constantes fondamentales est au coeur de la physique. Des valeurs précises et fiables de ces constantes sont essentielles pour toute discipline scientifique. Elles doivent être testées rigoureusement, dans des situations aussi variées que possible. Cependant, les expériences destinées à mesurer les constantes fondamentales atteignent souvent un niveau de complexité tel qu'elles ne sont réalisées qu'une seule fois, par un unique groupe de recherche. C'est le cas des valeurs actuellement acceptées des masses du proton [Farnham 95, Van Dyck 99] et de l'électron [Verdú 04, Werth 06] dont est tiré le rapport m_p/m_e avec une incertitude relative de 4.3×10^{-10} [CODATA 06]. Une autre constante extrêmement importante, la constante de structure fine α , est reliée à m_p/m_e par l'équation :

$$\alpha^2 = \frac{2R_\infty}{c} [6.6 \times 10^{-12}] \frac{m_x}{m_p} [2.0 \times 10^{-10}] \frac{m_p}{m_e} [4.3 \times 10^{-10}] \frac{h}{m_x} [3.8 \times 10^{-9}] \quad (3.1)$$

où R_∞ est la constante de Rydberg et m_x la masse de l'atome x (cesium ou rubidium) [Cladé 06]. Les nombres entre crochets indiquent l'incertitude relative actuelle sur les rapports intervenant dans cette relation. Récemment, le groupe de S. Chu a proposé une nouvelle méthode expérimentale qui permettrait de déterminer h/m_x avec une précision de 5×10^{-10} [Müller 06]. Une détermination plus précise de m_p/m_e représente une suite logique pour réduire encore l'incertitude sur la constante de structure fine.

En 1976, W.H. Wing réalise la première expérience de spectroscopie ro-vibrationnelle de haute précision de l'ion moléculaire HD^+ [Wing 76], et suggère que la comparaison de données expérimentales plus précises avec des prédictions théoriques permettrait de déterminer les rapports m_p/m_e et m_d/m_p ¹. En 1995, F. Biraben reprend cette idée en proposant d'utiliser la spectroscopie vibrationnelle à deux photons de l'ion H_2^+ pour déterminer m_p/m_e . Cette possibilité repose sur la dépendance des fréquences de transition en fonction des constantes fondamentales. Pour les transitions vibrationnelle et rotationnelle fondamentales, on a ap-

¹ L'incertitude actuelle sur le rapport des masses du deutéron et du proton est de 1.1×10^{-10} .

proximativement

$$\nu_{\text{vib}} \sim \sqrt{m_e/\mu} R_\infty c, \quad \nu_{\text{rot}} \sim (m_e/\mu) R_\infty c, \quad (3.2)$$

où μ est la masse réduite des deux noyaux. Il s'agirait donc d'une mesure directe des *rappports* de masse, par une méthode radicalement différente de celles utilisées jusqu'ici, ce qui est très positif d'un point de vue métrologique : les déterminations actuelles proviennent de mesures de fréquences cyclotron et de fréquences de Larmor en piège de Penning.

Grâce aux progrès récents de plusieurs techniques expérimentales comme le refroidissement sympathique d'ions piégés, la mesure de fréquences par les peignes femtoseconde, le développement de sources laser accordables dans l'infrarouge lointain (lasers à cascade quantique), il paraît tout à fait possible d'obtenir une précision de l'ordre de 10^{-10} ou mieux, compatible avec une meilleure détermination des rapports de masse ; pour les prédictions théoriques, une telle précision est aussi envisageable en raison de la simplicité du système. A la fin des années 1990, le groupe de S. Schiller entreprend la construction d'une expérience de spectroscopie d'ions moléculaires hydrogène (en particulier HD^+) piégés et refroidis, dont l'un des objectifs est la détermination de m_p/m_e et m_d/m_p [Schnitzler 01]. Au laboratoire Kastler Brossel, Laurent Hilico et Nicolas Billy commencent le calcul des niveaux d'énergie non relativistes [Grémaud 98, Hilico 00], montrent la faisabilité de la spectroscopie à deux photons de l'ion H_2^+ [Hilico 01], et obtiennent les financements nécessaires pour démarrer une expérience dans les locaux de l'université d'Evry.

Une autre application excitante de la spectroscopie de très haute résolution de H_2^+ et de ses isotopes a été proposée récemment [Schiller 05]. Une comparaison de plusieurs fréquences de transition, (soit sur le même isotope, soit sur deux isotopes différents), permettrait de tester la dépendance temporelle des rapports de masse m_p/m_e ou m_d/m_p ; les expériences menées sur H_2^+ et HD^+ sont complémentaires dans cette perspective. Des limites au niveau de 10^{-15} /an ou mieux pourraient être fixées en appliquant les techniques de spectroscopie de paires d'ions utilisant la logique quantique [Schmidt 05]. Les tests de variation des rapports de masses suscitent actuellement un grand intérêt [Flaumbaum 07a, Shelkovnikov 08] et ont fait l'objet de plusieurs propositions d'expériences [Flaumbaum 07b, Zelevinsky 08, DeMille 07, Odom 08]. En effet, la plupart des modèles prévoient que si les constantes fondamentales varient en fonction du temps, le rapport m_p/m_e devrait varier 30 à 40 fois plus vite que la constante de structure fine.

3.1.2 Principe de l'expérience

L'ion moléculaire H_2^+ est la plus simple des molécules stables, et joue un rôle important comme système modèle dans les calculs de niveaux d'énergie moléculaires [Leach 95], ainsi qu'en astrophysique. Malgré cela, il a fait l'objet de très peu d'études de spectroscopie de

haute résolution. Seules deux catégories d'expériences ont été menées : la spectroscopie radiofréquence de la structure hyperfine a été réalisée sur des ions H_2^+ piégés dans un piège de Paul [Jefferts 69], et des transitions rotationnelles et ro-vibrationnelles proches de la limite de dissociation ont été étudiées par spectroscopie laser ou micro-onde sur des faisceaux d'ions [Carrington 96]. Ce manque de données expérimentales est lié au fait que les transitions ro-vibrationnelles à un photon entre états liés y sont interdites (sauf dans une petite région au voisinage de la limite de dissociation, où les courbes électroniques $1s\sigma_g$ et $2p\sigma_u$ se recouvrent [Critchley 01]).

D'où l'idée d'avoir recours à la spectroscopie vibrationnelle à deux photons sans effet Doppler pour déterminer m_p/m_e . Le calcul des probabilités de transition [Hilico 01] a montré que seules les transitions de $\Delta v = 1$, situées dans la gamme 8-12 μm , sont suffisamment intenses (dans tout le texte, on notera respectivement v et L les nombres quantiques vibrationnel et rotationnel). Le premier problème qui se pose est la mise au point d'une source laser puissante et stable dans ce domaine de longueurs d'onde. Les lasers à CO_2 , qui possèdent un spectre de raies entre 9 et 11 μm , répondent à ces critères, mais il n'existe malheureusement pas de coïncidence entre les transitions de H_2^+ et les raies du CO_2 . C'est le développement récent des lasers à cascade quantique (QCL) *accordables* qui rend possible la spectroscopie vibrationnelle de H_2^+ . En fonctionnement libre, ces lasers présentent cependant un bruit de fréquence et une largeur de raie qui sont incompatibles avec la précision recherchée. La stabilisation en fréquence d'un QCL pour en faire une source utilisable en métrologie représente l'un des défis majeurs de l'expérience -il existe encore très peu de réalisations de ce type.

Les transitions à deux photons de H_2^+ étant peu intenses, il est nécessaire -même en utilisant une cavité de surtension- de travailler sur des ions piégés pour assurer des temps d'interaction suffisamment longs. Un piège radiofréquence (piège de Paul) est préférable à un piège de Penning, ce dernier nécessitant un champ magnétique élevé qui pourrait poser problème pour la spectroscopie de haute résolution. Le faisceau excitateur devant être focalisé pour augmenter le taux de transition, le piège doit être de petite taille afin de minimiser les effets du temps de transit.

La méthode la plus simple pour produire des ions H_2^+ est l'impact électronique sur H_2 . Les ions sont alors créés dans une distribution d'états ro-vibrationnels [von Busch 72, Weijun 93], qui sont tous métastables puisque la désexcitation à un photon est interdite ; typiquement, la population d'un état hyperfin donné est inférieure à 1%. Au vu de ces deux éléments -piège de petites dimensions, faible proportion d'ions dans l'état initial de la transition- on comprend l'utilité d'une étape de préparation de l'état des ions, et d'une méthode très sensible de détection de la transition. Il s'agit de détecter le changement d'état ro-vibrationnel de quelques ions, voire d'un seul ion, sachant que les états liés de H_2^+ ne fluorescent pas.

La solution retenue consiste à utiliser une méthode de type REMPD (Resonance-Enhanced Multi-Photon Dissociation) à $(2+1')$ photons sur une transition $v = 0 \rightarrow v = 1$. Lorsqu'on éclaire des ions H_2^+ avec un laser UV ($\lambda \sim 250$ nm), la section efficace de photo-dissociation ($\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H} + \text{H}^+$) de l'état vibrationnel $v = 1$ est environ 200 fois plus grande que celle de l'état $v = 0$ [Dunn 68, Kilic 05]. Ce mécanisme permet d'une part de préparer un nuage d'ions piégés dans l'état $v = 0$ en "cassant" les $v \geq 1$, d'autre part de détecter l'excitation de la transition par une diminution du nombre d'ions H_2^+ et/ou une augmentation du nombre d'ions H^+ . Ces deux espèces sont séparées par temps de vol, envoyées sur un détecteur d'ions et comptées. Le principe de la détection par REMPD est représenté schématiquement sur la figure 3.1.

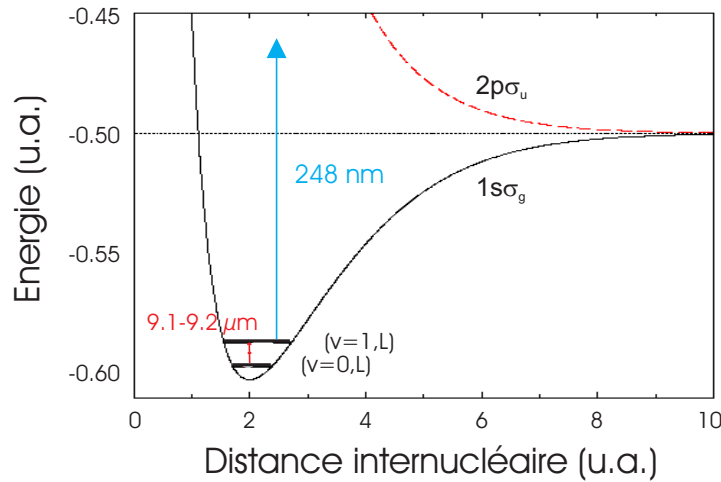


Fig. 3.1: Principe de la spectroscopie d'ions H_2^+ par REMPD $(2+1')$. Un QCL accordable vers $9.1\text{-}9.2$ μm excite une transition vibrationnelle à deux photons $(v = 0, L) \rightarrow (v = 1, L)$. Les ions excités dans l'état $v = 1$ sont dissociés par un laser UV à 248 nm.

3.1.3 Les besoins théoriques

La métrologie optique du rapport m_p/m_e nécessite que les prédictions théoriques des fréquences de transition ro-vibrationnelles atteignent une précision relative de l'ordre de 10^{-10} . Au moment de la naissance des projets de spectroscopie de H_2^+ et de HD^+ , les résultats de référence dans ce domaine étaient ceux de R.E. Moss [Moss 93a, Moss 93b, Moss 93c] qui a calculé la quasi-totalité des états liés de H_2^+ et de ses isotopes en incluant les corrections relativistes et radiatives dominantes. L'incertitude relative sur une fréquence de transition $(v = 0, L) \rightarrow (v = 1, L)$ était d'environ 10^{-7} (quelques MHz sur une fréquence de l'ordre de 30 THz). Il s'agissait donc de faire progresser la précision de 3 ordres de grandeur pour

atteindre une incertitude de quelques kHz, un niveau qui se rapproche de celui obtenu dans les études de l'atome d'hydrogène [Karshenboim 05]. Cet objectif ambitieux implique la prise en compte de corrections relativistes et radiatives d'ordre élevé et une description détaillée de la structure hyperfine.

Par ailleurs, le choix de la transition à sonder, ainsi que la comparaison avec les résultats expérimentaux en vue d'extraire une valeur de m_p/m_e , requièrent le calcul du spectre des transition à deux photons, incluant les effets de structure hyperfine et de la polarisation d'excitation. Au-delà du calcul de la position et de l'intensité des raies, un calcul de forme de raie, incluant en particulier l'effet Doppler du second ordre et la largeur spectrale finie de la source laser, est souhaitable pour réduire l'incertitude de la comparaison théorie-expérience. Enfin, les effets systématiques liés aux perturbations extérieures (champs électriques et magnétiques, rayonnement de corps noir, collisions) doivent être évalués. Il est très positif que leur influence puisse être calculée très précisément, grâce à la relative simplicité des ions moléculaires hydrogène.

Depuis mon recrutement dans l'équipe de Laurent Hilico en septembre 2002, je me suis investi dans l'étude théorique du problème coulombien à trois corps, dans le but principal d'améliorer les prédictions sur le spectre des ions moléculaires hydrogène, selon les directions mentionnées ci-dessus. Les principaux résultats de ce travail sont présentés dans la partie 3.2. J'ai également participé à la construction de l'expérience de spectroscopie à deux photons de H_2^+ . Le montage expérimental mis en place, ainsi les premières expérience qui ont permis de caractériser ses performances attendues, sont décrits dans la partie 3.3.

Seuls les travaux théoriques directement en rapport avec le projet expérimental sont discutés ici. Notre activité sur le problème coulombien à trois corps a également trouvé des applications dans le domaine des ions moléculaires exotiques, où l'électron est remplacé par un muon ou un pion. Lors de la thèse de Senem Kilic, les durées de vie coulombienne et radiative des résonances des ions $pp\mu$, $pp\pi$, $dd\mu$, $dd\pi$ et $td\mu$ ont été calculées. Ces données sont utiles à l'interprétation des expériences de spectroscopie de l'hydrogène muonique [Pohl 06] et de l'hydrogène pionique [Marton 07] qui visent respectivement à tester l'électrodynamique quantique et la théorie de l'interaction forte. Ces résultats sont présentés dans la publication 1.

3.2 Calculs de haute précision sur les ions moléculaires hydrogène

Le calcul précis des niveaux d'énergie de H_2^+ et de ses isotopes est essentiel pour que les observations spectroscopiques puissent aboutir à une nouvelle détermination des rapports

de masses. Les noyaux étant de charge $Z = 1$, on peut utiliser une approche perturbative. Dans un premier temps, les niveaux d'énergie non relativistes sont déterminés en résolvant l'équation de Schrödinger pour le problème coulombien à trois corps². Les fonctions d'onde obtenues sont ensuite utilisées pour calculer les corrections d'électrodynamique quantique, exprimées sous forme d'un développement en puissances de la constante de structure fine α . Elles permettent aussi d'obtenir d'autres quantités physiques importantes vis-à-vis de notre projet expérimental, telles que probabilités de transition, polarisabilités et facteurs de Landé.

3.2.1 Niveaux d'énergie non relativistes

Il est maintenant bien établi que l'approche la plus efficace pour étudier les états liés du problème coulombien à trois corps consiste à utiliser une méthode variationnelle. De nombreuses méthodes, différant par le choix du système de coordonnées et de la base de fonctions, ont été appliquées à toute la gamme des systèmes atomiques et moléculaires à trois corps. Depuis la fin des années 1990, la précision sur les niveaux d'énergie a progressé de façon spectaculaire, grâce à l'amélioration des méthodes variationnelles et à l'augmentation de la puissance des ordinateurs (voir en particulier les références [Korobov 00, Schwartz 02, Bailey 02, Yan 03, Cassar 04]). Les niveaux fondamentaux de l'atome d'hélium et de H_2^+ ont ainsi été obtenus avec une précision relative de 3×10^{-47} [Schwartz 06] et 8×10^{-30} [Li 07] respectivement. Par comparaison, évaluons le niveau de précision requis pour le calcul des corrections relativistes et radiatives : une précision relative de 10^{-10} sur les fréquences de transition vibrationnelles (qui sont de l'ordre de 0.01 u.a.) correspond environ à 10^{-12} sur les niveaux d'énergie. Les corrections dominantes étant d'ordre relatif $\alpha^2 \sim 5 \times 10^{-5}$, elles doivent être calculées avec une précision relative de l'ordre de 10^{-8} . Dans un calcul variationnel, l'incertitude sur la fonction d'onde est typiquement de l'ordre de la racine carrée de l'incertitude sur l'énergie³. Cela signifie qu'une précision sur l'énergie de l'ordre de 10^{-16} au moins doit être atteinte. On voit donc que le problème non relativiste ne représente plus une limitation à la précision des calculs.

Les performances d'un calcul variationnel, que l'on peut caractériser par la vitesse à laquelle l'énergie converge vers la valeur exacte lorsqu'on augmente la taille N de la base, sont d'autant meilleures que les fonctions de base sont "proches" des fonctions propres. Il importe donc de bien comprendre les détails du comportement des fonctions d'onde (en particulier à la limite d'une collision entre deux particules, et à longue distance) afin d'inclure dans la base

² Pour atteindre la précision voulue, il faut bien sûr aller au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer et prendre en compte entièrement la dynamique des trois particules.

³ Cela peut se comprendre en traitant comme une perturbation la restriction du hamiltonien au complémentaire de l'espace dans lequel on a réalisé le calcul variationnel. Selon la théorie des perturbations, une erreur d'ordre 1 sur la fonction d'onde se manifeste par une erreur d'ordre 2 sur l'énergie.

des fonctions présentant le même comportement⁴. Cependant, la puissance des ordinateurs actuels rend moins cruciale l'optimisation du taux de convergence, et d'autres critères rentrent en considération, comme la simplicité des calculs analytiques ou la facilité d'utilisation.

Principe du calcul

L'hamiltonien d'un ion moléculaire hydrogène s'écrit, en unités atomiques ($\hbar = m_e = q^2/4\pi\epsilon_0 = 1$) :

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2} + \frac{\mathbf{P}_1^2}{M_1} + \frac{\mathbf{P}_2^2}{M_2} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (3.3)$$

où M_i , \mathbf{P}_i désignent la masse et l'impulsion du noyau i , et \mathbf{p} l'impulsion de l'électron. r_1 , r_2 sont les distances entre les noyaux et l'électron et r_{12} celle entre les noyaux. On cherche à résoudre l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \quad (3.4)$$

où \mathbf{r} , \mathbf{R}_i sont respectivement les positions de l'électron et du noyau i .

La première étape du calcul consiste à exploiter les symétries du problème pour réduire le nombre de degrés de liberté. L'invariance par translation permet de passer dans le référentiel du centre de masse, on passe ainsi de 9 à 6 degrés de liberté. Du fait de l'invariance par rotation, les états propres peuvent être classés en utilisant les nombres quantiques (L, M) du moment cinétique orbital total. On peut alors séparer les variables angulaires et radiales pour se ramener à 3 degrés de liberté. Un état de moment cinétique (L, M) se décompose sur $2L+1$ directions angulaires et est représenté par $2L+1$ fonctions des trois coordonnées radiales qui vérifient une équation de Schrödinger effective.

L'hamiltonien (3.3) possède également une symétrie discrète, la parité, qui permet de simplifier encore le problème (sans réduire le nombre de degrés de liberté). A partir des $2L+1$ fonctions angulaires on peut construire L fonctions de parité $(-1)^L$ et $L+1$ fonctions de parité $(-1)^{L+1}$. Un état (L, M) de parité donnée est donc représenté par L ou $L+1$ fonctions radiales selon les cas. Enfin, les ions moléculaires symétriques (tels que $M_1 = M_2$) comme H_2^+ et D_2^+ possèdent une symétrie supplémentaire, à savoir l'échange des noyaux. Les états peuvent être classés en états singulets (impairs par rapport à l'échange des noyaux) ou triplets (pairs). De manière similaire, cette symétrie permet de simplifier le problème : on en déduit des propriétés de symétrie vérifiées par les fonctions radiales, ou des relations entre fonctions radiales.

L'hamiltonien effectif H_{eff} apparaissant dans l'équation de Schrödinger radiale présente des singularités à l'origine provenant du potentiel coulombien en $1/r$. Celles-ci peuvent être

⁴ Voir la référence [Schwartz 02] qui compare dans le cas de l'atome d'hélium les taux de convergence obtenus avec plusieurs bases de fonctions.

supprimées en multipliant l'équation de Schrödinger par $r_1 r_2 r_{12}$. Le problème à résoudre devient alors une équation aux valeurs propres généralisée :

$$A|\psi\rangle = EB|\psi\rangle \quad (3.5)$$

avec $B = r_1 r_2 r_{12}$ et $A = BH_{\text{eff}}$. De plus, la séparation des variables angulaires donne lieu à des termes centrifuges en $1/r^2$, analogues au terme $L(L+1)/r^2$ qui apparaît dans la résolution du problème à deux corps (atome d'hydrogène). Ces divergences peuvent être régularisés en factorisant la fonction d'onde radiale de façon adéquate [Schwartz 61], de manière similaire au problème à deux corps où il est possible de factoriser un facteur r^L dans la fonction d'onde, ce qui compense exactement le terme centrifuge.

À partir de ce point, les différentes méthodes de résolution diffèrent par le choix du système de coordonnées radiales et de la base de fonctions sur laquelle on développe la fonction d'onde radiale. Je décris ici les deux méthodes que nous avons utilisées, qui reposent sur des philosophies très différentes dans l'approche du problème.

Coordonnées périmétriques

La première méthode que nous avons mise en oeuvre utilise les coordonnées *périmétriques* [Coolidge 37]

$$\begin{aligned} x &= r_1 + r_2 - r_{12} \\ y &= r_1 - r_2 + r_{12} \\ z &= r_1 + r_2 - r_{12} \end{aligned} \quad (3.6)$$

et des fonctions de base Sturmiennes des coordonnées x, y, z :

$$\left| n_x^{(\alpha)}, n_y^{(\beta)}, n_z^{(\beta)} \right\rangle = \left| n_x^{(\alpha)} \right\rangle \otimes \left| n_y^{(\beta)} \right\rangle \otimes \left| n_z^{(\beta)} \right\rangle \quad (3.7)$$

où le ket $\left| n_u^{(\alpha)} \right\rangle$ représente la fonction

$$\chi_n(\alpha u) = (-1)^n \sqrt{(\alpha)} L_n(\alpha u) e^{-\alpha u/2}. \quad (3.8)$$

n est un entier positif ou nul et L_n le polynôme de Laguerre d'ordre n ; les deux paramètres variationnels, α^{-1} et β^{-1} , sont des échelles de longueur. Le comportement à longue distance de la fonction d'onde est en $e^{-\alpha(r_1+r_2)} e^{-(2\beta-\alpha)r_{12}}$. L'échelle de longueur du mouvement des électrons est α^{-1} . Dans le cas moléculaire, l'échelle de longueur du mouvement nucléaire $(2\beta - \alpha)^{-1}$ est beaucoup plus petite que celle du mouvement électronique, ce qui conduit à prendre $\beta \gg \alpha$.

L'idée principale est que ce choix de coordonnées et de fonctions de base tire parti des symétries dynamiques du problème, si bien que l'hamiltonien, exprimé dans cette base, présente des règles de couplage strictes et peut être écrit sous forme d'une matrice "bande". Ce type de matrice peut être diagonalisé très efficacement : on gagne ainsi sur le temps de calcul, la quantité de mémoire nécessaire et sur la stabilité numérique. De plus, les fonctions de base sont des fonctions propres hydrogénoïdes, et donc bien adaptées à la description des états excités proches de la limite de dissociation.

Cette méthode a été appliquée avec beaucoup de succès à l'étude des états S^e [Pekeris 58, Pekeris 59] et P^o [Wintgen 93] de l'atome d'hélium. Elle a été mise en oeuvre au laboratoire Kastler Brossel par Dominique Delande et Benoît Grémaud pour étudier les aspects chaotiques de la dynamique quantique de l'atome d'hélium au voisinage de la limite de double ionisation [Grémaud 97, Püttner 01]; dans cet objectif, le mouvement du noyau, qui avait été négligé dans les calculs précédents, a été pris en compte. Laurent Hilico a ensuite adapté ces calculs à d'autres catégories d'états en vue de l'étude des ions moléculaires hydrogène : les états S^e des systèmes ne présentant pas de symétrie d'échange (comme HD^+), et les états P^e des systèmes symétriques [Hilico 00]. J'ai encore étendu ces calculs aux états P^o des systèmes non symétriques (publication 2) et aux états D^e (systèmes symétriques et non symétriques) (publication 3) afin de diversifier les transitions sur lesquelles l'expérience et la théorie pourront être comparées.

Quelques mots sur la mise en oeuvre numérique des calculs : la forme analytique des opérateurs A et B (cf. équation (3.5)) ayant été obtenue pour une catégorie d'états donnée, on peut déterminer leurs règles de sélection et calculer analytiquement tous leurs éléments de matrice non nuls en utilisant un langage de calcul formel (Mathematica 4). Les formules analytiques obtenues sont transcrites automatiquement en langage FORTRAN. L'équation aux valeurs propres généralisées est résolue par l'algorithme de Lanczos, qui permet d'obtenir un nombre restreint de valeurs propres (typiquement 10 à 100) autour d'une énergie \tilde{E} donnée. Il reste à étudier les variations des valeurs propres en fonction des paramètres variationnels α et β afin de déterminer leurs domaines de stationnarité et finalement obtenir les énergies.

Nous avons ainsi calculé les énergies de la quasi-totalité des états ro-vibrationnels de H_2^+ , D_2^+ et HD^+ de moment cinétique orbital $L \leq 2$, ainsi que leurs sensibilités en fonction des rapports de masse (voir la publication 3). La précision atteinte, limitée par le bruit numérique, est de 10^{-14} u.a. sauf pour les tous derniers états vibrationnels, alors que la plupart des données précises publiées dans la littérature ne concernent que l'état fondamental et les premiers états excités (à l'exception notable de la référence [Korobov 06b], qui utilise la méthode décrite au paragraphe suivant). Il faut souligner que ces résultats ont été obtenus sur une seule station

de travail disposant de 8 Go de mémoire vive⁵, avec une arithmétique *double précision*, ce qui représente un gain important en temps de calcul, toutes les autres méthodes nécessitant une arithmétique quadruple précision au moins.

Malheureusement, cette méthode présente une limitation importante : elle n'est efficace que pour les premiers états rotationnels en raison de la factorisation de la fonction d'onde radiale utilisée pour régulariser les termes centrifuges en $1/r^2$. Les différents termes du hamiltonien sont multipliés par des polynômes de degré L ; en conséquence, le nombre de règles de couplage augmente avec la valeur de L (il vaut respectivement 57, 450, 1707 pour $L = 0, 1, 2$), et les matrices deviennent de moins en moins "creuses". La méthode perd donc rapidement son principal avantage, et n'est probablement plus compétitive à partir de $L = 3$.

Coordonnées de type Hylleraas et fonctions de base exponentielles

La deuxième méthode que nous avons utilisée a été développée par Vladimir Korobov [Korobov 00] du Joint Institute for Nuclear Research (Dubna, Russie). Elle utilise comme coordonnées radiales les trois distances inter-particules r_1, r_2, r_{12} (coordonnées de type Hylleraas [Hylleraas 29]), la fonction d'onde radiale étant développée de la façon suivante [Power 72, Thakkar 77, Frolov 95] :

$$F(r_1, r_2, r_{12}) = \sum_{n=1}^N \left\{ C_n \operatorname{Re} \left[e^{-\alpha_n r_{12} - \beta_n r_1 - \gamma_n r_2} \right] + D_n \operatorname{Im} \left[e^{-\alpha_n r_{12} - \beta_n r_1 - \gamma_n r_2} \right] \right\}, \quad (3.9)$$

où les exposants complexes α_n, β_n et γ_n sont générés de façon pseudo-aléatoire dans des intervalles donnés ; les paramètres variationnels complexes sont ici les bornes de ces intervalles, soit 12 paramètres réels au total. Pour les systèmes moléculaires, on ne donne en pratique une partie imaginaire qu'à l'exposant α_n , ce qui permet de reproduire le comportement oscillant de la partie vibrationnelle de la fonction d'onde. La base de fonctions est organisée en plusieurs "couches" dans lesquelles les bornes des intervalles sont optimisées séparément pour représenter le comportement des solutions à différentes échelles de distances. Le nombre total de paramètres variationnels est donc $12 \times n_c$ où n_c est le nombre de couches (typiquement compris entre 2 et 5).

La philosophie de cette méthode est à l'opposé de la précédente. Le but n'est pas de tirer parti des symétries du problème pour avoir des règles de sélection, mais d'utiliser des fonctions de base aussi simples que possible en vue de faciliter le calcul des corrections relativistes et

⁵ Les énergies des derniers états vibrationnels de symétrie P^o de l'ion HD^+ , données dans la publication 2, ont été obtenues sur des clusters de 16 machines de l'IDRIS (64 Go de mémoire vive). Pour ce travail une version parallélisée du code FORTRAN a été écrite grâce à l'aide de Dominique Delande.

d'électrodynamique quantique, tout en optimisant le taux de convergence⁶. Le prix à payer est que les matrices A et B sont "pleines" : par rapport à la méthode des coordonnées périmétriques, on perd sur le nombre d'opérations, et sur la stabilité numérique. L'utilisation d'une arithmétique multiple précision est donc indispensable pour assurer la stabilité numérique de la diagonalisation ; Vladimir Korobov a développé lui-même des "packages" quadruple, sextuple et octuple précision.

La convergence de cette méthode est très rapide, comme le montrent les précisions obtenues sur l'état fondamental de l'hélium : 10^{-24} u.a. avec $N = 5200$ fonctions de base [Korobov 02b], et sur le dernier état vibrationnel $^1S^e$ ($v = 19$) de H_2^+ : 10^{-15} u.a. avec $N = 10000$ [Korobov 06b].

Discussion

Une comparaison des taux de convergence de ces deux méthodes variationnelles sur l'état fondamental de H_2^+ peut être trouvée dans la publication 5. Pour atteindre une précision donnée, la taille de base requise est typiquement trois fois plus grande avec la méthode des coordonnées périmétriques. Cependant, dans ce cas c'est une matrice bande qui est diagonalisée, ce qui nécessite moins d'opérations. Le plus significatif serait de comparer le nombre d'opérations, en tenant compte de la précision de l'arithmétique utilisée. La méthode des coordonnées périmétriques apparaît alors comme la plus "économique" en termes de ressources informatiques (au moins pour les états S). Elle est aussi d'une utilisation plus commode, essentiellement parce qu'elle fonctionne avec beaucoup moins de paramètres variationnels.

Cependant, le développement utilisé par V. Korobov présente deux avantages cruciaux. D'une part, il est applicable sans perte significative d'efficacité à des états de moment cinétique arbitrairement élevé ; cela tient en particulier à ce que la factorisation des fonctions d'onde radiales s'exprime très simplement dans le système de coordonnées r_1, r_2, r_{12} [Schwartz 61]. D'autre part, grâce à la simplicité des fonctions d'onde, les éléments de matrice intervenant dans le calcul des corrections relativistes et radiatives peuvent être calculés analytiquement [Korobov 02a].

Pour évaluer la possibilité d'utiliser la méthode des coordonnées périmétriques pour obtenir ces corrections, j'ai entrepris le calcul de l'un des termes apparaissant à l'ordre le plus bas : la correction relativiste à l'énergie cinétique de l'électron, donnée (en unités atomiques) par $\langle -\alpha^2 \mathbf{p}^4 / 8 \rangle$. Le principe de ce calcul est décrit dans l'annexe B. Il s'avère plus complexe analytiquement et moins stable numériquement qu'avec les fonctions de base exponentielles, et il est probable que le calcul de corrections d'ordre plus élevé poserait de gros problèmes de

⁶ C'est aussi l'esprit de l'approche suivie dans les références [Cassar 04, Li 07] qui utilisent comme fonctions de base des produits d'exponentielles et de puissances de r_1, r_2, r_{12} .

mise en oeuvre, aussi bien analytiques que numériques. Les travaux sur la structure hyperfine (partie 3.2.2) ont donc été menés avec la méthode en coordonnées d'Hylleraas, en utilisant les programmes fournis par V. Korobov. Nous avons aussi choisi cette méthode pour le calcul d'autres quantités telles que les probabilités de transition à deux photons (partie 3.2.3) ou les facteurs de Landé (partie 3.2.4), car elle permet d'explorer une plus large gamme de valeurs de L .

3.2.2 Structure hyperfine

Pour le calcul des corrections d'électrodynamique quantique, nous avons mis en place une collaboration avec Vladimir Korobov, qui a commencé en 2004 un calcul systématique *ab initio* des termes les plus importants. Ses travaux sur les corrections indépendantes du spin d'ordres α^4 , α^5 [Korobov 06b] et α^6 [Korobov 08a]⁷ ont permis un gain de précision d'environ deux ordres de grandeur sur les calculs antérieurs [Moss 93c]. La précision relative sur les fréquences de transition vibrationnelles indépendantes du spin atteint désormais 4×10^{-10} (voir Table 3.2 en partie 3.4.2) [Korobov 08a].

L'un des objets de notre travail commun a été le calcul précis de la structure hyperfine de l'ion H_2^+ . Celle-ci a été étudiée directement dans des expériences de spectroscopie radiofréquence sur des ions piégés [Jefferts 69], ou indirectement, via la spectroscopie micro-onde des états de Rydberg de H_2 [Fu 92, Osterwalder 04]. La meilleure précision obtenue à ce jour est celle de l'expérience de K.B. Jefferts, qui a mesuré les fréquences de transition hyperfines avec une incertitude de 1.5 kHz [Jefferts 69]. La précision a été poussée encore plus loin (2 Hz) par S. Menasian sur quelques transitions [Menasian 73]. La plupart des études théoriques de ce problème se sont situées dans le cadre de l'approximation adiabatique [Luke 69, McEachran 78]. Plus récemment, les corrections non-adiabatiques au premier ordre ont été prises en compte [Babb 91] et la constante de couplage spin nucléaire-rotation a été obtenue avec une meilleure précision [Babb 95]. L'accord avec les résultats expérimentaux [Babb 92] (150 kHz pour les plus grands écarts hyperfins ou 5-10 kHz pour les petits écarts) n'est pas encore suffisamment bon vis à vis de notre objectif métrologique. Nous avons donc entrepris un calcul *ab initio* complètement non-adiabatique, utilisant les fonctions d'onde vibrationnelles obtenues par la méthode en coordonnées d'Hylleraas précédemment décrite.

Avant de présenter ces résultats, décrivons brièvement l'approche suivie par V. Korobov pour le calcul systématique des corrections en puissances successives de α , qui porte le nom

⁷ Dans tout le texte, on utilise des ordres "absolus" et non relatifs à l'énergie non relativiste. Avec cette convention, l'énergie non relativiste est donc d'ordre α^2 . Les corrections d'électrodynamique quantique peuvent s'écrire comme un développement en puissances de α , ($Z\alpha$) et m_e/m_p . Pour simplifier la présentation, on ne mentionnera en général que la puissance de α .

d'électrodynamique quantique non relativiste (nonrelativistic QED, dite NRQED)⁸. L'idée de la NRQED, initialement formulée par Caswell et Lepage [Caswell 86], est de bâtir une théorie non relativiste effective, complètement équivalente à la QED jusqu'à un ordre donné, pour l'étude des systèmes faiblement liés (i.e. de faible Z). On commence par écrire un Lagrangien non relativiste en termes de spineurs de Pauli à deux composantes, contenant toutes les interactions locales possibles satisfaisant les symétries requises : invariance de jauge, parité, renversement du temps, invariance galiléenne, hermiticité. Les constantes de couplage apparaissant dans ce Lagrangien sont ensuite déterminées en imposant que les prédictions de la NRQED coïncident avec celles de la QED jusqu'à un ordre donné. Une fois construit le Lagrangien de la NRQED, on peut l'utiliser pour déterminer les corrections aux énergies et aux fonctions d'onde en appliquant la théorie des perturbations.

Les termes d'interaction de la NRQED doivent être régularisés en introduisant une coupure Λ sur l'impulsion échangée ; cette théorie devant être appliquée à des systèmes non relativistes, tels que l'impulsion \mathbf{p} vérifie⁹ $p \ll m$, il est naturel de choisir Λ de l'ordre de la masse au repos de l'électron m_e . Les contributions de QED impliquant des impulsions relativistes ($p > m_e$) sont incluses dans le Lagrangien de la NRQED sous forme d'interactions de contact. Les coefficients du Lagrangien dépendent du choix de la coupure, mais les quantités physiques calculées doivent bien sûr en être indépendantes.

Cette théorie permet une étude cohérente et systématique des systèmes non relativistes faiblement liés, et est d'un maniement nettement plus simple que le traitement habituel de la QED des états liés, basé sur l'équation de Bethe-Salpeter. Elle a été appliquée avec succès à plusieurs systèmes : positronium, muonium, hydrogène, hélium...

Les termes dominants

Le calcul de la contribution dominante à la structure hyperfine de l'ion H_2^+ -le moment magnétique anormal de l'électron étant également pris en compte- est présenté dans la publication 4. L'hamiltonien effectif correspondant à cette contribution peut être dérivé en appliquant la NRQED ; il n'est autre que la partie dépendante du spin du hamiltonien de Breit-Pauli décrivant au premier ordre en v^2/c^2 l'interaction d'un ensemble de particules de spin 1/2 [Bethe 77, Berestetsky 82], qui comprend les interactions spin-orbite et spin-autre orbite, et l'interaction spin-spin, qui se sépare en un terme de contact et un terme d'interaction dipôle-dipôle. La prise en compte du moment magnétique anormal de l'électron et de la structure électromagnétique du proton se traduit par une modification des coefficients de cet hamiltonien [Kinoshita 96].

⁸ Pour une présentation détaillée de la NRQED, voir la référence [Kinoshita 96].

⁹ On adopte ici la notation $c = 1$.

L'étape suivante consiste à moyenner les opérateurs agissant sur les variables spatiales sur les fonctions d'onde variationnelles pour obtenir un hamiltonien effectif agissant uniquement sur les variables de spin, dont les coefficients dépendent de l'état ro-vibrationnel considéré. Les éléments de matrices des différents opérateurs sont calculés analytiquement : des manipulations d'algèbre angulaire permettent de traiter la partie angulaire des intégrales, et la partie radiale se réduit à des combinaisons linéaires d'intégrales du type

$$\Gamma_{lmn}(\alpha, \beta, \gamma) = \iiint r_1^l r_2^m r_{12}^n e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_{12}} dr_1 dr_2 dr_{12} \quad (3.10)$$

dont les méthodes de dérivation sont données dans la référence [Korobov 02a]. On aboutit ainsi au hamiltonien effectif de spin suivant :

$$H_{\text{eff}} = b_F(\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}_e) + c_e(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}_e) + c_I(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) + \frac{d_1}{(2L-1)(2L+3)} \left\{ \frac{2}{3} \mathbf{L}^2(\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}_e) - [(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I})(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}_e) + (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}_e)(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I})] \right\} + \frac{d_2}{(2L-1)(2L+3)} \left[\frac{1}{3} \mathbf{L}^2 \mathbf{I}^2 - \frac{1}{2}(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) - (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I})^2 \right] \quad (3.11)$$

où \mathbf{S}_e est le spin de l'électron, \mathbf{I} le spin nucléaire total, \mathbf{L} le moment cinétique orbital total. Dans les travaux antérieurs sur la structure hyperfine de H_2^+ [Jefferts 69, McEachran 78, Fu 92], un hamiltonien de spin équivalent aux quatre premiers termes a été employé, sous une formulation légèrement différente ; le dernier terme, correspondant à la partie tensorielle de l'interaction entre les spins nucléaires, n'avait jamais été pris en compte. Les valeurs numériques des coefficients b_F , c_e , c_I , d_1 , d_2 pour les premiers états ro-vibrationnels sont données dans les publications 4, 8.

Le couplage principal étant l'interaction spin électronique-spin nucléaire (premier terme de (3.11)), on choisit de coupler les moments cinétiques de la façon suivante :

$$\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{S}_e, \quad \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{F}. \quad (3.12)$$

Selon le postulat de symétrisation, la fonction d'onde du système doit être antisymétrique vis-à-vis de l'échange des deux protons, ce qui induit une relation entre les valeurs de \mathbf{I} et \mathbf{L} . Si l'électron est dans l'état fondamental $1s\sigma_g$, I vaut 0 lorsque L est pair et 1 lorsque L est impair. Par conséquent, la structure hyperfine des états de L pair est beaucoup plus simple : l'hamiltonien se réduit au terme $c_e(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}_e)$ qui induit une levée de dégénérescence entre deux états de $J = L \pm 1/2$. Pour les états de L impair, le terme $b_F(\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}_e)$ donne la séparation principale entre $F = 1/2$ et $F = 3/2$. On a ensuite une séparation secondaire : les états de $F = 1/2$ se séparent en 2 états $J = L \pm 1/2$, et ceux de $F = 3/2$ en 4 états $J = L \pm 1/2, L \pm 3/2$ (3 états dans le cas $L = 1$, puisque l'état $J = L - 3/2$ n'existe pas). F n'est ici qu'un nombre quantique approché : les termes en $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}_e$ et $\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}$ couplent faiblement les états $F = 1/2$ et $F = 3/2$. Un état hyperfin de (L, J) donné s'écrit en général comme une combinaison linéaire

des états couplés $(L, F = 1/2, J)$ et $(L, F = 3/2, J)$. On note néanmoins (L, F, J) les états hyperfins de H_2^+ , où F est la valeur dominante dans ce développement.

Les états hyperfins et leur positions en énergie s'obtiennent finalement en diagonalisant l'hamiltonien (3.11). Cette procédure est décrite en détail dans la publication 8. A titre d'illustration, la figure 3.2 présente la structure hyperfine des états $(v = 0, L)$ pour L compris entre 0 et 3.

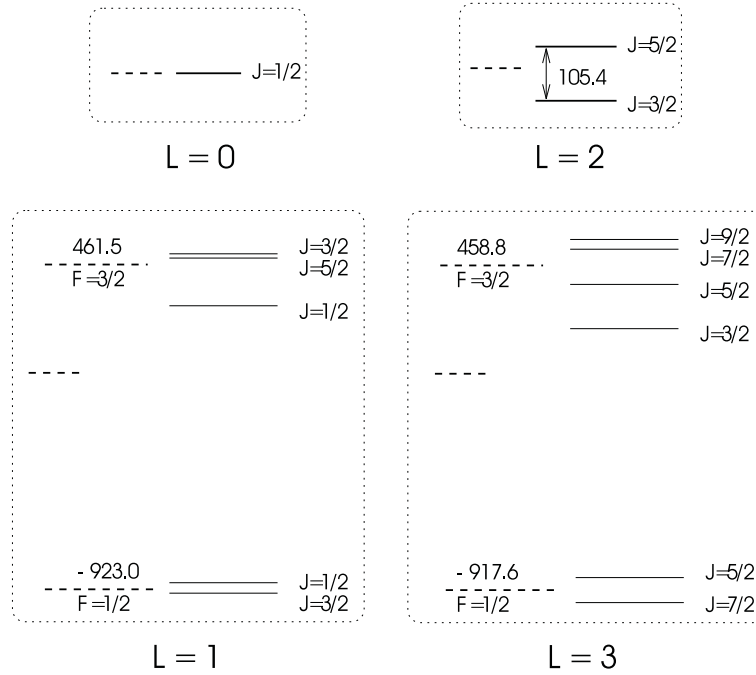


Fig. 3.2: Structure hyperfine des états $(v = 0, L)$ pour L compris entre 0 et 3. Le déplacement du centre des multiplets $F = 1/2$, $F = 3/2$ par rapport au niveau indépendant du spin (pour $L = 1$ et 3), ainsi que la séparation entre les états de $L = 2$, sont indiqués en MHz.

La comparaison avec les résultats expérimentaux de K.B. Jefferts montre un accord au niveau du kHz, de l'ordre de l'incertitude expérimentale de 1.5 kHz, sur les transitions de basse fréquence ($\nu \sim 5\text{-}100$ MHz) entre états de même F , ce qui représente une amélioration d'un facteur 5 à 10 par rapport aux travaux précédents [Babb 92]. En ce qui concerne les transitions de haute fréquence ($\nu \sim 1.2 - 1.5\text{GHz}$) entre états $F = 1/2$ et $F = 3/2$, les désaccords sont de l'ordre de 80 kHz, soit une diminution d'un facteur 2 environ. Cette amélioration peut être attribuée essentiellement à deux facteurs : d'une part la prise en compte d'une interaction supplémentaire (la partie tensorielle de l'interaction entre spins nucléaires), d'autre part le caractère non adiabatique du calcul.

Contributions d'ordre supérieur

A ce stade, la précision théorique est déjà satisfaisante pour les états de L pair. Pour les états de L impair, le désaccord sur les transitions $F = 1/2 \rightarrow F = 3/2$ reste important. Les écarts constatés ne sont pas surprenants puisqu'ils correspondent à la précision du hamiltonien de Breit-Pauli, $\mathcal{O}(\alpha^2) \approx 5 \times 10^{-5}$ (celui-ci contient en effet toutes les contributions d'ordres α^4 et α^5). L'amélioration des prédictions théoriques passe donc par la prise en compte de corrections d'ordre plus élevé. La contribution principale à l'incertitude théorique sur les fréquences de transition $F = 1/2 \rightarrow F = 3/2$ provenant de l'incertitude sur le coefficient de couplage spin électronique-spin nucléaire b_F , nous avons porté nos efforts sur une détermination plus précise de ce coefficient.

A partir de l'ordre α^6 , le niveau de précision visé autorise à négliger les termes de recul (qui font intervenir au moins une puissance supplémentaire de m_e/m_p). Le système considéré est donc ici un électron dans le champ des deux noyaux. Pour évaluer les corrections à la structure hyperfine, on utilisera non plus les fonctions d'onde variationnelles du problème à trois corps (cf. partie 3.2.1) mais des fonctions d'onde électroniques, également déduites d'une approche variationnelle formulée dans la référence [Tsogbayar 06]. Plus précisément, pour une distance internucléaire r_{12} fixée, la fonction d'onde électronique $1s\sigma_g$ est développée de la façon suivante :

$$\psi(r_1, r_2) = \sum_1^\infty C_i \left(e^{-\alpha_i r_1 - \beta_i r_2} + e^{-\beta_i r_1 - \alpha_i r_2} \right) \quad (3.13)$$

La symétrisation en r_1 et r_2 permet de satisfaire la symétrie "gerade" de l'état électronique fondamental. Les exposants α_i et β_i sont réels, et générés de façon pseudo-aléatoire dans des intervalles donnés ; la base est organisée en plusieurs couches (en général deux ou trois) où les bornes des intervalles sont optimisées séparément pour reproduire le comportement de la fonctions d'onde dans différents domaines de distance. On voit que cette méthode est très similaire à celle discutée plus haut pour le problème à trois corps. Ce choix est là encore dicté par les mêmes raisons : la simplicité des fonctions de base permet un calcul analytique des éléments de matrice intervenant dans le calcul des corrections. La convergence de cette méthode variationnelle est excellente, des tailles de base $N \sim 100 - 200$ suffisent pour obtenir les énergies électroniques avec une précision d'environ 20 chiffres significatifs.

Les contributions à prendre en compte sont de plusieurs types : corrections relativistes et radiatives, ainsi que des corrections liées à la structure interne du proton, essentielles à ce niveau de précision. Dans le cadre de la NRQED, un certain nombre de ces corrections peuvent être considérées comme provenant d'interactions de contact, dépendant du module carré de la fonction d'onde non relativiste au point de collision électron-proton. Elles rentrent dans l'hamiltonien effectif sous forme de termes en $\delta(\mathbf{r}_i)$ ($i = 1, 2$), dont les coefficients peuvent

être déduits directement des résultats connus pour l'atome d'hydrogène. C'est le cas des corrections radiatives d'ordres α^6 et $\alpha^7 \ln^2(\alpha)$ [Sapirstein 90, Kinoshita 96] et des corrections de structure du proton [Carlson 08]. Les valeurs moyennes des fonctions delta ayant déjà été obtenues très précisément par V. Korobov [Korobov 06b], tous ces termes ne nécessitent pas de nouveaux calculs. La contribution principale restant à évaluer est la correction relativiste d'ordre α^6 ; je décris ici brièvement les principales étapes de ce calcul, dont le détail est donné dans la publication 10.

Nous avons suivi l'approche NRQED pour dériver toutes les interactions dépendant du spin à l'ordre α^6 , en développant l'amplitude de diffusion d'une particule de Dirac par un champ électromagnétique en puissances de α et \mathbf{p}^2 . On en déduit un hamiltonien effectif $H^{(6)}$. La correction à l'énergie s'obtient en appliquant la théorie des perturbations; pour calculer la contribution totale à l'ordre α^6 , il faut ajouter le déplacement induit à l'ordre deux par l'hamiltonien de Breit-Pauli (d'ordre α^4). Le déplacement d'énergie se met donc sous la forme :

$$\Delta E_{\text{hfs}} = \langle H^{(6)} \rangle + \langle H_u^{(4)} Q (E_0 - H_0)^{-1} Q H_v^{(4)} \rangle \quad (3.14)$$

où $H_u^{(4)}$ et $H_v^{(4)}$ sont des parties du hamiltonien de Breit-Pauli choisies pour de telle façon que le second terme contribue au même ordre que $H^{(6)}$. Les deux termes de l'équation (3.14) présentent des divergences en $r \rightarrow 0$, seule la somme globale étant finie. La dernière étape du calcul analytique consiste à séparer ces divergences afin de les annuler explicitement. C'est relativement simple pour le terme $H^{(6)}$, mais plus complexe pour le terme du second ordre en raison de la présence de l'opérateur $(E_0 - H_0)^{-1}$. Ce terme peut être réécrit en introduisant les fonctions d'onde $\psi^{(1)}$ et $\psi^{(2)}$ définies par

$$(E_0 - H_0)\Psi^{(1)} = QH_u^{(4)}\Psi_0 \quad (3.15a)$$

$$(E_0 - H_0)\Psi^{(2)} = QH_v^{(4)}\Psi_0 \quad (3.15b)$$

L'idée est alors de s'inspirer d'un système plus simple, l'atome d'hydrogène, où on peut étudier plus facilement le comportement analytique des fonctions d'onde $\psi^{(1)}$ et $\psi^{(2)}$ au voisinage de $r = 0$. Une fois connu ce comportement, on peut identifier les transformations à appliquer aux hamiltoniens $H_u^{(4)}$ et $H_v^{(4)}$ pour le régulariser, et finalement séparer les termes divergents. Cette procédure est validée en retrouvant la correction relativiste d'ordre α^6 à la séparation hyperfine de l'état fondamental de l'hydrogène [Berestetsky 82]; on peut alors l'adapter au cas de l'ion H_2^+ .

Finalement, les corrections relativistes sont calculées numériquement : l'hamiltonien effectif obtenu est moyenné sur la fonction d'onde électronique $1s\sigma_g$ pour une grille de valeurs de r_{12} afin d'obtenir une courbe de potentiel $V_{\text{eff}}(r_{12})$ (voir figure 3.3), puis celle-ci est moyennée sur les fonctions d'onde radiales d'une gamme d'états ro-vibrationnels.

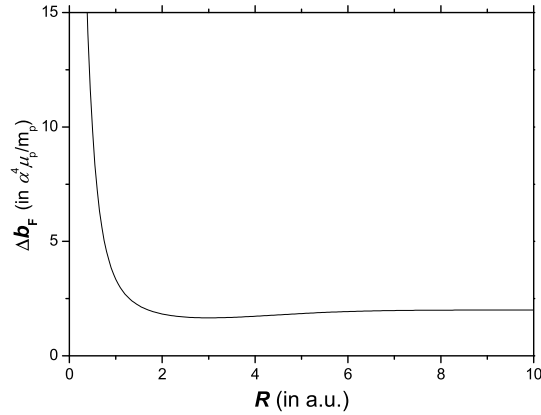


Fig. 3.3: Potentiel effectif correspondant à la correction relativiste d'ordre α^6 au coefficient d'interaction spin-spin b_F , en fonction de la distance internucléaire R . L'échelle d'énergie pour Δb_F est $(\alpha^4 \mu_p / m_p) \times 1$ a.u.

La prise en compte de toutes ces contributions améliore considérablement l'accord avec les résultats expérimentaux de K.B. Jefferts [Jefferts 69], d'un facteur environ 6 : on constate des écarts de 6 à 9 kHz sur la valeur de b_F , supérieurs à l'incertitude expérimentale (environ 1 kHz) et à l'incertitude théorique sur la correction relativiste à b_F (environ 0.1 kHz, liée à l'approximation adiabatique). La comparaison avec le cas de l'atome d'hydrogène, où les calculs ont été poussés plus loin, montre qu'au vu de l'ordre de grandeur des corrections non prises en compte, l'écart devrait être de l'ordre de 2-3 kHz. Il est possible que des corrections d'ordre plus élevés (termes de recul d'ordre α^6 , ou termes d'ordre α^7) puissent avoir une contribution significative, et les travaux théoriques sur la structure hyperfine de H_2^+ doivent être poursuivis.

3.2.3 Transitions à deux photons

Les probabilités de transition à deux photons entre états $^1S^e$ de l'ions H_2^+ ont été obtenues en 2001 par Laurent Hilico, qui a montré la faisabilité d'une expérience pour les transitions $\Delta v = 1$ [Hilico 01]. L'ion HD^+ étant un autre candidat intéressant pour des études de spectroscopie de haute résolution visant à la métrologie des rapports de masse, la question se pose naturellement de savoir si la spectroscopie à deux photons serait aussi une voie prometteuse. Nous avons donc calculé les probabilités de transition à deux photons dans ce système (publication 2). Par ailleurs, les transitions entre états $L = 0$ présentent la particularité de ne pas avoir de structure hyperfine. Si l'on veut étendre les calculs de la référence [Hilico 01] aux

états de $L \neq 0$, les effets de la structure hyperfine et de la polarisation d'excitation doivent être pris en compte¹⁰. La connaissance précise de la structure hyperfine de H_2^+ (cf. partie 3.2.2) nous a permis de calculer le spectre des transitions à deux photons (publication 8). Avant de présenter ces résultats, je décris brièvement les techniques de calcul que nous avons utilisées.

Principe des calculs

Les probabilités de transition à deux photons s'obtiennent à partir de la théorie des perturbations au second ordre. Il est utile de les écrire comme les éléments de matrice d'un "opérateur de transition à deux photons", que l'on décompose ensuite en opérateurs tensoriels irréductibles : la partie angulaire peut ainsi être traitée de façon simple et générale [Grynberg 76]. En adoptant ce formalisme, la probabilité de transition entre deux états $|\phi\rangle$ et $|\psi\rangle$ par absorption de deux photons de même énergie $\hbar\omega$ et de polarisations $\boldsymbol{\epsilon}_1, \boldsymbol{\epsilon}_2$ est proportionnelle à

$$|\langle\phi|{}^S Q_{\boldsymbol{\epsilon}_1\boldsymbol{\epsilon}_2}(E)|\psi\rangle|^2 \quad (3.16)$$

où

$${}^S Q_{\boldsymbol{\epsilon}_1\boldsymbol{\epsilon}_2}(E) = \frac{1}{2} (Q_{\boldsymbol{\epsilon}_1\boldsymbol{\epsilon}_2} + Q_{\boldsymbol{\epsilon}_2\boldsymbol{\epsilon}_1}) \quad (3.17)$$

est l'opérateur de transition à deux photons, avec

$$Q_{\boldsymbol{\epsilon}_1\boldsymbol{\epsilon}_2}(E) = \mathbf{d} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_1 \frac{1}{H - E} \mathbf{d} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_2 \quad (3.18)$$

Dans cette expression, \mathbf{d} est l'opérateur dipôle électrique, H l'hamiltonien complet et $E = E_\phi + \hbar\omega$ est l'énergie de résonance à un photon. On peut montrer que l'opérateur symétrique ${}^S Q_{\boldsymbol{\epsilon}_1\boldsymbol{\epsilon}_2}$ s'écrit comme la somme d'un opérateur scalaire et d'un opérateur tensoriel de rang 2 :

$${}^S Q_{\boldsymbol{\epsilon}_1\boldsymbol{\epsilon}_2} = a_0^{(0)} Q_0^{(0)} + \sum_{q=-2}^2 a_q^{(2)} Q_q^{(2)}, \quad (3.19)$$

où les coefficients $a_q^{(k)}$ dépendent des polarisations $\boldsymbol{\epsilon}_1$ et $\boldsymbol{\epsilon}_2$. Finalement, le calcul des probabilités de transition à deux photons entre états ro-vibrationnels de H_2^+ ou HD^+ se ramène à celui des éléments de matrice réduits $\langle vL||Q^{(k)}||v'L'\rangle$.

On déduit de l'expression (3.19) la règle de sélection $|\Delta L| \leq 2$; de plus l'opérateur ${}^S Q_{\boldsymbol{\epsilon}_1\boldsymbol{\epsilon}_2}$ étant pair, on a $\Delta L = 0, \pm 2$. La probabilité de transition se divise en trois termes correspondant aux trois valeurs possibles du moment cinétique orbital L'' de l'état intermédiaire : $L'' = L + 1, L$ ou $L - 1$. Pour une valeur donnée de L'' , on voit en considérant l'expression (3.18) que le calcul peut être effectué en quatre étapes :

¹⁰ La première transition qui sera sondée dans notre expérience est une transition entre états $L = 2$ (voir partie 3.3).

- calcul de $|\phi'\rangle$, composante de moment cinétique L'' de l'action de l'opérateur dipôle sur l'état $|\phi\rangle$;
- calcul de $|\psi'\rangle$, composante de moment cinétique L'' de l'action de l'opérateur dipôle sur l'état $|\psi\rangle$;
- application de l'opérateur $1/(H-E)$ à l'état $|\psi'\rangle$, où H est la restriction du hamiltonien au sous-espace de moment cinétique L'' . Pour cela on résout le système linéaire $(H-E)|\psi''\rangle = |\psi'\rangle$;
- calcul du produit scalaire $\langle\phi'|\psi''\rangle$.

Le cas de l'ion HD^+

L'étude des probabilités de transition ro-vibrationnelle à deux photons dans HD^+ a été menée en utilisant les fonctions d'onde fournies par la méthode variationnelle en coordonnées périmétriques. Cette méthode étant limitée aux états de moment cinétique $L \leq 2$, on n'a accès qu'aux transitions $S \rightarrow S$ (publication 2), $P \rightarrow P$, $S \rightarrow D$ et $D \rightarrow S$ [Cohen 05]. La figure 3.4 compare le cas des ions H_2^+ et HD^+ sur l'exemple des transitions entre états S . On constate des différences importantes, qui s'expliquent simplement par le fait que les transitions à un photon sont autorisées dans HD^+ et interdites dans H_2^+ . Par conséquent, dans HD^+ les états liés de symétrie P^o peuvent contribuer aux transitions entre états S^e . Si $\Delta v = v' - v$ est un nombre pair, l'énergie de l'état ($v'' = (v + v')/2, L'' = 1$) est très proche de la résonance à un photon $(E(v, L = 0) + E(v', L = 0))/2$ à cause de la structure quasi-harmonique des niveaux vibrationnels, d'où une forte exaltation de la transition. C'est pourquoi les transitions $\Delta v = 2$ (respectivement 4) sont globalement plus intenses que les transitions $\Delta v = 1$ (respectivement 3). Au contraire, dans le cas de H_2^+ seuls les états du continuum peuvent contribuer, et la probabilité de transition décroît avec Δv [Hilico 01].

On voit que les probabilités de transition à deux photons dans HD^+ sont liées aux "hasards" du spectre ro-vibrationnel : on peut avoir des transitions très intenses s'il existe un niveau relais très proche de la résonance à un photon. Il est donc intéressant d'élargir cette étude à d'autres valeurs de L et L' -en se limitant aux transitions partant de l'état $v = 0$, puisque les états vibrationnels excités relaxent vers le fondamental en quelques dizaines de millisecondes. En l'absence d'une description variationnelle des états liés, nous avons utilisé une expression approchée de la probabilité de transition ne prenant en compte que les états intermédiaires les plus proches de résonance, et des moments de transition trouvés dans la littérature [Colbourn 76], calculés dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Le résultat principal de ce travail est la découverte de la transition exceptionnellement intense $(v = 0, L = 1) \rightarrow (v' = 2, L = 1)$ grâce à la présence du niveau relais $(v'' = 1, L'' = 0)$ à seulement $6.17785(1) \text{ cm}^{-1}$ de la résonance. Son intensité est supérieure d'environ trois ordres

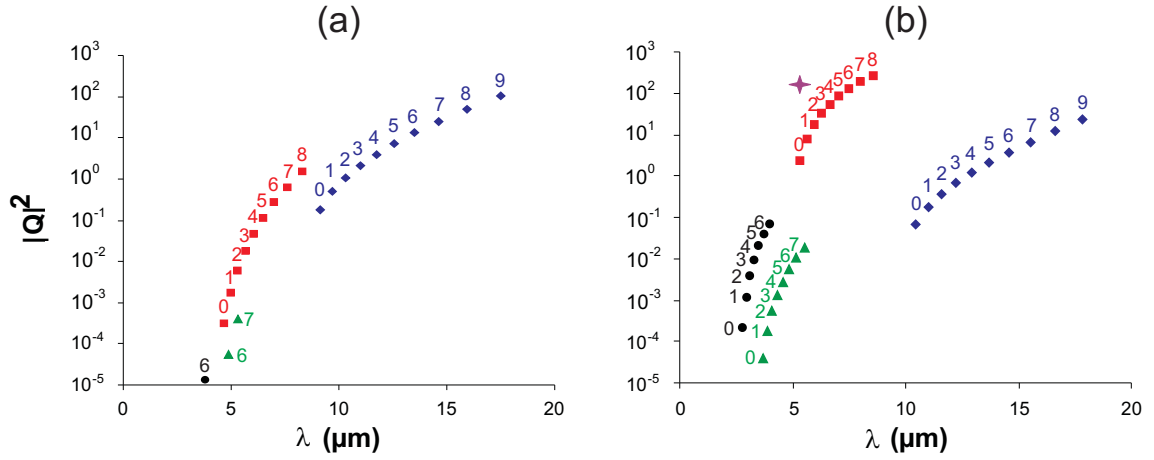


Fig. 3.4: Probabilités de transition à deux photons sans dimension entre états S en fonction de la longueur d'onde (a) pour l'ion H_2^+ , et (b) pour l'ion HD^+ . Les numéros correspondent à l'état vibrationnel initial de la transition. Les losanges, carrés, triangles et cercles correspondent respectivement aux transitions $\Delta v = 1, 2, 3$ et 4 . La transition $(v = 0, L = 1) \rightarrow (v' = 2, L = 1)$ discutée dans le texte est représentée par une étoile.

de grandeur à celle des transitions $\Delta v = 1$ de l'ion H_2^+ , et sa longueur d'onde $\lambda = 5.368 \mu\text{m}$ est accessible à un laser à cascade quantique (QCL). Cette transition fait de la spectroscopie à deux photons une voie intéressante pour l'étude précise du spectre de l'ion HD^+ . Dans l'expérience menée par le groupe de S. Schiller, des transitions ro-vibrationnelles à un photon $v = 0 \rightarrow v' = 4$ ($\lambda \sim 1.4 \mu\text{m}$) ont récemment été observées sur des ions HD^+ piégés dans un piège de Paul linéaire et refroidis sympathiquement [Koelemeij 07]. La précision (environ 500 kHz) est actuellement limitée par l'effet Doppler lié au micromouvement résiduel des ions. Ce problème serait éliminé en utilisant cette transition à deux photons dans une géométrie sans effet Doppler. Bien sûr, cela nécessite la construction d'une source laser (QCL) stabilisée en fréquence fonctionnant à $\lambda = 5.368 \mu\text{m}$.

Structure hyperfine des transitions à deux photons de H_2^+

Pour l'étude systématique du spectre des transitions à deux photons de l'ion H_2^+ (publication 8), nous avons utilisé la méthode variationnelle en coordonnées d'Hylleraas, qui permet d'explorer une plus large gamme de valeurs de L . A titre d'illustration, la figure 3.5 présente les spectres des transitions $(v = 0, L) \rightarrow (v = 1, L)$ avec $L = 1, 2$ pour trois choix de polarisations : linéaire-linéaire, $\sigma^+\sigma^+$ et $\sigma^+\sigma^-$. La quantité représentée est le carré de l'élément de matrice de la transition à deux photons entre états hyperfins $(F, J) \rightarrow (F', J')$, moyenné sur les valeurs possibles de M_J en supposant l'état initial non polarisé. Les transitions entre

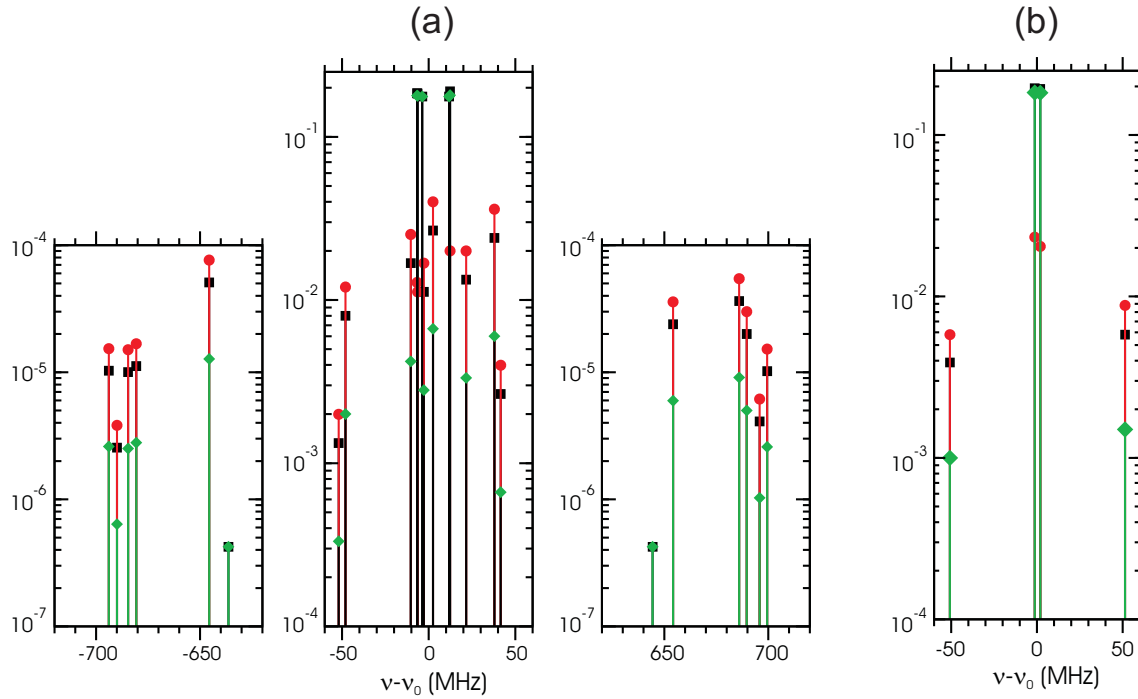


Fig. 3.5: Eléments de matrice moyens (voir texte) de la transition à deux-photons ($v = 0, L) \rightarrow (v = 1, L)$, en unités atomiques (a) pour $L = 1$, et (b) pour $L = 2$. Les spectres sont centrés sur la fréquence de transition indépendante du spin ν_0 . Les carrés, cercles et losanges représentent respectivement les cas de polarisations linéaire-linéaire, $\sigma^+\sigma^+$ et $\sigma^+\sigma^-$.

états hyperfins obéissent aux règles de sélection $|\Delta J| \leq 2$ (l'opérateur ${}^S Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}$ n'ayant pas de composante de rang supérieur à 2) et $\Delta F = 0$ (${}^S Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}$ n'agissant pas sur les variables de spin). En raison du mélange entre états de $F = 1/2$ et $F = 3/2$ (cf. partie 3.2.2), les transitions $\Delta F = \pm 1$ sont faiblement autorisées. On comprend ainsi la structure du spectre pour $L = 1$ (figure 3.5 (a)), composé d'un groupe principal de raies intenses $\Delta F = 0$ large d'environ 100 MHz, et de deux groupes "satellites" de raies très faibles $\Delta F = \pm 1$ décalés d'environ 600-700 MHz. Le spectre est beaucoup plus simple lorsque $L = 2$ (figure 3.5 (b)) : on a deux raies intenses $\Delta J = 0$ décalées de quelques MHz et deux raies plus faibles $\Delta J = \pm 1$ décalées d'environ 50 MHz. Pour les raies les plus intenses, l'élément de matrice vaut environ 0.2, une valeur proche de celle trouvée pour la transition entre états S [Hilico 01]. Cela confirme la possibilité d'une expérience de spectroscopie à deux photons, indépendamment de la valeur de L .

Les transitions favorisées sont toujours celles qui relient des états de spins équivalents (i.e. ayant les mêmes valeurs de F et J). Cet aspect est très positif du point de vue métrologique. En effet, les effets systématiques tels que le déplacement Zeeman (cf. partie 3.2.4) devraient

avoir des valeurs proches pour de telles paires d'états, si bien que le déplacement résultant de la fréquence de transition sera beaucoup plus petit. Le même argument joue pour les prédictions théoriques : on voit sur la figure 3.5 (b) que les raies les plus intenses se situent dans un intervalle de moins de 25 MHz, car les déplacements hyperfins des états initial et final se compensent partiellement. La même compensation se produit pour les corrections d'ordre supérieur, si bien que l'incertitude théorique sur la fréquence de ces transitions est beaucoup plus petite que pour les autres. Finalement, ces transitions bénéficient à la fois d'une sensibilité plus faible aux effets systématiques et de prédictions théoriques plus précises.

Un résultat important de ce travail est que l'intensité des raies est plus élevée d'environ un ordre de grandeur en polarisation linéaire-linéaire qu'en circulaire-circulaire (pour $L = 0$ la transition est même interdite en $\sigma^+\sigma^+$ en raison de la règle de sélection $\Delta M_L = +2$). Or, le seul moyen actuellement disponible pour assurer l'isolation optique d'un QCL (cruciale pour sa stabilité) autour à $9.2 \mu\text{m}$ est un système polariseur + lame $\lambda/4$, ce qui impose de travailler en polarisation circulaire. Ce résultat motive donc le développement d'un isolateur optique en polarisation linéaire (par exemple basé sur l'effet Faraday) fonctionnant dans cette gamme de longueurs d'onde. En particulier, un tel dispositif est tout à fait indispensable pour étudier les transitions entre états S .

3.2.4 Effets systématiques

Grâce aux calculs de V. Korobov sur les corrections indépendantes du spin et aux travaux sur la structure hyperfine (cf. partie 3.2.2), l'incertitude théorique sur les positions des raies d'absorption à deux photons est maintenant de l'ordre de 10-15 kHz ; leurs intensités ont également été calculées. Pour une comparaison précise avec des données expérimentales, il reste à prendre à compte les différents effets systématiques susceptibles de déplacer et/ou d'élargir les raies. Grâce à la simplicité de l'ion H_2^+ , ceux-ci peuvent être calculés très précisément. Les principaux phénomènes qui doivent être considérés sont les suivants :

- l'effet Doppler du second ordre lié au mouvement des ions dans le piège ;
- l'effet des perturbations extérieures : champs magnétiques, champs électriques de piégeage, collisions ;
- les déplacements lumineux induits par le laser d'excitation et par le rayonnement de corps noir.

Certains de ces effets ont déjà fait l'objet d'une étude précise. Le calcul des polarisabilités statiques et dynamiques des ions moléculaires hydrogène a permis d'estimer l'effet des champs électriques de piégeage et les déplacements lumineux. Nous avons aussi évalué les facteurs de Landé des états hyperfins de H_2^+ pour en déduire le déplacement et la séparation Zeeman. Je me contente ici de décrire ces résultats, l'ensemble des effets systématiques sera discuté plus

en détail dans la partie 3.3 à la lumière des paramètres de l'expérience.

Polarisabilités

Le calcul des polarisabilités est presque identique à celui des probabilités de transition à deux photons (il s'agit également d'un effet du deuxième ordre). La polarisabilité dynamique (en unités atomiques) de l'état ($|\psi\rangle$) décrivant sa réponse à un champ électrique oscillant de polarisation ϵ et de pulsation ω , vaut

$$\alpha_\psi(\omega) = -\langle\psi|^S Q_{\epsilon\epsilon}(E_{v,L} + \hbar\omega) +^S Q_{\epsilon\epsilon}(E_{v,L} - \hbar\omega)|\psi\rangle \quad (3.20)$$

où $E_{v,L}$ est l'énergie de l'état considéré. La polarisabilité statique s'obtient en passant à la limite $\omega \rightarrow 0$:

$$\alpha_\psi = \alpha_\psi(0) = -2\langle\psi|^S Q_{\epsilon\epsilon}(E_{v,L})|\psi\rangle. \quad (3.21)$$

La polarisabilité statique de l'état fondamental de H_2^+ (D_2^+) et a été calculée par plusieurs auteurs de manière très précise (voir [Yan 03] et les références incluses), car elle est accessible expérimentalement par spectroscopie des niveaux de Rydberg de l'hydrogène moléculaire H_2 (D_2) [Jacobson 97, Jacobson 00]. En effet, une molécule d'hydrogène très excitée peut être vue comme un ion moléculaire H_2^+ soumis au champ du second électron périphérique. Il existe un désaccord d'environ 2×10^{-4} (en valeur relative) entre théorie et expérience qui reste inexplicé à ce jour, n'ayant pas été résolu par la prise en compte des corrections relativistes dominantes [Korobov 01].

La plupart de ces travaux théoriques étaient limités à l'état fondamental. Laurent Hilico a obtenu en 2001 les polarisabilités statiques des 10 premiers niveaux vibrationnels $^1S^e$ de H_2^+ et D_2^+ [Hilico 01] avec une précision accrue de deux ordres de grandeur par rapport aux meilleurs résultats précédents¹¹. Ces résultats ont été confirmés par R.E. Moss [Moss 02]. Avec l'extension des calculs variationnels en coordonnées périmétriques (cf. partie 3.2.1), nous avons pu obtenir les polarisabilités des états S de HD^+ (publication 2) puis celles des états P^o de H_2^+ , D_2^+ et HD^+ [Cohen 05]. La méthode variationnelle en coordonnées d'Hylleraas donne maintenant accès à la polarisabilité d'un état de L arbitrairement élevé.

Les déplacements lumineux des transitions à deux photons -reliés aux polarisabilités dynamiques des états initial et final à la fréquence ω de la transition- ont été donnés dans la référence [Hilico 01] dans le cas des transitions entre états $^1S^e$ de H_2^+ . De même, ces calculs ont été étendus aux transitions entre états S^e de HD^+ (publication 2), puis entre états P^o [Cohen 05], et sont désormais réalisables pour tous les états ro-vibrationnels.

Notons que l'ion H_2^+ bénéficie d'une très faible sensibilité aux champs électriques, tandis que celle de l'ion HD^+ est environ 100 fois plus forte. On peut comparer par exemple la

¹¹ Pour l'état fondamental, les résultats les plus précis sont ceux de Yan et al. [Yan 03]

polarisabilité de l'état fondamental (en unités atomiques) : 3.17 pour H_2^+ et 395 pour HD^+ . Cette différence a les mêmes origines que celle constatée sur les probabilités de transition à deux photons. Dans le cas de H_2^+ , seuls les états du continuum contribuent à la polarisabilité pour des raisons de symétrie ; au contraire, pour HD^+ les états liés de symétrie P^o contribuent à la polarisabilité des états S^e .

Facteurs de Landé

Une autre perturbation à considérer est celle causée par les champs magnétiques. Le facteur de Landé électronique de l'ion H_2^+ en régime de champ magnétique fort (effet Paschen-Bach) a été calculé par R.A. Hegstrom [Hegstrom 79] et mesuré par R. Loch et al. [Loch 88] sur des ions piégés en piège de Penning. L'accord entre théorie et expérience est bon, mais la précision expérimentale (environ 1 ppm) était insuffisante pour tester pleinement le calcul des corrections relativistes et radiatives au facteur de Landé. Notre expérience se situe dans le régime des champs magnétiques faibles (effet Zeeman) où la structure hyperfine doit être prise en compte : il faut alors calculer les facteurs de Landé des différents niveaux hyperfins. Dans les études antérieures de ce problème, la précision sur les facteurs de Landé était limitée par une connaissance imparfaite de la structure hyperfine [Mizushima 60] ; à l'inverse, c'est une mesure des facteurs de Landé par spectroscopie radiofréquence qui a permis d'améliorer la précision sur les coefficients du hamiltonien hyperfin [Richardson 68]. Ayant amélioré la détermination de la structure hyperfine de H_2^+ , nous avons pu obtenir les facteurs de Landé avec une bien meilleure précision.

La partie linéaire du hamiltonien décrivant l'interaction d'un ion H_2^+ avec un champ magnétique s'écrit :

$$H_Z = g_e \mu_B \mathbf{S}_e \cdot \mathbf{B} - g_p \mu_p \mathbf{I} \cdot \mathbf{B} + \mu_B \mathbf{L}_e \cdot \mathbf{B} - \mu_p (\mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2) \cdot \mathbf{B}, \quad (3.22)$$

où g_e et g_p sont respectivement les facteurs de Landé de l'électron et du proton, μ_B et μ_p les magnétons de Bohr électronique et nucléaire, et $\mathbf{L}_e, \mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2$ les moments cinétiques orbitaux de l'électron et des deux protons dans le référentiel du centre de masse. Dans l'état électronique fondamental $1s\sigma_g$, le premier terme, i.e. le moment magnétique de spin de l'électron, est le terme dominant, les autres étant plus petits d'un facteur 1000 environ. Dans le régime des champs magnétiques faibles, la restriction du hamiltonien Zeeman à un niveau hyperfin donné peut s'écrire en utilisant le facteur de Landé du niveau considéré :

$$\tilde{H}_Z = g_J \mu_B \mathbf{J} \cdot \mathbf{B} \quad (3.23)$$

où \mathbf{J} est le moment cinétique total¹². Les facteurs de Landé des états hyperfins (L, F, J)

¹² Notons que le scalaire g_J devient un tenseur lorsque les corrections relativistes et radiatives sont prises en compte, contrairement au cas des atomes, à cause de l'absence de symétrie centrale du potentiel [Hegstrom 79].

(cf. partie 3.2.2) s'obtiennent à partir du hamiltonien (3.22) par des procédures standard d'algèbre angulaire. Les éléments de matrice des opérateurs $\mathbf{L}_e, \mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2$ (les seuls parmi les termes de l'expression (3.22) qui agissent sur les variables spatiales) sont calculés en utilisant la méthode variationnelle en coordonnées d'Hylleraas. Ce calcul est décrit en détail dans la publication 9. Les corrections relativistes considérées par Hegstrom dans le régime de champ fort [Hegstrom 79] n'ayant pas été incluses, la précision relative est de $\mathcal{O}(\alpha^2) \sim 5 \times 10^{-5}$. Un excellent accord est obtenu avec les résultats expérimentaux de la référence [Richardson 68] où plusieurs rapports de facteurs de Landé ont été mesurés par spectroscopie radiofréquence avec une incertitude relative de 5×10^{-3} . Nos prédictions pourraient être testées dans des expériences plus précises du même type, qui constitueraient un bon test des calculs de structure hyperfine.

A partir de ces résultats, on peut calculer très précisément les déplacements et les séparations Zeeman des transitions à deux photons¹³. En présence d'un champ magnétique non nul, les spectres se séparent en plusieurs composantes correspondant aux valeurs possibles de $\Delta M_J = M'_J - M_J$ avec des séparations de quelques centaines de kHz/Gauss. De plus, chaque composante ΔM_J présente une séparation secondaire en plusieurs sous-composantes correspondant aux valeurs possibles de M_J , liée à la différence entre les facteurs de Landé des niveaux initial et final. Cependant, rappelons que les composantes hyperfines les plus intenses sont celles qui relient des états de mêmes (F, J) ; On bénéficie pour ces transitions d'une compensation presque complète (à 1% ou mieux) des facteurs de Landé des états initial et final, si bien que la séparation secondaire est très petite : elle varie de quelques Hz/Gauss à quelques kHz/Gauss selon les valeurs de L, F, J . Elle est particulièrement petite si les états en jeu sont des états "purs" (c'est-à-dire non sujets au mélange entre états de $F = 1/2$ et $F = 3/2$; c'est le cas de tous les états de L pair). Par exemple, la séparation Zeeman de la transition $(v = 0, L = 2, J = 5/2, M_J) \rightarrow (v = 1, L = 2, J = 5/2, M_J)$ (c'est-à-dire l'écart entre les sous-composantes Zeeman les plus éloignées, $M_J = \pm 5/2$) est de 14 Hz/G.

Du point de vue expérimental, la meilleure solution pour minimiser les effets systématiques est de travailler en polarisation linéaire, ce qui entraîne la règle de sélection $\Delta M_J = 0$. Le déplacement "principal" est alors nul, et on évite l'incertitude sur la position de la raie liée à l'incertitude sur la valeur du champ magnétique, ainsi que l'élargissement de la raie lié à ses fluctuations. On applique dans ce cas un champ magnétique directeur parallèle à la direction de polarisation, de l'ordre de 100 mG à 1 G. Pour des transitions entre états de L pair, la séparation "secondaire" est au plus de l'ordre de 10 Hz : l'effet Zeeman n'est donc pas une limitation au niveau de précision que nous visons (1 kHz). En outre, nous avons vu que les

¹³ Comme il n'existe pas de transition $M_J = 0 \rightarrow M'_J = 0$, on a nécessairement un effet linéaire, et l'effet Zeeman quadratique ne sera pas considéré.

probabilités de transition sont supérieures d'un ordre de grandeur en polarisation linéaire.

Malheureusement, l'isolation optique du QCL nous oblige à travailler en polarisation circulaire. On peut se ramener au cas précédent en appliquant un champ magnétique directeur transverse (i.e. perpendiculaire à la direction du faisceau) de l'ordre de 100 mG à 1 G. Un tel champ suffit à lever la dégénérescence entre les composantes ΔM_J , et la polarisation incidente se projette sur l'axe du champ magnétique, d'où l'apparition d'une composante $\Delta M_J = 0$. Le prix à payer est une diminution de l'intensité de la raie¹⁴, celle-ci étant répartie entre les composantes $\Delta M_J = 0, \pm 1, \pm 2$. Une autre solution consiste à travailler en champ magnétique nul (en principe, on peut aussi utiliser un champ directeur longitudinal, à condition de moyenner les fréquences de transition mesurées en polarisations σ^+ et σ^-). L'intensité de la raie est alors maximale, mais les contraintes sur la stabilité du champ magnétique sont beaucoup plus fortes. Pour la transition $(v = 0, L = 2, J = 5/2) \rightarrow (v = 1, L = 2, J = 5/2)$ où le déplacement Zeeman d'une transition $\Delta M_J = 2$ est de l'ordre de 560 kHz/G, le champ magnétique résiduel doit être inférieur à 1 mG pour avoir un déplacement inférieur à 1 kHz. Un tel niveau de stabilisation pourrait nécessiter une compensation active des fluctuations de champ magnétique [Ringot 01].

En conclusion, on dispose de tous les éléments pour évaluer les déplacements Stark causés par les champs électriques de piégeage, les champs laser et le rayonnement de corps noir, ainsi que les déplacements Zeeman. Leurs ordres de grandeur seront discutés dans la partie 3.3.4. La précision obtenue est même nettement supérieure à celle requise pour une estimation d'effets systématiques; elle n'est cependant pas sans objet, puisque nos prédictions peuvent être testées expérimentalement, par des expériences de spectroscopie des états de Rydberg de H_2 dans le cas des polarisabilités, et par des expériences de spectroscopie radiofréquence de H_2^+ dans le cas des facteurs de Landé.

3.3 Montage d'une expérience de spectroscopie à deux photons de l'ion H_2^+

Je présente dans cette partie le dispositif expérimental que nous avons construit pour mesurer les fréquences de transition à deux photons de H_2^+ avec une précision d'intérêt métrologique. Le montage de l'expérience, dont le principe a été expliqué dans la partie 3.1.2,

¹⁴ La publication 9 contient une erreur à ce sujet : nous avons au contraire supposé que l'intensité de la transition serait plus grande du fait qu'il apparaît une composante de polarisation linéaire. Mais ce raisonnement ne tient pas compte de l'interférence quantique destructive entre l'absorption de deux photons de polarisations linéaires et $\sigma^+\sigma^-$. Un calcul complet montre que l'intensité de la raie est réduite d'un facteur de l'ordre de 3 par rapport au cas d'un champ nul ou longitudinal.

comprend trois parties distinctes, ma contribution personnelle ayant porté principalement sur le dernier point :

- la construction d'une source laser stable et spectralement étroite vers 9.1-9.2 μm , permettant de sonder l'une des transitions $(v = 0, L) \rightarrow (v = 1, L')$;
- la construction d'un piège de Paul placé dans une cavité infrarouge de haute finesse sous ultra-vide ;
- la mise en place d'un laser UV et l'étude de la photo-dissociation des ions H_2^+ , afin d'optimiser la préparation des ions et les paramètres de la séquence REMPD.

Les deux dernières parties du montage n'ont pas été décrites dans des publications (seul un bref aperçu du montage se trouve dans les publications 5, 7). J'ai choisi d'en donner une présentation détaillée pour donner une idée précise de l'avancement actuel de l'expérience. La motivation des modifications que nous comptons apporter au montage (partie 3.4.1) apparaîtra ainsi plus clairement.

3.3.1 Source laser à 9.2 μm

Les longueurs d'onde des transitions vibrationnelles à deux photons $(v = 0, L) \rightarrow (v = 1, L)$ de l'ion H_2^+ sont situées vers 9.1-9.2 μm (voir table 3.1). Dans cette gamme de longueurs d'onde, seuls deux types de sources laser continues sont disponibles, les lasers à CO_2 et les lasers à cascade quantique (QCL). Les lasers à CO_2 monomodes ont d'excellentes caractéristiques pour la métrologie : ils peuvent délivrer des puissances de plusieurs watts dans une bande spectrale de moins de 1 kHz [Frech 98]. Malheureusement, leur fréquence ne peut être accordée que sur quelques dizaines de MHz, et il n'existe pas de coïncidence entre les raies du CO_2 et le spectre de H_2^+ . Au contraire, les QCL sont accordables sur plus de 200 GHz en jouant sur la température et le courant, mais présentent un spectre d'émission de plusieurs MHz de large [Ganser 01, Weidmann 03] en raison d'instabilités thermiques.

Une source spectralement étroite et accordable

La solution que nous avons adoptée combine les avantages de ces deux types de sources : elle consiste à transférer les propriétés spectrales d'un laser à CO_2 à un QCL largement accordable grâce à un asservissement de phase. Il s'agit de la première réalisation de ce type ; un asservissement de phase a déjà été utilisé pour contrôler la fréquence de QCL dans le domaine THz [Betz 05], mais jamais pour affiner spectralement un QCL infrarouge. Plusieurs expériences ont démontré un affinement du spectre des QCL, en les asservissant sur une raie moléculaire [Williams 99] ou sur une cavité Fabry-Perot avec la technique de Pound-Drever-Hall [Taubman 02]. Cependant, avec ces techniques l'accordabilité de la source est limitée par

L	ν_{2ph} (MHz)	λ_{2ph} (μm)	CO_2	$\Delta\nu$ (MHz)	p
0	32 844 161.844	9.128	9R(52)	3 007	0.13
1	32 798 213.622	9.141	9R(48)	4 375	0.66
2	32 706 607.796	9.166	9R(42)	1 655	0.12
3	32 569 919.581	9.205	9R(34)	13 617	0.08

Tab. 3.1: Fréquences et longueurs d'onde indépendantes du spin des transitions $(v=0, L) \rightarrow (v=1, L)$ pour $0 \leq L \leq 3$, calculées à l'aide des résultats des référence [Korobov 06b, Korobov 08a]. L'incertitude théorique est de 13 kHz. La raie du $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ la plus proche et l'écart avec cette raie sont indiqués. La dernière colonne donne les populations des niveaux rotationnels de H_2^+ en supposant que les ions sont créés par impact électronique sur H_2 à température ambiante ; la population des états $L \geq 4$ est négligeable.

la faible efficacité des modulateurs acousto-optiques et électro-optiques dans ce domaine de longueur d'onde.

Parmi les transitions possibles, celles de L pair présentent l'avantage d'avoir une structure hyperfine plus simple ; en particulier celle de $L = 0$ n'a pas de structure hyperfine. Nous avons donc commandé à la société AlpesLaser, en mai 2004, un QCL monomode délivrant au moins 50 mW en continu autour de 9.128 μm . Au cours des études de développement de cette source, un QCL exceptionnellement puissant (jusqu'à 150 mW) dont la plage d'accordabilité couvre les transitions $L = 2$ et $L = 3$ a été réalisé, et nous a été envoyé en décembre 2005. C'est pourquoi nous avons décidé de sonder en premier la transition de $L = 2$, qui présente deux avantages pratiques sur celle de $L = 0$: d'une part, il est plus facile d'obtenir l'oscillation d'un laser à CO_2 sur la raie 9R(42) que sur la raie 9R(52) ; d'autre part, l'écart avec la raie du CO_2 est plus petit, ce qui pose moins de contraintes à la réalisation de l'asservissement de phase. Nous avons finalement reçu en août 2006 un laser couvrant les transitions $L = 0$ et $L = 1$.

La mise au point du système laser a été la partie essentielle du travail de thèse de Franck Bielsa [Bielsa 07b]. Le principe du montage d'asservissement de phase est décrit schématiquement figure 3.6. Le QCL est placé dans un cryostat à azote liquide et alimenté par une source de courant stabilisée à bas bruit ; il fournit une puissance d'environ 90 mW à la longueur d'onde requise de 9.166 μm . Le laser à CO_2 , prêté par le LNE-SYRTE, est un laser monomode longitudinal dont la cavité est fermée par un miroir R_{max} d'un côté, et un réseau de diffraction en position de Littrow de l'autre côté. L'ordre 0 de diffraction est la sortie du laser, qui délivre une puissance de 2 à 3 W sur la raie 9R(42). Pour l'asservissement de phase, le battement d'environ 10 mW du faisceau du QCL avec 50 mW de celui du laser CO_2 est

mesuré par un photo-détecteur rapide. La fréquence du signal de battement est divisée par 8, puis un comparateur phase-fréquence effectue une comparaison de phase avec la fréquence de référence délivrée par un synthétiseur ; on obtient un signal d'erreur proportionnel à la différence de phase entre les deux signaux¹⁵. La boucle d'asservissement est fermée par un intégrateur, et le signal de correction est appliqué directement au QCL sous forme d'une correction au courant d'alimentation.

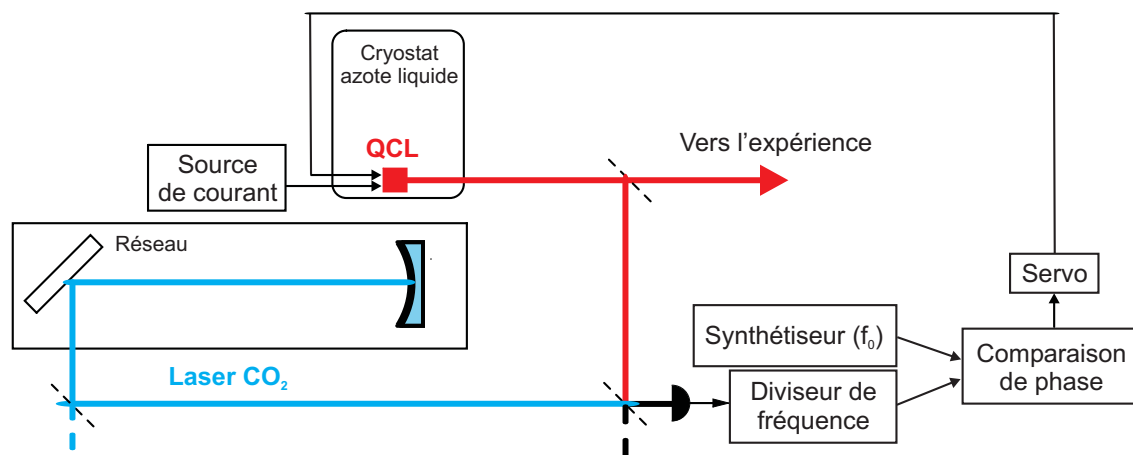


Fig. 3.6: Schéma simplifié de l'asservissement de phase.

Les caractéristiques et les performances de cet asservissement de phase sont décrits dans la publication 6. La figure 3.7 en donne une illustration. En fonctionnement libre (figure 3.7 (a)), le spectre d'émission du QCL est large de 3 à 5 MHz, en accord avec les observations précédentes [Ganser 01, Weidmann 03] et est affecté d'un "jitter" basse fréquence sur plus de 10 MHz. Lorsque l'asservissement est actif (figure 3.7 (b)), le spectre comporte un pic central extrêmement étroit de largeur inférieure à 200 Hz -la résolution de l'analyseur de spectre- qui concentre plus de 99% de l'énergie. Sa largeur étant beaucoup plus petite que celle du laser à CO_2 , on peut bien considérer que les propriétés spectrales du laser à CO_2 sont transférées au QCL. La valeur élevée (environ 6 MHz) de la bande passante de la boucle d'asservissement, visible sur le spectre, est essentielle pour obtenir ce résultat. La différence de fréquence QCL/ CO_2 peut être accordée continûment de 200 MHz à plus de 2 GHz, valeur limitée par la bande passante du détecteur. Cette plage est suffisante pour sonder la transition à deux photons de H_2^+ , qui se situe à 1.65 GHz de la raie 9R(42).

La largeur de raies de nos lasers à CO_2 a été estimée en enregistrant le battement de deux lasers ; pour éviter les problèmes de dérive, la phase relative des deux lasers était asservie avec

¹⁵ L'intérêt de la division de fréquence par 8 est d'avoir une marge de 32π pour la comparaison de phase, ce qui limite les sauts de cycle par l'asservissement.

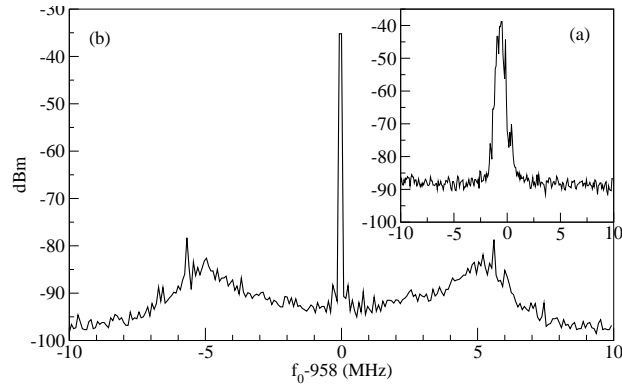


Fig. 3.7: Spectre du battement entre le laser à CO_2 et le QCL (a) en fonctionnement libre, et (b) asservi. Réglages de l'analyseur de spectre : (a) RBW = 500 kHz, VBW = 1 kHz ; (b) RBW = 10 kHz, VBW = 1 kHz.

un gain et une bande passante aussi faibles que possible pour que la largeur spectrale relative ne soit pas rétrécie par l'asservissement. Cette mesure a abouti à une valeur conservatrice de 2.6 kHz pour chaque laser, ce qui donne du même coup une estimation de la largeur spectrale du QCL.

Référence de fréquence

Le laser à CO_2 sert donc de référence de stabilité pour le QCL. On peut également l'utiliser comme référence de fréquence en le stabilisant sur une raie moléculaire. Le choix s'est porté sur l'acide formique (HCOOH) qui présente un spectre d'absorption dense et intense autour de $9.2 \mu\text{m}$. Le laser à CO_2 oscillant sur la raie 9R(42) est décalé en fréquence de 128 MHz par un modulateur acousto-optique, et asservi sur le signal d'absorption saturée intra-cavité de la raie $(21, 3, 19) \rightarrow (21, 2, 20)$ de la bande ν_6 de l'acide formique.

Décrivons en deux mots le principe de cet asservissement. La longueur de la cavité contenant l'acide formique est modulée, et le signal de transmission est détectée en première harmonique. Le signal d'erreur obtenu est utilisé pour asservir la cavité à résonance avec le laser. La fréquence du laser est modulée à 5.667 kHz avec une profondeur de modulation de l'ordre de 100 kHz, et le signal d'absorption saturée est détecté en troisième harmonique. Le signal d'erreur obtenu est utilisé pour asservir le laser à résonance sur la raie d'absorption saturée de l'acide formique.

La fréquence absolue de ce système a été mesurée avec une incertitude relative de 1 kHz en utilisant le banc de mesure par laser titane-saphir femtoseconde mis au point dans l'équipe d'Anne Amy-Klein [Amy-Klein 05]. Enfin, sa stabilité a été étudiée en détectant le battement entre deux systèmes similaires stabilisés sur une raie de l'acide formique. La déviation d'Allan

de la fréquence de battement montre un comportement en $120 \tau^{-1/2}$ Hz [Bielsa 07b]. Notre source est donc suffisamment stable pour envisager la spectroscopie de l'ion H_2^+ avec une résolution au niveau du kHz. La possibilité d'utiliser ce système laser (CO_2 asservi sur l'acide formique + QCL accordable asservi en phase sur le CO_2) pour des expériences de spectroscopie de haute résolution a été démontrée par la mesure de 18 raies de l'acide formique autour des raies 9R(38), 9R(40) et 9R(42) du CO_2 avec une incertitude de 1-2 kHz [Bielsa 08].

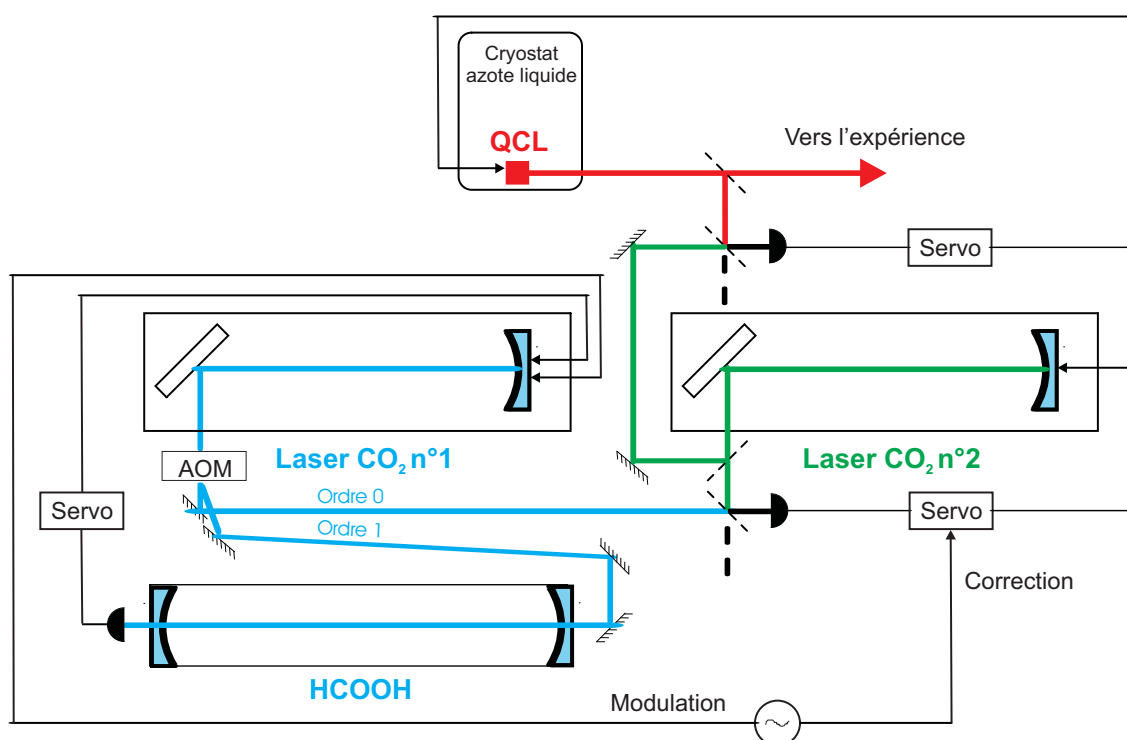


Fig. 3.8: Schéma simplifié du système laser.

Comme on l'a vu, le laser à CO_2 doit être modulé pour être asservi sur la raie de l'acide formique ; l'indice de modulation $\Delta f/f \sim 20$ est élevé, ce qui signifie que son spectre comporte un grand nombre de bandes latérales, une faible part de l'énergie se trouvant dans le pic central. La bande passante de l'asservissement de phase (6 MHz) étant largement supérieure à la fréquence de modulation, la modulation du laser à CO_2 est intégralement recopiée sur le laser à cascade quantique. Si ce point n'est pas gênant pour la spectroscopie de l'acide formique (le QCL doit de toute façon être modulé pour détecter les raies d'absorption saturée intracavité), il peut poser problème pour la spectroscopie de H_2^+ . Pour éliminer ce problème, on utilise comme intermédiaire un deuxième laser à CO_2 asservi en phase sur le premier, la modulation à 5.667 kHz étant soustraite électroniquement du signal de comparaison de phase

pour éviter de la recopier sur le deuxième laser. Le schéma simplifié du système laser complet est représenté figure 3.8.

3.3.2 Piège à ions

Les pièges radiofréquence (pièges de Paul) se déclinent sous différentes formes : pièges hyperboliques, cylindriques, linéaires, multipolaires, plans... [Ghosh 95, Major 05, MAPPI 08]. Le choix de la géométrie du piège est fonction de l'utilisation qu'on veut en faire. Dans les études de spectroscopie d'ultra-haute résolution sur des ions uniques ou des paires d'ions refroidis par laser, reliées au développement d'horloges à ions (voir par exemple [Rosenband 08]), la contrainte majeure est d'atteindre le régime de Lamb-Dicke pour éliminer l'effet Doppler du premier ordre. Dans ce cas, l'ion doit être exactement au centre du piège. En effet, le champ électrique radiofréquence impose en tout point du piège, excepté son centre où le potentiel est nul à tout instant, une variation temporelle du potentiel qui entraîne un micromouvement résiduel de l'ion empêchant d'atteindre le régime de Lamb-Dicke. On s'oriente alors vers une géométrie dans laquelle le potentiel est aussi symétrique que possible, et autorisant des corrections au potentiel permettant d'ajuster précisément la position de l'ion. Dans les expériences de très haute résolution sur des grands nombres d'ions, par exemple pour le développement d'horloges dans le domaine micro-onde [Maleki 04], on préfère en général des pièges linéaires [Prestage 89] ou multipolaires [Burt 07], qui permettent de stocker un plus grand nombre d'ions dans des régions de faible champ rf, et donc de minimiser l'effet Doppler du second ordre. Dans un piège linéaire, le champ rf est nul tout le long de l'axe du piège, alors que dans un piège hyperbolique il ne s'annule qu'en un seul point.

Notre choix initial s'est porté sur le piège de Paul hyperbolique en raison de sa simplicité, et parce qu'il permet de mettre en place facilement des accès optiques UV et IR à 90° l'un de l'autre. Ce choix n'est cependant pas optimal, et c'est sur ce point que portent les améliorations les plus critiques à apporter au dispositif expérimental ; nous y reviendrons dans la partie 3.4.1.

Paramètres du piège

Le piège que nous utilisons est représenté schématiquement figure 3.9 (a). Il comporte un anneau et deux chapeaux en inox qui ont été usinés par une machine à commande numérique avec une surface en forme d'hyperboloïde de révolution. Le potentiel radiofréquence de la forme $U_0 + V_0 \cos \Omega t$ est appliqué sur l'anneau. Celui-ci est percé de 4 trous permettant les accès optiques pour l'infra-rouge (excitation de la transition à deux photons) et pour l'UV (photo-dissociation). Le faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène, qui sert à créer les ions H_2^+ , entre dans le piège par un trou percé dans le chapeau supérieur. Le contenu du piège peut être analysé en extrayant les ions à travers un dernier trou percé dans le chapeau

inférieur, au moyen d'une impulsion de tension ; les différentes espèces sont séparées par un temps de vol sur environ 12cm avant d'arriver sur un détecteur MCP (galette microcanaux).

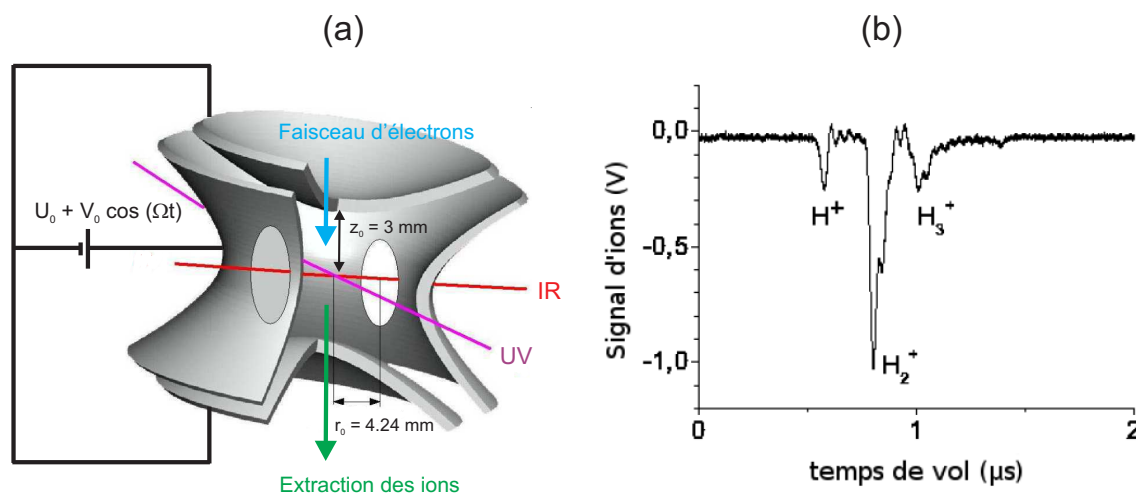


Fig. 3.9: (a) Schéma du piège de Paul hyperbolique. (b) Exemple de signal d'ions. Les ions H^+ , H_2^+ et H_3^+ sont séparés par temps de vol entre le piège et le détecteur MCP.

La figure 3.9 (b) montre un signal d'ions typique. Les 3 pics correspondent aux espèces H^+ , H_2^+ et H_3^+ . En effet, les impacts électroniques sur le dihydrogène H_2 créent principalement des ions H_2^+ , mais aussi des ions H^+ . Ce sont les recombinaisons entre les ions H_2^+ et le dihydrogène résiduel qui produisent des ions H_3^+ via la réaction $\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$ [Pollard 91, Alheit 97].

Le choix des principaux paramètres est guidé par les considérations suivantes.

- La taille du piège résulte d'un compromis entre deux buts contradictoires : d'une part avoir un grand nombre d'ions -donc un grand volume de piégeage- et d'autre part une grande probabilité de transition à deux photons -il faut donc focaliser le faisceau, mais la section du nuage d'ions doit être du même ordre que celle du faisceau pour minimiser les effets de temps de transit.
- Les paramètres (U_0, V_0) du potentiel de piégeage sont choisis de façon à maximiser le nombre d'ions (voir figure 3.10) ; leurs valeurs optimales varient approximativement comme $M\Omega^2/Q$, où M est la masse de l'ion et Q sa charge [Ghosh 95, Major 05], elles dépendent de l'espèce ionique considérée. Rappelons que selon le schéma de détection par REMPD, l'excitation de la transition à deux photons doit se traduire par une baisse du nombre d'ions H_2^+ et une augmentation du nombre d'ions H^+ ; si on souhaite détecter ces deux signaux, il faut choisir un point de compromis sur (U_0, V_0) permettant de piéger simultanément les deux espèces de façon efficace.
- La pulsation Ω permet d'ajuster la "raideur" du potentiel de piégeage. Dans l'approxi-

mation adiabatique¹⁶, le mouvement séculaire est gouverné par un potentiel effectif dont la profondeur varie comme V_0^2/Ω^2 (sous l'hypothèse $U_0 = 0$ V). La valeur optimale de V_0 étant proportionnelle à Ω^2 , la profondeur de piégeage varie finalement comme Ω^2 .

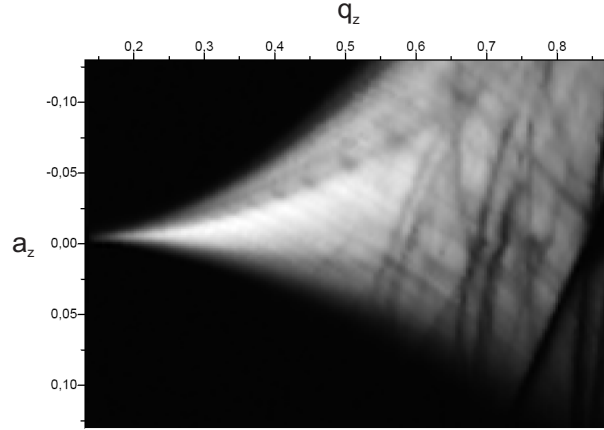


Fig. 3.10: Diagramme de stabilité des ions H_2^+ . Le nombre d'ions en niveaux de gris est tracé en fonction des paramètres sans dimension $a_z = \frac{8QU_0}{Md^2\Omega^2}$ et $a_z = \frac{4QV_0}{Md^2\Omega^2}$ avec $d^2 = \frac{1}{2}r_0^2 + z_0^2$. La pulsation Ω est fixée à $2\pi \times 6.44$ MHz. Les lignes d'instabilité sont dues aux anharmonicités du potentiel de piégeage [Alheit 96].

Un potentiel de piégeage plus raide permet a priori de mieux compenser la répulsion coulombienne entre ions, et donc de stocker des nuages d'ions plus denses. Cependant, cela nécessite une plus grande puissance radiofréquence, d'où une augmentation du phénomène bien connu de "chauffage rf" [Dehmelt 67] : lors de l'interaction entre ions, on a un transfert d'énergie du micromouvement au mouvement séculaire qui entraîne une élévation de la température des ions et des pertes d'ions par évaporation.

Expérimentalement, un optimum du nombre d'ions est observé vers $\Omega = 2\pi \times 10$ MHz. On peut typiquement stocker quelques milliers d'ions H_2^+ , ce qui est au moins un ordre de grandeur en dessous de l'estimation du nombre d'ions maximal que le piège peut contenir, obtenue en écrivant que le potentiel de piégeage compense exactement la répulsion entre ions. Les causes les plus probables de cet écart sont d'une part les anharmonicités du potentiel de piégeage, et d'autre part l'évaporation par chauffage rf, processus particulièrement efficace dans le cas des ions H_2^+ qui sont très légers.

Le temps de stockage des ions est de quelques secondes, limité par les recombinaisons de H_2^+ avec le dihydrogène résiduel selon la réaction déjà mentionnée. La pression de base dans notre enceinte ultra-vide est de l'ordre de 5×10^{-11} mbar, et un analyseur de gaz résiduel a

¹⁶ L'approximation adiabatique consiste à supposer que le mouvement séculaire des ions est beaucoup plus lent que leur micromouvement forcé à la fréquence Ω .

confirmé que le dihydrogène était l'espèce prépondérante après étuvage. Le temps de stockage pourrait être allongé en améliorant encore le vide, mais il faut tenir compte de ce que les ions H_2^+ sont créés à partir du H_2 résiduel. Le remplissage du piège serait plus long (il est de l'ordre de 300 ms dans nos conditions actuelles), or l'impact du faisceau d'électrons sur les parois fait remonter la pression¹⁷. Une solution pour augmenter le temps de piégeage des ions, assez lourde à mettre en oeuvre, serait d'étuver à très haute température les parois de l'enceinte à vide pour réduire la concentration de dihydrogène dans l'acier inox, et d'injecter le dihydrogène au moyen d'une microfuite réglable.

Taille et distribution de vitesses du nuage d'ions

Il faut enfin discuter deux caractéristiques très importantes du nuage d'ions, qui sont difficiles à mesurer directement mais peuvent être estimées :

- Le profil de densité du nuage : pour des ions atomiques, il pourrait être mesuré en observant leur fluorescence, mais ce n'est pas possible dans notre cas. La connaissance de ce paramètre est cruciale pour assurer un bon recouvrement du nuage d'ions avec les faisceaux UV et (surtout) infrarouge.
- La distribution de vitesses des ions : là encore, pour des ions atomiques on pourrait envisager de mesurer la largeur Doppler d'une raie de fluorescence, mais ce moyen n'est pas disponible ici. Ce paramètre est important pour estimer précisément l'effet Doppler du second ordre, qui est l'effet systématique prépondérant limitant la résolution de notre expérience.

Les études réalisées sur des ions atomiques ont permis d'établir des règles empiriques sur ces deux quantités [Knight 79, Major 05]. Le profil de densité le long d'un axe donné est bien représenté par une gaussienne de largeur environ égale à un tiers de la dimension du piège selon cet axe ; cette forme de nuage correspond un nuage d'ions thermalisés, dont l'énergie cinétique est environ égale à un dixième de la profondeur du potentiel de piégeage. Avec nos paramètres expérimentaux, on prévoit un diamètre du nuage d'ions de l'ordre de 2mm et une énergie cinétique moyenne $\overline{E}_c \sim 0.4$ eV. On peut alors estimer l'élargissement et le déplacement dus à l'effet Doppler du second ordre $\Delta\nu/\nu \sim \overline{E}_c/mc^2 \sim 2.1 \times 10^{-10}$. L'effet Doppler du second ordre est donc un facteur limitant pour une détermination d'intérêt métrologique de m_p/m_e ¹⁸, ce qui incite fortement à refroidir les ions par laser (voir partie 3.4). Cependant, notre objectif à court terme est d'observer un signal de transition à deux photons sur des ions chauds.

¹⁷ Dans une séquence expérimentale typique où le canon à électrons est allumé environ 15% du temps, la pression remonte d'un facteur de l'ordre de 5.

¹⁸ La profondeur de piégeage et donc l'effet Doppler du second ordre peuvent être réduits en choisissant une pulsation Ω plus petite, mais au prix d'une diminution du nombre d'ions.

Notons qu'une amélioration de la valeur de m_p/m_e est possible même dans ces conditions, à condition de disposer d'un bon rapport signal sur bruit et d'un modèle fiable de la forme de raie.

Cavité infrarouge

Une cavité sous ultraviolette d'une finesse de l'ordre de 1000 a été mise en place autour du piège pour augmenter la puissance lumineuse vue par les ions et assurer une géométrie contre-propagante éliminant l'effet Doppler. Étant donné l'estimation de la taille du nuage d'ions donnée ci-dessus, la géométrie de la cavité a été choisie pour avoir un waist $w_0 = 1$ mm. La cavité est asservie à résonance avec le QCL à $9.166 \mu\text{m}$. Des mesures de réflectivité et de transmission ont mis en évidence un couplage satisfaisant du faisceau du QCL dans la cavité (environ 50 mW couplés dans la cavité) et permis de mesurer le facteur de surtension (environ 200). On peut donc estimer la puissance vue par les ions à $P \sim 10$ W.

Le QCL étant très sensible au feedback optique, il est nécessaire de l'isoler optiquement de la cavité au moyen d'un polariseur et d'une lame $\lambda/4$ (23 dB d'isolation)¹⁹; un modulateur acousto-optique fournit 6 dB d'isolation supplémentaires. La polarisation du rayonnement incident sur les ions est donc nécessairement circulaire.

3.3.3 Photo-dissociation

Le processus de photo-dissociation sélective joue un rôle central dans notre expérience. Il est utilisé pour sélectionner les ions H_2^+ dans l'état vibrationnel fondamental au moment de leur création, puis pour détecter leur excitation vers le niveau $v = 1$, en exploitant le fait que la section efficace de photodissociation de l'état $v = 0$ à $\lambda = 248$ nm est négligeable par rapport à celle de tous les autres états vibrationnels. Nous avons étudié expérimentalement la photo-dissociation des ions H_2^+ , d'une part pour estimer précisément l'efficacité de détection de la transition (reliée au taux de photo-dissociation de l'état $v = 1$) en vue d'optimiser les paramètres de la séquence expérimentale, et d'autre part pour vérifier la possibilité de préparer les ions dans l'état $v = 0$.

Caractérisation de l'efficacité du processus

La source de lumière est un laser à excimère (KrF) à 248 nm, émettant en mode impulsionnel jusqu'à 220 mJ par impulsion, avec une fréquence de tir maximale de 100 Hz. Il est

¹⁹ On ne trouve pas dans le commerce d'isolateur optique à effet Faraday dans cette gamme de longueur d'onde.

focalisé à l'intérieur du piège sur une tache d'environ 2mm de diamètre. On utilise la séquence expérimentale suivante :

- création des ions (ouverture du canon à électrons pendant 500 ms)
- piégeage pendant une durée fixée, et irradiation par un nombre variable d'impulsions UV. L'énergie par impulsion en sortie du laser est de 200 mJ, et la puissance incidente sur les ions peut être variée au moyen de deux polariseurs ;
- extraction et comptage des ions H^+ et H_2^+ .

La même séquence est répétée deux fois, une fois avec les impulsions UV et une fois sans. Le rapport des nombres d'ions H_2^+ détectés en fin de séquence avec et sans rayonnement UV donne la fraction d'ions non photo-dissociés. La répétition de la séquence sans UV après chaque séquence avec UV permet d'éliminer l'effet de la variation lente du nombre d'ions, due à la dérive du courant d'alimentation du filament et à la dérive de la pression. Chaque point de mesure est moyenné 16 fois. La figure 3.11 montre un exemple des résultats obtenus pour plusieurs valeurs de l'énergie incidente par tir laser. Les lignes continues sont les prédictions d'un modèle prenant en compte les populations des différents niveaux vibrationnels de H_2^+ après création par impact électronique sur H_2 [von Busch 72, Weijun 93] et les sections efficaces de photo-dissociation à 248nm des différents niveaux vibrationnels [Dunn 68, Kilic 05].

A basse puissance UV (jusqu'à environ 10 mJ par impulsion), un bon accord est obtenu sur l'ensemble des courbes avec un seul paramètre ajustable, correspondant au recouvrement géométrique entre le nuage d'ions et le faisceau UV. Au-delà de 10 mJ par impulsion, on commence à observer des pertes d'ions anormales qui augmentent avec la puissance UV. Celles-ci sont dues à un dégazage photo-induit de dihydrogène par les fenêtres en silice fondue de l'enceinte à vide. Cette explication est confirmée par la brusque remontée de la pression au moment des tirs UV (de plus d'un ordre de grandeur pour 20 tirs à 130 mJ) et par l'augmentation concomitante du nombre d'ions H_3^+ piégés, signature d'une augmentation de la pression partielle de H_2 .

Cet effet indésirable nous interdisant de travailler à puissance maximale, nous avons trouvé un point de compromis vers 25 mJ par impulsion, où les pertes d'ions induites par le dégazage sont encore suffisamment faibles. Le temps caractéristique de photo-dissociation du niveau $v = 1$ déduit des ajustements (~ 0.6 s), est plus court que le temps de stockage des ions dans le piège (bien que celui-ci soit raccourci à environ 1.1 s par l'effet du dégazage), ce qui suffit à assurer une efficacité raisonnable de détection de la transition $v = 0 \rightarrow v = 1$.

Détection des ions H^+

Une autre question à étudier est la faisabilité d'une détection des ions H^+ créés lors de la photo-dissociation. Le grand avantage de ce signal est de pouvoir être détecté sur fond noir.

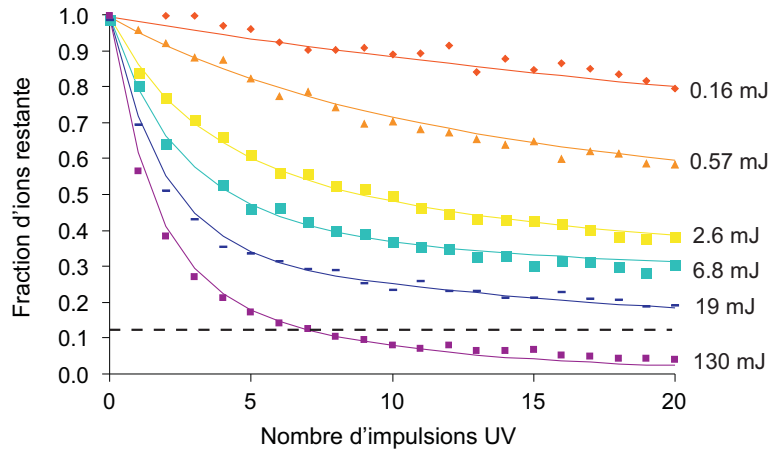


Fig. 3.11: Exemple de résultat expérimental de photo-dissociation. La fraction d'ions restante (non photo-dissociée) est tracée en fonction du nombre d'impulsions laser, chaque courbe correspond à une valeur différente de l'énergie par impulsion. Les lignes continues sont le résultat de l'ajustement par le modèle décrit dans le texte. La droite horizontale tiretée représente la proportion initiale d'ions dans l'état $v = 0$ (12%). Le fait que la courbe à 130 mJ par impulsion passe en dessous de cette limite prouve l'existence de pertes non liées à la photo-dissociation : la section efficace de photo-dissociation de l'état $v = 0$ étant très faible, sa population ne devrait pas diminuer. Pour cette courbe, l'ajustement est obtenu en multipliant la prédiction du modèle par une exponentielle décroissante ; le coefficient de l'exponentielle correspond à des pertes d'ions de l'ordre de 5% par tir. Des pertes de 0.4% par tir doivent également être ajoutées pour ajuster la courbe à 19 mJ.

On peut en effet envisager de photo-dissocier, à la fin de la phase de création des ions, tous les ions se trouvant dans les états $v \geq 1$, puis d'éliminer du piège tous les ions H^+ en excitant leur mouvement séculaire au moyen d'une tension rf. Les premières études réalisées avec une pulsation du champ de piégeage $\Omega \sim 2\pi \times 10$ MHz montraient que seuls quelques pour cent des ions H^+ créés par photo-dissociation restent stockés dans le piège. L'énergie de liaison des états ro-vibrationnels les plus peuplés de H_2^+ se situant dans la gamme 1.5 - 2.5 eV, et l'énergie des photons UV étant de 5 eV, les produits de la photo-dissociation se partagent à égalité une énergie cinétique de l'ordre de 2.5 à 3.5 eV. L'énergie cinétique communiquée aux ions H^+ n'est pas très inférieure à la profondeur du potentiel de piégeage (~ 4 eV), mais il est surprenant qu'une aussi faible proportion d'ions reste piégée.

Nous avons amélioré le taux de capture des ions H^+ en augmentant la profondeur de piégeage via l'augmentation de Ω ; pour de faibles nombres d'ions, il atteint environ 30% autour de $\Omega \sim 2\pi \times 15$ MHz. Cependant, lorsqu'on photo-dissocie un plus grand nombre d'ions H_2^+ on observe une saturation du nombre d'ions H^+ contenus dans le piège, déjà constatée dans la référence [Alheit 97] : seuls les premiers ions H^+ créés sont efficacement capturés. Pour

détecter le signal d'ions H^+ , il est donc impératif de vider au préalable le piège de tous les ions H_2^+ de $v \geq 1$ et de tous les ions H^+ . Au vu des impulsions UV supplémentaires que cela nécessite, les pertes induites par le dégazage mettent en doute l'efficacité de cette méthode.

Préparation de l'état vibrationnel des ions

Nous avons ensuite testé la possibilité de préparer un nuage d'ions dans l'état $v = 0$ en irradiant les ions *pendant* leur création. La figure 3.12 a été obtenue en suivant la même séquence que précédemment, mis à part que les ions sont soumis à des impulsions UV pendant la phase de création, qui est allongée de 500 ms à 1s. Pour ajuster la courbe expérimentale, on reprend la valeur du paramètre de recouvrement du nuage d'ions avec le faisceau UV déduite de l'ajustement précédent ; les paramètres sont cette fois les populations des niveaux vibrationnels. Le meilleur ajustement est obtenu pour une population des niveaux $v = 0$ et 1 de 44% et 50% respectivement, les quelques pour cent restants se répartissant dans les v plus élevés. Ceci démontre que la photo-dissociation permet de modifier significativement la distribution vibrationnelle des ions H_2^+ , puisque les populations de ces deux niveaux sont de 12% et 19% respectivement en l'absence de rayonnement UV. Cependant, l'obligation de travailler à puissance UV réduite empêche d'obtenir un état "pur" $v = 0$: le temps de photo-dissociation du niveau $v = 1$ reste plus long que le temps de remplissage du piège, ce qui signifie que les ions sont créés dans l'état $v = 1$ plus vite qu'ils ne sont détruits.

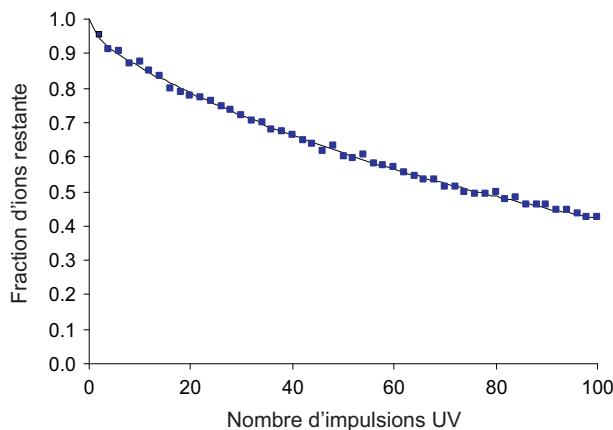


Fig. 3.12: Ici, les ions sont soumis à des impulsions UV pendant la phase de bombardement électronique, qui dure 1 s. La fraction d'ions restante est tracée en fonction du nombre d'impulsions laser après l'extinction du canon à électrons. L'énergie par impulsion est de 24 mJ. La ligne continue est le résultat de l'ajustement décrit dans le texte.

On gagne ainsi environ un facteur 2 sur le nombre *absolu* d'ions dans l'état $v = 0$. Ce résultat ne peut pas être amélioré en allongeant encore la phase de création des ions, à cause

de l'accroissement des pertes induites par le dégazage des fenêtres lorsqu'on augmente le nombre de tirs UV. Pour cette même raison, le gain sur le nombre d'ions se fait au prix d'une nette diminution du temps de stockage, si bien qu'il n'est pas véritablement avantageux, dans les conditions actuelles, de photo-dissocier les ions pendant leur création.

En conclusion, il est clair que le dégazage des fenêtres UV représente une sévère limitation, à la fois pour la préparation des ions et pour la détection de la transition. Malgré tout, nous avons pu trouver des conditions permettant de détecter la transition avec une efficacité raisonnable.

3.3.4 Spectroscopie de H_2^+

Probabilité de transition, effets systématiques

La détection de la transition à deux photons ($v = 0, L = 2$) \rightarrow ($v = 1, L = 2$) est-elle possible avec le montage actuel ? Pour répondre à cette question, il faut tout d'abord estimer la probabilité de transition à résonance :

$$\Gamma_{2\text{ph}} = \left(\frac{4\pi a_0^3}{\hbar c} \right)^2 \frac{4}{\Gamma_f} I^2 S \bar{Q}_{\epsilon_1, \epsilon_2}^2 \quad (3.24)$$

où a_0 est le rayon de Bohr, Γ_f la largeur de la transition et I l'intensité laser incidente. L'élément de matrice de la composante hyperfine la plus intense $J = 5/2 \rightarrow J = 5/2$, en polarisations $\sigma^+ \sigma^+$, est $S \bar{Q}^2 = 0.0233$ (cela suppose de travailler en champ magnétique nul, ou bien parallèle à la direction du faisceau infrarouge). La largeur de la transition étant limitée par l'effet Doppler du second ordre, une approximation raisonnable consiste à mettre au dénominateur la largeur Doppler estimée en section 3.3.2, $\Gamma_f \sim 2\pi \times 7$ kHz. L'intensité au centre du faisceau est de l'ordre de 6.4 W.mm^{-2} . Avec ces paramètres, on obtient une probabilité de transition $\Gamma_{2\text{ph}} \sim 0.3 \text{ s}^{-1}$. On voit que le taux de transition est plus petit que le taux de pertes du piège, et représente un facteur limitant pour la quantité de signal observable.

Cette estimation suppose que l'effet d'élargissement dominant est l'effet Doppler du second ordre $\Delta\nu \sim 7$ kHz (il est en tout cas supérieur à la largeur spectrale du QCL qui a été évaluée à 2.6 kHz). Pour vérifier cela, revenons sur les principaux effets systématiques susceptibles d'élargir et/ou de déplacer la raie d'absorption à deux photons en utilisant les calculs présentés la partie 3.2.4.

- Le premier point à étudier est l'effet Zeeman, car le champ magnétique n'est pas contrôlé dans le montage actuel ; de plus celui-ci comporte deux pompes ioniques qui ne sont pas blindées magnétiquement. Les mesures de champ magnétique que nous avons effectuées donnent un module d'environ 0.5 Gauss et une direction faisant un angle d'environ 70°

avec l'axe du faisceau infrarouge. On est dans un cas proche de celui d'un champ directeur transverse considéré en partie 3.2.4. Nous avons vu qu'il est en principe préférable de sonder la composante $\Delta M_J = 0$: on a alors une séparation Zeeman négligeable, d'environ 7 Hz. L'inconvénient de ce choix est une plus faible intensité de la transition. Dans l'idée d'observer un premier signal, il pourrait être préférable de travailler en champ nul. Quelle que soit la solution retenue, il est clair que la mise en place d'un contrôle du champ magnétique est une priorité.

- Le déplacement lumineux induit par le laser infrarouge a été calculé dans la référence [Hilico 01] dans le cas des transitions entre états S et ne dépend que faiblement de la valeur de L . Pour une intensité lumineuse de $6.4 \text{ W}\cdot\text{mm}^{-2}$ on aboutit à un déplacement de l'ordre de 10 Hz. Le déplacement dû au rayonnement de corps noir n'a pas fait l'objet d'une estimation précise, mais il est certainement négligeable au niveau du kHz en raison de la faible polarisabilité de l'ion H_2^+ .
- Pour évaluer le déplacement Stark induit par les champs électriques de piégeage, on peut utiliser les polarisabilités statiques données dans [Hilico 01], la fréquence du champ étant basse. Avec une estimation "haute" du champ électrique de piégeage de $90 \text{ kV}\cdot\text{m}^{-1}$, on obtient un déplacement inférieur à 40 Hz.
- Un déplacement et un élargissement collisionnels peuvent être causés par les collisions avec le gaz résiduel, ou par les collisions ion-ion. Dans le premier cas, on peut s'attendre à un effet négligeable au niveau du kHz en raison de la faible pression résiduelle (environ 10^{-9} mbar en régime de fonctionnement). Dans le deuxième cas, on peut estimer simplement la distance minimale d'approche entre deux ions en égalisant l'énergie cinétique moyenne avec le potentiel coulombien répulsif. Pour des ions refroidis, cette distance est très grande, et le champ électrique vu par les ions est toujours faible, d'où un déplacement Stark négligeable [Wineland 86]. Dans le cas d'un nuage d'ions chauds, la distance minimale d'approche est beaucoup plus petite, et lors d'une collision les ions peuvent être soumis à des champs électriques élevés. Cependant, notre nuage d'ions étant très peu dense, les collisions sont des événements rares. Les effets collisionnels sont probablement négligeables au niveau du kHz, mais ce point mériterait d'être vérifié. Des simulations de la dynamique du nuage d'ions permettraient de calculer le champ électrique vu par les ions et d'obtenir une estimation plus précise des effets collisionnels.

L'effet Doppler est donc bien la cause prépondérante d'élargissement de la transition. Notons que si les ions sont refroidis, la résolution sera limitée à quelques kHz par la largeur spectrale de la source laser ; l'amélioration de la résolution au niveau du kHz et au-delà passe par une meilleure stabilisation de la fréquence du QCL.

Première recherche de signal

Le niveau de signal attendu lors d'une séquence REMPD (figure 3.13 (a)) peut être évalué à l'aide un modèle simple d'"équations de robinet" prenant en compte l'excitation de la transition à deux photons, la photo-dissociation et les pertes du piège. Tous les paramètres sont extraits des résultats expérimentaux, à l'exception du taux de transition à deux photons qui est estimé. Comme on peut le voir figure 3.13 (b), pour un nuage initial de 1000 ions H_2^+ le modèle prévoit une baisse de l'ordre de 0.5 du nombre moyen d'ions restant en fin de séquence lorsque le QCL passe sur la résonance à deux photons²⁰ (rappelons que seuls 8.6 ions sont dans l'état initial ($v = 0, L = 2, J = 5/2$)).

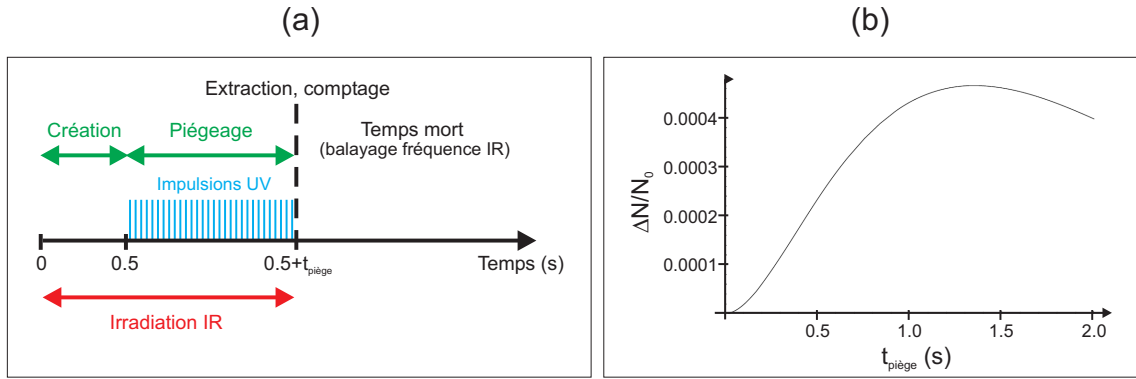


Fig. 3.13: (a) Séquence expérimentale de REMPD. (b) Signal attendu : la variation du nombre d'ions restant ΔN , relative au nombre d'ions initialement créés N_0 , est tracée en fonction de la durée de piégeage. Les paramètres sont le taux de transition à deux photons $\Gamma_{2ph} = 0.3 \text{ s}^{-1}$, le taux de photo-dissociation du niveau $v = 1$ $\Gamma_{phd} = 1.6 \text{ s}^{-1}$, et les pertes du piège $\Gamma_{piège} = 0.9 \text{ s}^{-1}$.

Un tel signal est-il observable compte tenu du niveau de bruit sur le signal d'ions ? Pour avoir un premier élément de réponse, nous avons répété la séquence expérimentale plusieurs milliers de fois en l'absence de lumière infrarouge (le temps de mesure n'est alors pas limité par les défaillances des asservissements), et tracé la variance d'Allan du nombre d'ions restant. Cette étude a montré qu'il subsistait un bruit important même après moyennage sur un grand nombre de séquences, en raison d'une dérive du nombre d'ions essentiellement due à la dérive du courant d'alimentation du canon à électrons. En revanche, le bruit sur le rapport des nombres d'ions obtenus dans deux séquences consécutives est beaucoup plus faible et décroît en $1/\sqrt{n}$ où n est le nombre de séquences moyennées. Cela conduit à estimer que le signal attendu pourrait être détecté en moyennant chaque point une centaine de fois.

Pour la recherche de la transition à deux photons, on alterne donc des séquences avec et

²⁰ Cette estimation correspond au cas d'un champ magnétique nul. Dans notre configuration de champ magnétique actuelle, le signal est environ 3 fois plus faible.

sans laser infrarouge et on utilise comme signal le rapport du nombre d'ions entre la séquence avec laser et la séquence sans laser. En pratique, plutôt que de couper le laser IR on ramène sa fréquence à une valeur de référence ν_0 située hors résonance. Le signal utilisé est la quantité

$$S(\nu) = \frac{N(\nu)}{N(\nu_0)} \quad (3.25)$$

Les premières acquisitions de données ont été réalisées en 2008. La figure 3.14 (a) regroupe l'ensemble des données enregistrées : au total, 30 balayages de la fréquence ont été réalisés, par pas de 2.5 kHz sur un intervalle de l'ordre de 50-60 kHz centré sur la valeur théorique. Après moyennage de chaque point de mesure, l'écart type est de 1.5% sur un nombre d'ions restant de l'ordre de 50, soit 0.75 ion. Cela reste supérieur au signal attendu qui est de l'ordre de 0.15 ion dans la configuration actuelle, ou 0.5 en champ magnétique nul. Dans ce dernier cas, la variance d'Allan du signal, toutes fréquences confondues (figure 3.14 (b)) indique que l'on pourrait obtenir un rapport signal sur bruit de l'ordre de 2 en moyennant chaque point 128 fois, soit environ 5 fois l'ensemble des mesures réalisées jusqu'ici.

La détection d'un signal de transition dans les conditions actuelles s'annonce donc comme une tâche de longue haleine, et notre objectif à court terme consiste plutôt à apporter des améliorations au montage pour augmenter le rapport signal sur bruit.

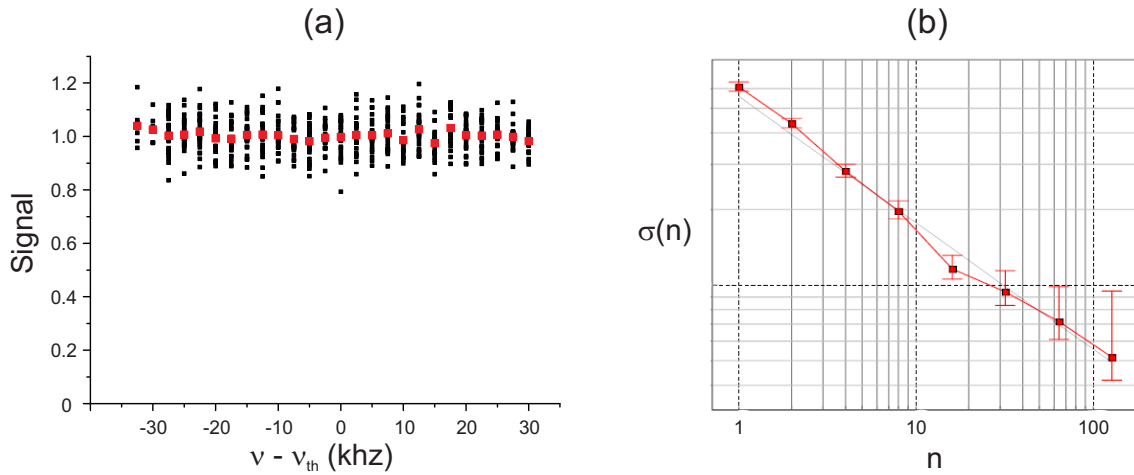


Fig. 3.14: (a) Données expérimentales de spectroscopie REMPD de la transition ($v = 0, L = 2, J = 5/2, M_J \rightarrow (v = 1, L = 2, J = 5/2, M_J)$). Le temps de piégeage est de 1 s. La fréquence théorique est $\nu_{th} = 32\,706\,606\,500(12)$ kHz. Le signal est défini par l'expression (3.25). Les carrés rouges sont les valeurs moyennées sur l'ensemble des runs. (b) Variance d'Allan de l'ensemble des mesures de la figure (a), toutes fréquences confondues.

3.4 Projets de recherche

Au cours des prochaines années, je compte poursuivre mon activité sur l'expérience de spectroscopie vibrationnelle à deux photons et sur les calculs qui y sont associés, dans le but d'aboutir à une détermination d'intérêt métrologique du rapport m_p/m_e . Je présente les projets d'amélioration du dispositif expérimental actuel, ainsi que quelques perspectives à plus long terme, dans le premier paragraphe. Les projets théoriques font l'objet du paragraphe suivant.

3.4.1 Un montage expérimental de deuxième génération

Au cours des cinq dernières années, nous avons mis en place une expérience de spectroscopie vibrationnelle à deux photons de l'ion H_2^+ . L'ensemble du montage est maintenant opérationnel, et quelques premières acquisitions de données ont été réalisées. Le rapport signal sur bruit attendu est faible dans les conditions actuelles, mais les améliorations que nous envisageons devraient permettre de l'augmenter de plusieurs ordres de grandeur et rendre possible la détection d'une transition.

Améliorations à court terme

J'ai déjà signalé deux améliorations urgentes à apporter au montage expérimental :

- Le contrôle du champ magnétique par des méthodes standard (blindage magnétique des pompes ioniques, paires de bobines de Helmholtz) permettrait d'augmenter notablement la probabilité de transition à deux photons.
- Une solution doit être recherchée au problème de dégazage des fenêtres UV.

Le deuxième point est crucial, car sa résolution améliorerait de nombreux aspects de l'expérience. On pourrait travailler à la puissance maximale de notre laser, d'où une augmentation d'un facteur 6 du taux de photo-dissociation du niveau $v = 1$ et donc une nette amélioration de l'efficacité de détection de la transition. On pourrait aussi préparer les ions dans l'état $v = 0$, ce qui représente un gain d'un facteur de l'ordre de 8 sur le nombre d'ions. Enfin, le temps de stockage des ions serait plus long.

Pour l'heure, ni l'exposition des fenêtres à grand nombre de tirs UV, ni l'amélioration de la vitesse de pompage (avec la mise en place d'une deuxième pompe ionique et d'une pompe "getter") n'ont permis de résoudre le problème. Il est possible que le dégazage puisse être réduit par un étuvage à plus haute température des fenêtres. Pour tester cette hypothèse, les fenêtres ne seront plus fixées par collage à l'indium mais en utilisant des joints métalliques. On peut aussi envisager d'établir un vide différentiel, c'est-à-dire de créer des petite zones

pompées très efficacement autour de chaque fenêtre, reliées à l'enceinte principale par un tuyau de faible conductance.

En parallèle, une autre méthode pour préparer les ions dans l'état $v = 0$, mais aussi détecter la transition $v = 0 \rightarrow v = 1$, mérite d'être étudiée. Elle consiste à utiliser la réaction de transfert de proton : $\text{H}_2^+ + \text{He} \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$. En effet, la section efficace de cette réaction dépend du nombre quantique vibrationnel v et est minimale pour $v = 0$ [Tang 05]. Cette idée peut être testée facilement en injectant de l'hélium par une microfuite réglable. Il s'agira de déterminer si un taux de réaction suffisant peut être obtenu sans injecter une trop forte pression d'hélium, qui réduirait le temps de stockage des ions H_2^+ .

Piège linéaire

Une des améliorations les plus essentielles est le remplacement de notre piège hyperbolique par un piège linéaire. L'avantage principal de ce type de piège pour notre application réside dans la forme allongée du nuage d'ions, qui autorise un meilleur recouvrement avec les faisceaux laser. On peut ainsi piéger un plus grand nombre d'ions dans une section plus petite, et focaliser plus fortement le faisceau infrarouge.

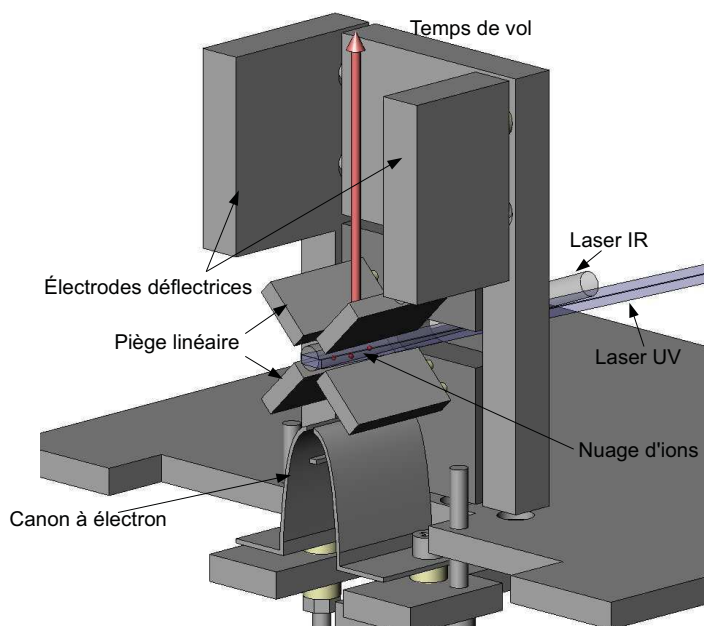


Fig. 3.15: Schéma du futur piège linéaire. Les axes des faisceaux IR (transition à deux photons) et UV (photo-dissociation) sont indiqués. Les accès optiques pour un deuxième faisceau UV, non représenté ici, sont prévus pour le refroidissement laser d'ions $^9\text{Be}^+$ ou $^{24}\text{Mg}^+$ piégés (voir plus loin).

Un piège à ions linéaire a été conçu lors du séjour post-doctoral de Jofre Pedregosa, et est

en cours d'assemblage (voir figure 3.15). Par rapport au piège actuel, le volume de la zone de piégeage effectif est augmenté de plus d'un facteur 2 tandis que son diamètre selon l'axe de symétrie est réduit d'un facteur 3. Une cavité de finesse équivalente à la cavité actuelle, mais de waist $w_0 \simeq 300 \mu\text{m}$, a été conçue. On gagne ainsi un facteur 9 sur l'intensité du laser infrarouge, et un facteur 81 sur la probabilité de transition à deux photons, d'où une très nette augmentation du signal attendu. Un autre avantage est la réduction de l'effet Doppler du second ordre [Prestage 89], comme déjà discuté en section 3.3.2.

La contrainte principale sur la conception de ce piège était la nécessité de compter les ions. Les simulations réalisées par Jofre Pedregosa ont montré qu'il était possible d'extraire les ions latéralement et de séparer les espèces H^+ et H_2^+ par temps de vol sur quelques centimètres avec une efficacité globale de détection de l'ordre de 85%.

Isolateur optique à 9 μm

Nous avons vu qu'il était indispensable d'assurer l'isolation optique de notre QCL à 9.166 μm ; il n'existe pas d'isolateur optique dans ce domaine de longueur d'onde, et nous devons utiliser un polariseur suivi d'une lame $\lambda/4$, ce qui signifie que le faisceau incident sur les ions est polarisé circulairement. Or, le calcul du spectre des transitions à deux photons (partie 3.2.3) a montré que l'intensité des raies était supérieure d'un ordre de grandeur en polarisation linéaire. De plus, la transition vibrationnelle fondamentale ($v = 0, L = 0$) \rightarrow ($v = 1, L = 0$) à 9.128 μm ne peut être sondée qu'en polarisation linéaire. Cette transition est la plus intéressante du point de vue métrologique car elle ne possède pas de structure hyperfine (d'où une plus grande population de l'état initial), et nous disposons déjà d'un QCL à la longueur d'onde requise. Toutes ces raisons motivent le développement d'un isolateur optique fonctionnant dans la gamme 9.1-9.2 μm .

La méthode standard d'isolation optique est de placer un rotateur de Faraday entre deux polariseurs; il s'agit donc de trouver un matériau présentant à la fois un fort effet Faraday et une faible absorption à la longueur d'onde requise. Cette question a déjà été étudiée dans les années 60-70 à une longueur d'onde voisine, $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$, pour l'isolation optique des lasers à CO_2 [Dennis 67, Jacobs 74]. Etant donné le développement prometteur des sources QCL dans l'infrarouge moyen, un tel dispositif trouverait des applications dans de nombreux domaines, et pourrait donner lieu à un dépôt de brevet.

Nous avons récemment proposé une autre méthode d'isolation optique utilisant une cavité Fabry-Perot suivie d'un modulateur acousto-optique (publication 8), qu'il sera intéressant de tester. On peut obtenir dans ce cas 40 dB d'isolation avec une transmission de 90%.

Source laser à 9.128 μm

La réalisation d'un isolateur optique en polarisation linéaire permettra de sonder la transition entre états S . Dans cette perspective, nous installerons notre QCL à 9.128 μm dans un cryostat à azote liquide, et nous le stabiliserons selon la méthode déjà mise en oeuvre à 9.166 μm , c'est-à-dire par un asservissement de phase sur un laser à CO_2 . Cela soulève deux difficultés supplémentaires par rapport à l'asservissement déjà réalisé :

- La difficulté principale vient de ce que la raie du CO_2 la plus proche est la raie 9R(52) : bien que l'effet laser sur cette raie ait déjà été observé [Freed 80], il n'est pas facile à obtenir en raison de la très faible population de l'état $L = 52$. Sur nos lasers à CO_2 , la dernière raie observée est la raie 9R(48). L'oscillation sur la raie 9R(52) peut être obtenue en faisant réaliser un réseau blazé à 9.13 μm pour remplacer le réseau actuel blazé à 10.6 μm .
- L'écart de fréquence avec la raie 9R(52) est de 3 GHz (voir table 3.1), alors que l'asservissement de phase actuel ne fonctionne que jusqu'à une fréquence de 2 GHz environ, limitée par la bande passante du détecteur. Ce problème peut être résolu en modulant le QCL à haute fréquence (> 1 GHz) et en utilisant une bande latérale pour l'asservissement de phase.

Notons enfin qu'il existe une raie d'absorption de l'acide formique suffisamment proche de la raie 9R(52) du laser à CO_2 pour pouvoir asservir celui-ci. La fréquence absolue de ce système laser pourra être mesurée en collaboration avec l'équipe d'Anne Amy-Klein au Laboratoire de Physique des Lasers, comme cela a déjà été fait pour les raies 9R(36) à 9R(42) [Bielsa 08].

Refroidissement des ions H_2^+

Toutes ces améliorations rendent possible l'observation d'une transition à deux photons (de $L = 0$ ou 2) avec un bon rapport signal sur bruit : on disposera en effet de plusieurs centaines d'ions dans l'état initial de la transition, avec un taux de transition d'au moins quelques dizaines par seconde. Cependant, la résolution de l'expérience restera limitée à environ 7 kHz par l'effet Doppler du second ordre. La comparaison avec un modèle de forme de raie (voir partie 3.4.2) devrait permettre de déterminer la fréquence non déplacée avec une précision nettement meilleure que 7 kHz, déjà compatible avec une amélioration du rapport m_p/m_e . Cependant, pour aller plus loin il sera indispensable de refroidir les ions par refroidissement sympathique. Cette méthode consiste à piéger simultanément des ions H_2^+ et des ions refroidis par laser, les collisions entre ions permettant alors d'atteindre une température d'équilibre commune. Elle a déjà été appliquée à des ions H_2^+ et HD^+ (entre autres) dans le groupe de S. Schiller en utilisant des ions $^9\text{Be}^+$ refroidis par laser [Roth 05, Blythe 05]. Des températures de 10 à 50 mK sont typiquement atteintes, ce qui signifie que l'effet Doppler du second

ordre devient complètement négligeable. Un autre avantage du refroidissement sympathique est de permettre une détection non destructive du nombre d'ions H_2^+ via la comparaison des images de fluorescence des ions refroidis par laser avec des simulations de dynamique moléculaire [Zhang 07].

Un point important est le choix de l'espèce d'ions refroidis par laser. Etant donné que le refroidissement sympathique perd son efficacité lorsque le rapport des masses des deux espèces devient trop grand, le choix le plus naturel est l'ion ${}^9\text{Be}^+$, le plus léger pouvant être refroidi par laser. Cet ion présente l'inconvénient de nécessiter un gros travail de développement de lasers, aucune source laser n'étant disponible à la longueur d'onde requise de 313 nm. L'ion suivant pouvant être refroidi facilement par laser est ${}^{24}\text{Mg}^+$. Il s'agit d'un choix très attrayant, puisque des sources laser commerciales délivrant plusieurs dizaines de mW sont disponibles à la longueur d'onde correspondante (280 nm). De plus, cet ion a un spin nucléaire nul, donc son refroidissement ne nécessite pas de faisceau repompeur.

Cependant, le rapport des masses s'élève dans ce cas à 12 : même si le piégeage simultané de ces deux espèces est possible, le refroidissement sympathique sera nettement moins efficace que dans le cas de ${}^9\text{Be}^+$. Jusqu'ici, le rapport de masses le plus élevé pour lequel un refroidissement sympathique ait été démontré est de 9 (H^+ avec ${}^9\text{Be}^+$). Son obtention pour le couple ${}^{24}\text{Mg}^+/\text{H}_2^+$ représente donc un défi, mais pourrait être possible en introduisant un grand nombre d'ions refroidis par laser pour un faible nombre d'ions H_2^+ . Le développement de simulations de dynamique moléculaire est indispensable pour faire un choix définitif entre ${}^9\text{Be}^+$ et ${}^{24}\text{Mg}^+$, optimiser les paramètres de l'expérience, et caractériser les nuages d'ions obtenus (température, nombre d'ions).

Affinement spectral du laser

Si les ions H_2^+ sont refroidis, la résolution expérimentale sera limitée par la largeur spectrale du laser à CO_2 de référence, que nous avons estimée à 2.6 kHz (cf. partie 3.3.1). Son amélioration passe par l'affinement spectral de ce laser, qui peut être obtenu en l'asservissant sur une cavité Fabry-Perot ultra-stable par la méthode de Pound-Drever-Hall. Une telle cavité nous a été prêtée par le laboratoire LNE-SYRTE. On devrait ainsi pouvoir atteindre une largeur spectrale de l'ordre de 100 Hz. Bien sûr, il faudra alors mesurer la fréquence absolue du système laser avec une précision comparable.

La réalisation de l'ensemble de ces projets pourrait donc déboucher à terme sur une mesure de la fréquence de transition ($v = 0, L = 0$) \rightarrow ($v = 1, L = 0$) avec une précision de l'ordre de 100 Hz, soit une précision relative d'environ 3×10^{-12} . L'analyse des principaux effets systématiques a montré qu'ils n'étaient pas incompatibles avec un tel niveau de précision²¹.

²¹ Notons toutefois que l'augmentation de la probabilité de transition à deux photons implique aussi celle

Cette mesure constituerait un test très sévère de l'électrodynamique quantique et stimulerait de nouveaux progrès théoriques pour améliorer la détermination du rapport m_p/m_e .

A plus long terme

Une perspective plus lointaine de cette expérience est d'améliorer encore la résolution de plusieurs ordres de grandeur, afin de tester la variation temporelle de m_p/m_e avec une résolution de l'ordre de 10^{-15} /an [Schiller 05]. Un tel niveau de précision pourrait être atteint en utilisant une méthode récemment développée pour la réalisation d'horloges optiques à ions piégés d'ultra-haute résolution, la "spectroscopie par logique quantique" (quantum-logic-enabled spectroscopy) [Schmidt 05, Rosenband 07]. Celle-ci repose sur le piégeage d'une paire d'ions, un ion "logique" refroidi par laser et un ion "spectroscopique" refroidi sympathiquement. Les ions sont refroidis par bandes latérales jusqu'à l'état vibrationnel fondamental du puits de potentiel de piégeage. La transition subie par l'ion spectroscopique peut être détectée en recopiant son état interne sur celui de l'ion logique via l'état vibrationnel de la paire d'ions, et en observant la fluorescence de l'ion logique avec une haute efficacité.

Il s'agit évidemment d'un objectif très ambitieux ; seuls quelques laboratoires au monde ont démontré le refroidissement d'une chaîne d'ions jusqu'à l'état vibrationnel fondamental. Des études plus détaillées seront nécessaires pour déterminer si il est possible d'atteindre une résolution compétitive avec d'autres expériences proposées pour mesurer la variation de m_p/m_e [Schiller 05, Flaumbaum 07b, Zelevinsky 08, DeMille 07, Odom 08]. L'une des questions qui se pose est la préparation de l'état initial des ions H_2^+ : si plusieurs méthodes existent pour préparer les ions dans l'état vibrationnel fondamental, la préparation de l'état rotationnel est plus difficile. Plusieurs schémas de refroidissement rotationnel d'ions moléculaires hétéronucléaires ont été proposés récemment [Vogelius 06], mais ils ne s'appliquent pas aux ions homonucléaires comme H_2^+ . Une solution consiste à refroidir l'enceinte à vide (ce qui permet aussi d'améliorer la qualité de l'ultra-vide) : à 77K, on a déjà 50% des molécules H_2 (et donc des ions H_2^+ , le bombardement électronique ne changeant pas l'état rotationnel) dans l'état $L = 0$.

Une autre possibilité qui mérite l'attention est la préparation des ions H_2^+ dans des états ro-vibrationnels déterminés par photo-ionisation multi-photonique de H_2 . Il existe en effet un processus de type REMPI (Resonance-Enhanced MultiPhoton Ionization) à 3+1 photons (de longueur proche de 302 nm) utilisant comme niveau relais l'état $\text{C}^1\Pi_u$ de H_2 , qui produit sélectivement des ions H_2^+ dans l'état $v = 0$ [Pratt 84] ; ce type de processus peut également être sélectif en L [Pratt 90]. On peut aussi penser aux méthodes récemment développées de

des déplacements lumineux. Ceux-ci représenteraient alors l'effet systématique prépondérant et devraient être calibrés précisément.

ΔE_{nr}	65 412 414.3359
ΔE_{α^4}	1 077.263(03)
ΔE_{α^5}	-274.146(02)
ΔE_{α^6}	-1.980
ΔE_{α^7}	0.119(23)
ΔE_{hfs}	-2.591(02)
ΔE_{tot}	65 413 213.001(24)
$\nu_{2\text{ph}}$	32 706 606.500(12)

Tab. 3.2: Résumé des contributions à la fréquence de transition ($v = 0, L = 2, J = 5/2$) \rightarrow ($v = 1, L = 2, J = 5/2$), exprimées en MHz. La première partie du tableau représente l'écart d'énergie non relativiste, la deuxième les corrections d'électrodynamique quantique indépendantes du spin, et la troisième la correction de structure hyperfine. Les valeurs finales de l'écart d'énergie et de la fréquence de transition à deux photons sont données dans la dernière partie du tableau. L'incertitude théorique provient essentiellement des corrections radiatives d'ordre α^7 qui ne sont qu'estimées.

contrôle cohérent par des impulsions femtoseconde [Niikura 03, Niikura 06]; notons que notre description variationnelle très précise des fonctions d'onde pourrait servir de base pour la modélisation de ce type d'expérience. L'investigation de ce champ de recherche en pleine évolution pourrait non seulement déboucher sur des améliorations importantes pour la métrologie de m_p/m_e - particulièrement en vue d'expériences sur un ion H_2^+ unique, mais aussi devenir une thématique à part entière.

3.4.2 Amélioration des prédictions théoriques

Notre objectif de détermination du rapport des masses m_p/m_e nécessite de réduire encore l'incertitude théorique sur les fréquences de transition vibrationnelles de H_2^+ . Celle-ci a diminué de plus de deux ordres de grandeur grâce aux résultats de V. Korobov sur les corrections de QED indépendantes du spin et à l'étude de la structure hyperfine (partie 3.2.2), et est actuellement d'environ 4×10^{-10} (voir Table 3.2), ce qui correspond à 8×10^{-10} sur le rapport des masses, soit environ le double de l'incertitude actuelle sur ce rapport. La priorité de notre collaboration future avec V. Korobov est donc le calcul précis, toujours en suivant l'approche NRQED, des corrections d'électrodynamique quantique à l'ordre suivant (α^7). Il s'agit d'une tâche longue et complexe qui pose des difficultés supplémentaires par rapport aux termes évalués jusqu'ici. En effet, les quantités à calculer présentent des divergences plus sévères, qui ne pourront pas être régularisées par des méthodes du type de celle décrite en partie 3.2.2, mais nécessitent d'autres techniques telles que la régularisation dimensionnelle [Jentschura 05].

Il faudra aussi progresser dans l'évaluation des effets systématiques, en commençant par le plus important d'entre eux, l'effet Doppler du second ordre. Il s'agit pour cela de calculer la forme de raie à deux photons en tenant compte de la distribution de vitesses des ions, mais aussi du profil d'intensité du faisceau laser et du profil de densité du nuage d'ions (d'où un effet de temps de transit). Les formes de raies en spectroscopie à deux photons sans effet Doppler de gaz atomiques ont été étudiées par plusieurs auteurs [Bordé 76, Biraben 79]; le cas des nuages d'ions piégés est différent en raison du mouvement oscillatoire des ions. Les ions "voient" une modulation d'amplitude du champ laser incident à la fréquence de leur mouvement séculaire, d'où l'apparition de bandes latérales²². Les formes de raies d'atomes froids piégés dans un potentiel harmonique ont été considérées dans la référence [Cesar 99], mais sans prendre en compte l'effet Doppler du second ordre. Une seule étude [Titov 82] a pris en compte cet effet dans le cas d'ions piégés; cependant, cette référence ne détaille pas les hypothèses et les étapes du calcul, et il semble préférable d'entreprendre un nouveau calcul. Un premier contact a été pris avec Christian Bordé pour collaborer à ce sujet.

Le calcul de la forme de raie nécessite de connaître le profil de densité et la distribution de vitesses du nuage d'ions. On peut utiliser pour cela les estimations habituelles pour des nuages d'ions non refroidis (profil gaussien, nuage d'ions thermalisé), mais il serait souhaitable d'extraire ces quantités de simulations de la dynamique des ions prenant en compte la répulsion coulombienne. De telles simulations de "dynamique moléculaire" permettront aussi d'étudier la dynamique du phénomène de chauffage rf, dont il n'existe aucun modèle quantitatif à l'exception des simulations réalisées dans la référence [Blümel 89] pour une chaîne de quelques ions. On pourra déterminer dans quelle mesure ce mécanisme est responsable du faible nombre d'ions dans notre piège. Enfin, on extraira de ces simulations le champ électrique "vu" par les ions, ce qui permettra d'évaluer précisément le déplacement Stark dû aux champs de piégeage et aux collisions ion-ion. Ce travail nous permettra de nous familiariser avec les techniques de simulations de dynamique moléculaire avant d'aborder la simulation du refroidissement sympathique.

²² Ces bandes latérales sont aussi présentes en spectroscopie à un photon, mais elles ont été observées pour la première fois dans le domaine optique sur une raie d'absorption à deux photons [Bergquist 85].

3.5 Publications personnelles sur ce sujet

1. S. Kilic, J.-Ph. Karr, L. Hilico, *Coulombic and radiative decay rates of the resonances of the exotic molecular ions $pp\mu$, $pp\pi$, $dd\mu$, $dd\pi$, and $dt\mu$* , Phys. Rev. A **70**, 042506 (2004).
2. J.-Ph. Karr, S. Kilic, L. Hilico, *Energy levels and two-photon transition probabilities in the HD^+ molecular ion*, J. Phys. B **38**, 853 (2005).
3. J.-Ph. Karr, L. Hilico, *High accuracy results for the energy levels of the molecular ions H_2^+ , D_2^+ and HD^+ , up to $J = 2$* , J. Phys. B **39**, 2095 (2006).
4. V.I. Korobov, L. Hilico, J.-Ph. Karr, *Hyperfine structure in the hydrogen molecular ion*, Phys. Rev. A **74**, 040502(R) (2006).
5. J.-Ph. Karr, F. Bielsa, T. Valenzuela, A. Douillet, L. Hilico, V.I. Korobov, *High-accuracy calculations in the H_2^+ molecular ion : towards a measurement of m_p/m_e* , Can. J. Phys. **85**, 497 (2007).
6. F. Bielsa, A. Douillet, T. Valenzuela, J.-Ph. Karr, L. Hilico, *Narrow-line phase-locked quantum cascade laser in the $9.2 \mu m$ range*, Opt. Lett. **32**, 1641 (2007).
7. B. Roth, J. Koelemeij, S. Schiller, L. Hilico, J.-Ph. Karr, V.I. Korobov, D. Bakalov, *Precision spectroscopy of molecular hydrogen ions : towards frequency metrology of particle masses* in *Precision Physics of Simple Atoms and Molecules*, ed. S. Karshenboim, Lecture Notes in Physics **745**, 205, Springer (2008). E-print : physics/0612106.
8. J.-Ph. Karr, F. Bielsa, A. Douillet, J. Pedregosa Gutierrez, V.I. Korobov, L. Hilico, *Vibrational spectroscopy of H_2^+ : hyperfine structure of two-photon transitions*, Phys. Rev. A **77**, 063410 (2008).
9. J.-Ph. Karr, V.I. Korobov, L. Hilico, *Vibrational spectroscopy of H_2^+ : precise evaluation of the Zeeman effect*, Phys. Rev. A **77**, 062507 (2008).
10. V.I. Korobov, L. Hilico, J.-Ph. Karr, *Relativistic corrections of $m\alpha^6(m/M)$ order to the hyperfine structure of the H_2^+ molecular ion*, accepté à Phys. Rev. A (2008).

Annexe

A. Introduction au spin des polaritons

A.1 Propriétés de base

Dans un semi-conducteur III-V à gap direct, les électrons de la bande de conduction ont un moment cinétique orbital nul (électrons s) et donc un moment cinétique total J_e égal à $\frac{1}{2}$. Les trous de la bande de valence ont moment cinétique orbital égal à 1 (trous p), donc leur moment cinétique total J_h peut prendre les valeurs $\frac{1}{2}$ ou $\frac{3}{2}$. En raison de l'interaction spin-orbite, la bande $J_h = \frac{1}{2}$ ("split-off band") a une énergie plus haute que la bande $J_h = \frac{3}{2}$. La bande $J_h = \frac{3}{2}$ est divisée en deux sous-bandes correspondant aux valeurs de la projection du moment cinétique total sur l'axe z , qui n'ont pas la même dispersion et donc pas la même masse effective : $J_h^z = \pm\frac{1}{2}$ ("trous légers") et $J_h^z = \pm\frac{3}{2}$ ("trous lourds"). Dans un semi-conducteur massif, les trous lourds et légers sont dégénérés à $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, mais dans un puits quantique le confinement selon l'axe de croissance lève cette dégénérescence et les trous lourds ont une énergie plus basse. Par conséquent, l'état excitonique fondamental est formé d'un électron et d'un trou lourd, et la projection de son moment cinétique total sur l'axe de croissance, $J^z = J_e^z + J_h^z$, peut prendre les valeurs ± 1 et ± 2 . Les excitons de $J^z = \pm 2$, qui ne peuvent pas être excités par l'absorption d'un seul photon, sont appelés "états noirs". La conservation du moment cinétique total lors de l'absorption d'un photon entraîne qu'une lumière polarisée circulaire droite (σ^+) ou gauche (σ^-) excite respectivement les états excitoniques $|+1\rangle$ et $|-1\rangle$. Une lumière polarisée elliptiquement ou linéairement crée une superposition cohérente des états $|+1\rangle$ et $|-1\rangle$.

A.2 Relaxation du spin

Un point crucial dans la compréhension de la dynamique de spin des polaritons a été l'identification du mécanisme dominant de relaxation du spin dans le régime linéaire où les interactions entre polaritons peuvent être négligées [K.V. Kavokin 04]. Il est lié à la "séparation longitudinal-transverse" : l'interaction d'échange électron-trou à longue portée entraîne une petite séparation d'énergie entre les excitons ayant un moment dipolaire parallèle et perpendiculaire au vecteur d'onde [Maialle 93]. Cet effet est fortement amplifié pour les polaritons, car les modes photoniques TE et TM de la microcavité présentent à la fois une séparation

d'énergie et des constantes de couplage différentes avec l'exciton [Panzarini 99]. Ceci entraîne un couplage entre les états optiquement actifs $|+1\rangle$ et $|-1\rangle$. Il est important de noter que ce mécanisme ne fait pas intervenir les états noirs $|\pm 2\rangle$, on peut donc considérer les polaritons comme un système à deux niveaux et adopter le formalisme du "pseudospin". La matrice densité 2x2 de l'état polariton de vecteur d'onde \mathbf{k} peut s'écrire sous la forme :

$$\rho_{\mathbf{k}} = \frac{N_{\mathbf{k}}}{2}I + \mathbf{S}_{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (\text{A.1})$$

où $N_{\mathbf{k}}$ est la population totale de l'état polariton, I la matrice identité, $\mathbf{S}_{\mathbf{k}}$ le vecteur de pseudospin, et $\boldsymbol{\sigma}$ le vecteur des matrices de Pauli. Il existe une correspondance exacte entre le pseudospin du polariton et le vecteur de Stokes représentant l'état de polarisation de la lumière émise ou absorbée. L'état de spin du polariton peut donc être à la fois contrôlé en l'excitant par une lumière polarisée, et analysé en mesurant l'état de polarisation de la lumière émise via la mesure des paramètres de Stokes.

Dans un cas idéal où on néglige tous les mécanismes de relaxation de l'impulsion (interaction exciton-phonon, diffusion Rayleigh, interaction entre polaritons...) l'hamiltonien de l'état \mathbf{k} peut s'écrire en termes de pseudospin :

$$H_{\mathbf{k}} = E_P(k) - g_s \mu_B \boldsymbol{\Omega}_{LT,\mathbf{k}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{k}} \quad (\text{A.2})$$

où g_s est un facteur de Landé effectif, μ_B le magnéton de Bohr et $\boldsymbol{\Omega}_{LT,\mathbf{k}}$ un champ magnétique effectif associé à la séparation longitudinal-transverse $\Delta_{LT}(k)$. La valeur de ce champ magnétique est proportionnelle à $\Delta_{LT}(k)$, qui s'annule lorsque $k = 0$ et augmente en fonction de k . Sa direction fait avec l'axe x un angle double de celui du vecteur \mathbf{k} (voir figure 2.14 (c)). L'équation de Liouville-von Neumann donnant l'évolution de la matrice densité $\rho_{\mathbf{k}}$ peut être réécrite en termes de pseudospin :

$$\frac{d\mathbf{S}_{\mathbf{k}}}{dt} = \frac{g_s \mu_B}{\hbar} \mathbf{S}_{\mathbf{k}} \wedge \boldsymbol{\Omega}_{LT,\mathbf{k}} \quad (\text{A.3})$$

Cette écriture montre clairement que la séparation longitudinal-transverse se traduit par une précession du pseudospin des polaritons autour du champ magnétique effectif $\boldsymbol{\Omega}_{LT,\mathbf{k}}$. C'est ce phénomène qui est à l'origine de l'effet Hall optique de spin décrit dans la partie 2.7.1.

A.3 Dépendance en spin de l'interaction polariton-polariton

En régime non linéaire, il faut prendre en compte l'interaction entre polaritons avec sa dépendance en spin¹. Il a été montré théoriquement que le mécanisme dominant d'interaction

¹ L'hamiltonien indépendant du spin donné en (2.10) correspond au cas de l'interaction entre polaritons de même polarisation circulaire : la conservation du spin total entraîne que la diffusion d'une paire de polaritons de $J_z = +1$ (par exemple) ne peut se faire que vers deux états de $J_z = +1$.

entre excitons dans un puits quantique était l'interaction d'échange électron-électron et trou-trou [Ciuti 98a]. Pour des excitons polarisés circulairement, les seuls processus autorisés sont donc :

$$|+1\rangle, |+1\rangle \rightarrow |+1\rangle, |+1\rangle \quad (\text{A.4a})$$

$$|-1\rangle, |-1\rangle \rightarrow |-1\rangle, |-1\rangle \quad (\text{A.4b})$$

$$|+1\rangle, |-1\rangle \rightarrow |+2\rangle, |-2\rangle \quad (\text{A.4c})$$

Pour des polaritons de branche basse, le dernier processus est négligeable car fortement non résonnant (les états noirs ± 2 n'étant pas couplés à la lumière, leur énergie est celle de l'exciton "nu"). Il existe néanmoins une interaction entre polaritons de spins opposés, provenant de processus du second ordre impliquant les états noirs comme états intermédiaires virtuels, par exemple [K.V. Kavokin 05, Renucci 05] :

$$|e_1 \uparrow h_1 \downarrow, e_2 \downarrow h_2 \uparrow\rangle \rightarrow |e_1 \downarrow h_1 \downarrow, e_2 \uparrow h_2 \uparrow\rangle \rightarrow |e_1 \uparrow h_1 \downarrow, e_2 \downarrow h_2 \uparrow\rangle \quad (\text{A.5a})$$

$$|e_1 \uparrow h_1 \downarrow, e_2 \downarrow h_2 \uparrow\rangle \rightarrow |e_1 \downarrow h_1 \downarrow, e_2 \uparrow h_2 \uparrow\rangle \rightarrow |e_1 \downarrow h_1 \uparrow, e_2 \uparrow h_2 \downarrow\rangle \quad (\text{A.5b})$$

Le premier processus contribue à une diffusion sans renversement du spin, le second à une diffusion avec renversement du spin ; on peut montrer que cette dernière a une amplitude beaucoup plus faible et peut être négligée. Finalement, l'hamiltonien de pseudospin représentant l'interaction polariton-polariton prend la forme suivante :

$$H_{SS} = \frac{1}{2}(U + U')I + \frac{1}{2}(U - U')\sigma_z^1\sigma_z^2 \quad (\text{A.6})$$

Les constantes U , U' sont respectivement les éléments de matrice de diffusion de polaritons de spins égaux et de spins opposé, avec typiquement $U'/U \sim -0.1$.

On peut maintenant comprendre qualitativement le phénomène d'inversion de polarisation en cas d'excitation par une polarisation linéaire [K.V. Kavokin 05, Renucci 05]. Dans l'approximation de Born, l'état final de la diffusion de deux polaritons polarisés linéairement selon l'axe x est donné par :

$$H_{SS} [|x\rangle_1 \otimes |x\rangle_2] = \frac{1}{2}(U + U')|x\rangle_1 \otimes |x\rangle_2 + \frac{1}{2}(U - U')|y\rangle_1 \otimes |y\rangle_2 \quad (\text{A.7})$$

Etant donné que $U' < 0$, la diffusion vers des états polarisés orthogonalement (selon l'axe y) a une amplitude légèrement plus grande que la diffusion vers des états de même polarisation. Si le système atteint le seuil d'oscillation paramétrique, c'est le mode polarisé orthogonalement qui l'emporte, d'où l'inversion de polarisation linéaire quasi-totale observée dans notre expérience (parties 2.5 et 2.7.2).

B. Correction relativiste en \mathbf{p}^4 aux énergies des états S de H_2^+

Cette annexe décrit le principe du calcul du déplacement des niveaux d'énergie de H_2^+ induit par la correction relativiste en \mathbf{p}^4 à l'énergie cinétique de l'électron, en utilisant le développement variationnel en coordonnées périmétriques. Au premier ordre de la théorie des perturbations, le déplacement en énergie (en unités atomiques) pour un état ro-vibrationnel décrit par une fonction d'onde non relativiste ψ , est donné par

$$\Delta E_{rc} = -\frac{\alpha^2}{8} \langle \psi | \mathbf{p}^4 | \psi \rangle \quad (\text{B.1})$$

Dans toute la suite, on se limite aux états de moment cinétique nul (états S); la fonction d'onde ψ ne dépend alors que des coordonnées radiales. La restriction au sous-espace S de l'opérateur \mathbf{p}^2 s'écrit, en coordonnées périmétriques (définies par l'équation (3.7)) :

$$\begin{aligned} \mathbf{p}^2 = & \frac{-4}{(x+y)(x+z)} \left\{ x(x+y+z) \frac{\partial^2}{\partial x^2} + yz \frac{\partial^2}{\partial y^2} + yz \frac{\partial^2}{\partial z^2} - 2yz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \right. \\ & \left. + (2x+y+z) \frac{\partial}{\partial x} - (y-z) \frac{\partial}{\partial y} + (y-z) \frac{\partial}{\partial z} \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

L'élément de volume en coordonnées périmétriques est $(x+y)(x+z)(y+z)/32 \, dx dy dz$ [Hilico 00], si bien que la valeur moyenne de \mathbf{p}^4 s'écrit

$$\langle \psi | \mathbf{p}^4 | \psi \rangle = \iiint \frac{(x+y)(x+z)(y+z)}{32} |\mathbf{p}^2 \psi|^2 \, dx \, dy \, dz \quad (\text{B.3})$$

$$= \iiint \frac{y+z}{32(x+y)(x+z)} |\mathbf{q}^2 \psi|^2 \, dx \, dy \, dz, \quad (\text{B.4})$$

où

$$\begin{aligned} \mathbf{q}^2 = & 4 \left\{ x(x+y+z) \frac{\partial^2}{\partial x^2} + yz \frac{\partial^2}{\partial y^2} + yz \frac{\partial^2}{\partial z^2} - 2yz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \right. \\ & \left. + (2x+y+z) \frac{\partial}{\partial x} - (y-z) \frac{\partial}{\partial y} + (y-z) \frac{\partial}{\partial z} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

L'opérateur \mathbf{q}^2 , débarrassé des facteurs divergents en $1/(x+y)(x+z)$, présente des règles de couplage strictes dans la base des fonctions Sturmiennees. On peut facilement obtenir analytiquement ses éléments de matrice. Le calcul peut alors être mené en trois étapes :

- calculer $|\psi_1\rangle = \mathbf{q}^2|\psi\rangle$;
- calculer $|\psi_2\rangle = (y+z)|\psi_1\rangle$;
- calculer l'intégrale

$$\iiint \frac{1}{(x+y)(x+z)} \psi_1^*(x, y, z) \psi_2(x, y, z) dx dy dz. \quad (\text{B.6})$$

Les deux premières étapes sont élémentaires car les éléments de matrice de \mathbf{q}^2 et de $y+z$ on des expressions analytiques simples. En écrivant le développement de $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ sur la base de fonctions Sturmienne, on voit que l'intégrale (B.6) est une combinaison linéaire d'intégrales du type

$$\iiint \frac{\chi_a^{(\alpha)}(x) \chi_b^{(\beta)}(y) \chi_c^{(\beta)}(z) \chi_{a'}^{(\alpha)}(x) \chi_{b'}^{(\beta)}(y) \chi_{c'}^{(\beta)}(z)}{(x+y)(x+z)} dx dy dz, \quad (\text{B.7})$$

où a, a', b, b', c, c' sont des entiers positifs ou nuls ; les fonctions Sturmienne $\chi_n^{(\alpha)}(u)$ sont définies en (3.8). Finalement, à un facteur numérique près il s'agit de calculer des intégrales du type :

$$I_{a,b,c}^{a',b',c'} = \iiint \frac{L_a(\alpha x) L_b(\beta y) L_c(\beta z) L_{a'}(\alpha x) L_{b'}(\beta y) L_{c'}(\beta z) e^{-\alpha x - \beta y - \beta z}}{(x+y)(x+z)} dx dy dz. \quad (\text{B.8})$$

On peut déjà noter que cette intégrale ne présente pas de règles de sélection sur les valeurs des entiers a, a', b, b', c, c' . Ceci illustre le fait que lors du calcul de corrections relativistes ou radiatives, on perd en général l'avantage "traditionnel" des coordonnées périmétriques : il faut calculer les éléments d'une matrice "pleine".

Il est intéressant de comparer ce calcul avec celui que l'on devrait effectuer dans l'approche variationnelle alternative utilisant les coordonnées radiales r_1, r_2, r_{12} et des fonctions de bases exponentielles (équation (3.9)). Par une démarche similaire, on peut montrer que la valeur moyenne de \mathbf{p}^4 requiert le calcul d'intégrales du type :

$$\Gamma_{-1,-1,n}(\alpha, \beta, \gamma) = \iiint \frac{r_{12}^n}{r_1 r_2} e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_{12}} dr_1 dr_2 dr_{12} \quad (\text{B.9})$$

dont la dérivation, relativement simple, est donnée dans la référence [Korobov 02a]. La comparaison des expressions (B.8) et (B.9) permet de conclure immédiatement que le calcul est beaucoup plus complexe dans l'approche utilisant les coordonnées périmétriques. J'ai néanmoins poussé ce calcul à son terme, ce qui a permis de vérifier les valeurs de $\langle \mathbf{p}^4 \rangle$ données par V. Korobov [Korobov 06b] avec une précision relative d'environ 10^{-8} , limitée par la taille de base utilisée. Pour autant, il ne semble pas réaliste d'entreprendre le calcul de corrections d'ordre plus élevé par cette méthode.

Voici les principales étapes du calcul analytique des intégrales (B.8), qui repose sur plusieurs récurrences imbriquées. Avant tout, il est utile d'introduire une troisième échelle de

longueur dans la direction z en redéfinissant

$$I_{a,b,c}^{a',b',c'} = \iiint \frac{L_a(\alpha x) L_b(\beta y) L_c(\gamma z) L_{a'}(\alpha x) L_{b'}(\beta y) L_{c'}(\gamma z) e^{-\alpha x - \beta y - \gamma z}}{(x+y)(x+z)} dx dy dz \quad (\text{B.10})$$

On prendra $\gamma = \beta$ à la fin du calcul. Les relations de récurrence vérifiées par les polynômes de Laguerre permettent de démontrer la relation de récurrence suivante

$$I_{a,b,c}^{a',b',c'} = \frac{1}{a} \left\{ (a - a') I_{a-1,b,c}^{a',b',c'} + a' I_{a-1,b,c}^{a'-1,b',c'} + \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} I_{a-1,b,c}^{a',b',c'} \right\} \quad (\text{B.11})$$

et des relations similaires sur les indices b, b' et c, c' . L'examen de ces relations montre que toutes les intégrales $I_{a,b,c}^{a',b',c'}$ peuvent être évaluées si on sait calculer toutes les dérivées partielles de la "fonction génératrice" $I_{0,0,0}^{0,0,0}$ par rapport à α, β, γ . Plus précisément, on peut montrer que :

$$I_{a,b,c}^{a',b',c'} = I_{0,0,0}^{0,0,0} + \sum_{k=0}^{a+a'} \sum_{l=0}^{b+b'} \sum_{m=0}^{c+c'} C_{a,b,c}^{a',b',c'}(k, l, m) \alpha^k \beta^l \gamma^m \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} \right)^k \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \right)^l \left(\frac{\partial}{\partial \gamma} \right)^m I_{0,0,0}^{0,0,0} \quad (\text{B.12})$$

où la triple somme n'inclut pas le terme $\{k, l, m\} = \{0, 0, 0\}$. Les coefficients $C_{a,b,c}^{a',b',c'}$ peuvent être calculés grâce à la relation de récurrence suivante (valable pour $a \geq 1$) :

$$\begin{aligned} C_{a,b,c}^{a',b',c'}(k, l, m) &= \frac{1}{a} \left\{ (a + k - a') C_{a-1,b,c}^{a',b',c'}(k, l, m) + a' C_{a-1,b,c}^{a'-1,b',c'}(k, l, m) \right. \\ &\quad \left. + C_{a-1,b,c}^{a',b',c'}(k-1, l, m) \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Il ne reste qu'à calculer les dérivées successives

$$D(k, l, m) = \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} \right)^k \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \right)^l \left(\frac{\partial}{\partial \gamma} \right)^m I_{0,0,0}^{0,0,0} \quad (\text{B.14})$$

où la valeur de $I_{0,0,0}^{0,0,0}$ peut être obtenue à partir des résultats de la référence [Korobov 02a] :

$$I_{0,0,0}^{0,0,0} = \frac{1}{\beta + \gamma - \alpha} \left\{ \frac{1}{2} \left[\ln \left(\frac{\beta}{\gamma} \right) \right]^2 + \text{dilog} \left(\frac{\alpha}{\beta} \right) + \text{dilog} \left(\frac{\alpha}{\gamma} \right) + \frac{\pi^2}{6} \right\} \quad (\text{B.15})$$

avec

$$\text{dilog}(x) = \int_1^x \frac{\ln(t)}{1-t} dt. \quad (\text{B.16})$$

On peut montrer la relation de récurrence suivante :

$$\begin{aligned} D(k, l, m) &= \frac{1}{\beta + \gamma - \alpha} [k D(k-1, l, m) - l D(k, l-1, m) - m D(k, l, m-1) \\ &\quad + A(k, l, m)], \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

avec

$$A(k, l, m) = \left(\frac{\partial}{\partial\alpha}\right)^k \left(\frac{\partial}{\partial\beta}\right)^l \left(\frac{\partial}{\partial\gamma}\right)^m \left\{ \frac{1}{2} \left[\ln\left(\frac{\beta}{\gamma}\right) \right]^2 + \operatorname{dilog}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) + \operatorname{dilog}\left(\frac{\alpha}{\gamma}\right) + \frac{\pi^2}{6} \right\} \quad (\text{B.18})$$

On remarque que chaque terme de $A(k, l, m)$ ne dépend que de deux des trois variables α , β , γ . On a donc $A(k, l, m) = 0$ dès que $k \geq 1, l \geq 1, m \geq 1$, et il ne reste qu'à calculer $A(k, l, 0)$, $A(k, 0, m)$ et $A(0, l, m)$. Pour $k \geq 1, l \geq 1, m \geq 1$, ces quantités s'écrivent :

$$A(k, l, 0) = \left(\frac{\partial}{\partial\alpha}\right)^k \left(\frac{\partial}{\partial\beta}\right)^l \left\{ \operatorname{dilog}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) \right\} \quad (\text{B.19})$$

$$A(k, 0, m) = \left(\frac{\partial}{\partial\alpha}\right)^k \left(\frac{\partial}{\partial\gamma}\right)^m \left\{ \operatorname{dilog}\left(\frac{\alpha}{\gamma}\right) \right\} \quad (\text{B.20})$$

$$A(0, l, m) = \left(\frac{\partial}{\partial\beta}\right)^l \left(\frac{\partial}{\partial\gamma}\right)^m \left\{ \frac{1}{2} \left[\ln\left(\frac{\beta}{\gamma}\right) \right]^2 \right\} \quad (\text{B.21})$$

A cause de la condition $\gamma = \beta$, on voit facilement que $A(k, l, 0) = A(k, 0, l)$. Enfin, les deux quantités $F(k, l) = A(k, l, 0)$ et $G(l, m) = A(0, l, m)$ peuvent être calculées par récurrence en s'inspirant des méthodes utilisées dans la référence [Korobov 02a].

Je ne décris pas ici la mise en place numérique de ce calcul. Elle pose des problèmes délicats d'initialisation des récurrences ; la mise en oeuvre est aussi compliquée par l'impossibilité de stocker en mémoire l'ensemble du tableau de coefficients à 9 indices¹ $C_{a,b,c}^{a',b',c'}(k, l, m)$ qui doit donc être stocké dynamiquement. Enfin, il faut mentionner les problèmes de précision numérique -les intégrales $I_{a,b,c}^{a',b',c'}$ étant des sommes de termes alternativement positifs et négatifs- qui font qu'une arithmétique quadruple ou sextuple précision devient rapidement nécessaire. L'intégration numérique représenterait probablement une meilleure stratégie, mais cela ne remet pas en question le fait que la méthode en coordonnées périmétriques n'est pas bien adaptée au calcul des corrections d'électrodynamique quantique.

¹ Les valeurs maximales des indices varient selon les cas d'une dizaine à une centaine. Si on utilise la taille de base minimale pour converger l'énergie de l'état fondamental de H_2^+ à 10^{-14} u.a., ce tableau contient environ 10^{14} éléments !

Bibliographie

- [Alheit 96] R. Alheit, S. Kleineidam, F. Vedel, M. Vedel, G. Werth, *Higher order non-linear resonances in a Paul trap*, Int. J. Mass Spectr. Ion Proc. **154**, 155 (1996).
- [Alheit 97] R. Alheit, *Speicherung und laserinduzierte Photodissoziation von H_2^+ in einer Paul Falle*, Thèse de l'université de Mayence (1997).
- [Amo 07] A. Amo, D. Sanvitto, D. Ballarini, F.P. Laussy, E. del Valle, M.D. Martin, A. Lemaître, J. Bloch, D.N. Krizhanovskii, M.S. Skolnick, C. Tejedor, L. Vina, *Observation of driven superfluidity of polaritons in a semiconductor microcavity*, arXiv :0711.1539v1 (2007).
- [Amy-Klein 05] A. Amy-Klein, A. Goncharov, M. Guinet, C. Daussy, O. Lopez, A. Shelkownikov, C. Chardonnet, Opt. Lett. **30**, 3320 (2005).
- [Baas 03] A. Baas, *Amplification paramétrique et réduction du bruit quantique dans les microcavités semi-conductrices*, Thèse de l'Université Paris VI effectuée au LKB (2003). Accessible sur <http://tel.archives-ouvertes.fr/>.
- [Babb 91] J.F. Babb, A. Dalgarno, *Electron-nuclear coupling in the hyperfine structure of the hydrogen molecular ion*, Phys. Rev. Lett. **66**, 880 (1991).
- [Babb 92] J.F. Babb, A. Dalgarno, *Spin coupling constants and hyperfine transition frequencies for the hydrogen molecular ion*, Phys. Rev. A **66**, R5317 (1992).
- [Babb 95] J.F. Babb, *Nuclear spin-rotation interaction in the hydrogen molecular ion*, Phys. Rev. Lett. **75**, 4377 (1995).
- [Bailey 02] D.H. Bailey, A.M. Frolov, *Universal variational expansion for high-precision bound-state calculations in three-body systems. Applications to weakly bound, adiabatic and two-shell cluster systems*, J. Phys. B **35**, 4287 (2002).
- [Bajoni 07] D. Bajoni, E. Peter, P. Senellart, J.L. Smirr, I. Sagnes, A. Lemaître, J. Bloch, *Polariton parametric luminescence in a single micropillar*, Appl. Phys. Lett. **90**, 051107 (2007).
- [Bajoni 08] D. Bajoni, E. Semenova, A. Lemaître, S. Bouchoule, E. Wertz, P. Senellart, J. Bloch, *Polariton light-emitting diode in a GaAs-based microcavity*, Phys. Rev. B **77**, 113303 (2008).
- [Baumberg 00] J.J. Baumberg, P.G. Savvidis, R.M. Stevenson, A.I. Tartakovskii, M.S. Skolnick, D.M. Whittaker, J.S. Roberts, *Parametric oscillation in a vertical cavity : a*

- polariton condensate or micro-optical parametric oscillator*, Phys. Rev. B **62**, R16247 (2000).
- [Berestetsky 82] V.B. Berestetsky, E.M. Lifshitz, L.P. Pitaevsky, *Relativistic quantum theory* (Pergamon, Oxford, 1982).
- [Bergquist 85] J.C. Bergquist, D.J. Wineland, W.M. Itano, H. Hemmati, H.-U. Daniel, G. Leuchs, *Energy and radiative lifetime of the $5d^96s^2\ ^2D_{5/2}$ state in Hg II by Doppler-free two-photon laser spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **55**, 1567 (1985).
- [Bethe 77] H.A. Bethe, E.E. Salpeter, *Quantum mechanics of one- and two-electron atoms* (Plenum, New York, 1977).
- [Betz 05] A.L. Betz, R.T. Boreiko, B.S. Williams, S. Kumar, Q. Hu, J.L. Reno, *Frequency and phase-lock control of a 3 THz quantum cascade laser*, Opt. Lett. **30**, 1837 (2005).
- [Bielsa 07b] F. Bielsa, *Spectroscopie vibrationnelle à deux photons de l'ion H_2^+ : développement d'une source laser à 9.166 μm* , Thèse de l'Université Paris VI effectuée au LKB (2007). Accessible sur <http://tel.archives-ouvertes.fr/>.
- [Bielsa 08] F. Bielsa, K. Djerroud, A. Goncharov, A. Douillet, T. Valenzuela, C. Daussy, L. Hilico, A. Amy-Klein, *HCOOH high-resolution spectroscopy in the 9.18 μm region*, J. Mol. Spectrosc. **247**, 41 (2008).
- [Biraben 79] F. Biraben, M. Bassini, B. Cagnac, *Line-shapes in Doppler-free two-photon spectroscopy. The effect of finite transit time*, J. Phys. **40**, 445 (1979).
- [Blümel 89] R. Blümel, C. Kappler, W. Quint, H. Walther, *Chaos and order of laser-cooled ions in a Paul trap*, Phys. Rev. A **40**, 808 (1989).
- [Blythe 05] P. Blythe, B. Roth, U. Fröhlich, H. Wenz, S. Schiller, *production of ultracold trapped molecular hydrogen ions*, Phys. Rev. Lett. **95**, 183002 (2005).
- [Bordé 76] C. Bordé, *Forme de raie en spectroscopie à deux quanta sans effet Doppler*, C. R. Acad. Sci. B **282**, 341 (1976).
- [Bramati 99] A. Bramati, J.-P. Hermier, A.Z. Khoury, E. Giacobino, P. Schnitzer, R. Michalzik, K.J. Ebeling, J.-Ph. Poizat, Ph. Grangier, *Spatial distribution of the intensity noise of a vertical-cavity surface-emitting semiconductor laser*, Opt. Lett. **24**, 893 (1999).
- [Braunstein 05] S.L. Braunstein, P. van Loock, *Quantum information with continuous variables*, Rev. Mod. Phys. **77**, 513 (2005).
- [Burt 07] E.A. Burt, W.A. Diener, R.L. Tjoelker, *Improvements to JPL's compensated multi-pole linear ion trap standard and long-term measurements at the 10^{-16} level*, IEEE Proceedings of the International Frequency Control Symposium, p. 1041 (2007).
- [Butté 03] R. Butté, M.S. Skolnick, D.M. Whittaker, D. Bajoni, J.S. Roberts, *Dependence of stimulated scattering in semiconductor microcavities on pump power, angle, and energy*, Phys. Rev. B **68**, 115325 (2003).

- [Carlson 08] C.E. Carlson, *Proton structure corrections to hydrogen hyperfine splitting*, Lect. Notes Phys. **745**, 93 (Springer, 2008).
- [Carrington 96] A. Carrington, *Microwave spectroscopy at the dissociation limit*, Science **274**, 1327 (1996) et références incluses.
- [Carusotto 04] I. Carusotto, C. Ciuti, *Probing microcavity polariton superfluidity through resonant Rayleigh scattering*, Phys. Rev. Lett. **93**, 166401 (2004).
- [Carusotto 05] I. Carusotto, C. Ciuti, *Spontaneous microcavity-polariton coherence across the parametric threshold : Quantum Monte Carlo studies*, Phys. Rev. B **72**, 125335 (2005).
- [Cassar 04] M.M. Cassar, G.W.F. Drake, *High precision variational calculations for H_2^+* , J. Phys. B **37**, 2485 (2004).
- [Caswell 86] W.E. Caswell, G.P. Lepage, *Effective Lagrangians for bound state problems in QED, QCD and other field theories*, Phys. Lett. B **167**, 437 (1986).
- [Cesar 99] C.L. Cesar, D. Kleppner, *Two-photon Doppler-free spectroscopy of trapped atoms*, Phys. Rev. A **59**, 4564 (1999).
- [Ciuti 98a] C. Ciuti, V. Savona, C. Piermarocchi, A. Quattropani, P. Schwendimann, *Role of the exchange of carriers in elastic exciton-exciton scattering in quantum wells*, Phys. Rev. B **58**, 7926 (1998).
- [Ciuti 98b] C. Ciuti, V. Savona, C. Piermarocchi, A. Quattropani, P. Schwendimann, *Threshold behavior in the collision broadening of microcavity polaritons*, Phys. Rev. B **58**, R10123 (1998).
- [Ciuti 00] C. Ciuti, P. Schweindimann, B. Deveaud, A. Quattropani, *Theory of the angle-resonant polariton amplifier*, Phys. Rev. B **62**, R4825 (2000).
- [Ciuti 03] C. Ciuti, P. Schwendimann, A. Quattropani, *Theory of polariton parametric interactions in semiconductor microcavities*, Semicond. Sci. and Technol. **18**, S279 (2003).
- [Ciuti 04] C. Ciuti, *Branch-entangled polariton pairs in planar microcavities and photonic wires*, Phys. Rev. B **69**, 245304 (2004).
- [Ciuti 05] C. Ciuti, I. Carusotto, *Quantum fluid effects and parametric instabilities in microcavities*, Phys. Stat. Sol. (b) **242**, 2224 (2005).
- [Cladé 06] P. Cladé, E. de Mirandes, M. Cadoret, S. Guelatti-Khélifa, C. Schwob, F. Nez, L. Julien, F. Biraben, *Precise measurement of h/m_{Rb} using Bloch oscillations in a vertical optical lattice : determination of the fine structure constant*, Phys. Rev. A **74**, 052109 (2006).
- [CODATA 06] P.J. Mohr, B.N. Taylor, D.B. Newell, *CODATA recommended values of the fundamental physical constants : 2006*, arXiv :0801.0028. Voir aussi : <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/>.

- [Cohen 05] F. Cohen, *Probabilités de transition à deux photons dans H_2^+* , rapport de stage du M2 Physique Expérimentale des Atomes et des Moléculesn, Université Paris VI (2005).
- [Colbourn 76] E.A. Colbourn, P.R. Bunker, *Accurate theoretical vibration-rotation energies and transition moments for HD^+ , HT^+ and DT^+* , J. Mol. Spectr. **63**, 155 (1976).
- [Coolidge 37] A.S. Coolidge, H.M. James, *On the convergence of the Hylleraas variational method*, Phys. Rev. **51**, 855 (1937).
- [Critchley 01] A.D.J. Critchley, A.N. Hughes, I.R. McNab, *Direct measurement of a pure rotation transition in H_2^+* , Phys. Rev. Lett. **86**, 1725 (2001).
- [Dasbach 05] G. Dasbach, C. Diedrichs, J. Tignon, C. Ciuti, Ph. Roussignol, C. Delalande, M. Bayer, A. Forchel, *Polarization inversion via parametric scattering in quasi-one-dimensional microcavities*, Phys. Rev. B **71**, 161308 (2005).
- [Dehmelt 67] H.G. Dehmelt, *Radiofrequency spectroscopy of stored ions I : storage*, Adv. At. Mol. Phys. **3**, 53 (1967).
- [DeMille 07] D. DeMille, S. Sainis, J. Sage, T. Bergeman, S. Kotochigova, E. Tiesinga, *Enhanced sensitivity to variation of m_e/m_p in molecular spectra*, arXiv :0709.0963v1 (2007).
- [Deng 02] H. Deng, G. Weihs, C. Santori, J. Bloch, Y. Yamamoto, *Condensation of semiconductor microcavity exciton polaritons*, Science **298**, 199 (2002).
- [Deng 07] H. Deng, G.S. Solomon, R. Hey, K.H. Ploog, Y. Yamamoto, *Spatial coherence of a polariton condensate*, Phys. Rev. Lett. **99**, 126403 (2007).
- [Dennis 67] J.H. Dennis, *A 10.6- μ m four-port circulator using free carrier rotation in Insb*, IEEE J. Quantum Electron. **3**, 416 (1967).
- [Diedrichs 06] C. Diedrichs, J. Tignon, G. Dasbach, C. Ciuti, A. Lemaître, J. Bloch, Ph. Roussignol, C. Delalande, *Parametric oscillation in vertical triple microcavities*, Nature **440**, 904 (2006).
- [Diedrichs 07] C. Diedrichs, *Oscillation paramétrique optique et génération de photons jumeaux dans des microcavités de semiconducteurs*, Thèse de l'Université Paris VI effectuée au LPA (2007).
- [Duan 00] L.M. Duan, G. Giedke, J.I. Cirac, P. Zoller, *Inseparability criterion for continuous variable systems*, Phys. Rev. Lett. **84**, 2722 (2000).
- [Dunn 68] G.H. Dunn, *Photodissociation of H_2^+ and D_2^+ : theory*, Phys. Rev. **72**, 1; JILA Report **92** (1968).
- [Dyakonov 71] M.I. Dyakonov, V.I. Perel', *Current-induced spin orientation of electrons in semiconductors*, Phys. Lett. A **35**, 459 (1971).
- [Edamatsu 04] K. Edamatsu, G. Oohata, R. Shimizu, T. Itoh, *Generation of ultraviolet entangled photons in a semiconductor*, Nature **431**, 167 (2004).

- [Eleuch 98] H. Eleuch, *Etude théorique des fluctuations quantiques dans la lumière sortant d'une microcavité semi-conductrice*, Thèse de l'Université Paris VI effectuée au LKB (1998). Accessible sur <http://tel.archives-ouvertes.fr/>.
- [Fabre 89] C. Fabre, E. Giacobino, A. Heidmann, S. Reynaud, *Noise characteristics of a non-degenerate Optical Parametric Oscillator - Application to quantum noise reduction*, J. Phys. France **50**, 1209 (1989).
- [Farnham 95] D.L. Farnham, R.S. Van Dyck Jr., P.B. Schwinberg, *Determination of the electron's atomic mass and the proton/electron mass ratio via Penning trap mass spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **75**, 3598 (1995).
- [Flaumbaum 07a] V.V. Flaumbaum, M.G. Kozlov, *Limit on the cosmological variation of m_p/m_e from the inversion spectrum of ammonia*, Phys. Rev. Lett. **98**, 240801 (2007).
- [Flaumbaum 07b] V.V. Flaumbaum, M.G. Kozlov, *Enhanced sensitivity to the time variation of the fine structure constant and m_p/m_e in diatomic molecules*, Phys. Rev. Lett. **99**, 150801 (2007).
- [Franson 89] J.D. Franson, *Bell inequality for position and time*, Phys. Rev. Lett. **62**, 2205 (1989).
- [Frech 98] B. Frech, L.F. Constantin, A. Amy-Klein, O. Phavorin, C. Daussy, C. Chardonnet, M. Mürtz, *Frequency measurements of saturated-fluorescence-stabilized CO₂ laser lines : comparison with an OsO₄-stabilized CO₂ laser standard*, Appl. Phys. B **67**, 217 (1998).
- [Freed 80] C. Freed, L.C. Bradley, R.G. O'Donnell, *Absolute frequencies of lasing transitions in seven CO₂ isotopic species*, IEEE J. Quantum Electron. **16**, 1195 (1980).
- [Freixanet 00] T. Freixanet, B. Sermage, A. Tiberj, R. Planel, *in-plane propagation of excitonic cavity polaritons*, Phys. Rev. B **61**, 7233 (2000).
- [Frolov 95] A.M. Frolov, V.H. Smith Jr., *Universal variational expansion for three-body systems*, J. Phys. B **28**, L449 (1995).
- [Fu 92] Z.W. Fu, E.A. Hessels, S.R. Lundeen, *Determination of the hyperfine structure of H₂⁺ ($v = 0, R = 1$) by microwave spectroscopy of high- L $n = 27$ Rydberg states of H₂*, Phys. Rev. A **46**, R5313 (1992).
- [Ganser 01] H. Ganser, B. Frech, A. Jentsch, M. Mürtz, C. Gmachl, F. Capasso, D.L. Sivco, J.N. Baillargeon, A.L. Hutchinson, A.Y. Cho, W. Urban, *Investigation of the spectral width of quantum cascade laser emission near 5.2 μ m by a heterodyne experiment*, Opt. Comm. **197**, 127 (2001).
- [Ghosh 95] P.K. Ghosh, *Ion traps*, Clarendon Press, Oxford (1995).
- [Gippius 07] N.A. Gippius, I.A. Shelykh, D.D. Solnyshkov, S.S. Gavrilov, Y.G. Rubo, A.V. Kavokin, S.G. Tikhodeev, G. Malpuech, *Polarization multistability of cavity polaritons*, Phys. Rev. Lett. **98**, 236401 (2007).

- [Grémaud 97] B. Grémaud, *Problème coulombien à trois corps en mécanique quantique*, Thèse de l'Université Paris VI effectuée au LKB (1997). Accessible sur <http://tel.archives-ouvertes.fr/>.
- [Grémaud 98] B. Grémaud, D. Delande, N. Billy, *Highly accurate calculation of the energy levels of the H_2^+ ion*, J. Phys. B **31**, 383 (1998).
- [Grynberg 76] G. Grynberg, *Spectroscopie d'absorption à deux photons sans élargissement Doppler. Application à l'étude du sodium et du néon*, Thèse de Doctorat d'Etat de l'Université Paris VI (1976). Accessible sur <http://tel.archives-ouvertes.fr/>.
- [Haacke 01] S. Haacke, *Resonant Rayleigh scattering by Wannier excitons in a two-dimensional disordered potential*, Rep. Progr. Phys. **64**, 737-776 (2001).
- [Hegstrom 79] R.A. Hegstrom, *g factors and related magnetic properties of molecules. Formulation of theory and calculations for H_2^+ , HD^+ and D_2^+* , Phys. Rev. A **19**, 17 (1979).
- [Hilico 00] L. Hilico, N. Billy, B. Grémaud, D. Delande, *Ab initio calculation of the $J = 0$ and $J = 1$ states of the H_2^+ , D_2^+ and HD^+ molecular ions*, Eur. Phys. J. D **12**, 449 (2000).
- [Hilico 01] L. Hilico, N. Billy, B. Grémaud, D. Delande, *Polarizabilities, light shifts and two-photon transition probabilities between $J = 0$ states of the H_2^+ and D_2^+ molecular ions*, J. Phys. B **34**, 1 (2001).
- [Hirsch 99] J.E. Hirsch, *Spin Hall effect*, Phys. Rev. Lett. **83**, 1834 (1999).
- [Hopfield 58] J.J. Hopfield, *Theory of the contribution of excitons to the complex dielectric constant of crystals*, Phys. Rev. **112**, 1555 (1958).
- [Houdré 00a] R. Houdré, C. Weisbuch, R.P. Stanley, U. Oesterle, M. Ilegems, *Coherence effects in light scattering of two-dimensional photonic disordered systems : Elastic scattering of cavity polaritons*, Phys. Rev. B **61**, R13333 (2000).
- [Houdré 00b] R. Houdré, C. Weisbuch, R.P. Stanley, U. Oesterle, M. Ilegems, *Nonlinear emission of semiconductor microcavities in the strong coupling regime*, Phys. Rev. Lett. **85**, 2793 (2000).
- [Huynh 03a] A. Huynh, J. Tignon, O. Larsson, Ph. Roussignol, C. Delalande, R. André, R. Romestain, Le Si Dang, *Polariton parametric amplifier pump dynamics in the coherent regime*, Phys. Rev. Lett. **90**, 106401 (2003).
- [Huynh 03b] A. Huynh, J. Tignon, G. Keller, Ph. Roussignol, C. Delalande, R. André, R. Romestain, Le Si Dang, *Collision broadening in II-VI semiconductor microcavities*, Phys. Rev. B **68**, 165340 (2003).
- [Hylleraas 29] E.A. Hylleraas, *Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho-Helium*, Z. Phys. **54**, 347 (1929).
- [Iga 00] K. Iga, *Surface-emitting laser - its birth and generation of new optoelectronics field*, IEEE J. of Selected Topics in Quant. Electr. **6**, 1201 (2000).

- [Jacobs 74] S.D. Jacobs, K.J. Teegarden, R.K. Ahrenkiel, *Faraday rotation optical isolator for 10.6 μm radiation*, Appl. Opt. **13**, 2313 (1974).
- [Jacobson 97] P.L. Jacobson, D.S. Fisher, C.W. Fehrenbach, W.G. Sturru, S.R. Lundeen, *Determination of the dipole polarizabilities of $H_2^+(0,0)$ and $D_2^+(0,0)$ by microwave spectroscopy of high- L Rydberg states of H_2 and D_2* , Phys. Rev. A **56**, R4361 (1997).
- [Jacobson 00] P.L. Jacobson, R.A. Komara, W.G. Sturru, S.R. Lundeen, *Microwave spectroscopy of heliumlike Rydberg states of H_2 and D_2 : determinations of the dipole polarizabilities of H_2^+ and D_2^+ ground states*, Phys. Rev. A **62**, 012509 (2000).
- [Jedrkiwicz 06] O. Jedrkiwicz, E. Brambilla, M. Bache, A. Gatti, L.A. Lugiato, P. Di Trapani, *Quantum spatial correlations in high-gain parametric down-conversion measured by means of a CCD camera*, J. Mod. Opt. **53**, 575 (2006).
- [Jefferts 69] K.B. Jefferts, *hyperfine structure in the molecular hydrogen ion H_2^+* , Phys. Rev. Lett. **23**, 1476 (1969).
- [Jentschura 05] U.D. Jentschura, A. Czarnecki, K. Pachucki, *Nonrelativistic QED approach to the Lamb shift*, Phys. Rev. A **72**, 062102 (2005).
- [Josse 03] V. Josse, A. Dantan, L. Vernac, A. Bramati, M. Pinard, E. Giacobino, *Polarization squeezing with cold atoms*, Phys. Rev. Lett. **91**, 103601 (2003).
- [Karr 01] J.-Ph. Karr, *Effets non linéaires et quantiques dans les microcavités semi-conductrices*, Thèse de l'Université Paris 6 effectuée au LKB (2001). Accessible sur <http://tel.archives-ouvertes.fr/>.
- [Karshenboim 05] S.G. Karshenboim, *Precision physics of simple atoms : QED tests, nuclear structure and fundamental constants*, Phys. Rep. **422**, 1 (2005).
- [Kasprzak 06] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J.M.J. Keeling, F.M. Marchetti, M.H. Szymanska, R. André, J.L. Staehli, V. Savona, P.B. Littlewood, B. Deveaud, Le Si Dang, *Bose-Einstein condensation of exciton polaritons*, Nature **443**, 409 (2006).
- [Kasprzak 08] J. Kasprzak, M. Richard, A. Baas, B. Deveaud, R. André, J.-Ph. Poizat, Le Si Dang, *Second-order time correlations within a polariton Bose-Einstein condensate in a CdTe microcavity*, Phys. Rev. Lett. **100**, 067402 (2008).
- [Kato 04] Y.K. Kato, R.C. Myers, A.C. Gossard, D.D. Awschalom, *Observation of the spin Hall effect in semiconductors*, Science **306**, 1910 (2004).
- [A.V. Kavokin 05] A.V. Kavokin, G. Malpuech, M. Glazov *Optical spin Hall effect*, Phys. Rev. Lett. **95**, 136601 (2005).
- [A.V. Kavokin 07] A.V. Kavokin, J.J. Baumberg, G. Malpuech, F.P. Laussy, *Microcavities* (Oxford University, New York, 2007).
- [K.V. Kavokin 04] K.V. Kavokin, I.A. Shelykh, A.V. Kavokin, G. Malpuech, P. Bigenwald, *Quantum theory of spin dynamics of exciton-polaritons in microcavities*, Phys. Rev. Lett. **92**, 017401 (2004).

- [K.V. Kavokin 05] K.V. Kavokin, P. Renucci, T. Amand, X. Marie, P. Senellart, J. Bloch, B. Sermage, *Linear polarization inversion : a signature of Coulomb scattering of cavity polaritons with opposite spins*, Phys. Stat. Sol. (c) **2**, 763 (2005).
- [Keller 08] G. Keller, V. D'Auria, N. Treps, T. Coudreau, J. Laurat, C. Fabre, *Experimental demonstration of frequency-degenerate bright EPR beams with a self-phase-locked optical parametric oscillator*, Optics Express **16**, 9351 (2008).
- [Kilic 05] S. Kilic, *Le problème coulombien à trois corps : états liés, résonances et interaction avec la lumière, vers la spectroscopie vibrationnelle dans H_2^+* , Thèse de l'Université Paris VI effectuée au LKB (2005). Accessible sur <http://tel.archives-ouvertes.fr/>.
- [Kimble 92] H.J. Kimble, *Squeezed states of light : an (incomplete) survey of experimental progress and prospects*, Phys. Rep. **219**, 227 (1992).
- [Kinoshita 96] T. Kinoshita, M. Nio, *Radiative corrections to the muonium hyperfine structure : The $\alpha^2(Z\alpha)$ correction*, Phys. Rev. D **53**, 4909 (1996).
- [Kira 03] M. Kira, W. Hoyer, S.W. Koch, P. Brick, C. Ell, M. Hübner, G. Khitrova, H.M. Gibbs, *Quantum correlations in semiconductor microcavities*, Semicond. Sci. Technol. **18**, S405 (2003).
- [Knight 79] R.D. Knight, M.H. Prior, *Laser scanning measurement of the density distribution of confined ${}^6\text{Li}^+$ ions*, J. Appl. Phys. **50**, 3044 (1979).
- [Koelemeij 07] J.C.J. Koelemeij, B. Roth, A. Wicht, I. Ernsting, S. Schiller, *Vibrational spectroscopy of HD^+ with 2-ppb accuracy*, Phys. Rev. Lett. **98**, 173002 (2007).
- [Korobov 00] V.I. Korobov, *Coulomb three-body bound-state problem : variational calculations of nonrelativistic energies*, Phys. Rev. A **61**, 064503 (2000).
- [Korobov 01] V.I. Korobov, *Relativistic corrections to the dipole polarizability of the ground state of the molecular ion H_2^+* , Phys. Rev. A **63**, 044501 (2001).
- [Korobov 02a] V.I. Korobov, *Regular and singular integrals for relativistic and QED matrix elements of the Coulomb three-body problem, for an exponential basis sets*, J. Phys. B **35**, 1959 (2002).
- [Korobov 02b] V.I. Korobov, *Nonrelativistic ionization energy for the helium ground state*, Phys. Rev. A **66**, 024501 (2002).
- [Korobov 06b] V.I. Korobov, *Leading-order relativistic and radiative corrections to the rovibrational spectrum of H_2^+ and HD^+ molecular ions*, Phys. Rev. A **74**, 052506 (2006).
- [Korobov 08a] V.I. Korobov, *Relativistic corrections of $m\alpha^6$ order to the rovibrational spectrum of H_2^+ and HD^+ molecular ions*, Phys. Rev. A **77**, 022509 (2008).
- [Krizhanovskii 06] D.N. Krizhanovskii, D. Sanvitto, A.P.D. Love, M.S. Skolnick, D.M. Whittaker, J.S. Roberts, *Dominant effect of polariton-polariton interactions on the coherence of the microcavity optical parametric oscillator*, Phys. Rev. Lett. **97**, 097402 (2006).

- [Kundermann 03] S. Kundermann, M. Saba, C. Ciuti, T. Guillet, U. Oesterle, J.L. Staehli, B. Deveaud, *Coherent control of polariton parametric scattering in semiconductor microcavities*, Phys. Rev. Lett. **91**, 107402 (2003).
- [Lagoudakis 02] P.G. Lagoudakis, P.G. Savvidis, J.J. Baumberg, D.M. Whittaker, P.R. Eastham, M.S. Skolnick, J.S. Roberts, *Stimulated spin dynamics of polaritons in semiconductor microcavities*, Phys. Rev. B **65**, 161310 (2002).
- [Lagoudakis 08] K.G. Lagoudakis, M. Wouters, M. Richard, A. Baas, I. Carusotto, R. André, Le Si Dang, B. Deveaud-Plédran, *Quantized vortices in an exciton-polariton condensate*, Nature Phys. **9**, 706 (2008).
- [Langbein 02] W. Langbein and J.M. Hvam, *Elastic dynamics of cavity polaritons*, Phys. Rev. Lett. **88**, 047401 (2002).
- [Larionova 08] Y. Larionova, W. Stolz, C.O. Weiss, *Optical bistability and spatial resonator solitons based on exciton polariton nonlinearity*, Opt. Lett. **33**, 321 (2008).
- [Laurat 04] J. Laurat, *Etats non-classiques et intrication en variables continues à l'aide d'un oscillateur paramétrique optique*, Thèse de l'Université Paris VI effectuée au LKB (2004). Accessible sur <http://tel.archives-ouvertes.fr/>.
- [Laurat 05] J. Laurat, T. Coudreau, G. Keller, N. Treps, C. Fabre, *Effects of mode coupling on the generation of quadrature einstein-podolsky-rosen entanglement in a type-II optical parametric oscillator below threshold*, Phys. Rev. A **71**, 022313 (2005).
- [Leach 95] C.A. Leach, R.E. Moss, *Spectroscopy and quantum mechanics of the hydrogen molecular cation : a test of molecular quantum mechanics*, Annu. Rev. Phys. Chem. **46**, 55 (1995).
- [Lefrère 08] J. Lefrère, A. Amo, S. Pigeon, C. Adrados, C. Ciuti, I. Carusotto, R. Houdré, E. Giacobino, A. Bramati, *Observation of Superfluidity of Polaritons in Semiconductor Microcavities*, soumis à Nature (2008).
- [Leyder 07] C. Leyder, *Optique quantique et dynamique de spin dans les microcavités semi-conductrices*, Thèse de l'Université Paris VI effectuée au LKB (2007). Accessible sur <http://tel.archives-ouvertes.fr/>.
- [Leyder 08] C. Leyder, C. Diedrichs, D. Taj, J. Tignon, E. Giacobino, C. Ciuti, A. Lemaître, J. Bloch, Ph. Roussignol, C. Delalande, A. Bramati, *Generation of quantum correlated photons in a semiconductor microcavity*, soumis à Phys. Rev. Lett. (2008).
- [Li 07] H. Li, W. Jun, B.L. Zhou, J.M. Zhu, Z.C. Yan, *Calculations of energies of the hydrogen molecular ion*, Phys. Rev. A **75**, 012504 (2007).
- [Liew 08] T.C.H. Liew, A.V. Kavokin, I.A. Shelykh *Optical circuits based on polariton neurons in semiconductor microcavities*, Phys. Rev. Lett. **101**, 016402 (2008).
- [Loch 88] R. Loch, R. Stengler, G. Werth, *Measurement of the electronic g factor of H_2^+* , Phys. Rev. A **38**, 5484 (1988).

- [Lugiato 88] L. Lugiato, C. Oldano, C. Fabre, E. Giacobino, R.J. Horowicz, *Bistability, self-pulsing and chaos in optical parametric oscillators*, Il Nuovo Cimento **10**, 959 (1988).
- [Luke 69] S.K. Luke, *The radio-frequency spectrum of H_2^+* , Astrophys. J. **156**, 761 (1969).
- [Maialle 93] M.Z. Maialle, E.A. de Andrada e Silva, L.J. Sham, *Exciton spin dynamics in quantum wells*, Phys. Rev. B **47**, 15776 (1993).
- [Maleki 04] L. Maleki, J. Prestage, *Search for new physics with atomic clocks*, Lect. Notes Phys. **648**, 331 (2004).
- [Major 05] F.G. Major, V.N. Gheorghie, G. Werth, *Charged particle traps*, Ed. Springer, Berlin (2005).
- [MAPPI 08] Proceedings de l'école thématique MAPPI'08 (Modern Applications of Trapped Ions, Les Houches, 18-23 mai 2008) à paraître dans un numéro special de J. Phys. B en 2009. Eds. M. Knoop, L. Hilico, J. Eschner.
- [Martin 02] M.D. Martin, G. Aichmayr, L. Viña, R. André, *Polarization control of the nonlinear emission of semiconductor microcavities*, Phys. Rev. Lett. **89**, 77402 (2002).
- [Martinelli 03] M. Martinelli, N. Treps, S. Ducci, S. Gigan, A. Maître, C. Fabre, *Experimental study of the spatial distribution of quantum correlations in a confocal optical parametric oscillator*, Phys. Rev. A **67**, 023808 (2003).
- [Marton 07] J. Marton, *Precision studies on strong interaction in pionic hydrogen*, Nucl. Phys. A **790**, 328 (2007).
- [McEachran 78] R.P. McEachran, C.J. Veenstra, M. Cohen, *Hyperfine structure in the hydrogen molecular ion*, Chem. Phys. Lett. **59**, 275 (1978).
- [Menasian 73] S.C. Menasian, *High resolution study of the $(F F_2) = (3/2 1/2) \rightarrow (1/2 1/2)$ hfs transitions in stored H_2^+ molecular ions*, Thèse de l'Université de Washington (1973).
- [Messin 00] G. Messin, *Luminescence, bruit et effets non linéaires dans les microcavités semi-conductrices*, Thèse de l'Université Paris VI effectuée au LKB (2000). Accessible sur <http://tel.archives-ouvertes.fr/>.
- [Mishchenko 04] E.G. Mishchenko, A.V. Shytov, B.I. Halperin, *Spin current and polarization in impure two-dimensional electron systems with spin-orbit coupling*, Phys. Rev. Lett. **93**, 226602 (2004).
- [Mizushima 60] M. Mizushima, *Theory of the radio-frequency spectra of the H_2^+ molecule-ion*, Astrophys. J. **132**, 493 (1960).
- [Moss 93a] R.E. Moss, *Calculations for vibration-rotation levels of HD^+ , in particular for high N* , Mol. Phys. **78**, 371 (1993).
- [Moss 93b] R.E. Moss, *The $2p\sigma_u-1s\sigma_g$ electronic spectrum of D_2^+* , J. Chem Soc. Faraday Trans. **89**, 3851 (1993).

- [Moss 93c] R.E. Moss, *Calculations for the vibration-rotation levels of H_2^+ in its ground and first excited electronic states*, Mol. Phys. **80**, 1541 (1993).
- [Moss 02] R.E. Moss, L. Valenzano, *The dipole polarizability of the hydrogen molecular cation HD^+ and other isotopomers*, Mol. Phys. **100**, 1527 (2002).
- [Müller 06] H. Müller, S.-W. Chiow, Q. Long, S. Vo, S. Chu, *A new photon recoil experiment : towards a determination of the fine structure constant*, Appl. Phys. B **84**, 633 (2006).
- [Niikura 03] H. Niikura, P.B. Corkum, D.M. Villeneuve, *Controlling vibrational wave packet motion with intense modulated laser fields*, Phys. Rev. Lett. **90**, 203601 (2003).
- [Niikura 06] H. Niikura, D.M. Villeneuve, P.B. Corkum, *Controlling vibrational wave packets with intense, few-cycle laser pulses*. Phys. Rev. A **73**, 021402 (2006).
- [Odom 08] B. Odom, *Search for time-variation of the electron-proton mass ratio with milliKelvin trapped molecular ions*, poster présenté à l'école thématique MAPPI'08 (Modern Applications of Trapped Ions, Les Houches, 18-23 mai 2008).
- [Osterwalder 04] A. Osterwalder, A. Wüest, F. Merkt, Ch. Jungen, *High-resolution millimeter wave spectroscopy and multichannel quantum defect theory of the hyperfine structure in high Rydberg states of molecular hydrogen H_2* , J. Chem. Phys. **121**, 11810 (2004).
- [Panzarini 99] G. Panzarini, L.C. Andreani, A. Armitrage, D. Baxter, M.S. Skolnick, V.N. Astratov, J.S. Roberts, A.V. Kavokin, M.R. Vladimirova, M.A. Kaliteevski, *Exciton-light coupling in single and coupled semiconductor microcavities : polariton dispersion and polarization splitting*, Phys. Rev. B **59**, 5082 (1999).
- [Pekeris 58] C.L. Pekeris, *Ground state of two-electron atoms*, Phys. Rev. **112**, 1649 (1958).
- [Pekeris 59] C.L. Pekeris, *1^1S and 2^3S states of helium*, Phys. Rev. **115**, 1216 (1959).
- [Pohl 06] R. Pohl, H. Daniel, F.J. Hartmann, P. Hauser, F. Kottmann, V.E. Markushin, M. Mühlbauer, C. Petitjean, W. Schott, D. Taqqu, P. Wojciechowski-Grosshauer, *Observation of long-lived muonic hydrogen in the $2s$ state*, Phys. Rev. Lett. **97**, 193402 (2006).
- [Pollard 91] J.E. Pollard, L.K. Johnson, D.A. Lichtin, R.B. Cohen, *State-selected reactive scattering. I. $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$* , J. Chem. Phys. **95**, 4877 (1991).
- [Portolan 08a] S. Portolan, O. Di Stefano, S. Savasta, F. Rossi, R. Girlanda, *Nonequilibrium Langevin approach to quantum optics in semiconductor microcavities*, Phys. Rev. B **77**, 035433 (2008).
- [Portolan 08b] S. Portolan, O. Di Stefano, S. Savasta, F. Rossi, R. Girlanda, *Dynamics-controlled truncation scheme for quantum optics and nonlinear dynamics in semiconductor microcavities*, Phys. Rev. B **77**, 195305 (2008).
- [Power 72] J.D. Power, R.L. Somorjai, *Upper and lower bounds to the eigenvalues of two-electron atoms : proof that the $2^1,3S$ states of H^- are not bound*, Phys. Rev. A **5**, 2401 (1972)

- [Pratt 84] S.T. Pratt, P.M. Dehmer, J.L. Dehmer, *Photoionization of excited molecular states $H_2 C^1\Pi_u^*$* , Chem. Phys. Lett. **105**, 28 (1984).
- [Pratt 90] S.T. Pratt, E.F. McCormack, J.L. Dehmer, P.M. Dehmer, *Rotational state distributions from vibrational autoionization of H_2 revisited*, J. Chem. Phys. **92**, 1831 (1990).
- [Prestage 89] J.D. Prestage, G.J. Dick, L. Maleki, *New ion trap for frequency standards applications* J. Appl. Phys. **66**, 1013 (1989).
- [Püttner 01] R. Püttner, B. Grémaud, D. Delande, M. Domke, M. Martins, A.S. Schlachter, G. Kaindl, *Statistical properties of inter-series mixing in helium : from integrability to chaos*, Phys. Rev. Lett. **86**, 3747 (2001).
- [Raizen 87] M.G. Raizen, L.A. Orozco, Min Xiao, T.L. Boyd, H.J. Kimble, *Squeezed-state generation by the normal modes of a coupled system*, Phys. Rev. Lett. **59**, 198 (1987).
- [Razzari 05] L. Razzari, D. Träger, M. Astic, Ph. Delaye, R. Frey, G. Roosen, R. André, *Kerr and four-wave mixing spectroscopy at the band edge of one-dimensional photonic crystals*, Appl. Phys. Lett. **86**, 231106 (2005).
- [Renucci 05] P. Renucci, T. Amand, X. Marie, P. Senellart, J. Bloch, B. Sermage, K.V. Kavokin, *Microcavity polariton spin quantum beats without a magnetic field : A manifestation of Coulomb exchange in dense and polarized polariton systems*, Phys. Rev. B **72**, 075317 (2005).
- [Richardson 68] C.B. Richardson, K.B. Jefferts, H.G. Dehmelt, *Alignment of the H_2^+ molecular ion by selective photodissociation. II. Experiments on the radio-frequency spectrum*, Phys. Rev. **165**, 80 (1968).
- [Richy 95] C. Richy, K.I. Petsas, E. Giacobino, C. Fabre, L. Lugiato, *Observation of bistability and delayed bifurcation in a triply resonant optical parametric oscillator*, J. Opt. Soc. Am. B **12**, 456 (1995).
- [Ringot 01] J. Ringot, P. Szriftgiser, and J.C. Garreau, *Subrecoil Raman spectroscopy of cold cesium atoms*, Phys. Rev. A **65**, 013403 (2001).
- [Rochat 00] G. Rochat, C. Ciuti, V. Savona, C. Pieramocchi, A. Quattropani, P. Schwendimann, *Excitonic Bloch equations for a two-dimensional system of interacting excitons*, Phys. Rev. B **61**, 13856 (2000).
- [Romanelli 05] M. Romanelli, *Mélange à quatre ondes de polaritons dans des microcavités semi-conductrices*, Thèse de l'Université Paris VI effectuée au LKB (2005). Accessible sur <http://tel.archives-ouvertes.fr/>.
- [Rosenband 07] T. Rosenband, P.O. Schmidt, D.B. Hume, W.M. Itano, T.M. Fortier, J.E. Stalnaker, K. Kim, S.A. Diddams, J.C.J. Koelemeij, J.C. Bergquist, D.J. Wineland, *Observation of the $^1S_0 \rightarrow ^3S_0$ clock transition in $^{27}Al^+$* , Phys. Rev. Lett. **98**, 220801 (2007).

- [Rosenband 08] T. Rosenband, D.B. Hume, P.O. Schmidt, C.W. Chou, A. Brusch, L. Lorini, W.H. Oskay, R.E. Drullinger, T.M. Fortier, J.E. Stalnaker, S.A. Diddams, W.C. Swann, N.R. Newbury, W.M. Itano, D.J. Wineland, J.C. Bergquist, *Frequency ratio of Al^+ and Hg^+ single-ion optical clocks; metrology at the 17th decimal place*, Science **319**, 1808 (2008).
- [Roth 05] B. Roth, U. Fröhlich, S. Schiller, *sympathetic cooling of $^4He^+$ ions in a radio-frequency trap*, Phys. Rev. Lett. **94**, 053001 (2005).
- [Sanvitto 06] D. Sanvitto, D.N. Krizhanovskii, D.M. Whittaker, S. Ceccarelli, M.S. Skolnick, J.S. Roberts, *Spatial structure and stability of the macroscopically occupied polariton state in the microcavity optical parametric oscillator*, Phys. Rev. B **73**, 241308(R) (2006).
- [Sapirstein 90] J.R. Sapirstein, D.R. Yennie in : T. Kinoshita (ed.), *Quantum electrodynamics*, World Scientific, Singapour, 1990.
- [Savasta 96] S. Savasta, R. Girlanda, *Quantum optical effects and nonlinear dynamics in interacting electron systems*, Phys. Rev. Lett. **77**, 4736 (1996).
- [Savasta 05] S. Savasta, O. Di Stefano, V. Savona, W. Langbein, *Quantum complementarity of microcavity polaritons*, Phys. Rev. Lett. **64**, 246401 (2005).
- [Savasta 08] S. Savasta, O. Di Stefano, S. Portolan, *Quantum optics in semiconductor microcavities*, Phys. Stat. Sol. C **5**, 334 (2008), et références incluses.
- [Savona 97] V. Savona, C. Pieramocchi, A. Quattropani, F. Tassone, P. Schwendimann, *Microscopic theory of motional narrowing of microcavity polaritons in a disordered potential*, Phys. Rev. Lett. **78**, 4470 (1997).
- [Savvidis 00] P.G. Savvidis, J.J. Baumberg, R.M. Stevenson, M.S. Skolnick, D.M. Whittaker, J.S. Roberts, *Angle-resonant stimulated polariton amplifier*, Phys. Rev. Lett. **84**, 1547 (2000).
- [Savvidis 01] P.G. Savvidis, C. Ciuti, J.J. Baumberg, D.M. Whittaker, M.S. Skolnick, J.S. Roberts, *Offbranch polaritons and multiple scattering in semiconductor microcavities*, Phys. Rev. B **64**, 075311 (2001).
- [Schiller 05] S. Schiller, V. Korobov, *Tests of time independence of the electron and nuclear masses with ultracold molecules*, Phys. Rev. A **71**, 032505 (2005).
- [Schmidt 05] P.O. Schmidt, T. Rosenband, C. Langer, W.M. Itano, J.C. Bergquist, D.J. Wineland, *Spectroscopy using quantum logic*, Science **309**, 749 (2005).
- [Schnitzler 01] H. Schnitzler, *Development of an experiment for trapping, cooling and spectroscopy of hydrogen molecular ions*, Thèse de l'université de Konstanz (2001).
- [Schwartz 61] C. Schwartz, *Lamb shift in the helium atom*, Phys. Rev. **123**, 1700 (1961).
- [Schwartz 02] C. Schwartz, *Experiment and theory in computation of the He atom ground state*, arXiv :physics/0208004 (2002).

- [Schwartz 06] C. Schwartz, *Further computations of the He atom ground state*, arXiv :math-ph/0605018v1 (2006).
- [Schwendimann 03] P. Schwendimann, C. Ciuti, A. Quattropani, *Statistics of polaritons in the non-linear regime*, Phys. Rev. B **68**, 165324 (2003).
- [Schwendimann 08] P. Schwendimann, A. Quattropani, *Statistics of the polariton condensate*, Phys. Rev. B **77**, 085317 (2008).
- [Shelkovnikov 08] A. Shelkovnikov, R.J. Butcher, C. Chardonnet, A. Amy-Klein, *Stability of the proton-to-electron mass ratio*, Phys. Rev. Lett. **100**, 150801 (2008).
- [Shelykh 04] I. Shelykh, K.V. Kavokin, A.V. Kavokin, G. Malpuech, P. Bigenwald, H. Deng, G. Weihs, Y. Yamamoto, *Semiconductor microcavity as a spin-dependent optoelectronic device*, Phys. Rev. B **70**, 035320 (2004).
- [Shelykh 05] I.A. Shelykh, A.V. Kavokin, G. Malpuech, *Spin dynamics of exciton polaritons in microcavities*, Phys. Stat. Sol. (b) **242**, 2271 (2005).
- [Shelykh 06] I.A. Shelykh, Y.G. Rubo, G. Malpuech, D.D. Solnyshkov, A. Kavokin, *Polarization and propagation of polariton condensates*, Phys. Rev. Lett. **97**, 066402 (2006).
- [Sinova 04] J. Sinova, D. Culcer, Q. Niu, N.A. Sinitsyn, T. Jungwirth, A.H. MacDonald, Phys. Rev. Lett. **92**, 126603 (2004).
- [Skolnick 06] M.S. Skolnick, D. Sanvitto, D.N. Krizhanovskii, A.P.D. Love, D.M. Whittaker, J.S. Roberts, *Spatial properties and coherence of the high density phase in the microcavity optical parametric oscillator*, Phys. Stat. Sol. (b) **243**, 3741 (2006).
- [Stanley 97] R. P. Stanley, S. Pau, U. Oesterle, R. Houdré, M. Ilegems, *Resonant photoluminescence of semiconductor microcavities : the role of acoustic phonons in polariton relaxation*, Phys. Rev. B **55**, R4867 (1997).
- [Stevenson 00] R.M. Stevenson, V.N. Astratov, M.S. Skolnick, D.M. Whittaker, M. Emam Ismail, A.L. Tartakovskii, P.G. Savvidis, J.J. Baumberg, J. S. Roberts, *Continuous wave observation of massive polariton redistribution by stimulated scattering in semiconductor microcavities*, Phys. Rev. Lett. **85**, 3680 (2000).
- [Tang 05] X.N. Tang, H. Xu, T. Zhang, Y. Hou, C. Chang, C.Y. Ng, Y. Chiu, R.A. Dressler, D.J. Levandier, *A pulsed-field ionization photoelectron secondary ion coincidence study of the $H_2^+(X, v^+ = 0 - 15, N^+ = 1)+He$ proton transfer reaction*, J. Chem. Phys. **122**, 164301 (2005).
- [Tassone 97] F. Tassone, C. Pieramocchi, V. Savona, A. Quattropani, P. Schwendimann, *Bottleneck effects in the relaxation and photoluminescence of microcavity polaritons*, Phys. Rev. B **56**, 7554 (1996).
- [Tassone 00] F. Tassone, E. Yamamoto, *Lasing and squeezing of composite bosons in a semiconductor microcavity*, Phys. Rev. A **62**, 063809 (2000).

- [Taubman 02] M.S. Taubman, T.L. Myers, B.D. Cannon, R.M. Williams, F. Capasso, C. Gmachl, D.L. Sivco, A.Y. Cho, *Frequency stabilization of quantum cascade laser by use of optical cavities*, Opt. Lett. **27**, 2164 (2002).
- [Thakkar 77] A.J. Thakkar, V.H. Smith, *Compact and accurate integral-transform wave functions. I. The 1^1S state of the helium-like ions from H^- through Mg^{10+}* , Phys. Rev. A **15**, 1 (1977).
- [Titov 82] E.A. Titov, V.A. Ulybin, *Influence of thermal effects on the two-photon absorption line profile of ions captured in a trap*, Sov. J. Quantum Electron. **12**, 610 (1982).
- [Treps 05] N. Treps, C. Fabre *Criteria of quantum correlations in the measurement of continuous variables in optics*, Laser Physics **15**, 187 (2005).
- [Tsogbayar 06] Ts. Tsogbayar, V.I. Korobov, *Relativistic correction to the $1s\sigma$ and $2p\sigma$ electronic states of the H_2^+ molecular ion and the moleculelike states of the antiprotonic helium $He^+\bar{p}$* , J. Chem. Phys. **125**, 024308 (2006).
- [Utsunomiya 08] S. Utsunomiya, L. Tian, G. Roumpos, C.W. Lai, N. Kumada, T. Fujisawa, M. Kuwata-Gonokami, A. Löffler, S. Höfling, A. Forchel, Y. Yamamoto, *Observation of Bogoliubov excitations in exciton-polariton condensates*, Nature Phys. **9**, 700 (2008).
- [Van Dyck 99] R.S. Van Dyck Jr., D.L. Farnham, S.L. Zafonte, P.B. Schwinberg, *High precision Penning trap mass spectroscopy and a new measurement of the proton's atomic mass \tilde{T}* , in *Trapped Charged Particles and Fundamental Physics* (AIP Conf. Proc. vol 457), eds. D.H.E. Dubin, D. Schneider (New York, 1999), p. 101.
- [Verdú 04] J. Verdú, S. Djekić, S. Stahl, T. Valenzuela, M. Vogel, G. Werth, T. Beier, H.-J. Kluge, W. Quint, *Electronic g factor of hydrogenlike oxygen $^{16}O^{7+}$* , Phys. Rev. Lett. **92**, 093002 (2004).
- [Verger 06] A. Verger, C. Ciuti, I. Carusotto, *Polariton quantum blockade in a photonic dot*, Phys. Rev. B **73**, 193306 (2006).
- [Verger 07] A. Verger et C. Ciuti, *Quantum Monte Carlo study of ring-shaped polariton parametric luminescence in a semiconductor microcavity*, Phys. Rev. B **75**, 115324 (2007).
- [Vogelius 06] I.S. Vogelius, L.B. Madsen, M. Drewsen, *Rotational cooling of molecular ions through laser-induced coupling to the collective modes of a two-ion Coulomb crystal*, J. Phys. B **39**, S1267 (2006), et références incluses.
- [von Busch 72] F. von Busch, G.H. Dunn, *Photodissociation of H_2^+ and D_2^+ : experiment*, Phys. Rev. A **5**, 1726 (1972).
- [Weidmann 03] D. Weidmann, L. Joly, V. Parpillon, D. Courtois, Y. Bonetti, T. Aellen, M. Beck, J. Faist, D. Hofstetter, *Free-running 9.1- μ m distributed-feedback quantum cascade laser linewidth measurement by heterodyning with a $C^{18}O_2$ laser*, Opt. Lett. **28**, 704 (2003).

- [Weijun 93] Yang Weijun, R. Alheit, G. Werth, *Vibrational population of H_2^+ after electroionization of thermal H_2* , Z. Phys. D **28**, 87 (1993).
- [Weisbuch 92] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, Y. Arakawa, *Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor microcavity*, Phys. Rev. Lett. **69**, 3314 (1992).
- [Werth 06] G. Werth, J. Alonso, T. Beier, K. Blaum, S. Djekic, H. Häffner, N. Hermanspahn, W. Quint, S. Stahl, J. Verdú, T. Valenzuela, M. Vogel, *Highly charged ions, quantum electrodynamics, and the electron mass*, Int. J. Mass Spectr. **251**, 152 (2006).
- [Whittaker 05] D.M. Whittaker, *Effects of polariton-energy renormalization in the microcavity optical parametric oscillator*, Phys. Rev. B **71**, 115301 (2005).
- [Williams 99] R.M. Williams, J.F. Kelly, J.S. Hartman, S.W. Sharpe, M.S. Taubman, J.L. Hall, F. Capasso, C. Gmachl, D.L. Sivco, J.N. Baillargeon, A.Y. Cho, *Kilohertz linewidth from frequency-stabilized mid-infrared quantum cascade lasers*, Opt. Lett. **24**, 1844 (1999).
- [Wineland 86] D.J. Wineland, *Frequency standards based on stored ions*, Proc. IEEE **74**, 147 (1986).
- [Wing 76] W.H. Wing, G.A. Ruff, W.E. Lamb Jr., J.J. Spezeski, *Observation of the infrared spectrum of the hydrogen molecular ion HD^+* , Phys. Rev. Lett. **36**, 1488 (1976).
- [Wintgen 93] D. Wintgen, D. Delande, *Double photoexcitation of $^1P^o$ states of helium*, J. Phys. B **26**, L399 (1993).
- [Wunderlich 05] J. Wunderlich, B. Kaestner, J. Sinova, T. Jungwirth, *Experimental observation of the spin Hall effect in a two-dimensional spin-orbit coupled semiconductor system*, Phys. Rev. Lett. **94**, 047204 (2005).
- [Yan 03] Z.-C. Yan, J.-Y. Zhang, Y. Li, *Energies and polarizabilities of the hydrogen molecular ion*, Phys. Rev. A **67**, 062504 (2003).
- [Yonezawa 04] H. Yonezawa, T. Aoki, A. Furusawa, *Demonstration of a quantum teleportation network for continuous variables*, Nature **431**, 430 (2004).
- [Zaghloul 06] Y.A. Zaghloul, A.R.M. Zaghloul, *Complete all optical processing polarization based binary logic gates and optical processors*, Opt. Expr. **14**, 9879 (2006).
- [Zelevinsky 08] T. Zelevinsky, S. Kotochigova, J. Ye, *Precision test of mass ratio variations with lattice-confined ultracold molecules*, Phys. Rev. Lett. **100**, 043201 (2008).
- [Zhang 07] C.B. Zhang, D. Offenbergh, B. Roth, M.A. Wilson, S. Schiller, *Molecular-dynamics simulations of cold single-species and multispecies ion ensembles in a linear Paul trap*, Phys. Rev. A **76**, 012719 (2007).